

## MERCURE 2014

### MATIERES PREMIERES :

La teneur moyenne de l'écorce terrestre est de 0,05 ppm.

**Minerai** : le cinabre HgS. Les minerais exploités contiennent de 0,5 à 5 % de Hg.

Par ailleurs, du mercure est souvent présent dans les gisements de [zinc](#), [plomb](#), [cuivre](#), [argent](#) et [or](#).

Le district minier d'Almadén, situé près de Ciudad Real, en Espagne, est la plus grande concentration de mercure du monde. Exploité sans interruption depuis la Préhistoire, il a produit plus de 9 millions de potiches (soit plus de 300 000 t métal), ce qui représente un tiers de la production de la planète. La teneur en mercure était de 20 à 30 % à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, elle est de moins de 2 % actuellement. En 2003, l'exploitation minière a été fermée. Les mines ont en stock des quantités importantes de mercure et pourraient servir de lieu de stockage pour le mercure récupéré.

Principales mines de mercure dans le monde, avec la production totale, en t, jusqu'en 2005. Ces mines ont toutes fermé.

Almaden (Espagne)	313 087	New Almaden (Etats-Unis)	37 950
Idria (Slovénie)	147 000	Nikitovka (Ukraine)	30 015
Monte Amiata (Italie)	69 000	New Idria (Etats-Unis)	20 700
Huancavelica (Pérou)	51 750	Mc Dermitt (Etats-Unis)	13 800

Source : Ecomines, avril 2005.

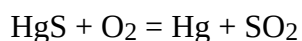
La mine Mc Dermitt, dans le Nevada, aux Etats-Unis, est la dernière mine ayant été en activité dans ce pays. Elle a fermé en 1992.

Situation française : il n'y a pas de mine présentant un intérêt économique. Seul un gisement, situé à La Chapelle en Juger (50), a été exploité entre 1730 et 1742 pour fournir environ 2 t de mercure.

**Minéralurgie** : la concentration du minerai est principalement effectuée par flottation.

### METALLURGIE :

Exclusivement par pyrométallurgie avec le grillage du minerai, à l'air, vers 700°C :



Par exemple à Almaden, le gaz de grillage qui contenait de 3,7 à 4,5 g de Hg/m<sup>3</sup> circulait dans des batteries de tubes refroidis à l'[eau](#) afin de condenser le mercure recueilli dans des "suies" ayant la composition moyenne suivante : Hg : 79 %, eau : 15 %, HgS : 1 %, HgO : 0,1 % avec 4,9 % de poussières diverses. Les suies étaient traitées par divers procédés : amalgamation avec de l'[aluminium](#), entraînement à la vapeur...

Le mercure est purifié par distillation sous vide. Le lavage avec de l'[acide nitrique](#) est proscrit car il entraîne une pollution des effluents qui sont le plus souvent rejetés.

## **PRODUCTIONS :**

Production minière de mercure, en 2014 : monde : 1 870 t.

Chine	1 600	Russie	50
Kirghizistan	100	Pérou	50
Chili	50	Tadjikistan	30

Source : USGS

Les productions du Chili et du Pérou proviennent de l'extraction de minerai de cuivre, d'argent ou d'or. Aux Etats-Unis, une production non quantifiée provient des mines d'or et d'argent du Nevada.

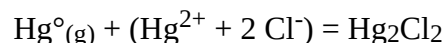
Le maximum de la production mondiale a été atteint en 1970, avec 10 000 t.

**Conditionnement** : en potiches de 34,5 kg net.

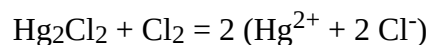
**Récupération du mercure lors de diverses métallurgies** : le mercure est parfois associé à divers minerais sulfurés, par exemple la blende (les concentrés de zinc contiennent de 5 à 350 ppm de Hg). De même, le mercure est souvent présent dans les gisements d'or et d'argent.

Métallurgie de l'or et de l'argent : lors du traitement du minerai par cyanuration, le mercure se comporte comme l'or et l'argent et se retrouve, après électrolyse, avec ces éléments, sur la cathode (voir le chapitre consacré à l'or). Avant fusion de la cathode et obtention du "doré", le mercure est éliminé et récupéré par distillation puis condensation dans des retortes maintenues sous vide.

Métallurgie du zinc : lors du grillage des concentrés miniers (voir le chapitre consacré au zinc), le mercure se retrouve à l'état de vapeur avec le dioxyde de soufre. Afin d'éliminer le mercure, le procédé Norzink est le plus employé. Il consiste à fixer le mercure dans une solution de chlorure mercurique selon la réaction :



Une partie du chlorure mercurique est oxydée par le dichlore afin de régénérer, en solution aqueuse, le chlorure mercurique, selon la réaction :



Après traitement, le gaz contient moins de 0,05 mg de Hg/m<sup>3</sup>. Le mercure peut être récupéré par électrolyse de la solution de chlorure mercurique. Le mercure ainsi récupéré représente plusieurs centaines de tonnes par an dans le monde.

D'autres procédés de récupération du mercure sont employés. Ils consistent à traiter les gaz issus du grillage par :

- l'acide sulfurique concentré pour donner un précipité de sulfate mercurique,
- l'acide sulfurique, en présence de thiocyanate de sodium et de charbon actif pour donner un précipité de sulfure de mercure.

**RECYCLAGE** : actuellement, le mercure contenu dans divers déchets est récupéré mais plutôt stocké que recyclé.

En France, la société MBM, reprise en 2014, en partie, par HG Industries, société du groupe [Aurea](#), à Voivres-lès-Le-Mans (72), récupère le mercure des déchets industriels et domestiques (thermomètres, amalgames dentaires...) et traite les sols pollués au mercure. MBM avait pris le contrôle, en 2011, de la société Duclos Environnement, à Septime-les-Vallons (13). A Septime-les-Vallons, les déchets sont traités dans un four sous vide (0,01 bar) entre 350 et 700°C. Le mercure distille et est récupéré par condensation. En 2012, MBM a ainsi récupéré 20 t de mercure. .

En France, Euro Dieuze Industries ([Sarp Industries](#), groupe Véolia), à Dieuze (57) a une capacité annuelle traitement de 3 000 t de piles. Le traitement est réalisé par hydrométallurgie à l'[acide sulfurique](#).

Aux Etats-Unis, la société [Thermostat Recycling Corp.](#), à Rosslyn, Virginie, a traité de 1998 à 2014, 1,7 million de thermostats contenant au total 8 t de mercure. Dans ce pays, les thermostats contenaient de 2,5 à 10 g de mercure par appareil.

### **SITUATION FRANCAISE :**

Pas de mines ni de métallurgie de 1<sup>ère</sup> fusion.

### **UTILISATIONS :**

**Consommation** : en 2014, la consommation mondiale est estimée à 2 000 t/an.

**Secteurs d'utilisation** : en 2014, environ 50 % de la consommation mondiale est employée comme catalyseur, en Chine, sous forme de chlorure mercurique, pour la production de chlorure de vinyle monomère par réaction entre l'acétylène et HCl. En 2009, dans ce pays, 94 des 104 usines de production de chlorure de vinyle utilisaient cette méthode de production. Ce procédé n'est plus employé ailleurs.

Depuis 2011, les exportations européennes de ce métal sont interdites et depuis début 2013, il en est de même aux Etats-Unis.

- [Cellules à cathode de mercure](#) pour la production de Cl<sub>2</sub> - NaOH : elles contiennent de 3 à 4 t de mercure par cellule. Il n'y a plus de projet, dans le monde, de construction d'usine à cathode de mercure. L'abandon total de leur exploitation est prévu, en Europe, en 2020. Fin 2012, la quantité de mercure stocké dans ces installations d'électrolyse sont, en Europe, de 7 058 t, dont 1 352 t, en France, dans 34 unités qui devront être progressivement démantelées. Entre 2002 et 2014, en Europe, le nombre d'unités de production de dichlore par électrolyse à cathode de mercure est passée de 91 à 44, avec des émissions de mercure passant de 24,6 t à 5,6 t.

Aux Etats-Unis, fin 2014, il n'y a plus que 2 usines de production selon ce procédé, il y en avait 14 en 1996.

- [Dans les thermomètres](#) : environ 2 g de mercure par thermomètre. En France, la société Maas à Ingwiller (67), produisait jusqu'en 1997, de 3 à 5 millions de thermomètres par an. En moyenne, en France, dans un hôpital, leur durée de vie était d'un mois et il s'en cassait 5 millions par an, soit une dispersion de 10 t de Hg/an. Le 1<sup>er</sup> mars 1999, la vente de thermomètres à mercure a été interdite en France.

- En polarographie, pour mesurer la [DCO](#), dans les pompes à vide à diffusion de mercure, dans les tubes à décharge. On estimait, en 2001, qu'en Europe, le stock de mercure contenu dans les baromètres était de 96 t.
- Lampes fluorescentes : elles contiennent, en moyenne, 3 mg de mercure, cette quantité était de 100 mg en 1980. En France, en 2014, les ventes de tubes fluorescents ont été de 40,8 millions d'unités et celles de lampes fluo-compactes de 42,6 millions d'unités. La collecte des tubes et lampes usagés est effectuée par [Recylum](#) qui, en 2014, en a collecté 4 780 t. Les lampes et tubes sont transférés à des centres de traitement dans lesquels le verre et les métaux, autres que le mercure, sont séparés en vue d'être recyclés. Les poudres fluorescentes, riches en [terres rares](#) sont stockées en vue d'un recyclage par [Solvay](#). Le mercure est stocké. En 2014, [Coved](#), filiale du groupe Saur, à Riom (63) a traité 912 t de lampes, [Indaver](#), à Anvers, en Belgique, 1 442 t, [Lumiver](#), à Seclin (59), 511 t, [Artémise](#), à Troyes (10), 1 389 t, [Sarp Industries](#), à Limay (78), 246 t.
- [Amalgames dentaires](#) : ils contiennent environ 50 % de Hg (0,6 g de mercure par amalgame) et sont obtenus par trituration (mélange) à froid d'une poudre (par exemple : [Ag](#) : 70 %, [Sn](#) : 25 %, [Cu](#) : 4 %, [Zn](#) : 1 %) avec le mercure. Ils ne contiennent pas de [plomb](#), malgré l'appellation courante de plombage. En France, consommation de 15 t de Hg/an dans ce secteur et 340 t/an dans le monde. La teneur de la salive humaine en mercure, liée à la présence d'amalgames, est de 10 à 50 microgrammes/L. On estime que 100 t de mercure seraient dans les bouches françaises.
- [Piles](#) : les piles salines contenaient 0,6 % de Hg qui formait un amalgame avec le [zinc](#) et permettait ainsi d'éviter l'oxydation du zinc par l'eau, en augmentant la surtension de réduction de l'eau, avec dégagement de [dihydrogène](#). En France, chaque année, de 10 à 20 t de mercure contenu dans les piles usées étaient rejetées. Actuellement les piles salines ne contiennent plus de mercure (sa teneur doit être, depuis 1999, inférieure à 0,0005 %), il est substitué par un produit fluoré polyéthoxylé placé dans le séparateur. Les piles bouton contiennent de 1 à 3 % de mercure.
- [Extraction des métaux précieux](#) : le [procédé d'amalgamation](#) n'est utilisé que dans des installations artisanales, ce qui le rend d'autant plus dangereux, par exemple en Amazonie, et concerne environ 10 % de la production mondiale d'or (voir le chapitre [or](#)). Il est estimé que, entre 1580 et 1990, la quantité totale de mercure rejeté dans l'environnement, sur le continent américain, lors du traitement des métaux précieux, a été d'environ 257 400 t. Il était utilisé de 6 à 8 kg de Hg/kg de [Ag](#), et pour chaque kg d'argent extrait, par exemple à Potosi, 1,5 kg de mercure était rejeté dans l'environnement. Dans les installations modernes de traitement des minerais d'or et d'argent, le mercure contenu dans le minerai est récupéré (voir plus haut dans ce chapitre).

## **LE MERCURE DANS L'ENVIRONNEMENT**

### **Sources naturelles :**

- Les roches du sol, par érosion, libèrent environ 600 t/an.
- Les océans contiendraient 300 milliards de t de mercure, à 99 % dans les sédiments marins. Ils libèreraient dans l'atmosphère 800 à 1 000 t/an.
- Les éruptions volcaniques donneraient, en moyenne, 1 000 t/an.

**Sources anthropiques :** elles représentent 30 % des émissions totales dans l'air.

En 2010, les émissions, dans l'air, de mercure liées aux activités humaines sont estimées à 1 960 t, avec la répartition suivante :

Orpaillage	37 %	Production de ciment	9 %
Combustibles fossiles	25 %	Incinération de déchets	5 %
Elaboration de métaux	18 %	Industrie du dichlore	1 %

Source : UNEP

- Parmi les combustibles fossiles, le charbon représente l'essentiel des émissions (24 %), le pétrole et le gaz naturel 1 %. Les émissions, aux Etats-Unis, provenant de la combustion du charbon sont, en 2010, de 27 t. Le pétrole brut contient environ 3,5 ppm de mercure.
- On estime, en France, que les rejets dans l'environnement par les cabinets dentaires seraient de 4 à 8 t/an de mercure. Chaque année, dans le monde, 3,6 t de mercure provenant des amalgames dentaires sont rejetées dans l'atmosphère par les crémations.
- Les émissions industrielles sont principalement liées aux industries des ciments (le calcaire contient de 0,02 à 2,3 ppm de mercure) et du dichlore. **Par exemple, en 2013, la quantité de mercure présente dans les produits (dichlore, NaOH et dihydrogène) fournis par les usines françaises, est comprise, selon les usines de production, entre 0,15 et 0,01 g/t de capacité de dichlore, entre 0,25 et 0,00 g/t de capacité de dichlore dans l'eau et entre 0,80 et 0,51 g/t de capacité de dichlore dans l'atmosphère. En Europe, en moyenne, les émissions totales de mercure (produits, eau et air) sont, en 2013, de 0,68 g de Hg/t de Cl<sub>2</sub>, elles étaient de 2,60 g de Hg/t de Cl<sub>2</sub>, en 1995. Il faut cependant noter que les émissions de l'industrie du chlore représentent moins de 1 % des émissions globales de mercure dans l'air.**
- Les émissions liées aux activités humaines proviendraient, en 2010, à 40 % d'Asie de l'Est et de Sud-Est, , 17 % d'Afrique, 12,5 % d'Amérique du Sud, 8 % d'Asie du Sud, 6 % de Russie et d'Europe de l'Est, 4,5 % de l'Union européenne, 3 % d'Amérique du Nord. Les émissions d'Amérique du Sud et d'Afrique proviennent principalement des activités artisanales d'orpaillage.

En octobre 2013, a été adopté la [Convention de Minamata](#) sur le mercure destinée à limiter ses rejets dans l'environnement. Elle prévoit, en particulier, l'abandon de toute production de dichlore à l'aide d'une électrolyse à cathode de mercure, en 2025, l'abandon de la fabrication de baromètres et thermomètres contenant du mercure, en 2020, l'abandon de la fabrication d'acétaldéhyde utilisant des catalyseurs à base de mercure, en 2018.

### **TOXICITE :**

La toxicité du mercure dépend étroitement de sa forme chimique et de son état physique. Il est particulièrement toxique sous forme :

- de vapeur de mercure : il est alors principalement introduit dans l'organisme par les voies respiratoires. La vapeur est facilement produite par évaporation d'une surface libre de mercure liquide, sa tension de vapeur étant, à 20°C, de  $2,4 \cdot 10^{-6}$  atm. Sous cette forme, liposoluble, il est neurotoxique, avec atteinte sur le cerveau. Cette forme d'intoxication, lorsqu'elle est massive donne

l'hydrargyrisme. En conséquence, la valeur limite d'exposition est de  $50 \mu\text{g}$  de  $\text{Hg}/\text{m}^3$  d'air afin que la teneur limite de  $100 \mu\text{g}$  de  $\text{Hg}/\text{L}$  de sang ne soit pas dépassée.

- de sels de mercure avec présence d'ions  $\text{Hg}^+$  ou  $\text{Hg}^{2+}$ . La principale voie d'introduction dans l'organisme est alors la voie digestive, les sels de mercure sont des poisons violents.

- de composés organiques et particulièrement de méthyl ou diméthylmercure. Les rejets de mercure, sous forme métallique, s'oxydent puis, en milieu aquatique sous l'action de bactéries, se transforment en méthylmercure, liposoluble, qui peut donc franchir les membranes cellulaires et s'accumuler dans la chaîne alimentaire : du plancton, aux poissons puis à l'homme. Il est estimé que 5 % du mercure apporté annuellement dans la Méditerranée se retrouve dans les poissons.

- Dans le cas de l'intoxication de la baie de Minamata au Japon, des rejets de méthylmercure ont été accumulés par les poissons consommés par les habitants de la baie (en 1956 : 549 victimes, en 1965 : 119 victimes et au total 1200 morts). Le mercure, sous forme d'oxyde, était utilisé par l'usine Chisso comme catalyseur dans la production d'acétaldéhyde. Au total, entre 1932 et 1968, 81 t de mercure ont été rejetées dans la baie.

Autres intoxications : à Niigata (Japon) avec une pollution industrielle, en Irak avec la consommation humaine de grains de céréales traités par des composés organiques du mercure.