

environnement et qualité de la vie

LES REJETS MÉTALLIQUES D'ORIGINE INDUSTRIELLE EN MILIEU MARIN

Contribution à l'étude d'une technologie préventive en vue
d'enrayer le processus de détérioration du milieu marin en
limitant et controlant les rejets actuels et futurs



AVERTISSEMENT

Le présent document a été élaboré sous les auspices de la Commission des Communautés européennes.

Il est précisé que la Commission des Communautés européennes, ses contractants, ou toute personne agissant en leur nom :

ne garantissent pas l'exactitude ou le caractère complet des informations contenues dans ce document, ni que l'utilisation d'une information, d'un équipement, d'une méthode ou d'un procédé quelconque décrits dans le présent document ne porte pas atteinte à des droits privés;

n'assument aucune responsabilité pour les dommages qui pourraient résulter de l'utilisation d'informations, d'équipements, de méthodes ou procédés décrits dans le présent document.

Ce rapport est en vente aux adresses figurant à la page 3 de la couverture.

Publié par la
**«Commission des Communautés Européennes,
Direction Générale, Information Scientifique
et Technique et Gestion de l'information»**
29, rue Aldringen
Luxembourg (Grand-Duché)

environnement et qualité de la vie

LES REJETS MÉTALLIQUES D'ORIGINE INDUSTRIELLE EN MILIEU MARIN

Contribution à l'étude d'une technologie préventive en vue
d'enrayer le processus de détérioration du milieu marin en
limitant et contrôlant les rejets actuels et futurs

**Ce rapport a été préparé à la demande de la
Commission des Communautés Européennes par
l'Association Européenne Océanique (Monaco)**

RÉSUMÉ

Ce rapport présente un essai d'appréciation de la dispersion à l'échelle communautaire dans le milieu liquide et plus spécialement marin des éléments polluants issus d'opérations industrielles concernant les fabrications et les utilisations du chrome, du zinc, du cadmium, des cyanures et de leurs dérivés. Les moyens à mettre en œuvre pour déterminer et contrôler le niveau de concentration de ces divers effluents sont examinés ainsi que les voies possibles de leur arrêt pour aboutir aux recommandations correspondantes, compte tenu de l'impact de ces rejets sur le bios.

Ce rapport, préparé à la demande de la Commission des Communautés Européennes, reflète la politique de l'Association Européenne Océanique. Cette politique consiste à soutenir les Communautés dans la préparation de mesures internationales généralement acceptables en matière de protection de l'environnement marin.

Le rapport, bien qu'il ne traite que des effets d'un nombre limité d'éléments et qu'il se borne à examiner leurs relations directes avec la production et l'utilisation industrielles, est fondé sur la philosophie selon laquelle une politique de l'environnement ne peut réussir que si elle est appliquée par toutes les parties, gouvernements, industrie et consommateurs.

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS

CHAPITRE 1 - PRINCIPALES MOTIVATIONS DE L'ETUDE ET CHOIX DES OBJECTIFS

- 1.1 Le problème général des rejets métalliques d'origine industrielle en milieu marin
- 1.2 Définition du cadre de l'étude
 - a. Sujets spécifiques
 - b. Orientations générales
- 1.3 Critères de sélection des métaux ou complexes retenus pour l'étude
 - a. Nature et intensité de l'agression
 - b. Degrés et formes d'occurrence
 - c. Tendances d'évolution à l'horizon 1980
- 1.4 Quelques commentaires sur les motifs d'exclusion de la présente étude de certains éléments
 - a. Mercure
 - b. Plomb
 - c. Arsenic
 - d. Composés fluorés
 - e. Silicium

CHAPITRE 2 - ORIGINES, FORMES ET CARACTERISTIQUES DE LA POLLUTION PAR LE CHROME

- 2.1 filières d'approvisionnement et de production
 - a. Types de minerais
 - b. Fabrication des produits de base et dérivés
- 2.2 Rappel de statistiques de production et d'utilisation
 - a. Production
 - b. Consommation
 - c. Utilisation

- 2.3 Types d'applications
 - a. Applications métallurgiques
 - b. Fabrications chimiques
 - c. Industries réfractaires
- 2.4 Première appréciation qualitative et quantitative des rejets correspondant aux diverses opérations recensées
 - a. Dispersion des pertes à la fabrication
 - b. Pertes dans les opérations de décapage à la fabrication des aciers spéciaux au chrome et plus spécialement inoxydables et réfractaires
 - c. Pertes aux utilisations
 - d. Autres sources de pertes allant à l'environnement
- 2.5 Recensement des diverses techniques de prévention connues dans le cas d'effluents contenant du chrome
 - a. Chrome hexavalent (Cr^{VI})
 - b. Chrome trivalent (Cr^{III})
 - c. Exemples industriels
 - d. Quelques données économiques générales sur le traitement d'effluents chromés

CHAPITRE 3 - ORIGINES, FORMES ET CARACTERISTIQUES DE LA POLLUTION PAR LE ZINC ET LE CADMIUM

- 3.1 Filières d'approvisionnement et de production
 - a. Types de minerais
 - b. Fabrication des produits de base et dérivés
- 3.2 Rappel de statistiques de production et d'utilisation
 - a. Industrie du zinc
 - b. Industrie du cadmium
- 3.3 Types d'utilisation
 - a. Zinc
 - b. Cadmium
- 3.4 Première appréciation qualitative et quantitative des rejets correspondant aux diverses opérations recensées
 - a. Zinc
 - b. Cadmium

- 3.5 Recensement des diverses techniques de prévention connues dans le cas d'effluents contenant du zinc et/ou du cadmium
 - a. Zinc
 - b. Cadmium

CHAPITRE 4 - ORIGINES, FORMES ET CARACTERISTIQUES DE LA POLLUTION PAR LES COMPOSES CYANES METALLIQUES

- 4.1 Rappel des grandes méthodes de production des cyanures et composés cyanés métalliques
 - a. Acide cyanhydrique - HCN
 - b. Cyanures alcalins
 - c. Cyanures de calcium
 - d. Autres composés cyanés métalliques
- 4.2 Principaux secteurs industriels concernés par les cyanures et les composés cyanés métalliques
 - a. Electrodeposition
 - b. Industrie minière
 - c. Métallurgie
 - d. Industrie des fibres synthétiques
 - e. Autres secteurs concernés
- 4.3 Recensement des diverses techniques de prévention connues dans le cas d'effluents contenant des cyanures et des composés cyanés métalliques
 - a. Généralités
 - b. Procédé de destruction par le chlore (hypochlorite ou chlore gazeux)
 - c. Traitement avec les produits peroxydés
 - d. Oxydation électrolytique
 - e. Oxydation catalytique
 - f. Oxydation à l'ozone
 - g. Procédé E.I. du Pont de Nemours
 - h. Autres méthodes complémentaires de traitement
 - i. Quelques données économiques générales sur le traitement d'effluents cyanurés

CHAPITRE 5 - METHODES DE MESURE ET RESEAUX DE SURVEILLANCE
(MONITORING) DES DIVERSES FORMES DE POLLUTION
RECENSEES POUR LES ELEMENTS OU COMPOSES
POLLUANTS CONSIDERES

- 5.1 La qualité de l'eau
 - a. Aspects généraux
 - b. Toxicologie de l'eau
- 5.2 Paramètres importants de la qualité de l'eau
 - a. Paramètres physiques
 - b. Paramètres chimiques standards
 - c. Bilan en oxygène
 - d. Paramètres d'eutrophisation
 - e. Composés odorants
 - f. Huiles minérales et phénols
 - g. Métaux en traces et polluants micro-organiques
- 5.3 Réseaux de surveillance
 - a. Aspects généraux
 - b. Caractéristiques des réseaux de surveillance
 - c. Systèmes manuels et automatiques
 - d. Stations pour systèmes automatiques
- 5.4 Techniques analytiques
 - a. Méthodes d'analyse de l'eau
 - b. Commentaires généraux concernant en particulier l'eau de mer
 - c. Méthodes d'analyse pour le chrome
 - d. Méthodes d'analyse pour le zinc et le cadmium
 - e. Méthodes d'analyse pour les cyanures et composés cyanés
- 5.5 Données économiques générales
 - a. Généralités
 - b. Réseaux de surveillance
 - c. Mesure des métaux lourds

- d. Surveillance automatique des métaux lourds
- e. Conclusion

CHAPITRE 6 - RISQUES ECOTOXICOLOGIQUES CORRESPONDANTS ENCOURUS

- 6.1 Introduction
- 6.2 Considérations générales
- 6.3 Voies de pénétration dans le milieu marin et processus d'auto-limitation des concentrations
 - a. Voies de pénétration
 - b. Processus d'auto-limitation des concentrations
- 6.4 Transfert au bios
 - a. Flore marine
 - b. Faune marine
- 6.5 Mécanisme biologique (absorption-distribution-fixation)
 - a. Niveau branchies
 - b. Niveau digestif
 - c. Niveau cutanéomuqueux
- 6.6 Paramètres d'interactions
 - a. Physico-chimiques
 - b. Biologiques
- 6.7 Toxicité des éléments ou composés polluants en cause
 - a. Impact
 - b. Analyse et évaluation
 - c. Grille indicative
- 6.8 Variabilité évolutive - Phénomène d'accoutumance
 - a. Forme de présence dans le milieu
 - b. Variabilité : temps/concentration - Modes de transport - Biotopes
 - c. Accoutumance
- 6.9 Transfert à l'homme
 - a. Métabolisation

b. Interactions entre composés

c. Toxicité

6.10 Impact de la pollution des eaux marines sur l'homme

a. Au niveau du contact

b. Au niveau de l'intoxication d'origine alimentaire

c. Au niveau de la dégradation du milieu

6.11 Recherche de seuil intégré en milieu marin

CHAPITRE 7 - CONCLUSIONS - RECOMMANDATIONS SPECIFIQUES ET GENERALES

7.1 Recommandations générales

a. Comportement en milieu marin des sels ou composés en cause

b. Problème de la fiabilité des résultats d'analyses

7.2 Recommandations spécifiques pour le chrome, le zinc, le cadmium et les composés cyanés métalliques

a. Considérations générales

b. Recommandations spécifiques

7.3 Suggestions pour plans d'action pilotes

a. Plate-forme de traitement centralisé multi-éléments

b. Etablissement d'un modèle de dispersion et d'accumulation pour les éléments polluants étudiés (chrome, zinc, cadmium et composés cyanés métalliques) en milieu marin, pour une région donnée

c. Etude des phénomènes de sorption d'éléments polluants (métaux lourds et/ou organohalogénés) par les sédiments

ANNEXE 1 - SCHEMA SYNOPTIQUE GENERAL DES POLLUTIONS ISSUES DE LA PRODUCTION ET DES DIVERSES UTILISATIONS DU CHROME

ANNEXE 2 - SCHEMA SYNOPTIQUE GENERAL DES POLLUTIONS ISSUES DE LA PRODUCTION ET DES DIVERSES UTILISATIONS DU CADMIUM ET DU ZINC

BIBLIOGRAPHIE

LISTE DES GROUPES INDUSTRIELS MEMBRES DE L'A.E.O. ET DES PERSONNES AYANT CONTRIBUE A L'ETUDE ENTREPRISE

AVANT-PROPOS

Sur la base d'une représentativité industrielle et européenne originale, l'Association Européenne Océanique, "association sans but lucratif, a pour objet, par la réunion de compétences, de capacités et d'expériences dans le domaine marin, de promouvoir en Europe la concentration des efforts en vue de l'exploration et de l'étude des mers dans le but de leur exploitation et de leur protection" (*article 2 des statuts*).

Le souci majeur de respect de l'environnement marin, tout en tenant compte des contraintes du développement économique et industriel actuel, a rapidement conduit l'Association Européenne Océanique et ses dirigeants à établir des contacts constructifs avec la Commission des Communautés Européennes.

A la suite d'un entretien, en novembre 1972, avec les plus hautes instances de la Commission des Communautés Européennes, puis avec les responsables de la Direction de l'Environnement, un courant d'échanges s'est établi, pour aboutir, en mai 1973, à la signature d'un contrat d'étude entre les Communautés Européennes et l'Association Européenne Océanique.

Le contrat ainsi confié à l'Association avait pour objet essentiel une "contribution à l'étude d'une technologie préventive en vue d'enrayer le processus de détérioration du milieu marin en limitant et contrôlant les rejets actuels et futurs".

A l'issue des diverses séances de travail entre les membres concernés de l'Association, un cadre d'étude a été choisi, comprenant :

- des sujets spécifiques relatifs à des éléments ou familles d'éléments polluants, à savoir :
 - . le chrome,
 - . le couple cadmium-zinc,
 - . les composés cyanés métalliques ;
- des orientations d'études plus générales concernant les réseaux de surveillance ("monitoring") ;
- des recommandations générales et spécifiques.

Le présent rapport donne l'essentiel des résultats des études entreprises en accord avec les termes du contrat, études réalisées et complétées grâce aux contributions importantes des membres industriels concernés de l'Association Européenne Océanique.

CHAPITRE 1

- PRINCIPALES MOTIVATIONS DE L'ÉTUDE
ET CHOIX DES OBJECTIFS

CHAPITRE 1 - PRINCIPALES MOTIVATIONS DE L'ÉTUDE ET CHOIX DES OBJECTIFS

1.1 LE PROBLEME GENERAL DES REJETS METALLIQUES D'ORIGINE INDUSTRIELLE EN MILIEU MARIN

Par son étendue et son volume ($1.370.10^6 \text{ km}^3$), l'hydrosphère a pu être considérée comme un réceptacle idéal pour la plupart des déchets des activités humaines. Cette conception, trop longtemps acceptée à l'échelle mondiale et principalement dans les pays les plus développés, a conduit aujourd'hui à une situation éco-toxicologique des plus sérieuses aggravée par les phénomènes de persistance en milieu marin de certains polluants et de bioconcentrations de toute une gamme de produits chimiques toxiques.

Si l'environnement toxicologique marin comprend un certain nombre de biotoxines "naturelles", des quantités croissantes de substances toxiques sont déversées dans les océans, issues des multiples activités de l'homme.

Il apparaît d'ailleurs aujourd'hui, et de manière de plus en plus évidente, que certains polluants, en particulier industriels, peuvent révéler ou accentuer certains cycles biotoxiques favorisant, par rupture de l'équilibre biologique (et notamment planctonique), l'apparition et la croissance d'organismes marins dangereux.

Au niveau de l'homme, qu'il s'agisse de phénomènes d'origines connues - Minamata, Itai-Itai - ou plus obscurs, comme celui de "ciguatera" dans certaines zones tropicales, la toxicité de certains polluants, du fait de leur faculté de transit tout au long des chaînes tropho-dynamiques, de modifications biologiques et d'altérations structurales au niveau cellulaire, n'est plus à démontrer.

Il est clair que les polluants ainsi déversés en mer ou amenés par divers vecteurs tels que rivières, fleuves, émissaires, etc. ne sont pas seulement dilués, dispersés par les courants, les marées, la houle, le vent, etc. mais deviennent partie intégrante d'une foule de phénomènes biologiques et biochimiques et, dès lors, au lieu de dilution, c'est de propagation et de reconcentration qu'il s'agit, avec tout le potentiel toxique que cela sous-entend.

Les mêmes phénomènes peuvent d'ailleurs se produire pour des polluants parfois anciens, apparemment "fixés" dans les sédiments marins, mais qui seraient brutalement "réactivés" par une remise en suspension due à des travaux de dragage par exemple.

Si la certitude est acquise d'un grave danger pour l'environnement marin et tout son potentiel bio-dynamique, bien des questions restent posées en ce qui concerne la nature et l'étendue exacte des effets de la pollution sur le bios.

Nous devons ici rappeler que les connaissances à ce sujet sont très incomplètes, dispersées dans de nombreuses disciplines difficilement corrélables, et donnent lieu à des interprétations trop souvent contradictoires.

Par ailleurs, la latence de réaction du milieu marin et l'incertitude du devenir de nombreux composés polluants non seulement rendent difficile la détermination de seuils d'inocuité véritable, mais encore, laissent à penser que les limites d'un risque calculé peuvent, dans certains cas, être déjà dépassées.

Dans un tel contexte, et sans attendre les résultats de recherches scientifiques multidisciplinaires fondamentalement nécessaires mais aux délais d'aboutissement incompatibles avec l'urgence des mesures à prendre, la notion essentielle de technologie de prévention apparaît comme une ouverture possible à l'une des questions capitales auxquelles le monde actuel est confronté.

1.2 DEFINITION DU CADRE DE L'ETUDE

Un cadre d'étude a été défini, comprenant :

- des sujets relatifs à des éléments ou familles d'éléments polluants déterminés,
- des orientations d'études plus générales, à caractère prospectif et en particulier les réseaux de surveillance.

a. Sujets spécifiques

Parmi les métaux ou composés métalliques pouvant affecter à des titres divers l'environnement marin, l'étude pourrait traiter dans ce premier temps les éléments suivants :

- . chrome,
- . couple cadmium, zinc,
- . composés cyanés métalliques.
- . Pour ce qui concerne le **chrome**, l'accent sera mis principalement sur la dispersion des composés chromés, en particulier ceux dont la toxicité et la stabilité en milieu marin en font des polluants qu'il convient de contrôler et pour lesquels la mise en place d'une technologie préventive adéquate est souhaitée.
- . Le **cadmium**, métal de la "liste noire" des polluants potentiels, commence à être sérieusement étudié un peu partout dans le monde. Toutefois, les aspects plus spécifiquement marins de son comportement sont peu connus et, par ailleurs, le **cadmium** en présence du **zinc** peut faire apparaître certains effets synergiques (potentialisation ou atténuation) dont les répercussions au niveau de l'environnement sont loin d'être cernées avec exactitude.

- . Le devenir et les résidus de dégradation des **composés cyanés métalliques** et des **cyanures métalliques** restent préoccupants, bien que ces derniers aient une durée de vie relativement brève en milieu liquide. De ce fait, même si les tendances d'utilisation de ces produits dans les années à venir ne continuent pas à progresser au même rythme qu'aujourd'hui, les études amorcées par certaines entreprises, membres de l'A.E.O. en particulier, en vue de contrôler à leur source certains effluents cyanés sont à développer.

Les motivations du choix des sujets spécifiques d'étude que nous venons de présenter brièvement seront précisées au point 1.3 suivant.

b. Orientations générales

L'étude proprement dite portant sur les éléments succinctement passés en revue ci-avant, est complétée par quelques considérations générales, à caractère plus prospectif, débouchant sur des orientations d'études futures dont l'importance et l'intérêt au niveau européen paraissent incontestables.

- . Le premier point portera sur la question primordiale de **mesures** et de **réseaux de surveillance** dans le domaine du contrôle des effluents métalliques d'origine industrielle dans leur ensemble.

En effet, afin de mener une politique de l'environnement réaliste et efficace, de très nombreuses données sur la concentration des polluants en cause sont nécessaires, aussi bien dans les milieux concernés que dans les effluents.

Un grand nombre de méthodes d'analyses chimiques classiques (principalement manuelles) sont connues. Toutefois, l'inconvénient majeur de ces méthodes réside, d'une part dans la faible fréquence des prélèvements et, d'autre part, dans la longueur des délais entre la prise des échantillons et l'obtention des résultats. Ces handicaps rendent ces méthodes inadéquates pour la détection des pollutions, leur contrôle et le déclenchement d'une alerte rapide.

Dès lors, la conception et la mise en oeuvre de stations d'échantillonnage et d'analyse automatiques s'avèrent nécessaires, stations qui transmettent ensuite les résultats au centre de contrôle, par téléphone ou télex. Dans de telles stations automatiques, un nombre restreint de techniques d'analyse peuvent être utilisées, qui doivent être rapides, précises, spécifiques et adaptées à un fonctionnement continu de longue durée sans surveillance.

Dans les milieux liquides, marins en particulier, où le taux de concentration de la plupart des métaux toxiques

est compris entre 0,1 et 10 µg/l, les méthodes d'échantillonnage, de traitement des échantillons et de mesures doivent faire l'objet d'une attention toute particulière si l'on veut s'assurer la fiabilité des résultats. Certains problèmes proviennent du fait qu'une partie des métaux en cause peuvent ne pas se présenter sous une forme ionique ou être adsorbés par les particules solides en suspension.

Les méthodes utilisées dans les analyses manuelles classiques (transformation et extraction) sont souvent inadéquates et de nouvelles techniques sont à mettre au point. Enfin, la fréquence optimum des prises d'échantillons reste un paramètre à déterminer.

- . Sur la base du programme prévisible de construction de **stations d'épuration** côtières et intérieures d'ici 1980-1985, la question de l'efficacité de rétention des composés polymétalliques par les divers types de stations envisagés devrait être étudiée.

En effet, dans les 4 à 5 années à venir, la plupart des grandes industries polluantes seront vraisemblablement amenées à traiter elles-mêmes leurs effluents ; par contre, les petites entreprises pourront avoir recours aux stations d'épuration collectives locales. Dans ce contexte, il apparaît intéressant et nécessaire, voire indispensable, de connaître avec soin l'influence, en amont et en aval, que peuvent avoir les rejets métalliques introduits, sur le fonctionnement même de ces stations, ainsi que leurs rendements de rétention pour ces composés.

- . Le problème de la **restauration de milieux gravement pollués**, par des métaux lourds et autres composés polluants (Ex. organohalogénés) tels que les lagunes ou autres accumulations de sédiments devrait également être abordé, tant sous l'angle de l'évaluation du degré de toxicité des sédiments à l'égard des populations benthiques que des conditions de restauration et de repeuplement. Peut-être serait-il bon d'associer à ces travaux des études peut-être plus fondamentales concernant l'oblitération de composés toxiques par adsorption minérale ou partiellement biologique et leur élimination de la couche marine en équilibre avec l'atmosphère par sédimentation dans des tranches marines profondes.

1.3 CRITERES DE SELECTION DES METAUX OU COMPLEXES RETENUS POUR L'ETUDE

Quatre grands types de motivations sont à la base du choix des métaux ou complexes retenus pour l'étude, à savoir :

- nature et intensité de l'agression, vues sous un angle essentiellement toxicologique ;

- degrés et formes d'occurrence des éléments en cause ;
- tendances d'évolution à l'horizon 1980 des utilisations industrielles des métaux ou complexes retenus ;

Ces principales motivations seront précisées tour à tour pour chacun des éléments polluants sélectionnés.

a. Nature et intensité de l'agression

a.1 Chrome

D'un point de vue toxicologique, les sels hexavalents solubles sont indéniablement les plus dangereux, encore que des études récentes laissent entendre l'importance de l'élément trivalent (forme active de transfert). Le mécanisme pathologique procède essentiellement d'une faculté ulcérateuse par attaque directe ou fixation progressive au niveau de certains tissus (muqueuses, cartilages). Bien qu'insuffisamment connu et seulement suspecté, le risque majeur réside dans la potentialité cancérogène de certains polluants à base de chrome.

Rapporté au bios des milieux liquides et au milieu marin. en particulier, ce dernier aspect paraît le plus important, encore que le pouvoir ulcérateur laisse entendre une dégradation selon deux voies :

- . diminution de la résistance à l'infection ;
- . influence sur les processus de fécondation et de maturation.

A ce titre, le chrome et certains de ses composés méritent attention, même si la nature de l'agression lors de transmissions par ingestion n'est pas, à l'heure actuelle, nettement individualisée.

a.2 Couple cadmium-zinc

Toujours présent dans les opérations de métallurgie du zinc, le cadmium représente indéniablement un risque sanitaire et l'intoxication apparaît aussi bien par inhalation que par ingestion. Le risque provient essentiellement d'une exposition prolongée à faible dose.

Dans le contexte des milieux liquides, la finalité humaine est atteinte par l'intermédiaire d'une alimentation contaminée et la pathologie s'exprime essentiellement par des troubles rénaux et osseux (maladie d'Itai-Itai).

Sur le plan métabolique existe une relation étroite entre le cadmium et le zinc, et le risque pathogénique réside dans l'accumulation.

Très peu d'études ont été menées sur la répartition du cadmium en milieu marin. Cependant, certains effets sont prévisibles :

- . la faculté de concentration du cadmium par la matière vivante ne peut que renforcer le risque toxique ;
- . sa participation au niveau du métabolisme cellulaire risque de déborder les facultés d'adaptation des espèces et d'influer sur la synthèse protéique ;
- . la résurgence, dans l'espace et dans le temps, d'intoxications à partir de poissons laisse entendre l'importance des phénomènes de sédimentation et, par conséquent, la nécessité d'un contrôle très strict des pollutions contenant du cadmium, directement à leurs sources d'émission.

En ce qui concerne le zinc, les connaissances en toxicologie industrielle se réfèrent moins aux risques d'intoxication par le zinc lui-même qu'à ceux dépendant de la présence d'autres métaux associés (As, Cd, Pb...).

Sur le plan physico-pathologique, le zinc se combine à deux types de protéines :

- . soit certaines métallo-enzymes,
- . soit des protéines porteuses de zinc.

Chez l'homme et les mammifères supérieurs, le zinc est en général peu absorbé et principalement excrété par l'intestin.

Son action sur le bios marin est peu connue et l'interprétation en est rendue difficile du fait de sa métabolisation rapide. Il importe néanmoins de souligner la potentialisation de fixation par association avec d'autres corps métalliques (Cd notamment).

Dans les trois cas retenus, l'impact toxique au niveau du bios doit souligner les modifications d'interrelations d'espèces (médiateurs chimiques), le stress métabolique subi et les conséquences.

a.2 Composés cyanés métalliques

Sous ce vocable sont regroupés les sels simples et les dérivés halogénés.

La nature de l'agression est essentiellement de type aigu et intense, par action directe au niveau du métabolisme enzymatique (formation d'un complexe entre CN^- et les métallo-enzymes). La toxicité s'apprécie sur la concentration en radical CN^- . A dose sub létale, le radical CN^- est libéré et converti en composé non toxique excrété par les reins.

Au niveau du bios marin, les composés cyanés métalliques représentent un risque plus par localisation des effets au lieu d'émission que par dissémination. Toutefois, un problème important reste posé : celui de déterminer à quel niveau de différenciation des espèces (degré d'évolution) apparaît la faculté enzymatique de l'organisme à catalyser le complexe et le rendre atoxique.

b. Degrés et formes d'occurrence

b.1 Chrome

Les sels de chrome sont variés, l'élément chrome pouvant s'y trouver avec plusieurs valences, sous forme cationique ou anionique. D'autre part, les associations complexes ne sont pas rares.

. En chimie, les composés les plus courants sont :

1) les chromates et bichromates alcalins -

Sous forme de cristaux extrêmement solubles ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $2\text{H}_2\text{O}$), le bichromate de soude est le plus important. Il est utilisé comme matière première pour fabriquer d'autres sels de chrome, en tannerie, galvanoplastie, etc.

2) le sulfate de chrome $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3]$ -

Il est également très utilisé (à diverses basicités), en tannerie par exemple.

3) l'acide chromique -

Très réactif, ses emplois sont nombreux.

. En métallurgie, les composés les plus importants sont les **ferrochromes**, matières d'apport du chrome dans la fabrication des aciers spéciaux ; le **chrome métal** est également utilisé dans la fabrication d'alliages à haute teneur en cet élément.

. En ce qui concerne la **production**, tous ces composés sont obtenus à partir de minerais de "chromite" (à environ 50% de Cr_2O_3), de spinelles du type Cr_2O_3 , Al_2O_3 - MgO , FeO , avec des traces de vanadium, de titane, etc.

Ce relevé succinct laisse apparaître nombre d'opérations accompagnées de nuisances :

- nuisances solides, telles que charrées, scories, poussières, etc. ;
- nuisances liquides, telles que les effluents plus ou moins dilués et dans lesquels les pertes en chrome peuvent être sous une forme hexavalente ou trivalente ;
- nuisances du type aérosols, boues, etc. qui accompagnent généralement les deux types principaux rappelés ci-dessus.

- . A la fabrication, les pertes peuvent représenter environ 10% de la quantité de chrome mise en jeu, une faible quantité de ces pertes se présentant sous forme de chrome VI.
- . A l'utilisation, les pertes étaient jusqu'à présent de l'ordre de 25%, comme dans le tannage au chrome par exemple, pour atteindre plus de 50% dans certaines opérations de chromage. Ces pertes peuvent se présenter sous forme de chrome III ou de chrome VI, dont une grande partie peut toutefois être récupérée.

La grande diversité en stabilité et en solubilité des sels de chrome, qui s'accompagne d'une grande facilité à passer d'une forme à une autre, amène à penser que si les nuisances sont nombreuses, les techniques de prévention peuvent tirer profit des propriétés des ions Cr.

b.2 Couple cadmium, zinc

De nombreuses industries sont susceptibles de rejeter dans l'environnement des effluents contenant du cadmium, et divers recensements de ces sources de pollution existent dans la littérature. Aux industries communément citées (métallurgie du zinc, carbochimie, fabrications de pigments pour peintures et émaux, opérations de cadmiage, industries électriques et des accumulateurs, industries photographiques et pharmaceutiques, fabrication d'alliages pour utilisations diverses), nous ajouterons toutefois celle du chlorure de vinyle qui utilise des plastifiants/stabilisants à base de baryum/cadmium.

Comme nous l'avons rappelé au point 1.3-a.3 ci-avant, le cadmium représente un risque certain pour le milieu marin, aussi bien du point de vue toxicologique que de celui de la santé humaine.

A ce titre, le cadmium a déjà fait l'objet d'études intéressantes et le *Colloque européen sur les problèmes posés par la contamination de l'homme et de son milieu par le mercure et le cadmium* (58)*, organisé par la C.C.E. à Luxembourg du 3 au 5 juillet 1973, avait réuni à ce sujet une assemblée remarquable. Toutefois, des insuffisances dans la connaissance de certains aspects du comportement du cadmium en milieux liquide et marin ont été signalées par divers auteurs.

Si l'on ajoute à ces remarques quelques constatations faites par ailleurs (cf. l'*Inventaire du degré de pollution des eaux superficielles, rivières et canaux*, Paris, la documentation Française, 1973), concernant une certaine généralisation de la dispersion du cadmium (un quart des prélèvements ont en effet une teneur en Cd supérieure au seuil défini par l'Organisation Mondiale de la Santé), il apparaît souhaitable d'approfondir la connaissance

* Cf. *Bibliographie en fin de volume*

des solubilités (microsolubilités) des divers sels de cadmium en eaux, en vue de permettre en particulier, la conception de technologies de prévention valables pour des seuils très bas d'élimination.

A la suite de consultations techniques, il fut décidé, non pas d'entériner simplement le choix du cadmium qui apparaissait bon mais de retenir également le zinc et principalement l'association cadmium-zinc.

Il est en effet connu que les principales sources vraiment individuelles de l'élément Cd sont les minerais de zinc. Par ailleurs, les nuisances à la fabrication sont à la fois celles du zinc et du cadmium.

Enfin, grâce aux techniques des traceurs radioactifs, dont l'utilité est grande pour l'étude des transferts et la localisation des traces, il sera possible de suivre ces éléments, en association ou non, avec succès.

b.3 Composés cyanés métalliques

Qu'il s'agisse de sels simples, de dérivés halogénés ou de complexes organiques, les combinaisons possibles à partir du CN^- sont nombreuses et se retrouvent souvent dans les processus de contamination des effluents.

Diverses industries sont concernées par l'utilisation et le rejet de composés cyanés métalliques :

- . industries métallurgiques (eaux de lavage des gaz de hauts fourneaux, opération de trempe, etc.) ;
- . cokeries et usines à gaz ;
- . industries chimiques et pétrochimiques (colorants organiques et inorganiques, fibres synthétiques, etc.).

Les composés cyanés métalliques les plus représentés et les plus courants sont les cyanures de sodium, de potassium, de cuivre, d'or et de fer. Leurs caractères physico-chimiques soulignent leur faculté de passage, transfert, réaction ou déplacement de conjugués.

Rapportés en milieu liquide, les composés cyanés métalliques peuvent jouer le rôle de potentialisateur d'agression, par adjonction de leur action propre à celle d'autres ions métalliques polluants.

Enfin, pour leur part, les composés cyanés organiques sont présents dans les eaux résiduelles de fabrication des composés cyanonitriliques (industrie des fibres synthétiques) et dans les rejets accompagnant certaines synthèses organiques (acrylonitriles, acroléines, etc.).

c. Tendances d'évolution à l'horizon 1980 des utilisations industrielles des métaux ou complexes retenus

c.1 Chrome

En ce qui concerne les consommations de minerais et les chiffres relatifs aux fabrications et aux utilisations principales de cet élément et de ses composés, divers rapports ont été publiés. Nous rappelons ici tout spécialement les rapports préparés pour la C.C.E. par le groupe Kienbaum à Bruxelles, en 1972, *Rapport au sujet d'une étude sur les sources et les volumes de résidus et déchets solides, liquides et gazeux de métaux lourds rejetés dans le milieu ambiant, en République Fédérale d'Allemagne et en France, réalisé pour le compte de la Commission des Communautés Européennes*, (53) et par le Centraal Laboratorium TNO, à Delft, par W.H.J.M. Wientjens, *Le mercure, le cadmium et le chrome aux Pays-Bas: rapport final* (54). Ces études seraient à compléter, en particulier pour la France et la Grande-Bretagne.

En 1970, environ 900.000 t de chromites furent consommées en R.F.A. et en France, représentant un potentiel de 450.000 t de Cr_2O_3 et de 300.000 t de Cr élément. Sachant qu'un peu plus de la moitié du minerai de chrome sert à l'industrie de l'acier, il reste un potentiel d'un peu plus de 100.000 t pour les utilisations principales dérivées du bichromate. Compte tenu des rendements encore faibles à l'utilisation et de la complexité des fabrications, ce dernier chiffre est loin d'être négligeable du point de vue de l'environnement.

Dans un tel contexte, il a donc paru tout à fait valable, compte tenu également de la compétence de certains membres de l'A.E.O. dans cette branche d'industrie, de proposer en premier lieu le chrome aux investigations devant conduire à la connaissance d'une technologie préventive.

Enfin, du point de vue des tendances d'évolution des utilisations du chrome, il n'y a pas d'éléments laissant prévoir une diminution des emplois, sinon provisoire en cas de conjoncture générale très défavorable, au contraire, il paraît raisonnable de tabler en Europe sur une augmentation correspondant au minimum à un doublement tous les 10 ans.

c.2 Couple cadmium, zinc

Pour les années à venir, les utilisations, et par conséquent la production, du zinc et de ses composés sont en pleine expansion. Son sous-produit principal, le cadmium (la production de 10 t de zinc s'accompagne généralement d'une production de 25 à 30 kg de cadmium), ne pourra donc que suivre cette tendance, rendant encore plus urgent et plus nécessaire le contrôle des rejets contenant cet élément dans le milieu marin.

A titre d'information, signalons que la consommation de cadmium aux Etats-Unis (3.750 t) a progressé en 1972 de 20% par rapport à celle des deux années précédentes.

Tout semble indiquer que cette tendance se retrouve dans la plupart des pays du monde, bien que ce taux de production, directement lié à celui du zinc, demande à être interprété avec prudence.

c.3 Composés cyanés métalliques

On peut envisager une progression annuelle de la production de l'ordre de 3% par rapport à la production actuelle d'ici l'horizon 1980, sauf si la part des composés organiques utilisés actuellement en substitution du cyanure (ou en voie de développement) continuait à s'accroître notablement.

Par ailleurs, il n'est pas impossible que l'avenir puisse révéler de profonds changements dans les diverses utilisations industrielles des cyanures par l'acquisition de techniques entièrement nouvelles.

1.4 QUELQUES COMMENTAIRES SUR LES MOTIFS D'EXCLUSION DE LA PRESENTE ETUDE DE CERTAINS ELEMENTS

Dans l'état actuel des connaissances publiées dans le domaine des pollutions marines, la liste des métaux lourds et composés toxiques les plus habituels se présente généralement de la façon suivante :

- . mercure
- . plomb
- . cadmium
- . chrome
- . composés cyanés métalliques
- . composés organo-phosphorés
- . arsenic
- . composés fluorés
- . silicium

Compte tenu du choix des éléments ou famille d'éléments polluants retenus dans le cadre de la présente étude, les motifs d'exclusion ou d'ajournement de certains métaux ou composés toxiques seront commentés ci-après.

a. mercure

Il est considéré comme un des polluants les plus dangereux, surtout sous forme organique. Toutefois, la connaissance du danger commence à être bonne quant au recensement des sources de pollution mercurielle.

L'Organisation de Coopération et de Développement Economiques (OCDE) a publié pour sa part, en 1974, les résultats d'études menées entre la mi-1971 et la mi-1973 sur l'utilisation du mercure, ses émissions, ses effets biologiques et son contrôle (59) ainsi qu'une

série de propositions de politiques et de recommandations aux états membres visant à réduire les rejets de mercure dans l'environnement. Un échange d'informations entre les différents états membres a été établi.

Il est à signaler qu'un bon nombre de problèmes liés au mercure semblent en voie de régression, comme le montrent, par exemple, les études poussées de l'élimination du mercure des gaz issus des procédés électrolytiques et intéressant deux niveaux d'application distincts :

- . concentrations en mercure inférieures à $5 \cdot 10^{-3} \text{g/m}^3$
- . concentrations en mercure inférieures à $1 \cdot 10^{-6} \text{g/m}^3$

Il faut signaler également dans cette optique, le remplacement de certains composés mercuriels (alkyl ou aryl-mercure en particulier) par d'autres moins toxiques dans diverses activités telles que l'agriculture et l'industrie du papier.

Par ailleurs, des fabrications de certaines synthèses organiques (à base d'acétylène) où le mercure utilisé comme catalyseur passait dans les effluents sous une forme particulièrement dangereuse, ont été stoppées ou transformées.

Des points de vue de la détection rapide et de la détermination analytique précise de cet élément, les moyens existants sont maintenant fiables et de grande sensibilité, bien qu'il n'existe pas encore de méthode automatique sûre de mesure du Hg total. Ces possibilités analytiques contribuent largement à diminuer les difficultés rencontrées dans les études très poussées entreprises en vue d'identifier les phénomènes de transformation du mercure minéral en mercure organique, les voies de transfert du mercure aux biomasses ainsi que les phénomènes de concentration par les organismes vivants.

Enfin, en ce qui concerne la détermination des seuils et des quantités limites pour les besoins normatifs, beaucoup de travail a déjà été fait ou est en cours.

Dans ce contexte, il a paru raisonnable (les créneaux étant très étroits*) de ne pas reprendre dans la présente étude l'élément mercure, un accroissement du danger potentiel du fait de cet élément dans un futur proche, sauf cataclysme naturel, étant par ailleurs des plus improbables.

b. Plomb

A plus d'un titre, le plomb est un élément d'un intérêt certain.

* Cf. Colloque Européen sur les problèmes posés par la contamination de l'homme et de son milieu par le mercure et le cadmium - Luxembourg, juillet 1973.

- Sa toxicité chronique, le saturnisme, comme celle d'ailleurs du mercure, l'hydrargyrisme, a fait l'objet de très nombreuses études.

Le plomb en tant que nuisance, est pour une grande part un polluant atmosphérique et les technologies de prévention concernant les effluents gazeux à base de plomb ont été, et sont encore, l'objet d'études très poussées.

Ces études concernent d'ailleurs aussi bien le problème de la pollution des villes par les moteurs à explosion, que celui des usines de fabrication ou des ateliers d'utilisation de produits à base de cet élément.

Ainsi, par exemple, la fabrication du PTE* (dont les premiers ateliers ont été mis en route il y a près de 40 ans) et celle du PTM** (fabriqué depuis plus de 15 ans déjà) ont fait l'objet de règlements de sécurité intérieure d'une très grande sévérité, que l'on peut même qualifier d'exemplaire. Parallèlement, d'énormes précautions ont été prises dans les réalisations techniques pour éviter les rejets, même infimes, de plomb sous toutes ses formes, aussi bien dans les effluents gazeux que liquides. L'utilisation des composés du plomb dans les moteurs à explosion correspond à un chapitre particulier qui a mobilisé un potentiel énorme d'investigations fondamentales et de recherches techniques.

- D'ailleurs, en ce qui concerne la détection et les réseaux de surveillance pour le plomb et ses composés, le *Symposium sur les problèmes sanitaires posés par le plomb présent dans l'environnement*, organisé par la C.C.E. à Amsterdam du 2 au 6 octobre 1972, a bien mis en évidence le travail considérable déjà réalisé sur cet élément pour l'analyse des "traces" dans le sang, l'air et l'eau de boisson. Un consensus semble même avoir été obtenu quant aux méthodes d'échantillonnage et de dosage précis.

En milieu marin, une bonne méthode paraît être celle de la dilution isotopique, du moins pour aller jusqu'à des concentrations de 50 ppb environ. Beaucoup de travaux sont en cours d'autre part, pour éviter la "contamination", par du plomb extérieur, des échantillons dans l'étude des seuils plus bas.

Nous rappellerons enfin que le plomb (Pb^{++}) précipite à pH 6, de sorte que les sels de plomb sont généralement insolubilisés dans l'eau de mer de pH $8,1 \pm 0,2$ à la différence de ce qui se passe en eau douce. Plusieurs communications au sujet de la pollution marine par le plomb font état d'une sédimentation rapide probable des quantités de plomb rejetées à la mer, ce

* plomb tétraéthyl

** plomb tétraméthyl

qui sous-entend -sauf peut-être pour les espèces marines vivant au contact direct du fond- une faible probabilité de contamination des espèces pélagiques.

Les divers points brièvement exposés ci-dessus constituent la base principale pour le rejet de cet élément de nos propres considérations.

c. Arsenic

Pour le chimiste et le toxicologue, l'arsenic est un élément fort intéressant et si le choix en a été écarté, ce fut plutôt par manque de possibilités immédiates que par manque d'intérêt.

Nous devons noter également que les composés arsénicaux ont été pratiquement abandonnés dans la plupart des cas, au bénéfice d'autres composés organiques, comme dans l'agriculture pour les pesticides en particulier. Il n'est pas dit que les nuisances causées par les produits de remplacement et qui n'ont pas été immédiatement repérées ne provoquent pas un certain revirement mais il est trop tôt pour le dire avec exactitude.

Toutefois, le problème de l'utilisation des sous-produits (résidus de fabrication) à base d'arsenic recueillis dans le traitement de certains minerais se pose d'une manière très générale. Ce même problème apparaîtra dans l'avenir pour les produits de récupération issus des installations qui mettront en oeuvre de futures technologies de prévention, puisqu'actuellement l'immersion en mer des résidus arsénicaux (As_2O_3) reste, semble-t-il, la méthode la plus fréquente d'élimination.

d. Composés fluorés

Le problème des composés fluorés résiduels semble très étudié à l'heure actuelle, entre autres dans l'industrie de l'aluminium et dans celle des engrais, autant peut-être d'ailleurs pour compenser la relative rareté du spath-fluor que pour abattre les nuisances "atmosphériques" correspondant à cet élément. A noter qu'en abattant les nuisances atmosphériques, la pollution des milieux liquides est certes accrue mais sous une forme moins virulente d'une part et, d'autre part, plus facile à transformer.

Dans le proche futur, ces problèmes de prévention de pollution par le fluor et ses composés rejoindront donc vraisemblablement les problèmes généraux de revalorisation et de recyclage, tels qu'ils se présentent quand on a pu effectuer l'arrêt à la source.

e. Silicium

Le silicium et ses composés représentent un problème sérieux mais, comme pour l'arsenic, ne pourront éventuellement être traités qu'ultérieurement.

CHAPITRE 2

ORIGINES, FORMES ET CARACTÉRISTIQUES DE LA POLLUTION
PAR LE CHROME

CHAPITRE 2 - ORIGINES, FORMES ET CARACTÉRISTIQUES DE LA POLLUTION PAR LE CHROME

2.1 FILIERES D'APPROVISIONNEMENT ET DE PRODUCTION

a. Types de minerais

Le chrome est essentiellement obtenu à partir de la chromite, minerai du type **spinnelle** (chromoaluminate de fer et de magnésie, $(Fe, Cr, Al)_2O_3 \cdot (Mg, Fe)O$).

Trois grands types de minerais sont à distinguer :

- . **Chromites métallurgiques** contenant environ 48% de Cr_2O_3 ,
- . **Chromites** destinées à l'industrie des **réfractaires** et contenant environ 36% de Cr_2O_3 ,
- . **Chromites** dites **chimiques** d'une teneur en Cr_2O_3 voisine de 45%.

Signalons toutefois que les pourcentages moyens indiqués ci-dessus sont loin d'être aussi précis. Pour la chimie, par exemple, il est possible d'employer des chromites dites "riches" (comme certaines chromites russes) ou des chromites "pauvres" (comme certains minerais du Transvaal).

Par ailleurs, en ce qui concerne les chromites métallurgiques le **rapport chrome/fer** peut varier de plus de 3/1 à moins de 2/1.

b. Fabrication des produits de base et dérivés

Les divers produits de base et dérivés utilisés dans l'industrie du chrome correspondent à deux grandes classes de fabrication :

- . fabrication de **ferrochromes** et de produits de base pour la métallurgie auxquels nous pouvons ajouter le chrome métal (le chrome métal est quelquefois repris avec les statistiques de fabrications de type chimique),
- . fabrication de **sels de chrome** et produits intermédiaires dont le chromate, le bichromate, l'acide chromique, l'oxyde de chrome, le sulfate de chrome.

A ces deux classes principales de fabrication doit être ajoutée celle des **réfractaires** qui se réduit en fait aux opérations principales de mélange et de cuisson.

La figure 2.1.b présente schématiquement pour l'industrie du chrome les grandes filières d'approvisionnement et de traitement.

Dans l'annexe 1 en fin de rapport les schémas A.1-2a, A.1-2b1, 2b2, 2b3 et 2b4, donnent quelques modèles simplifiés d'opérations (fabrication et applications des produits de base et leurs dérivés avec les types d'effluents correspondants).

2.2 RAPPEL DE STATISTIQUES DE PRODUCTION ET D'UTILISATION

a. Production

En 1971, la production mondiale de chromites était voisine de **6,3 millions de tonnes**, en accroissement de 5% environ par rapport à 1970 (6×10^6 t).

b. Consommation

Diverses statistiques, relativement concordantes donnent les consommations de chromites dans le monde (Production + Importations - Exportations) sans tenir compte toutefois des variations de stock.

Le tableau 2.2.b-I rappelle ces données pour l'Europe des neuf.

Tableau 2.2.b-I

Consommation de chromites (en milliers de tonnes) pour l'Europe des neuf en 1969, 1970 et 1971 (5,12)

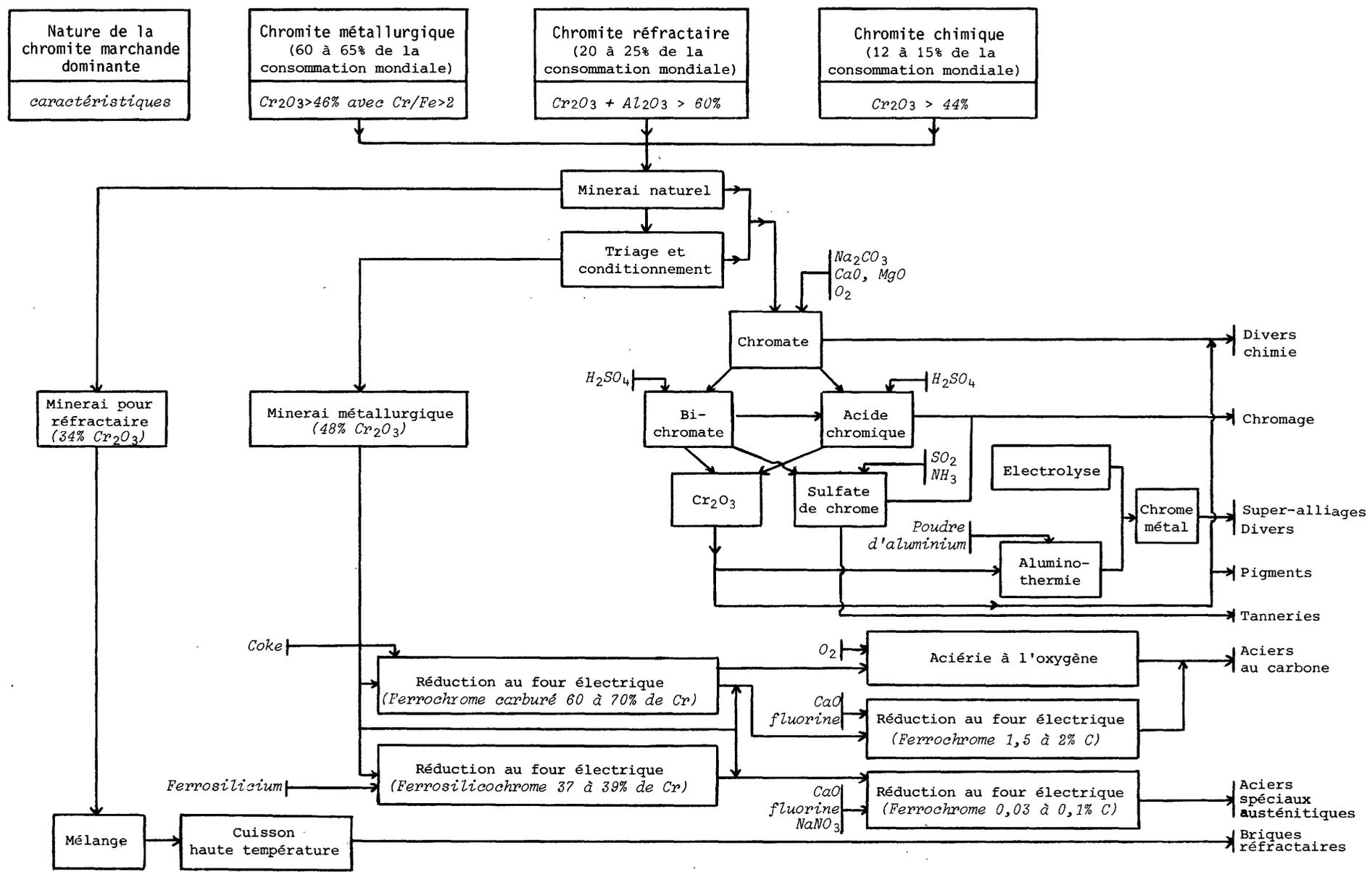
| Années | Pays | | | | | | | TOTAL |
|--------|------|-----|-----|-----|-----|----|------|-------|
| | B/L | RFA | F | UK | I | NL | | |
| 1969 | 18 | 486 | 330 | 200 | 160 | 4 | 1198 | |
| 1970 | 18 | 491 | 421 | 165 | 142 | 6 | 1243 | |
| 1971 | 22 | 483 | 340 | 207 | 201 | 10 | 1253 | |

A titre de comparaison le tableau 2.2.b-II donne les chiffres correspondants pour le Japon, la Suède et les Etats-Unis.

Tableau 2.2.b-II

Consommation de chromites (en milliers de tonnes) pour 1969, 1970 et 1971 (5,12)

| Années | Pays | | |
|--------|-------|-------|------|
| | Japon | Suède | USA |
| 1969 | 730 | 184 | 1270 |
| 1970 | 1149 | 197 | 1260 |
| 1971 | 1162 | 188 | 990 |



* Source privée

En 1970, les consommations aux USA et dans l'Europe des neuf sont très comparables et en 1971 le Japon s'est élevé au niveau des Etats-Unis.

Pour la suite du rapport, il est intéressant de convertir ces tonnages de minerais en chrome potentiel selon le barème forfaité suivant :

- . chromites métallurgiques : 33% Cr,
- . chromites chimiques : 30% Cr,
- . chromites réfractaires : 25% Cr,

soit 31% de Cr pour un minerai moyen.

Tenant compte de cette teneur moyenne, le tableau 2.2.b-III donne pour les consommations rappelées ci-avant les tonnages correspondants de chrome contenu.

Tableau 2.2.b-III

Consommations de chromites et chrome contenu correspondant (en milliers de tonnes) pour l'Europe des neuf, le Japon, la Suède et les USA.

| Minerai <i>Cr contenu</i> | Europe des neuf | Japon | Suède | USA |
|----------------------------------|-----------------------|--------------------|------------------|--------------------|
| 1969 | 1198 <i>370</i> | 730 <i>226</i> | 184 <i>57</i> | 1270 <i>394</i> |
| 1970 | 1243 <i>385</i> | 1149 <i>356</i> | 197 <i>61</i> | 1260 <i>391</i> |
| 1971 | 1253 <i>388</i> | 1162 <i>360</i> | 188 <i>58</i> | 990 <i>307</i> |
| Moyenne des 3 années | 1230 <i>381</i> | 1016 <i>315</i> | 189 <i>59</i> | 1172 <i>364</i> |

c. Utilisation

Pour les Etats-Unis les statistiques donnent la répartition en poids des chromites utilisées dans les trois grands secteurs industriels. Ces chiffres sont rappelés au tableau 2.2.c-I suivant.

Tableau 2.2.c-I

Répartition des tonnages de chromites (en milliers de tonnes), utilisés aux Etats-Unis dans les trois grands secteurs industriels (5)

| Secteurs Années | Métallurgie | Réfractaires | Chimie | TOTAL |
|--------------------|-------------|--------------|-----------|-------|
| 1969 | 808 | 272 | 190 | 1270 |
| 1970 | 821 (48%) | 250 (36%) | 192 (45%) | 1260 |
| 1971 | 648 | 174 | 162 | 990 |

(en italique les teneurs en Cr²O³)

Si nous supposons une répartition pour l'Europe des neuf assez proche du modèle donné dans une étude anglaise pour 1970 (12), c'est-à-dire :

- . 62% du tonnage de chromites consommés pour la métallurgie (ferrochromes et autres alliages de chrome),
- . 22% pour les réfractaires et,
- . 16% pour la chimie,

nous obtenons le tableau 2.2.c-II semblable à celui donné ci-avant pour les Etats-Unis.

Tableau 2.2.c-II

Répartition des tonnages de chromites (en milliers de tonnes), utilisés dans l'Europe des neuf dans les trois grands secteurs industriels

| Secteurs Années | Métallurgie | Réfractaires | Chimie | TOTAL |
|----------------------------|-------------------|------------------|------------------|--------------------|
| 1969 | 742 <i>230</i> | 263 <i>81</i> | 193 <i>60</i> | 1198 <i>370</i> |
| 1970 | 771 <i>239</i> | 273 <i>85</i> | 199 <i>61</i> | 1243 <i>385</i> |
| 1971 | 776 <i>241</i> | 276 <i>85</i> | 201 <i>62</i> | 1253 <i>388</i> |
| Moyenne des 3 années | 764 <i>236</i> | 270 <i>84</i> | 198 <i>61</i> | 1230 <i>381</i> |

(en italique le potentiel chrome)

Ces quelques rappels statistiques seront complétés par d'autres données au cours du rapport, principalement lorsque nous examinerons au chapitre suivant un peu plus en détail les principales utilisations des produits de base et dérivés du chrome.

2.3 TYPES D'APPLICATIONS

a. Applications métallurgiques

a.1 Aciers au chrome

Les chiffres qui caractérisent le mieux l'emploi du chrome en métallurgie sont ceux de la fabrication des ferrochromes, silicochromes et autres éléments d'addition qui sont utilisés principalement dans l'industrie des aciers inoxydables, des aciers réfractaires et des aciers d'outillage ("petits chromes" exclus).

Les chiffres de production primaire (en milliers de tonnes) pour l'Europe des neuf en 1970 et 1971 de ces aciers, sont rappelés ci-dessous.

Tableau 2.3.a-I (11)

| Années \ Pays | B/L/NL | RFA | F | UK | I | TOTAL |
|---------------|--------|-----|-----|-----|-----|-------|
| 1970 | 50 | 503 | 467 | 257 | 237 | 1514 |
| 1971 | 40 | 369 | 406 | 163 | 245 | 1223 |

A titre de comparaison, le tableau 2.3.a-II donne les productions de ces aciers (en milliers de tonnes) pour les Etats-Unis et la Suède.

Tableau 2.3.a-II (11)

| Années \ Pays | Suède | USA |
|---------------|-------|------|
| 1969 | 367 | 1421 |
| 1970 | 394 | 1158 |
| 1971 | 339 | 1146 |

Nous signalerons ici que la tendance, surtout aux Etats-Unis, est de faire actuellement des quantités de plus en plus importantes d'aciers à faible teneur en chrome ce qui implique d'une certaine façon la diminution de la quantité d'aciers spéciaux à pourcentage plus important.

a.2 Consommation de ferrochromes, silicochromes et autres éléments d'addition

En 1971, les Etats-Unis ont consommé un peu moins de 300 000 t de ferrochromes, silicochromes et autres éléments d'addition.

Le tableau 2.3.a-III précise la répartition de cette consommation dans les divers aciers ou alliages fabriqués.

Tableau 2.3.a-III

Consommation (en tonnes) de ferrochromes, silicochromes et autres éléments d'addition aux Etats-Unis pour 1971 (5)

| Types | Ferro-chrome bas carbone | Ferro-chrome haut carbone | Ferro-silico chrome | Autres | TOTAL |
|---|--------------------------|---------------------------|---------------------|--------|---------|
| Aciers au carbone | 1.360 | 3.560 | 658 | - | 5.578 |
| Inox et réfractaires | 85.900 | 63.200 | 44.600 | 149 | 193.849 |
| Alliages autres qu'inox et réfractaires | 15.100 | 34.050 | 6.190 | 2.500 | 57.840 |
| Aciers d'outillage | 435 | 1.556 | 172 | - | 2.163 |
| Fontes | 655 | 6.230 | 93 | 466 | 7.444 |
| Alliages spéciaux | 7.150 | 1.070 | 590 | 1.705 | 10.515 |
| Divers | 4.700 | 4.620 | 151 | 5.790 | 15.261 |
| TOTAL | 115.300 | 114.286 | 52.454 | 10.610 | 292.650 |
| Chrome contenu | 79.100 | 74.000 | 20.400 | 6.560 | 180.060 |

a.3 Production de ferrochromes, silicochromes et autres éléments d'addition

Toujours pour les Etats-Unis, le tableau 2.3.a-IV compare pour 1970 et 1971 la production de ferrochromes, silicochromes et autres éléments d'addition (y compris ceux faits avec le chrome métal).

Tableau 2.3.a-IV

Production (en tonnes) de ferrochromes, silicochromes et autres éléments d'addition aux Etats-Unis pour 1970 et 1971 (5)

| Types Années | Ferro- chrome bas carbone | Ferro- chrome haut carbone | Ferro- silico chrome | Autres | TOTAL |
|---------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|--------------|---------------|
| 1970 | 116000 | 135500 | 90000 | 14190 | 355690 |
| <i>Chrome contenu</i> | <i>82300</i> | <i>90600</i> | <i>35800</i> | <i>11200</i> | <i>219900</i> |
| 1971 | 101000 | 120000 | 83600 | 15800 | 320400 |
| <i>Chrome contenu</i> | <i>70900</i> | <i>80600</i> | <i>32600</i> | <i>11820</i> | <i>195920</i> |

En moyenne, il ressort des statistiques, que le pourcentage moyen de chrome dans les ferrochromes, silicochromes et autres éléments d'addition pour la métallurgie est de 62%.

Par ailleurs, le pourcentage des ferrochromes, silicochromes et autres éléments d'addition allant à la fabrication des aciers inox et réfractaires, généralement estimé à près de 66% se trouve confirmé par les chiffres rappelés au tableau 2.3.a-III ci-avant (193849 t pour un total de 292650 t).

En ce qui concerne l'Europe, ne disposant pas de chiffres aussi complets, nous nous baserons sur les deux pourcentages moyens rappelés ci-dessus. Ainsi, le tableau 2.3.a-V donne pour l'Europe des neuf les chiffres de production estimés des aciers au chrome et des ferrochromes correspondants.

Tableau 2.3.a-V

Productions estimées en milliers de tonnes des aciers au chrome et ferrochromes de l'Europe des neuf pour 1970 et 1971

| Types Années | Aciers au chrome | chrome contenu | Ferrochromes correspondants | Ferrochromes métallurgiques |
|-----------------|------------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1970 | 1514 | 135 | $\frac{135}{0,62} = 220$ | $\frac{220}{0,66} = 330$ |
| 1971 | 1223 | 112 | $\frac{112}{0,62} = 180$ | $\frac{180}{0,66} = 270$ |

Pour 1970, ces chiffres sont assez comparables à ceux mentionnés dans une étude anglaise de janvier 1972 (12) pour le bilan "fabrication + importations - exportations" des ferrochromes pour l'Allemagne, la France, le Royaume-Uni et l'Italie.

b. Fabrications chimiques

Le sel le plus important est le bichromate de soude hydraté $\text{Na}^2\text{Cr}^{207}$, $2\text{H}_2\text{O}$ qui sert à la fabrication :

- de l'acide chromique - principalement utilisé pour le chromage,
- du sulfate de chrome basique - principalement utilisé pour le tannage,
- et l'anhydride Cr^{203} base des pigments.

Notion de "bichromate équivalent"

Puisqu'une partie importante du tonnage de chromites chimiques sert à faire du bichromate, lui-même base de départ d'autres composés, il est possible d'imaginer la notion de bichromate équivalent.

Sur la base des tonnages de bichromate bien connus pour les Etats-Unis et des tonnages de chromites chimiques utilisées, partant d'autre part des tonnages de chromites chimiques utilisées par l'Europe des neuf (cf. Tableau 2.2.c-II ci-avant-, des tonnages correspondants de Cr contenu et d'un coefficient de rendement de transformation de l'ordre de 80%, le tableau 2.3.b-I donne les tonnages de bichromate équivalent utilisés en chimie dans l'Europe des neuf.

Tableau 2.3.b-I

Tonnages de bichromate équivalent (en milliers de tonnes) utilisés en chimie dans l'Europe des neuf

| Produits Années | Chromites chimiques | Cr contenu brut | Cr contenu utile | Bichromate équivalent |
|--------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|--------------------------|
| 1969 | 193 | 60 | 48 | 137,5 |
| 1970 | 199 | 61 | 48,8 | 140 |
| 1971 | 201 | 62 | 49,6 | 142 |

La répartition des utilisations du bichromate (et des sels dérivés) est donnée au tableau 2.3.b-II suivant ainsi que les divers tonnages correspondants pour l'Europe des neuf.

Tableau 2.3.b-II

Diverses utilisations du bichromate dans l'Europe des neuf en 1971

| Utilisations | Pourcentages et tonnages | Pourcentages | Tonnages en milliers de tonnes |
|-------------------|-----------------------------|--------------|--------------------------------------|
| Chromage, placage | | 25 | 35,5 |
| Pigments | | 30 | 42,6 |
| Tanneries | | 15 | 21,3 |
| Divers | | 30 | 42,6 |
| TOTAUX | | 100 | 142,0 |

Tenant compte des pertes pour ces divers secteurs industriels que nous examinerons au paragraphe 2.4 suivant, il sera alors possible d'estimer les charges polluantes correspondantes.

c. Industries réfractaires

Le tableau suivant donne les tonnages correspondant à la fabrication des réfractaires dans l'Europe des neuf, principalement utilisés dans divers fours métallurgiques et de verrerie ainsi que pour le briquetage des hauts fourneaux.

Tableau 2.3.c

Tonnages de chromites (en milliers de tonnes) utilisés dans l'Europe des neuf en 1969 (12)

| Pays | RFA | F | UK | I | NL | TOTAL |
|----------|-----|----|----|----|----|-------|
| Tonnages | 64 | 21 | 68 | 25 | 5 | 183 |

Le chiffre de 183 000 t mentionné ici est d'ailleurs à rapprocher des 263 000 t théoriques portées au tableau 2.2.c-II ci-avant.

Il est à noter, actuellement, une nette tendance à la baisse dans l'emploi des chromites dans le cadre de la fabrication des réfractaires utilisés en métallurgie, du fait que les aciers "Martin" ("open hearth steel") cèdent la place aux aciers à l'oxygène.

2.4 PREMIERE APPRECIATION QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DES REJETS CORRESPONDANT AUX DIVERSES OPERATIONS RECENSEES

A partir des chromites, selon que l'on pense aux composés du type ferrochromes pour les utilisations métallurgiques, aux sels chromatés pour les utilisations chimiques, ou aux oxydes de chrome pour les produits réfractaires, les types de pollutions à la fabrication, comme aux utilisations sont différents.

a. Dispersion des pertes à la fabrication

A partir du tableau 2.2.c-II ci-avant, il est possible d'avoir déjà une idée approximative de la pondération des pertes aux diverses opérations de base à la fabrication pour l'Europe des neuf.

a.1 Pour la fabrication des ferrochromes les mises au mille sont assez variables selon qu'aux opérations de conditionnement et de préparation des charges, la captation des poussières est perfectionnée ou grossière. Dans ce dernier cas la perte en minerai peut aller jusqu'à 20% par exemple (une partie des poussières est alcalinée : 40 à 50% Cr_2O_3 ; 5 à 10% CaO).

a.2 En ce qui concerne les **réfractaires** nous n'avons pas de données sauf celles du rapport Kienbaum (53) qui correspondent à un chiffre de perte vraiment très faible (1%) qui semblerait valable uniquement pour des installations où la récupération des poussières et le recyclage sont très poussés.

a.3 En ce qui concerne la **chimie**, pour aller du minerai au bichromate, on peut compter (sauf pour des installations très récentes où la récupération aurait été spécialement étudiée) sur un rendement de 80 à 85%.

8 à 10% du chrome se retrouvent dans les charrées, au terril, sous forme de Cr^{20^3} inattaqué.

2% pourraient correspondre à des envolements.

Le reste, sous forme de Cr^{VI} et Cr^{III} pour la plus grosse part, correspond aux pertes dans les effluents (nous les retrouverons dans la suite, aux techniques de prévention).

Si l'on dépasse le stade bichromate, par exemple pour aller à l'acide chromique, d'autres pertes s'ajoutent.

Pour fixer les idées, et pour des ateliers de fabrication plutôt anciens* nous pouvons avancer les chiffres donnés au tableau suivant.

Tableau 2.4.a-I

Pertes estimées en chrome pour les trois grands secteurs de fabrication dans l'Europe des neuf.

| Secteurs | Pourcentage et tonnages | Pourcentages | Ordre de grandeur des pertes comptées en élément chrome (en tonnes) |
|--------------|-------------------------|--------------|---|
| Métallurgie | | 10 à 20 | 25 000 à 50 000 |
| Réfractaires | | 5 | 4 500 |
| Chimie | | 15 à 25 | 9 000 à 15 000 |

Toutes les pertes indiquées au tableau ci-avant, n'ont évidemment pas le même degré de nuisance, tant s'en faut. En particulier les envolements de minerai brut par exemple ne sont ni plus ni moins que des envolements de terre.

* D'après Kienbaum, le rendement moyen des chromites serait de 16% environ. (53)

b. Pertes dans les opérations de décapage à la fabrication des aciers spéciaux au chrome et plus spécialement inoxydables et réfractaires

Environ 2 millions de tonnes d'aciers inoxydables et réfractaires (lingots et moulages) sont produits dans le monde ("petits chromes" exclus) et sont décapés plusieurs fois en cours de production.

Le décapage se fait dans des bains acides composés essentiellement d'acide nitrique (HNO_3) et d'acide fluorhydrique (HF). En fait, la réalité n'est pas si simple car, d'une part, ce ne sont pas les métaux qui sont attaqués mais des mélanges d'oxydes complexes (Cr_2O_3 , CrO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO , NiO , etc.) et d'autre part la composition exacte des bains sont souvent le résultat des expériences propres aux divers utilisateurs.

Le tableau 2.4.b-I suivant donne une composition d'un bain de décapage régénéré en continu pour aciers inoxydables d'après Rydberg et al (15).

Tableau 2.4.b-I

| Ions | H^+ | NO^- | F^- | Cr | Fe | Ni | MO |
|----------------------|--------------|---------------|--------------|----|----|----|----|
| Concentration en g/l | 1.8 | 150 | 30 | 4 | 30 | 7 | 1 |

Généralement les bains sont utilisés jusqu'à ce que la concentration en fer atteigne 40 à 80 g/l. Par ailleurs, il est à signaler que les effluents provenant d'opérations de décapage contiennent en général très peu de Cr^{VI} .

Le tableau 2.4.b-II donne les quantités de chrome (en tonnes) contenues dans les effluents provenant d'opérations de décapage des aciers inoxydables et réfractaires dans l'Europe des neuf et en Suède.

Tableau 2.4.b-II

Productions d'aciers inoxydables et réfractaires (lingots et moulages) (en tonnes) dans l'Europe des neuf et en Suède en 1972 et quantités de chrome estimées dans les effluents provenant des opérations de décapage.

| Production et quantités en tonnes | Pays | B/L/NL | RFA | F | UK | I | Suède (15) |
|---------------------------------------|-------------------------------|--------|---------|---------|---------|---------|------------|
| | Production aciers inoxydables | - | 560.000 | 489.000 | 225.700 | 265.800 | 387.000 |
| Quantité de chrome dans les effluents | - | 320 | 280 | 130 | 150 | 220 | |

c. Pertes aux utilisations

En ce qui concerne plus particulièrement les 4 grands secteurs d'utilisation du chrome chimique le tableau 2.4.c-I suivant donne une évaluation des pertes dans les effluents.

Tableau 2.4.c-I

Essai d'évaluation globale des pertes dans les effluents pour le chrome chimique dans l'Europe des neuf

| "Entrées" en tonnes | Utilisations principales | "Sorties" Pertes dans les effluents en tonnes (1) |
|--------------------------|---|--|
| (2) 35.500 (3) 12.400 | Electrodéposition (chromage, placage) | 26.600 ≈ 75% 9.300 |
| 21.300 7.460 | Tanneries | 5.330 ≈ 25% 1.860 |
| 42.600 14.350 | Pigments | 2.130 ≈ 5% 745 |
| 42.600 14.350 | Divers (Oxydations chimiques, teintureries, catalyseurs phyto-pharmacie) | 4.260 ≈ 10% 1.490 |

d. Autres sources de pertes allant à l'environnement

Pour mémoire nous rappellerons ci-dessous quelques sources supplémentaires d'effluents pouvant contenir des traces de chrome :

- rejets de l'industrie du titane (les sables de plage -ilmenites- peuvent contenir de la chromite),
- rejets provenant de l'industrie des phosphates,

(1) Sans traitement

(2) Compté en équivalent bichromate

(3) Compté en élément chrome

- rejets provenant de certaines pyrites utilisées pour la fabrication d'acide sulfurique,
- rejets provenant de la combustion de certains combustibles fossiles (charbon, pétrole),
- rejets provenant d'oxydation de produits organiques par des composés chromiques.

2.5 RECENSEMENT DES DIVERSES TECHNIQUES DE PREVENTION CONNUES DANS LE CAS D'EFFLUENTS CONTENANT DU CHROME

Au paragraphe 1.3.b.1 du chapitre I ci-avant, nous avons fait un premier relevé des principales formes de pollution provenant des divers effluents de l'industrie du chrome. Au point 2.4 du présent chapitre, nous avons donné une première appréciation des rejets correspondant aux diverses opérations recensées pour cette industrie.

Il s'agit maintenant de préciser les diverses techniques de prévention applicables dans les différents cas rencontrés. Le diagramme de la figure 2.5.I ci-après, résume les principales opérations chimiques en cause pour le passage de la forme chromite aux divers stades de transformation à valences III ou VI et sous forme métallique.

A chaque opération correspondant au passage à une forme chimique déterminée sont associées des pertes de chrome hexavalent ou trivalent dont les techniques de traitement ressortent des considérations présentées ci-après, qui sont non seulement applicables dans les opérations de fabrication mais également dans les industries d'application.

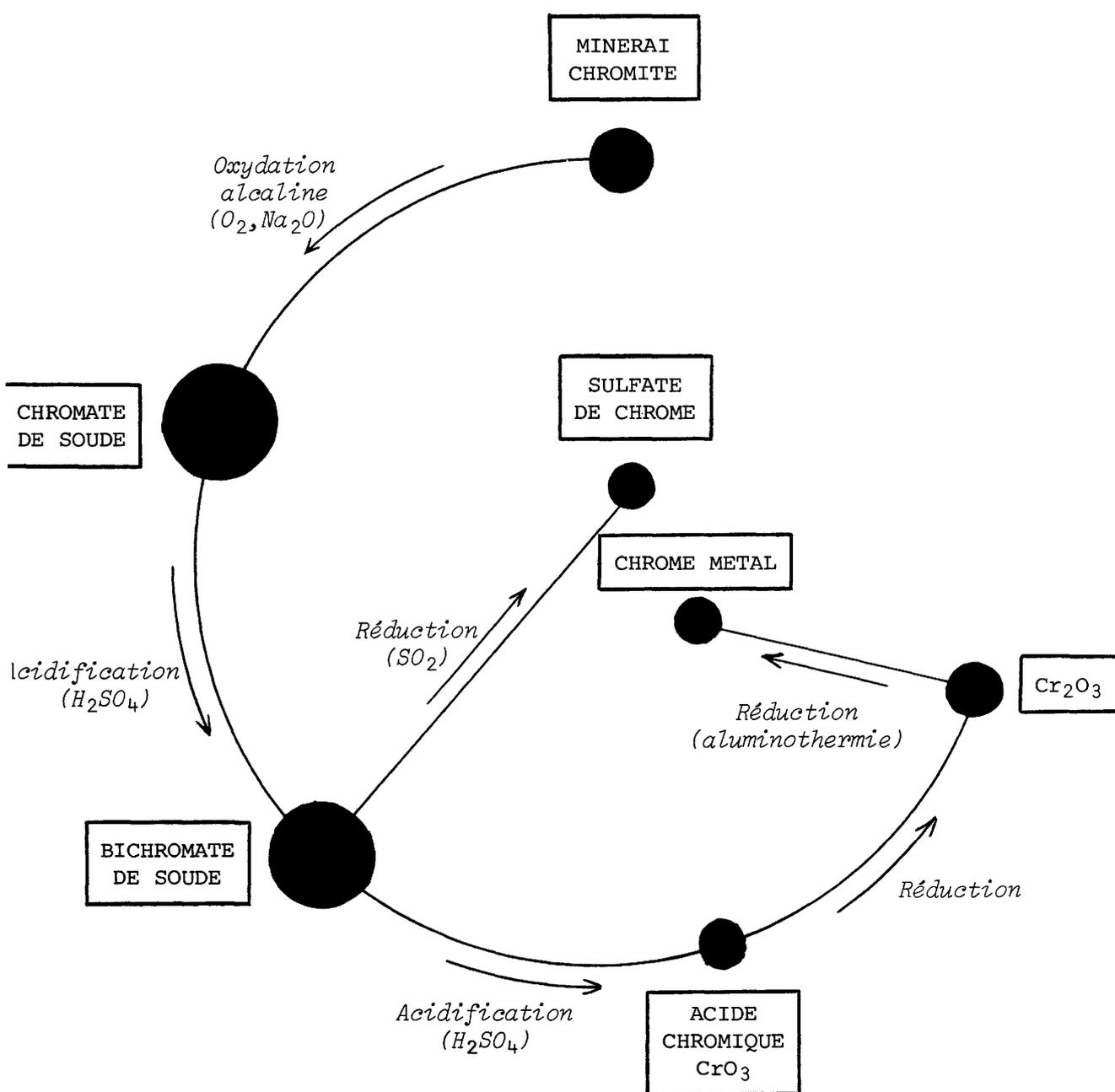
a. Chrome hexavalent (Cr^{VI})

a.1 Généralités

Dans les effluents industriels, le chrome hexavalent se trouve souvent sous forme d'ions CrO⁴ (chromate) ou Cr²O⁷ (bichromate). Si la plupart du temps la source la plus importante de pollution est constituée par les rejets contenant de l'acide chromique, des opérations de déposition et d'électrodéposition largement pratiquées, principalement dans l'industrie automobile, le chrome hexavalent peut aussi bien provenir :

- des circuits d'eau de réfrigérants industriels auxquels on ajoute certains composés de chrome pour inhiber la corrosion,
- des opérations de fabrication des pigments,
- du tannage des cuirs,
- de l'anodisation de l'aluminium,

FIGURE 2.5.I - SCHEMA DES PRINCIPALES OPERATIONS CHIMIQUES EN CAUSE POUR LE PASSAGE DE LA FORME CHROMITE AUX DIVERS STADES DE TRANSFORMATION A VALENCE III OU VI ET SOUS FORME METALLIQUE



- des opérations de brillantage et de traitement de surface.

A titre d'exemple, le tableau 2.5.a-I, tiré d'une étude américaine (49) donne quelques sources industrielles d'effluents contenant du chrome hexavalent ainsi que les concentrations en Cr^{VI}.

Tableau 2.5.a-I

Quelques sources d'effluents industriels contenant du Cr^{VI} aux Etats-Unis (49)

| Sources des effluents | Concentration en Cr ^{VI} dans les effluents en mg/l | |
|---|--|------------------|
| | Moyenne | Limites extrêmes |
| Tannage du cuir | 40 | |
| Traitement du bois | | 0,2 - 1,5 |
| Eau après passage dans les réfrigérants industriels | 30 | 8 - 60 |
| Bain de brillantage | | 200 - 75.000 |
| Eau de rinçage des opérations de brillantage | | 1 - 6 |
| Bain d'anodisation | | 15.000 - 75.000 |
| Eau de rinçage des opérations d'anodisation | 50 | 30 - 100 |
| Déposition | | 60 - 270.000 |
| Electrodéposition | 40 | 15 - 70 |

Diverses techniques de traitement visant à éliminer le chrome hexavalent des effluents industriels sont utilisées :

- technique par réduction et précipitation,
- technique par échange d'ions.

D'autres méthodes telles que :

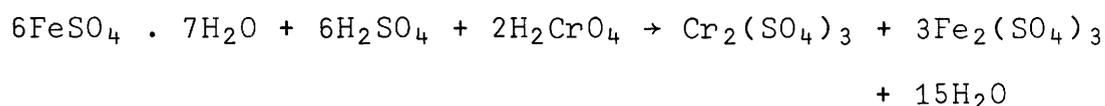
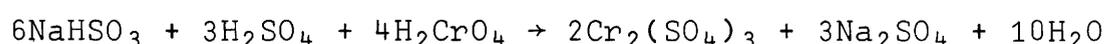
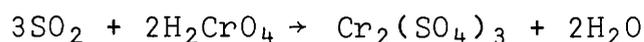
- concentration par évaporation,
- adsorption sur charbon actif,

peuvent être intéressantes et sont actuellement en cours d'étude.

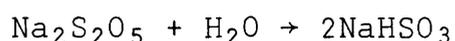
a.2 Procédé par réduction et précipitation

La méthode consiste essentiellement à abaisser le pH de l'effluent jusqu'à une valeur voisine de 3, par addition d'acide sulfurique, puis à ajouter un réducteur tel que SO_2 , NaHSO_3 , FeSO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$...

Les réactions chimiques correspondantes à ces divers réducteurs sont rappelées ci-dessous :



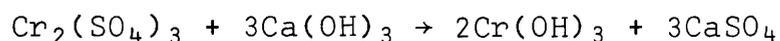
La réaction du métabisulfite de sodium est identique à celle du bisulfite puisque :



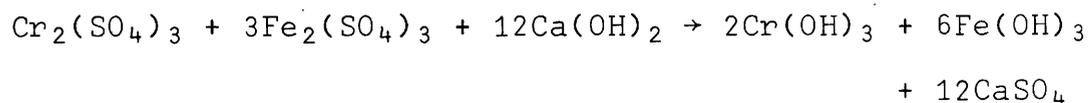
Il est à noter ici, qu'au cours des opérations un excès de SO_2 provoque une demande en oxygène si une aération correcte n'est pas effectuée après le traitement.

Le chrome trivalent formé est alors éliminé par précipitation par addition de CaO et éventuellement de polyélectrolytes utilisés comme agent flocculants.

Ces réactions de précipitation sont rappelées ci-dessous :



ou



Par réduction, et pour un pH compris entre 2,5 et 4 on peut arriver à des teneurs résiduelles de chrome hexavalent de l'ordre de 0,01 mg/l.

a.3 Procédé d'épuration par échange d'ions

Généralement des résines de type anionique sont utilisées dans les traitements d'effluents contenant du chrome hexavalent, alors que des résines de type cationique sont employées pour des effluents contenant du chrome trivalent

Ces techniques sont généralement économiques dès que la concentration de l'effluent en chromate est supérieure à 200 mg/l.

D'une manière générale, les techniques de traitement utilisées sont fonction de la concentration des effluents, à savoir :

- échange d'ions en dessous de 200 mg/l,
- précipitation entre 200 mg/l et 500 mg/l,
- évaporation au-dessus de 500 mg/l.

A titre d'indication et en ce qui concerne l'élimination des métaux lourds, en l'absence de cyanures la figure 2.5.a-II donne le schéma d'ensemble des installations de traitement pour un atelier de chromage dur (30).

- . Il est également possible de récupérer l'acide chromique des eaux de rinçage d'opérations d'électrodéposition par utilisation de résines cationiques sous une forme hydrogène, les cations présents tels que Na, Fe, Sn, Cu et Cr^{III} sont éliminés dans le même temps, l'opération sur colonne échangeuse d'ions étant suivie d'une évaporation en un ou plusieurs stades.

Grâce à un tel schéma il est possible de récupérer de l'acide chromique (environ 50 g/l) à un coût de l'ordre de 0.20 u.c. par kilogramme, le prix de cet acide sur le marché ayant atteint 0.60 u.c. par kg*.

a.4 Procédé de concentration par évaporation

Appliqué aux eaux de rinçage dans les opérations de placage, ce procédé consiste essentiellement à vaporiser sélectivement l'eau du bain de manière à concentrer l'acide chromique qui peut de cette manière être récupéré.

a.5 Procédé par adsorption sur charbon actif

Ce procédé, encore en cours d'expérimentation semble prometteur pour traiter des effluents contenant quelques fractions de mg/l à plusieurs centaines de mg/l de chrome hexavalent. Les rendements de traitement seraient supérieurs à 50% pour atteindre près de 99% dans certains cas.

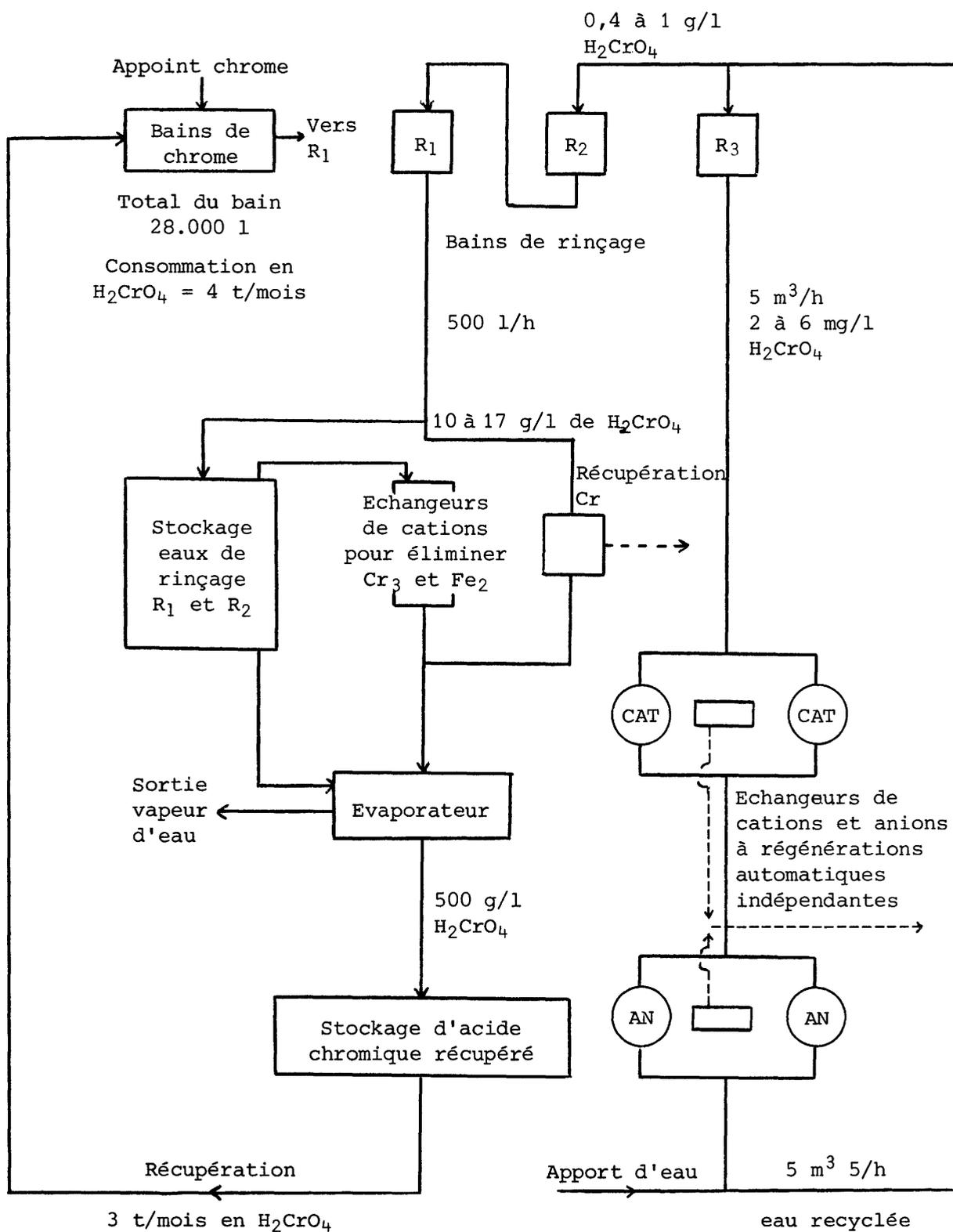
a.6 Procédé de concentration par congélation

Pour mémoire nous citerons ce traitement encore au stade des recherches et qui semble avoir été testé avec quelque succès sur installation pilote aux Etats-Unis sur des effluents provenant d'opérations de placages.

Les produits ainsi concentrés par congélation peuvent être réutilisés ou subir une concentration supplémentaire par précipitation.

* Source privée.

Figure 2.5.a-II - SCHEMA D'ENSEMBLE DES INSTALLATIONS
DE TRAITEMENT POUR UN ATELIER DE
CHROMAGE DUR



Le tableau 2.5.a-III résume les résultats obtenus avec les divers procédés de traitement actuellement utilisés ou en cours de mise au point.

Tableau 2.5.a-III

Résultats obtenus avec divers procédés de traitement d'effluents contenant du chrome hexavalent (49)

| Procédés utilisés | Concentration de l'effluent en Cr ^{VI} en mg/l | |
|-------------------------------|--|-------------|
| | initiale | finale |
| Réduction | | |
| SO ₂ | 1300 | |
| Bisulfite | 140 | 0,001 à 1 |
| Metabisulfite | 70 | |
| Echange d'ions | 8 - 10 | 0 - 0,9 |
| Charbon actif | 0,09 - 820 | 0,006 - 195 |
| Concentration par évaporation | 100 | 0,2 |

b. Chrome trivalent (Cr^{III})

b.1 Généralités

Le chrome trivalent rencontré dans les effluents industriels peut provenir soit d'industries utilisant directement du Cr^{III} telles que :

- . les verreries,
- . les fabriques de céramiques,
- . les industries photographiques,
- . les ateliers de teinture des textiles,

ou d'installations de traitement d'effluents contenant du chrome hexavalent et qui est transformé en chrome trivalent en cours d'opération.

Par ailleurs dans certains résidus de bains d'électro-déposition il peut y avoir une part de chrome sous forme trivalente même avant réduction, les concentrations pouvant aller de quelques g/l à quelques centaines de g/l de Cr^{III}.

Deux grands procédés existent pour le traitement d'effluents contenant du chrome trivalent :

- technique par précipitation,
- technique par échange d'ions.

b.2 Procédé par précipitation

La méthode consiste essentiellement à former un hydroxyde chromique insoluble, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, par addition de soude caustique aux effluents à traiter.

La précipitation sera optimum pour un pH compris entre 8,5 et 9,5, qui correspond au minimum de solubilité de l'hydroxyde chromique. Par ailleurs, certains produits flocculants peuvent être utilisés pour accroître la précipitation et la sédimentation du $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et augmenter ainsi le rendement du traitement.

Les boues résiduelles sont en général très difficiles à épaissir et diverses méthodes peuvent être employées pour l'évacuation finale des boues. Celles-ci peuvent aller de la filtration simple à la filtration sous vide voire la centrifugation, mais l'on a de plus en plus recours au rejet des boues en bassin de décantation et de stockage de grandes dimensions en plein air.

b.3 Procédé par échange d'ions

Du fait des propriétés électriques du Cr^{III} (charge positive) des résines de type cationique doivent être utilisées. (cf. également point 2.5.a.3 ci-avant).

La méthode a l'avantage d'éliminer en même temps que le chrome trivalent, d'autres métaux comme le fer et l'aluminium, purifiant l'acide chromique qui peut être alors recyclé. Toutefois, cet acide attaquant les résines au-dessus d'une certaine concentration (≈ 250 g/l) certains effluents doivent être dilués avant traitement, l'acide chromique récupéré étant reconcentré avant réemploi.

Bien que d'emploi peu fréquent à l'heure actuelle dans l'industrie, le procédé par échange d'ions, appliqué aux effluents contenant du Cr^{III} , s'avère d'une très grande efficacité et susceptible d'éliminer la quasi totalité du chrome trivalent des effluents ainsi traités.

c. Exemples industriels

Le tableau 2.5.c-I ci-dessous précise la provenance industrielle et les quantités approximatives d'effluents chromés en France (chrome hexavalent plus chrome trivalent en tonnes de métal Cr).

Tableau 2.5.c-I

| Industries | Rejets (estimations en tonnes de Cr métal) |
|--|---|
| Traitement de surface | 1.700 |
| Pigments | 10 |
| Teinturerie | 5 |
| Oxydations | 500 |
| Tanneries | 500 |
| TOTAL Cr ^{VI} + Cr ^{III} | ≈ 2.800 |

Le schéma de la figure 2.5.c-II ci-après donne un exemple de bilan de traitement dépolluant avec recyclage rencontré dans la fabrication des intermédiaires chimiques ex-chromite.

Trois procédés de traitement peuvent être utilisés et dont les grandes caractéristiques seront données ci-dessous :

- procédé d'épuration par réduction, floculation, décantation et filtration d'effluents chromés dilués,
- procédé d'épuration par résines échangeuses d'ions ou solvants organiques d'effluents chromés moyennement concentrés,
- procédé d'épuration par solvants d'effluents chromés concentrés.

Le schéma de la figure 2.5.c-III explicite les bilans en Cr^{VI} et Cr^{III} d'opérations d'épuration d'effluents chromés selon diverses combinaisons des procédés cités ci-dessus.

c.1 Procédé d'épuration par réduction, floculation-décantation et filtration d'effluents chromés dilués

(E.puration des eaux polluées en chrome hexavalent et en chrome trivalent)

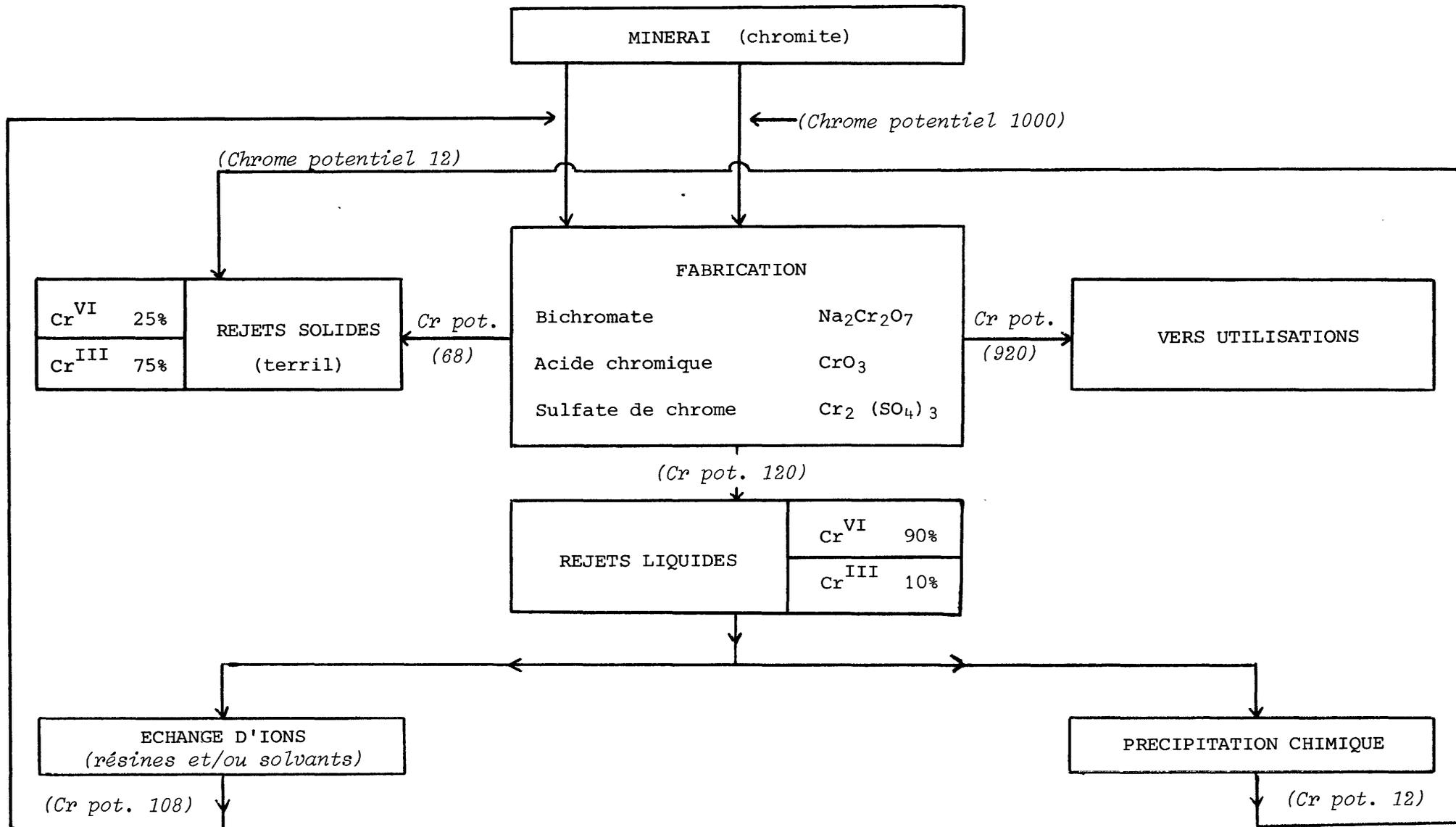
1) Nature des effluents relevant du procédé Cr^{VI} < 0,5 g/l

Les effluents contenant plus de 0,5 g/l de Cr^{VI} peuvent être traités par ce procédé, mais il est cependant "économiquement" et "écologiquement" plus intéressant de les traiter par l'un des 2 autres procédés mentionnés ci-après.

2) Teneurs en produits toxiques des rejets après traitement

Cr^{VI} < 0,0001 g/l

DES INTERMEDIAIRES CHIMIQUES EX-CHROMITE



3) Description sommaire du procédé

Description sommaire du procédé chimique de réduction du chrome hexavalent en chrome trivalent puis élimination de ce dernier par floculation-décantation et filtration des boues.

4) Intérêt économique et écologique du procédé

Assure l'élimination totale du Cr^{VI} mais produit un effluent solide de Cr^{III} .

5) Incidence sur le procédé ou les ateliers de traitement du voisinage de l'océan

Dans le cas où les ateliers de traitement ont des effluents résiduels qui rejoignent des stations d'épuration collectives et en particulier biologiques, il faut prêter attention au fait que le chrome est un élément "inhibiteur".

Si certains rejets atteignaient directement la mer, le chrome hexavalent ne paraît pas devoir subsister, mais les phénomènes de précipitation, de complexation éventuelle et d'effet du bios marin ne semblent pas avoir été étudiés d'une façon particulière jusqu'à présent.

c.2 Procédé d'épuration par résines échangeuses d'ions ou solvants organiques d'effluents chromés moyennement concentrés

(Epuration des eaux polluées en chrome hexavalent et valorisation de ce dernier à l'état de sulfate de chrome pour tannerie)

1) Nature des effluents relevant du procédé $\text{Cr}^{\text{VI}} \approx 0,5 \text{ g/l}$ et absence de chlorure, de matières en suspension volumineuses (boues, déchets) et de matières organiques

2) Teneurs en produits toxiques des rejets après traitement

$\text{Cr}^{\text{VI}} < 0,001 \text{ à } 0,0001 \text{ g/l}$

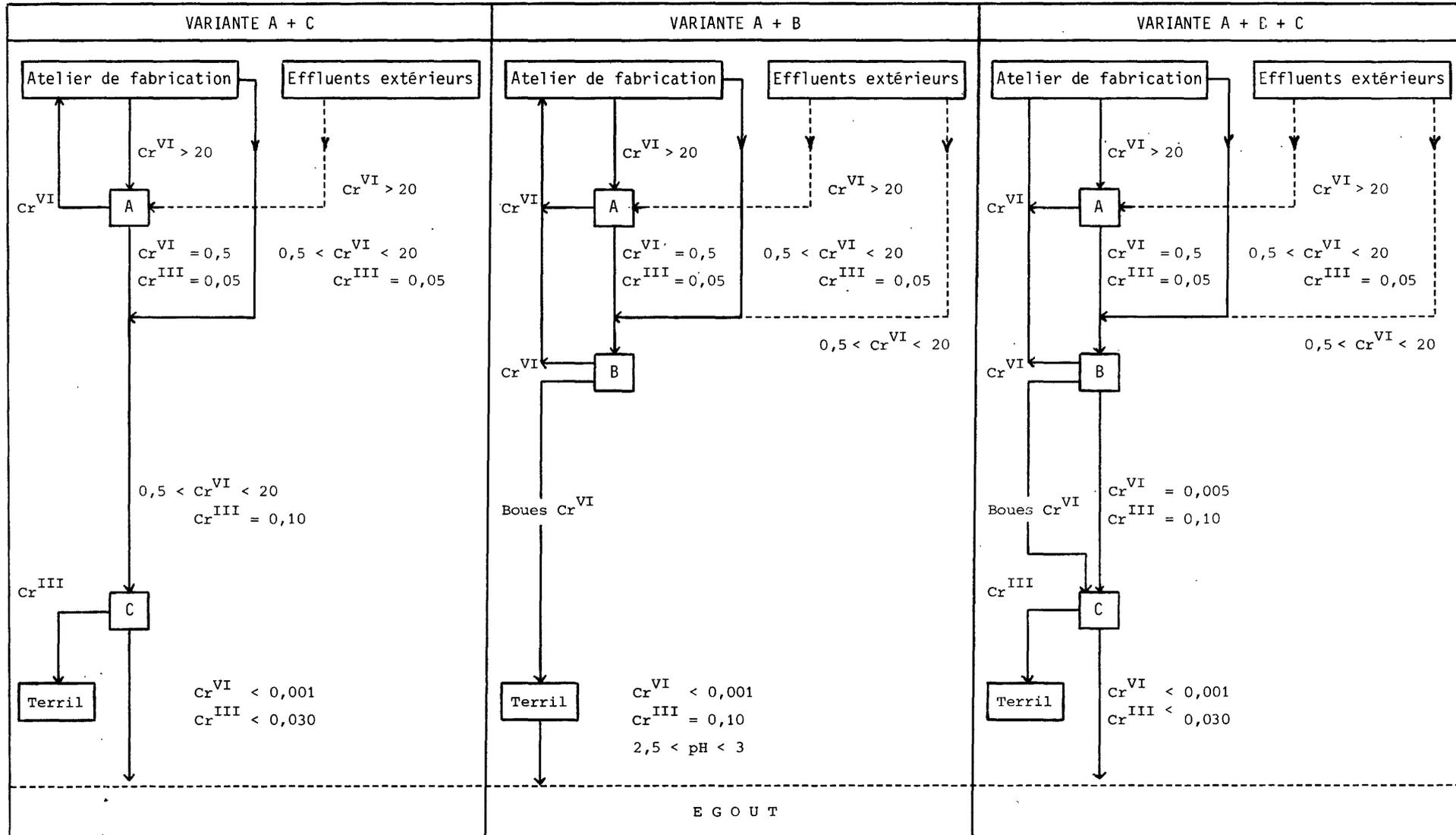
3) Description sommaire du procédé

Procédé de traitement de solutions résiduelles contenant des composés du chrome hexavalent en vue de les rendre non polluantes et fournissant en même temps du sulfate de chrome par extraction du chrome hexavalent à l'aide soit d'une résine échangeuse d'ions soit d'un solvant organique insoluble dans l'eau et réextraction du chrome à l'aide d'une solution d'un agent réducteur (de préférence du dioxyde de soufre en présence d'acide sulfurique).

Ce procédé est couvert par le brevet* n° 72-13317 déposé le 14 avril 1972 en France, Angleterre, Belgique, Espagne, Hollande, Italie, Luxembourg, Norvège, RFA, Suisse, Suède, USA et Japon.

* Société des Produits Chimiques Ugine Kuhlmann

- A - Epuration par solvants
- B - Epuration par résines échangeuses d'ions
- C - Epuration par destruction physico-chimique (réduction, floculation, décantation, filtration)



* (Source privée)

NOTE - On peut aussi avoir seulement la phase C, dans quel cas cela correspond à une mise au pH de 2,5, à une réduction de Cr^{VI} en Cr^{III} par ajout de SO₂ par exemple, puis à la neutralisation en un ou plusieurs stades par addition de chaux jusqu'à pH 8. L'ajout de petites quantités de l'ordre de la fraction de ppm de polymères anioniques facilitent la floculation. On décante les boues qui peuvent être concentrées en matières sèches par centrifugation.

4) Intérêt économique et écologique du procédé

Contrairement aux autres procédés connus de détoxification des effluents chromés, la présente technique ne produit aucun effluent solide. Par ailleurs, il conduit à un recyclage du chrome, ce qui est favorable du point de vue du respect de l'environnement.

c.3 Procédé d'épuration par solvants d'effluents chromés concentrés

(Épuration des eaux polluées en chrome hexavalent et valorisation de ce dernier à l'état de bichromate de sodium)

1) Nature des effluents relevant du procédé $\text{CrVI} > 0,5 \text{ g/l}$

2) Teneurs en produits toxiques des rejets après traitement

$\text{CrVI} < 0,5 \text{ g/l}$

Ces rejets peuvent alors être repris et traités par le procédé "Résines échangeuses d'ions" mentionné ci-avant au point c.2.

3) Description sommaire du procédé

Procédé de traitement de solutions résiduelles contenant des composés du chrome hexavalent en vue de les rendre non polluantes et fournissant en même temps du chromate ou du bichromate de sodium par extraction du chrome hexavalent à l'aide d'un solvant organique insoluble et réextraction du chrome de ce solvant à l'aide d'une solution aqueuse.

Ce procédé est couvert par le brevet* n° 72-13318 déposé le 14 avril 1972 en France, Angleterre, Belgique, Espagne, Hollande, Italie, Luxembourg, Norvège, RFA, Suisse, Suède, USA et Japon.

4) Intérêt économique et écologique du procédé

Contrairement aux autres procédés connus d'épuration des effluents chromés, la présente technique ne produit aucun effluent solide. Par ailleurs, il conduit à un recyclage du chrome, ce qui est favorable du point de vue du respect de l'environnement.

d. Quelques données économiques générales sur le traitement d'effluents chromés

En ce qui concerne les produits chimiques utilisés dans les opérations de traitement rappelées ci-avant, il est à noter qu'il est possible de se procurer à bon marché la plupart des réactifs mentionnés.

Le tableau 2.5.d-I donne une idée des prix en vigueur pour les Etats-Unis en 1970 des produits chimiques utilisés pour le traitement du chrome hexavalent (16).

Tableau 2.5.d-I

Prix indicatifs des produits chimiques pour le traitement du chrome hexavalent exprimés en u.c. par kg de CrVI réduit (16)

| Procédé | Sulfate ferreux | Metabisulfite | SO ₂ |
|--|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| FeSO ₄ · 7H ₂ O <i>24,5 u.c/t</i> | 16 kg <i>0,39 u.c</i> | - | - |
| H ₂ SO ₄ (660 baumé) <i>32,2 u.c/t</i> | 6 kg <i>0,2 u.c</i> | 1,5 kg <i>0,05 u.c</i> | - |
| Ca(OH) ₂ <i>19,6 u.c/t</i> | 10,5 kg <i>0,2 u.c</i> | 2,6 kg <i>0,05 u.c</i> | 2,6 kg <i>0,05 u.c</i> |
| Na ₂ S ₂ O ₅ <i>12 u.c</i> 100 kg NaHSO ₃ | - | 2,9 kg <i>0,35 u.c</i> | - |
| SO ₂ <i>0,11 u.c/kg</i> | - | - | 1,9 kg <i>0,21 u.c</i> |
| COÛT TOTAL | 0,8 u.c | 0,45 u.c | 0,26 u.c |

Il est évident que si le prix des réactifs de base est relativement faible, celui-ci ne représente qu'une fraction du coût du traitement global. Ce coût est difficilement chiffrable d'une manière générale, puisqu'il dépend fortement de la dilution des effluents, des seuils à atteindre pour satisfaire aux réglementations en cours d'élaboration et que la valeur des produits récupérés tend à prendre une importance grandissante.

Enfin, le tableau 2.5.d-II donne une idée des coûts d'investissement pour de petites installations de traitement d'effluents chromés.

Tableau 2.5.d-II*

| Capacités de traitement des installations | Coûts estimatifs d'investissements | Coûts d'opération | Puissance installée |
|---|--|--------------------------------|---------------------|
| 2 m ³ /h | 25.600 u.c [°] | 0.08 à 0.16 u.c/m ³ | 5 kW |
| 20 m ³ /h | 28.800 u.c [°] (unités automatiques) | - | - |
| 6 m ³ /h | 12.300 u.c ^{°°} (unité manuelle) | - | - |
| | 19.500 u.c ^{°°} (unité automatique) | | |
| 2,5 m ³ /h | 4.650 u.c ^{°°} (unité manuelle) | - | - |
| | 12.000 u.c ^{°°} (unité automatique) | | |

* Source privée

- ° coûts 1974
- °° coûts 1971

CHAPITRE 3

ORIGINES, FORMES ET CARACTÉRISTIQUES DE LA POLLUTION
PAR LE ZINC ET LE CADMIUM

4



CHAPITRE 3 - ORIGINES, FORMES ET CARACTÉRISTIQUES DE LA POLLUTION PAR LE ZINC ET LE CADMIUM

3.1 FILIÈRES D'APPROVISIONNEMENT ET DE PRODUCTION

a. Types de minerais

a.1 Zinc

Nous rappellerons, pour mémoire, que le zinc existe principalement dans la nature à l'état de **complexes sulfurés** (blendes) ou **silicatés** (calamine) et **carbonatés**.

La blende (ZnS) contient souvent du fer (jusqu'à 26%), du manganèse, du cadmium (jusqu'à 5% de Cd comme dans le cas de la libramite), de l'argent et plus rarement de l'étain et du mercure ce dernier se retrouvant au niveau de divers effluents de traitement. La blende se trouve souvent en association avec la galène (PbS) qui constitue le principal minerai de plomb et qui renferme lui-même d'autres éléments dont le zinc et le cadmium.

La calamine est un complexe silicaté ($\text{SiO}_2, 2\text{ZnO}, \text{H}_2\text{O}$) trouvé la plupart du temps en association avec les autres minerais de zinc.

La Smithsonite ou carbonate de zinc (CO_3Zn) peut aussi contenir certains autres éléments métalliques tels que Fe, Mn, Ca, Mg et plus rarement Cd et In.

a.2 Cadmium

Le cadmium est normalement associé dans la nature au zinc avec lequel il est en étroite relation.

Très peu répandu et ne représentant seulement que $10^{-5}\%$ environ de la croûte terrestre, le cadmium ne se trouve pas à l'état libre dans la nature et un seul véritable minerai de cadmium est connu, la Greenockite (CdS).

A titre indicatif, rappelons que la production de 1 t de zinc s'accompagne d'une production de 2,5 à 3 kg de cadmium.

b. Fabrication des produits de base et dérivés

De par la nature des minerais utilisés il est difficile de dissocier la métallurgie du zinc et du cadmium de celle du plomb.

A ce titre la figure 3.1.b-I donnant schématiquement ci-après les filières d'approvisionnement et de traitement pour l'industrie du plomb et du zinc, explicite les interpénétrations des trois métallurgies en question.

Dans l'annexe 2 en fin de rapport, quelques schémas synoptiques modélisent les types de pollution à chaque stade de la production et des utilisations du zinc et du cadmium.

Les figures 3.1.b-II et 3.1.b-III ci-après précisent les diverses opérations relatives à la métallurgie du zinc en voie humide (hydrométallurgie) et en voie thermique, ainsi que les points principaux d'émission d'effluents divers.

3.2 RAPPEL DE STATISTIQUES DE PRODUCTION ET D'UTILISATION

a. Industrie du zinc

a.1 Production

1) Production de minerai

La production de minerai est généralement donnée en zinc contenu mais peut l'être également en zinc récupérable. Diverses statistiques sont disponibles, dont nous rappellerons et comparerons les principales.

Ainsi, de 1966 à 1972, la production mondiale de minerai de zinc est donnée au tableau 3.2.a-I, tiré de statistiques allemandes (4).

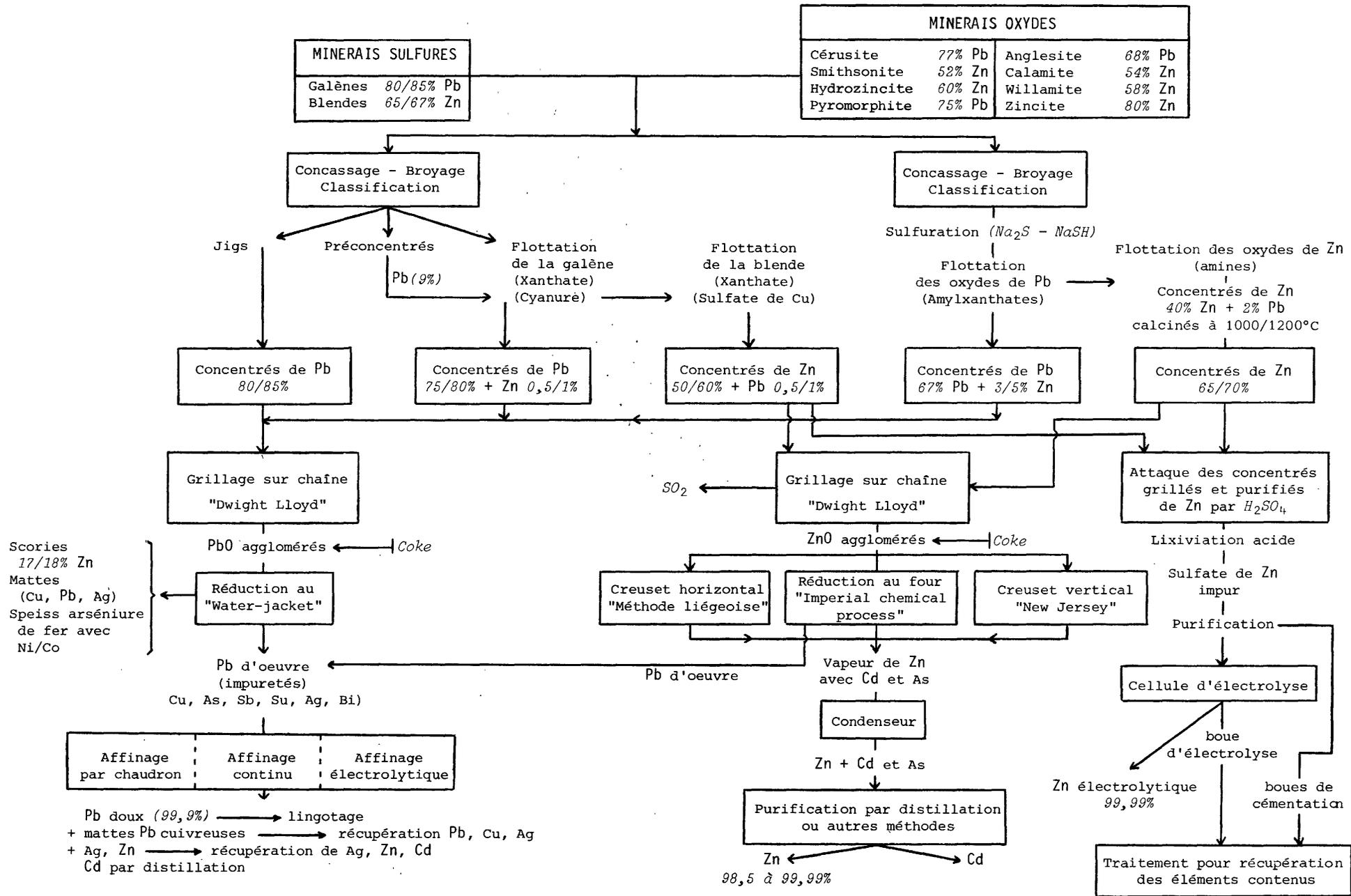
Tableau 3.2.a-I

Production mondiale (en milliers de tonnes)

| Années | Zinc contenu | Zinc récupérable |
|--------|--------------|------------------|
| 1966 | 4442 | 4120 |
| 1967 | 4733 | 4385 |
| 1968 | 4911 | 4545 |
| 1969 | 5228 | 4835 |
| 1970 | 5352 | 4955 |
| 1971 | 5370 | 4985 |
| 1972 | 5486 | 5080 |

De ces chiffres, il est immédiatement possible de déduire qu'entre 1970 et 1972 les pertes théoriques ont été de l'ordre de 8% en zinc contenu et les pertes réelles sont du même ordre.

FIGURE 3.1.b-I - FILIERE D'APPROVISIONNEMENT ET DE TRAITEMENT POUR L'INDUSTRIE DU PLOMB ET DU ZINC *



* Source privée

FIGURE 3.1.b-II - METALLURGIE DU ZINC (voie thermique) (19, 22, 44)

Suite des opérations unitaires y compris la récupération du cadmium

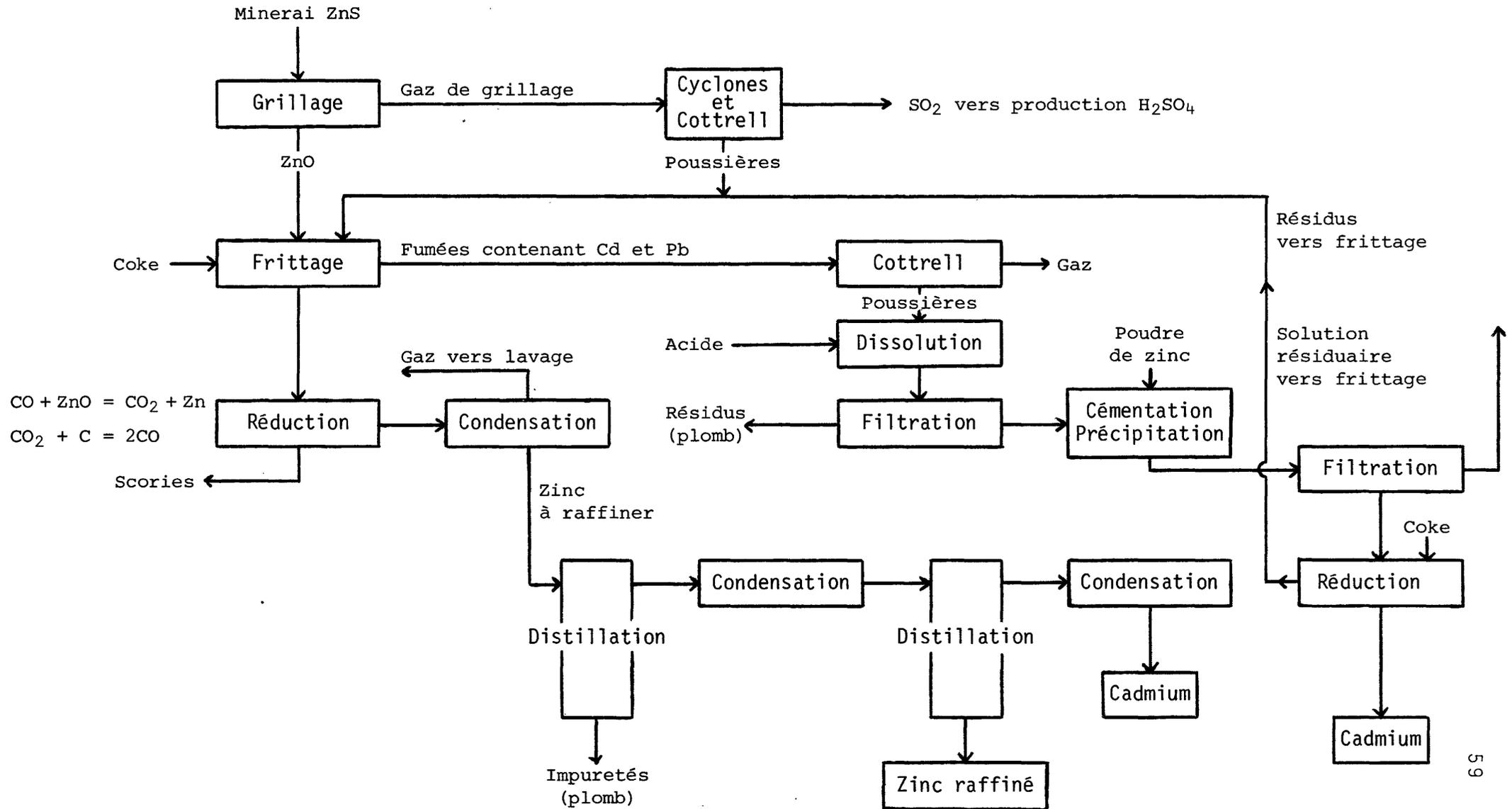
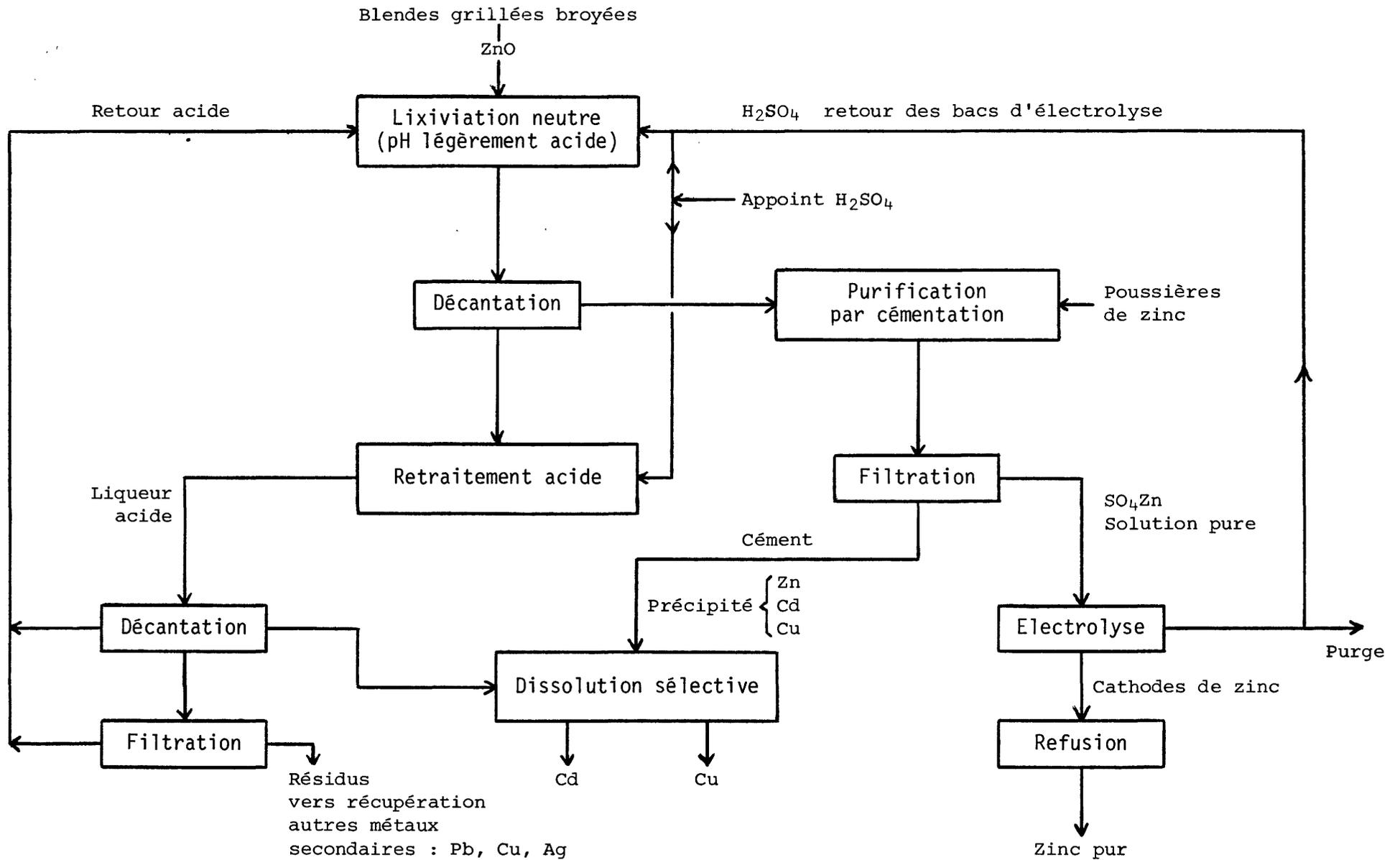


FIGURE 3.1.b-III - HYDROMETALLURGIE DU ZINC (voie humide) (19, 22, 44)



A titre de comparaison le tableau 3.2.a-II donne la production mondiale de minerai de zinc entre 1967 et 1971 telle que donnée par les statistiques américaines.

Tableau 3.2.a-II
Production mondiale (en milliers de tonnes) (3)

| Années | Production mine (zinc contenu) | Production fonderie (zinc métal) |
|--------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| 1967 | 4830 | 4120 |
| 1968 | 4970 | 4630 |
| 1969 | 5340 | 4970 |
| 1970 | 5450 | 4880 |
| 1971 | 5510 | 4610 |

Généralement les chiffres indiqués dans la colonne "Production fonderie" donnent le zinc métal obtenu à partir de minerais domestiques et importés, plus le zinc redistillé à partir des déchets métalliques de zinc (Scrap).

De l'ensemble des chiffres disponibles il apparaît que la quantité de zinc récupérable annuellement à partir des minerais, est sensiblement constante depuis 1970 et voisine de 5 000 000 t.

2) Comparaison des productions des états membres de la CEE (Europe des neuf) avec la production des USA

Les disponibilités en minerai pour l'Europe des neuf, représentant les productions domestiques, augmentées des importations et diminuées des exportations étaient de l'ordre de 1 000 000 t en zinc contenu en 1970.

Pour cette même année les chiffres principaux sont donnés ci-dessous (en tonnes) (4)

| Pays | Production | Disponibilités |
|----------------------------------|------------|----------------|
| Belgique/Luxembourg | 0 | 205.000 |
| France | 19.000 | 254.000 |
| Royaume-Uni | 0 | 154.000 |
| Italie | 111.000 | 104.000 |
| République Fédérale Allemande | 138.000 | 291.000 |
| TOTAL | 260.000 | 1.008.000 |

Le dernier chiffre (1.008.000 t) donne une idée de l'importance de la métallurgie du zinc (et du cadmium) en Europe.

A titre de comparaison, nous signalerons que le chiffre correspondant des disponibilités des Etats-Unis pour 1970 était de 1.010.000 t.

Il est également possible de comparer les productions de zinc métal, cette comparaison étant toutefois plus difficile et aléatoire, les chiffres donnés par les statistiques pouvant inclure ou non les tonnages provenant d'opérations de récupération (distillation des déchets primaires traitement des récupérations secondaires).

Pour les principaux pays producteurs de l'Europe des 9, le tableau 3.2.a-III donne l'évolution de la production de zinc métal entre 1967 et 1971, tiré de sources statistiques anglaises. (8)

Tableau 3.2.a-III

Production de zinc métal (en milliers de tonnes) pour l'Europe des 9 (8)

| Années | Pays | | | | | | | TOTAL |
|--------|------|-----|-----|-----|----|-----|-------|-------|
| | B/L | RFA | F | I | NL | UK | | |
| 1967 | 227 | 180 | 187 | 88 | 39 | 104 | 825 | |
| 1968 | 250 | 202 | 207 | 113 | 49 | 142 | 953 | |
| 1969 | 260 | 280 | 253 | 131 | 47 | 151 | 1.122 | |
| 1970 | 241 | 300 | 224 | 142 | 47 | 146 | 1.100 | |
| 1971 | 213 | 253 | 218 | 140 | 41 | 116 | 981 | |

Pour la même période la production des Etats-Unis, tirée de sources américaines (10) est rappelée au tableau 3.2.a-IV suivant.

Tableau 3.2.a-IV

Production de zinc métal (en milliers de tonnes)

| Années | zinc métal produit à partir de minerai | zinc métal produit à partir des déchets (scraps) | Total |
|--------|--|---|-------|
| 1967 | 844 | 66 | 910 |
| 1968 | 918 | 72 | 990 |
| 1969 | 937 | 63 | 1.000 |
| 1970 | 799 | 67 | 866 |
| 1971 | 690 | 67 | 757 |
| 1972 | 629 | 61 | 690 |

Jusqu'en 1969, les chiffres de production de zinc métal, ex-minerai, en Europe et aux Etats-Unis étaient assez comparables, mais de 1970 à 1972 la production américaine aurait regressé de près de 30%.

a.2 Consommation

Du point de vue de la protection de l'environnement les données relatives à la consommation du zinc sous ses diverses formes dans le monde sont d'une grande importance.

Le tableau 3.2.a-V tiré de statistiques allemandes (4) donne l'évolution des consommations de lingots de zinc (slabs) pour les principaux états de l'Europe des 9 de 1967 à 1972.

Tableau 3.2.a-V

Consommation de l'Europe des 9 de lingots de zinc (slabs) (en milliers de tonnes)

| Années | Pays | | | | | | | | | Total |
|--------|------|-----|----|-----|-----|-----|-----|----|-------|-------|
| | B/L | RFA | DK | IRL | F | UK | I | NL | | |
| 1967 | 119 | 303 | 8 | 4 | 202 | 259 | 141 | 30 | 1.066 | |
| 1968 | 122 | 361 | 10 | 4 | 202 | 281 | 155 | 38 | 1.173 | |
| 1969 | 152 | 398 | 12 | 5 | 239 | 289 | 167 | 34 | 1.296 | |
| 1970 | 137 | 396 | 12 | 3 | 220 | 278 | 178 | 37 | 1.261 | |
| 1971 | 136 | 387 | 9 | 3 | 225 | 274 | 170 | 37 | 1.241 | |
| 1972 | 145 | 413 | 13 | 3 | 264 | 277 | 203 | 37 | 1.355 | |

De ces chiffres ressort un accroissement de la consommation de l'Europe des 9 de près de 30% en 5 ans.

Pour les Etats-Unis, les chiffres de consommation sont comparables aux chiffres européens, en notant toutefois un accroissement moins important au cours de la même époque.

Tableau 3.2.a-VI

Consommation des Etats-Unis en lingots de zinc (slabs)
(en milliers de tonnes) (10)

| Années | 1967 | 1968 | 1969 | 1970 | 1971 | 1972 |
|--------------|------|------|------|------|------|------|
| Consommation | 1130 | 1221 | 1252 | 1104 | 1137 | 1295 |

Enfin, le tableau 3.2.a-VII donne pour l'Europe de l'Ouest (CEE et AELE)* une estimation de la consommation de zinc en 1972 dans l'industrie de la rayonne.

Tableau 3.2.a-VII

| Type de rayonne | Tonnage produit (en tonnes) | Consommation de zinc | |
|--------------------------|--------------------------------|--------------------------|-----------------------|
| | | unitaire (kg de Zn/t) | totale (en tonnes) |
| Rayonne en fil | 140.000 | 30 | 4.200 |
| Rayonne haute résistance | 135.000 | 12 | 200 |
| Rayonne en écheveaux | 600.000 | 10 | 6.000 |
| TOTAUX | 875.000 | | 10.400 |

De l'examen de ces statistiques il ressort que les changements à court terme dans les chiffres de consommation sont difficilement exploitables pour en déduire les grandes tendances d'évolution du fait de l'impact important des phénomènes de stockage ou déstockage liés aux crises conjoncturelles. A ces phénomènes, peuvent d'ailleurs s'ajouter des distorsions supplémentaires liées aux opérations de récupération de déchets.

* CEE Communauté économique européenne
AELE Association européenne de libre échange

Durant la période de 1960 à 1970, la consommation de zinc s'est accrue à un rythme approximatif de 6% par an, passant d'environ 3 000 000 t à 5 000 000 t.

Par ailleurs, de 1970 à 1975, il est raisonnable de tabler sur une augmentation de capacité d'environ 500 000 t mais dont la plus grande partie correspondra au remplacement de l'ancien procédé (cornues horizontales) par les procédés plus évolués (Imperial Smelting et électrolytique).

b. Industrie du cadmium

b.1 Production

Le tableau 3.2.b-I donne les chiffres de production de cadmium dans 6 états de l'Europe des 9, tirés de statistiques allemandes (4).

Tableau 3.2.b-I

Production de cadmium en Europe des 9 (en tonnes)

| Années | Pays | | | | | | | TOTAL t |
|--------|------|------|-----|-----|-----|-----|------|------------|
| | B/L | RFA | F | UK | I | NL | | |
| 1967 | 815 | 398 | 499 | 209 | 218 | 107 | 2246 | |
| 1968 | 819 | 342 | 552 | 205 | 250 | 112 | 2280 | |
| 1969 | 949 | 792 | 523 | 245 | 422 | 111 | 3042 | |
| 1970 | 1095 | 1035 | 528 | 318 | 426 | 111 | 3513 | |
| 1971 | 947 | 982 | 579 | 262 | 350 | 123 | 3243 | |
| 1972 | 1150 | 913 | 572 | 242 | 416 | 122 | 3415 | |

A titre de comparaison, les tableaux suivants donnent pour la même période, la production de cadmium aux Etats-Unis et dans le monde, les chiffres présentés pour les U.S.A. (issus de la même source que ci-dessus) comprend également le cadmium secondaire issu d'opérations de récupération.

Tableau 3.2.b-II

Production de cadmium aux Etats-Unis (en tonnes)

| Années | 1967 | 1968 | 1969 | 1970 | 1971 | 1972 |
|------------|------|------|------|------|------|------|
| Production | 3046 | 4831 | 5736 | 4293 | 3597 | 3760 |

Tableau 3.2.b-III

Production mondiale de cadmium (en tonnes)

| Années | 1967 | 1968 | 1969 | 1970 | 1971 | 1972 |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Production | 13566 | 14823 | 17333 | 16400 | 15298 | 16524 |

Les chiffres de production mondiale donnés par les statistiques de source anglaise (6) sont légèrement supérieurs, mais il apparaît excessivement difficile d'éviter quelques duplications.

b.2 Consommation

Les tableaux 3.2.b-IV et 3.2.b-V suivants donnent les chiffres de consommation dans 7 états de l'Europe des 9 et aux Etats-Unis. Ces chiffres proviennent de statistiques allemandes (4).

Tableau 3.2.b-IV

Consommation de cadmium en Europe des 9 (en tonnes)

| Années | Pays | | | | | | | |
|--------|------|------|----|------|------|-----|-----|------------|
| | B/L | RFA | DK | F | UK | I | NL | TOTAL t |
| 1967 | 552 | 1420 | 22 | 925 | 1368 | 260 | 32 | 4579 |
| 1968 | 608 | 1702 | 24 | 874 | 1439 | 300 | 49 | 4996 |
| 1969 | 683 | 2296 | 23 | 1217 | 1473 | 350 | 43 | 6087 |
| 1970 | 781 | 1801 | 24 | 988 | 1313 | 370 | 72 | 5349 |
| 1971 | 703 | 1788 | 17 | 969 | 1176 | 320 | 108 | 5081 |
| 1972 | 1086 | 1964 | 20 | 1000 | 1354 | 350 | 94 | 5868 |

Tableau 3.2.b-V

Consommation de cadmium aux Etats-Unis (en tonnes)

| Années | 1967 | 1968 | 1969 | 1970 | 1971 | 1972 |
|--------------|------|------|------|------|------|------|
| Consommation | 5252 | 6045 | 6832 | 4111 | 4913 | 5391 |

Tableau 3.2.b-VI

Production et consommation (en tonnes) de cadmium dans cinq états de l'Europe des Neuf et aux Etats-Unis, pour 1970 et 1971

| Pays | Production métallurgique | Importations | Exportations | Consommation |
|------|--------------------------|--|--------------|--------------------------|
| B/L | 1093 947 | 719 (1) 868 (1) | 828 735 | 650 (s.i) 703 (s.i) |
| F | 528 579 | 591 479 | 91 89 | 1028 (s.e) 950 (s.e) |
| UK | 318 262 | 1171 858 | 19 143 | 1313 (s.i) 1176 (s.i) |
| RFA | 1035 982 | 1224 962 | 249 287 | 2010 (s.i) 1783 (s.i) |
| I | 425 350 | 31 20 | 72 62 | 370 (m) 320 (m) |
| USA | 4295 3579 | 1131 (métal) 504 (p) 1582 (m) 525 (p) | 170 30 | 5260 (s.i) 5130 |

- (1) Cadmium brut, déchets et débris inclus mais cadmium oeuvré non compris
(s.i) Variations de stock incluses
(s.e) Variations de stock exclues
(m) Consommation moyenne
(p) Poudre

Pour cette période quinquennale l'accroissement de la consommation en Europe fut légèrement supérieur à 22%, alors qu'aux Etats-Unis pour la même période, la consommation est restée stationnaire avec toutefois un sommet en 1969 et une dépression importante en 1970.

En considérant la période décennale 1962-1972, l'accroissement total de la consommation de cadmium en Europe a été d'environ 50%, soit un accroissement supérieur à celui de la consommation de zinc (du moins plus rapide jusqu'en 1969 et moins rapide après).

Au cours de ces dix dernières années, il semble que la récupération du cadmium à partir de 1970, le marché du cadmium semble accuser quelques difficultés, peut-être dues aux problèmes de la protection de l'environnement.

En ce qui concerne le cadmium secondaire (par exemple, récupération provenant d'objets cadmiés, de batteries usagées), celui-ci a représenté apparemment près de 20% de la production métallurgique de cadmium aux Etats-Unis en 1969. Le tableau 3.2.b-VI ci-après, tiré de source privée française (57), donne pour cinq états de l'Europe des Neuf et pour les U.S.A. les chiffres en tonnes de la consommation de cadmium basée sur la production, les importations et les exportations respectives des pays concernés.

Ces chiffres, comparés à diverses autres statistiques et en particulier à ceux donnés dans l'étude de Roskill Information Services Ltd (17) pour l'année 1970 laissent apparaître des différences sensibles. Il est certain qu'entre états de la Communauté, les passages successifs aux frontières sont repris par chacun des pays concernés dans les statistiques respectives d'importations et d'exportations, ce qui peut fausser évidemment les chiffres pour l'ensemble des états de l'Europe des 9.

3.3 TYPES D'UTILISATIONS

a. Zinc

a.1 Généralités

Cinq grand types d'applications industrielles du zinc peuvent être définis.

- . Application dans la protection contre la corrosion (galvanisation à chaud, métallisation au pistolet, zingage thermique-shérardisation, peintures au zinc, protection cathodique),
- . Application dans les alliages de zinc,
- . Application dans les alliages cuivreux et légers,

- . Application du zinc laminé sous formes diverses (plaques, feuilles, bandes) dans l'industrie et le secteur domestique (couvertures, etc.),
- . Application du zinc sous forme d'oxyde pour les peintures, la verrerie et la céramique, les industries chimiques et pharmaceutiques, la papeterie, les caoutchoucs, les plastiques et les textiles.

En outre, il y a lieu de rappeler que toutes ces applications industrielles conduisent à la fabrication d'objets contenant soit du zinc en surface (objets galvanisés - gouttières, seaux - ou peints etc.) soit du zinc dans la composition de leurs éléments (piles, verrerie, céramiques, etc.) qui sont utilisés pour des besoins domestiques. Ces objets sont généralement rejetés après usage à la décharge et deviennent des sources importantes de rejets potentiels de zinc dans l'environnement.

Le tableau 2.a de l'annexe 2 en fin de rapport rappelle les divers types d'utilisations du zinc.

a.2 Répartition des utilisations

Sur la base des chiffres de consommation de lingots de zinc en 1970, pour quelques états de l'Europe des 9 et les Etats-Unis (Tableaux 3.2.a-V et 3.2.a-VI ci-avant), auxquels ont été ajoutés les tonnages provenant de diverses opérations de récupération (92 000 t provenant de déchets de zinc pour le Royaume-Uni, 44 000 t provenant d'opérations de refonte pour la République Fédérale Allemande), le tableau 3.3.a-I ci-dessous donne les principales utilisations du zinc à la consommation.

Tableau 3.3.a-I

Répartition en % des tonnages de zinc consommés dans quelques états de l'Europe des 9 et aux Etats-Unis

| Principales utilisations. | RFA | F | UK | I | USA |
|----------------------------|-----|----|----|----|-----|
| Galvanisation | 34 | 32 | 26 | 36 | 38 |
| Produits laminés | 17 | 30 | 7 | 6 | 3 |
| Alliages cuivres | 24 | 13 | 29 | 38 | 12 |
| Alliages légers | 21 | 16 | 20 | 18 | 42 |
| Oxyde de zinc direct (ZnO) | 2 | 4 | 10 | - | 3 |
| Divers | 2 | 5 | 8 | 2 | 2 |

Enfin, le tableau 3.3.a-II donne, sur la base des statistiques de 1970, la répartition en % des principales utilisations du zinc dans l'Europe des neuf.

Tableau 3.3.a-II

| Utilisations | Pourcentages |
|--|--------------|
| Galvanisation (Tôles et bandes, tubes, profilés, fils, etc.) | 32 |
| Zinc laminé et tréfile | 15 |
| Alliages cuivre | 26 |
| Alliages légers | 19 |
| Divers (ZnO, poudre de zinc, sels divers, etc.) | 8 |
| TOTAL | 100 |

a.3 Quelques remarques sur le marché du zinc

Le marché du zinc est assez complexe.

Par exemple l'oxyde de zinc (ZnO) produit par oxydation du zinc primaire ne représente qu'une partie de la matière première correspondant à la production d'oxyde de zinc (ZnO) et de sels de zinc utilisés en chimie. Ainsi, en France la production de ZnO direct n'a représenté que 20% de la production totale d'oxyde de zinc.

De même pour la République Fédérale Allemande, le lithopone dont il a été fabriqué environ 50 000 t en 1970 a été obtenu, pour une part non négligeable, à partir de pyrites zincifères, non "comptées" comme minerai de zinc.

Egalement, la poudre de zinc peut être fabriquée à partir de zinc primaire, mais également par réduction.

a.4 Tendances d'utilisation

Pour la France en particulier, la répartition des livraisons aux industries utilisatrices n'a pas fondamentalement changé en pourcentage de 1970 à 1972. Tout au plus, pouvons-nous dire que la part de la galvanisation a quelque peu augmenté, aux dépens des alliages.

Il semble d'ailleurs, que d'une manière générale la galvanisation représente pour bien des pays, le secteur de pointe. Aux Etats-Unis par exemple, de nombreuses recherches sont faites pour augmenter son utilisation dans les éléments préfabriqués utilisés en construction ou améliorer la présentation de divers produits galvanisés (brillantage au chrome d'aciers galvanisés).

En chimie, de nouveaux composés organozinc sont utilisés.

L'oxyde de zinc est employé pour sa part comme stabilisant aux U.V. dans les produits thermoplastiques.

Enfin, nous signalerons la tendance générale d'une réduction de l'utilisation de peintures au lithopone au cours de ces dernières années.

b. Cadmium

b.1 Généralités

Le cadmium est utilisé dans un grand nombre de secteurs industriels dont nous rappellerons ci-dessous les principaux :

- Electrodeposition (cadmiage),
- Fabrication des alliages à bas point de fusion,
- Industrie des accumulateurs,
- Fabrication de pigments pour peintures et céramiques,
- etc.

Le tableau 2.b de l'annexe 2 précise un certain nombre d'utilisations du cadmium ainsi que les éléments ou sels en cause.

b.2 Consommation par usage

Le tableau 3.3.b donne pour 1970 la répartition en pourcentages de la consommation de cadmium pour deux états membres de l'Europe des 9 et aux Etats-Unis.

Tableau 3.3.b (17), (53)

| Emplois \ Pays | RFA | UK | USA |
|--------------------------|-----|----|------------|
| Electrodeposition | 37 | 37 | 50 |
| Pigments et stabilisants | 38 | 38 | 40 (20+20) |
| Alliages et soudures | 10 | 10 | 7,5 |
| Batteries | 14 | 14 | - |
| Divers | 1 | | |

Les chiffres donnés pour l'Allemagne sont tirés du rapport Kienbaum (53) alors que ceux pour le Royaume-Uni sont tirés du rapport du Roskill (17). Ces chiffres sont strictement égaux ce qui laisse peu d'espoir quant à leur exactitude. Les chiffres exacts ainsi que ceux correspondant à la France seraient intéressants à obtenir.

b.3 Réflexions générales sur les réutilisations du cadmium

1) Pour le cadmiage, les pertes principales sont celles qui correspondent aux industries de traitement de surface. Elles seront reprises au niveau du chapitre consacré aux cyanures.

2) Pigments

- Pour les peintures, les pertes sont très dispersées,
- Pour les encres, le cadmium peut se volatiliser lors de l'incinération, des journaux en particulier,
- Pour les stabilisants, les pertes également sont très dispersées et une récupération n'est pas facile à concevoir.

3) Soudure et alliages

Nous ne nous étendrons pas sur ce problème qui a été traité lors du Colloque CCE de Luxembourg en 1973.

4) Le cadmium peut être assez facilement **récupéré** par volatilisation, toutefois une attention particulière doit être portée au type de four utilisé (batteries).

5) Pour mémoire il y a toute une industrie de récupération du cadmium à partir des divers déchets industriels (scraps).

3.4 PREMIERE APPRECIATION QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DES REJETS CORRESPONDANT AUX DIVERSES OPERATIONS RECENSEES

a. Zinc

a.1 A la fabrication

Sans revenir sur les deux grands procédés d'extraction du zinc (par voie thermique et par voie humide) rappelés brièvement au paragraphe 3.1.b ci-avant, nous signalerons qu'en 1970 environ 55% du zinc produit provenaient d'opérations par voie **électrolytique** (voie humide), les 45% restants provenant d'opérations par **voie thermique**.

Deux procédés paraissent particulièrement importants pour l'avenir ; nous les examinerons ci-après, surtout

du point de vue des pertes possibles :

- le procédé du haut fourneau ou procédé Imperial Smelting (voie thermique),
- et le procédé dit à la Jarosite (voie humide).

Nous les traiterons séparément sauf en ce qui concerne l'opération de grillage qui n'est particulière ni à l'un ni à l'autre.

1) Le grillage

A titre d'exemple nous préciserons ci-dessous les pertes correspondant à l'un des cas des plus modernes, c'est-à-dire celui du **grillage en lit fluidisé** (cf. usine de Kokkola, Finlande). 50 t/j de blende ZnS (50% des concentrés <50 μ) sont grillés avec un débit d'air d'environ 50 000 m³/j.

La quantité restante des poussières derrière les "Cottrell" est d'environ 120 mg/m³ normaux et correspond à une perte faible d'environ 120 kg/j. Toutefois, les gaz emmènent de 50 à 100 ppm de mercure qui sont lavés par de l'acide sulfurique concentré. Après lavage, il reste environ de 0,1 à 0,2 ppm de Hg retenus en partie sur le catalyseur au vanadium qui transforme le SO₂ en SO₃.

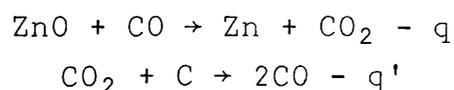
Dans les ateliers de grillage modernes la seule pollution atmosphérique devrait se limiter au SO₂ résiduel à la sortie des cheminées de l'atelier d'acide sulfurique.

2) Le procédé du haut fourneau ou procédé Imperial Smelting

Les usines de ce type sont généralement de tailles importantes et peuvent accepter des charges mixtes de minerais de zinc et de plomb (par exemple 120 000 t/an de zinc et 40 000 t/an de plomb).

Sans entrer dans les détails, nous rappellerons que le procédé comporte trois grandes opérations :

- . Agglomération (sinterisation) des calcines, des poussières, des recyclages en vue de la préparation de la charge composée de l'agglomérat (sinter), de coke et de chaux.
- . Réduction selon les réactions endothermiques suivantes :



De l'air injecté à la base du haut fourneau assure la combustion du coke qui produit les calories nécessaires

à l'équilibre des températures (plus de 950°C à la sortie du four).

Les vapeurs de zinc qui doivent être condensées rapidement sont recueillies à la partie supérieure du haut fourneau, le plomb d'oeuvre est récupéré avec les scories en fond de cuve.

- . Affinage qui s'effectue par liquation ou éventuellement par distillation.

Le rendement en zinc de ce type d'opération est de l'ordre de 92% ce qui donne une première idée des pertes (environ 6%) dans les scories qui se trouvent à la surface du plomb d'oeuvre et dans les poussières formées au cours des opérations de conditionnement des minerais et d'agglomérations, et quelques pertes diverses au niveau de la condensation et de l'affinage final.

Ces scories sont essentiellement composées d'oxyde de zinc non réduit, d'oxyde de fer et de silice et représentent environ 30% du poids du minerai entrant.

A titre d'exemple, la composition type de ces résidus est donnée ci-dessous :

| | | |
|------|--------|---|
| . Zn | 9 | % |
| . Pb | 1 | % |
| . Cu | 0,5 | % |
| . Cd | traces | |
| . Fe | 30 | % |
| . As | 0,2 | % |

3) Le procédé électrolytique dit à la Jarosite

Les phases importantes de ce procédé se passent en milieu aqueux et sont brièvement rappelées ci-après :

- . Lixiviation en deux temps du minerai grillé :

- attaque à pH sensiblement neutre,
- attaque à pH acide, généralement réalisée à chaud pour dissoudre les ferrites de zinc contenues dans les sédiments provenant de la première attaque.

- . Purification des solutions :

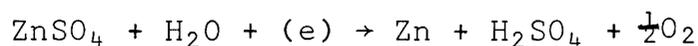
- la solution d'attaque neutre est purifiée par sédimentation (à la poudre de zinc) et va ensuite à l'électrolyse ;
- la solution d'attaque acide est filtrée et précipitée par addition de NH_3 et de sulfate d'ammoniaque.

- . Un sulfate de fer et d'ammonium (Jarosite) précipite alors et la solution filtrée retourne à l'attaque neutre.

La séparation du fer est sélective en présence d'alcalins et correspond à la précipitation d'un sulfate basique $X_2 [Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12}]$

X étant Na, K ou NH_4

- . **Electrolyse** du sulfate de zinc ($ZnSO_4$) suivant la réaction :



L'acide récupéré des bains retournant à l'attaque acide.

En ce qui concerne les **pertes en zinc**, deux résidus importants sont à récupérer et à traiter.

- . **Le résidu de filtration de l'attaque acide** dont le poids est d'environ 10% du minerai entrant et dans lequel le zinc représente un pourcentage compris entre 7 et 8%.

La composition typique de ce résidu est rappelée ci-dessous :

| | |
|------|---------|
| . Zn | 7 à 8 % |
| . Cd | 0,15 % |
| . Cu | 0,10 % |
| . As | 10 % |

- . **Le résidu de la précipitation de Jarosite** dont le poids est d'environ 30% du minerai grillé et qui contient entre 5 et 6% de zinc.

Pour mémoire, nous rappellerons ci-dessous la composition type de ces résidus "encombrants" du fait surtout de la quantité produite :

| | |
|------|---------|
| . Zn | 5 à 6 % |
| . Fe | 30 % |
| . Cu | 0,3 % |
| . Cd | 0,04 % |
| . As | 0,4 % |

La perte en zinc correspondant à ces précipités représente environ 2,5% en poids du zinc entrant.

Enfin, il y a aussi quelques pertes dans les boues de cémentation, le **rendement total en zinc** du procédé électrolytique pouvant être estimé à environ 95%.

a.2 A l'utilisation

1) Généralités

Les industries qui sont les plus susceptibles de décharger des quantités importantes de zinc sont :

- les aciéries dotées de lignes de galvanisation,
- les ateliers de transformation de zinc, de bronze, de laiton,
- les ateliers d'électrodéposition de zinc et de bronze,
- les ateliers d'argenture de couverts,
- la production de rayonne viscosse,
- la fabrication de papier journaux etc.

Sans reprendre en détail chacun de ces divers types d'effluents, nous examinerons rapidement à titre d'exemple, les effluents provenant des opérations de galvanisation et d'électrodéposition et des opérations de fabrication de la viscosse.

2) Galvanisation et électrodéposition

La galvanisation dans l'Europe des neuf correspond à environ un tiers du zinc consommé, les pertes principales provenant des opérations de fluxage (les flux étant des mélanges de chlorures de zinc et d'ammonium) et d'essuyage pour la régularisation des épaisseurs.

Pour le zingage électrolytique, les pertes sont du même ordre que pour les autres électrodépositions.

Les solutions pour le zingage contiennent de 5 à 35 g/l de zinc ; elles sont purgées périodiquement. La concentration du zinc dans les eaux de rinçage est fonction de la concentration du bain, de l'égouttage, et des volumes utilisés.

Les bains et les eaux de rinçage contiennent aussi généralement des cyanures. Nous reprendrons ce point dans le chapitre 4 suivant.

3) Fabrication de la rayonne viscosse

Dans la fabrication des textiles et des écheveaux industriels de rayonne, du sulfate de zinc est ajouté au bain de production pour contrôler la coagulation du fil. Une partie du SO_4Zn est entraînée par le fil sortant et se retrouve dans les eaux de lavage.

Parfois, le premier bain de lavage (le plus concentré) est concentré par évaporation et le $ZnSO_4$ et les autres sels présents sont réutilisés pour la préparation de bain neuf. Par contre, les eaux de lavage les moins concentrées sont inévitablement rejetées dans les eaux usées de l'usine.

Aux Etats-Unis, la production de rayonne viscosse, qui atteint annuellement environ 500 000 t, entraîne la consommation de 10 000 t de zinc, qui sont pratiquement perdues dans les effluents.

A partir des chiffres de consommation de zinc des usines de production de rayonne viscosse de la CEE et de l'AELE, il est possible d'estimer une perte de 10 000 t de zinc chaque année, pour une production de 900 000 t environ de rayonne diverse en Europe occidentale.

4) Autres secteurs

D'autres sources de rejets contenant du zinc peuvent être citées :

- eaux d'exhaure de mines,
- papeteries (blanchiment au dithionite de zinc),
- fongicides (Diéthyl dithio carbamate de zinc),
- peintures (Tétrahydroxychromate de zinc) et pigments (Lithopone - ZnS , $BaSO_4$).

Enfin, signalons que l'emploi du zinc dans la fabrication des piles sèches pourrait correspondre à une grande dispersion de résidus à base de zinc dans l'environnement.

b. Cadmium

b.1 A la fabrication

Nous avons donné précédemment les diverses filières de fabrication du zinc et du cadmium (cf. figures 3.1.b-I, II et III).

En fait, le cadmium peut être obtenu par quatre filières différentes :

- production de zinc par voies thermiques et électrothermiques,
- production de zinc par voie électrolytique,
- fonderies de cuivre et de plomb.

Le pourcentage de cadmium produit dans le monde à partir de la métallurgie du plomb n'excède probablement pas 5 à

6%, la majeure partie de la production de cadmium provenant de la métallurgie du zinc.

Le tableau 3.4.b-I précise le pourcentage de cadmium produit dans le monde par rapport à la production de zinc :

Tableau 3.4.b-I

Productions de cadmium et de zinc (en tonnes) dans le monde de 1969 à 1972 (17)

| Années \ Production mondiale | Cadmium | Zinc | Pourcentage |
|------------------------------|---------|-----------|-------------|
| 1969 | 17.576 | 5.170.000 | 0.33 |
| 1970 | 16.544 | 5.102.000 | 0.32 |
| 1971 | 15.501 | 5.004.000 | 0.31 |
| 1972 | 16.740 | 5.422.000 | 0.31 |

1) Procédé électrolytique (cf. figure 3.1.b-II)

Dans ce procédé, l'un des plus largement répandu, le cadmium présent est récupéré dans la phase de purification des solutions allant vers l'électrolyse par cémentation à la poussière de zinc. Le précipité obtenu est alors dissous (lessive alcaline) puis électrolysé dans des bacs à cathodes d'aluminium et anodes insolubles au plomb à 1% d'argent. Le cadmium récupéré à la cathode est refondu, le produit final ayant une pureté de l'ordre de 99,95%.

Les pertes en cadmium se retrouvent essentiellement dans les eaux résiduaires issus des diverses purges des bacs à électrolyse et peuvent représenter quelques pourcents (10% maximum) de la quantité de cadmium présente dans les minerais entrants.

2) Procédés thermiques (cf. figure 3.1.b-III)

Dans ces procédés, le cadmium se trouve essentiellement dans les fumées, les poussières issues des opérations de grillage et de frittage.

Avec le cadmium, se trouvent d'ailleurs d'autres éléments tels que zinc, plomb, arsenic etc. Les produits solides recueillis après les "Cottrell" et les opérations de condensation sont oxydés, lessivés dans des solutions acides, puis le cadmium est précipité, raffiné par rediffusion en présence de soude caustique pour éliminer le

zinc et autres impuretés.

En dehors des pertes possibles aux diverses purges du système, les opérations comportent surtout des pertes sous forme de vapeurs et fumées pouvant atteindre l'atmosphère, spécialement en l'absence d'unités de récupération, en général du type "Cottrell".

Dans ce dernier cas, les pertes de cadmium à l'environnement peuvent aller jusqu'à plusieurs % des quantités de métal présentes dans les minerais entrants.

Il est à signaler toutefois que les solides récupérés aux unités "Cottrell" ne sont pas toujours recyclés et peuvent être déchargés au terril si leur teneur en éléments intéressants est insuffisante pour justifier un re-traitement. Dans ce cas, les terrils peuvent devenir une source de pollution par envolements ou lixiviation naturelle.

3) Autres sources de cadmium

Pour mémoire, nous mentionnerons le cadmium dit "secondaire" obtenu de sources diverses telles que :

- résidus de cadmium provenant de l'industrie des pigments,
- récupération à partir de batteries usagées.

Les quantités de cadmium ainsi produites dans le monde ne dépassent probablement pas 4 à 5% de la production mondiale totale.

Du fait des propriétés physiques du cadmium, bas points de fusion (321°C) et d'ébullition (767°C), une attention particulière doit être portée aux fours de "distillation" des batteries usagées.

b.2 A l'utilisation

1) Généralités

Les principales utilisations du cadmium dans l'industrie, sont rappelées ci-dessous :

- électroplacage,
- industrie des pigments et stabilisants,
- fabrication d'alliages divers (à bas point de fusion en particulier-Robinetterie),
- fabrication des stabilisants du p.c.v.,
- fabrication des batteries,

- fabrication des tubes de télévision,
- catalyseurs,
- fongicides,
- industrie photographique (cellule) et batteries solaires,
- industrie du caoutchouc,
- fabrication des "barres de contrôle" pour l'industrie nucléaire,
- agents désoxydants, etc.

En complément du tableau 3.4.b-I donné ci-avant, le tableau 3.4.b-II précise les pourcentages de cadmium pour diverses utilisations, au Royaume-Uni, aux Etats-Unis et au Japon. Les chiffres ci-dessous, tirés d'une étude anglaise (17), sont ceux correspondant à l'année 1972.

Tableau 3.4.b-II

Principales utilisations du cadmium au Royaume-Uni, aux Etats-Unis et au Japon en 1972. (Pourcentages du cadmium consommé)

| Utilisations | Pays | UK | USA | JAPON |
|---------------------|----------------|-------------------------------|-------|-------|
| | Electroplacage | | 35 | 55-60 |
| Pigments | | 41,6 | 10-15 | 25 |
| P.c.v. stabilisants | | - | 15-20 | 20 |
| Batteries | | - | 3-5 | 10 |
| Alliages | | 6,3 | - | 10 |
| Divers | | 16,5 (y compris batteries) | 5-10 | 20-25 |

Bien que nous ne possédions pas de chiffres spécifiques pour les pays européens autres que le Royaume-Uni, les divers pourcentages pour l'Europe des neuf sont en toute vraisemblance assez proches de ceux donnés pour le Royaume-Uni.

Le tableau 3.4.b-III précise pour le Royaume-Uni l'évolution des principales utilisations du cadmium entre 1970 et 1973.

Tableau 3.4.b-III
Principales utilisations (en tonnes) du cadmium au Royaume-Uni (17)

| Utilisations | Années | | | |
|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| | 1970 | 1971 | 1972 | 1973 |
| Anodes d'électroplacage | 370,9 | 314,0 | 306,8 | 292,3 |
| Sels d'électroplacage | 119,5 | 107,9 | 171,9 | 176,5 |
| | }490,4 | }421,9 | }478,7 | }468,8 |
| Alliages de cuivre | 33,7 | 35,4 | 32,6 | 28,6 |
| Autres alliages | 15,3 | 14,0 | 15,0 | 17,5 |
| Soudure | 84,0 | 46,4 | 38,0 | 38,6 |
| Pigments | 502,5 | 461,0 | 566,0 | 660,0 |
| Divers (y compris batteries) | 186,9 | 197,5 | 223,7 | 328,8 |
| Consommation totale (en tonnes) | 1.312,8 | 1.176,2 | 1.354,0 | 1.542,3 |

2) Pertes aux utilisations principales

Peu de données précises existent actuellement pour les divers pays de l'Europe des neuf sur les tonnages exacts de cadmium consommé pour les utilisations principales c'est-à-dire l'électrodéposition, les pigments et les utilisations diverses comprenant entre autres l'industrie des batteries.

Toutefois, sur la base des chiffres disponibles (cf. tableau 3.2.b-IV et 3.4.b-III) et de l'analogie proposée au paragraphe b.2.1 ci-avant, le tableau 3.4.b-IV suivant donne un essai d'évaluation des pertes de cadmium dans les effluents provenant des principales utilisations du cadmium dans l'Europe des neuf.

Tableau 3.4.b-IV

Essai d'évaluation globale des pertes dans les effluents pour le cadmium dans l'Europe des neuf (année de base pour l'évaluation : 1972)

| "Entrées" (en tonnes) et pourcentages de la consommation totale | Utilisations principales | "Sorties" pertes dans les effluents (en tonnes) |
|---|--|--|
| 2050 (35%) | Electrodéposition (cadmiage, placage) | à 1000 ≈ à 50 à 1500 à 75% |
| 2470 (42%) | Pigments | à 125 ≈ à 5 à 250 à 10% |
| 970 (16,5%) | Divers (dont batteries)* | ? |

Nous signalerons également ici que les bains et les eaux de rinçage d'opérations d'électrodéposition contiennent aussi généralement des cyanures qui seront examinés au chapitre 4 suivant.

3) Autres utilisations

D'autres sources de pollution potentielle par le cadmium existent et demanderaient un examen attentif. Nous citerons en particulier :

- certains plastiques à base de stabilisants au cadmium/baryum (stéarate de baryum),
- certains alliages à bas point de fusion pouvant être utilisés en plomberie générale et sanitaire, (ce point demanderait un examen réaliste des dangers réels de contamination de l'eau potable en particulier),
- fongicides et insecticides (antimites) du type penta-chlorophenate de cadmium, anthranilate de cadmium, etc.,
- industrie photographique (bromure, iodure de cadmium, etc.),
- industrie de la porcelaine et du verre (nitrate de cadmium),

* Généralement le cadmium des batteries usagées est récupéré avec un bon rendement (voisin de l'unité)

- cellules photoélectriques, etc.

3.5 RECENSEMENT DES DIVERSES TECHNIQUES DE PREVENTION CONNUES DANS LE CAS D'EFFLUENTS CONTENANT DU ZINC ET/OU DU CADMIUM

a. Zinc

a.1 Généralités

Dans le chapitre 3.4 ci-avant, nous avons examiné les deux grands types d'effluents industriels susceptibles de véhiculer des quantités non négligeables de zinc dans l'environnement : effluents correspondant aux opérations de fabrication, effluents correspondant aux diverses utilisations industrielles ou domestiques du zinc.

Les effluents aux divers stades de la fabrication peuvent contenir, outre du zinc, de nombreux autres éléments tels que du mercure, principalement issu des opérations de grillage, de l'arsenic, du cadmium etc. provenant surtout des diverses opérations de purification.

Nous rappellerons au tableau 3.5.a-I ci-dessous, quelques concentrations types en zinc des principaux effluents rencontrés dans divers secteurs industriels. (49)

Tableau 3.5.a-I

Principales sources d'effluents industriels contenant du zinc et concentrations types

| Sources | Concentrations en zinc des effluents (en mg/l) limites extrêmes |
|---|--|
| Métallurgie décapage et brillantage | 0,2 - 1.500 |
| Galvanisation Electroplacage | 2 - 350 |
| Argenture | 0 - 220 |
| Fabrication de la rayonne | 20 - 1.000 |

Diverses techniques de traitement pour réduire, éliminer ou récupérer le zinc des divers effluents industriels sont actuellement utilisées :

- technique par précipitation chimique, cette technique pouvant comporter une seule ou deux opérations de précipitation successives,
- technique par échange d'ions.

D'autres méthodes telles que l'électrolyse combinée à un passage sur colonne échangeuse d'ion ainsi que la concentration par évaporation se sont révélées prometteuses mais nécessitent encore des recherches importantes.

a.2 Procédé par précipitation simple

Ce procédé souvent utilisé pour l'élimination de divers éléments métalliques des effluents consiste essentiellement en un ajustement du pH par addition de chaux ou de soude (NaOH , Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) en vue d'obtenir une précipitation d'hydroxyde de zinc*.

En présence de sulfate de soude on obtient une précipitation simultanée de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et de CaSO_4 par ajout de CaO .

Pour une élimination complète du zinc, on peut le cas échéant le précipiter sous forme de sulfure soit par un sulfure ou un sulfhydrate alcalin ou alcalino terreux, soit éventuellement par action de l'hydrogène sulfuré.

Toutefois, un des principaux désavantages du système réside dans le fait que les boues inorganiques obtenues doivent être déchargées dans des bassins ou réservoirs spéciaux pour éviter la contamination des eaux naturelles.

Par ailleurs ce procédé peut difficilement s'insérer dans une opération de recyclage intégrée, ce qui constitue à long terme un handicap économique important.

a.3 Procédé par double précipitation

Dans ce procédé, une solution concentrée d'hydroxyde de zinc (concentration en zinc au moins 50 fois supérieure à celle de l'effluent), est ajoutée à l'effluent à traiter dans un réacteur spécial. L'hydroxyde qui est recyclé, réagit avec le zinc contenu dans l'effluent dont une partie précipite alors. A la suite de ce premier contact, de l'ammoniaque est ajoutée pour compléter la réaction et maintenir le pH à une valeur voisine de 9 ou 10. L'addition d'un coagulant n'est pas nécessaire du fait de la forte densité de la mixture.

Dans le cas d'une usine de rayonne, les effluents qui contiennent par exemple 200 mg/l de zinc sont traités à la soude caustique dans un réacteur spécial, et il est possible d'obtenir une concentration de 5% en hydroxyde de zinc par simple décantation.

* Avec un bon ajustement du pH et une filtration sur sable assez pur il est possible de descendre en dessous du mg/l de zinc (p.p.m)

Toutefois, quand le même effluent est traité à la soude à pH \approx 9, sans passage dans le réacteur, la concentration en hydroxyde de zinc obtenue est inférieure à 1% et le précipité est difficile à manipuler.

Avant passage dans le flocculateur, certaines impuretés doivent être éliminées de l'effluent. Ceci peut être facilement réalisé en traitant l'effluent (acide) avec de la chaux ou de la soude à pH compris entre 5 et 6.

Après le deuxième stade de précipitation, les solides sont séparés de l'effluent liquide. Le précipité est décanté, recueilli au fond du bassin et faiblement agité avant d'être renvoyé en tête de circuit ou définitivement éliminé du flocculateur. Une décantation poussée épaissit encore le précipité jusqu'à la concentration d'hydroxyde de 5% mentionnée ci-avant.

Après une série d'expérimentations sur installation pilote, le procédé a été utilisé avec succès pour traiter l'effluent principal d'une usine de rayonne américaine* filiale d'une société membre de l'Association Européenne Océanique.

Il est intéressant de noter que le procédé s'est révélé applicable à grande échelle, non seulement pour le recyclage du zinc mais aussi pour la séparation du zinc et du magnésium, le magnésium récupéré pouvant être réutilisé dans la fabrication.

a.4 Techniques par échange d'ions

De nombreuses données existent sur les techniques de purification des eaux industrielles par échange d'ions. Ces techniques peuvent être utilisées soit comme méthodes de récupération, soit comme moyen de purification poussée de l'effluent résiduel.

A moins que le zinc soit associé à d'autres éléments rares ou coûteux à traiter ou à remplacer, les techniques par échange d'ions paraissent en général difficilement justifiables sur le plan de l'économie.

Toutefois, dans l'industrie de la rayonne, un procédé a été mis au point qui permet le recyclage du zinc. Ce procédé, qui utilise des résines acides, non sélectives (résines issues de l'acide styrène-sulfonique), peut être employé chaque fois que la concentration en calcium est faible.

Par ailleurs, une nouvelle résine sélective pour le zinc vient d'être mise au point et est actuellement l'objet d'études poussées pour le traitement d'effluents à forte teneur en calcium.

La combinaison de ces deux résines semble être une solution prometteuse pour le traitement d'effluents provenant de l'industrie de la rayonne, et permettrait d'éviter toute opération de précipitation.

* American Enka Corporation

Cependant, une recherche importante reste à faire dans ce domaine (nouvelles résines, influence des impuretés diverses, etc.) ainsi qu'une comparaison précise de l'économie de ce procédé avec les autres techniques existantes.

a.5 Electrolyse combinée à l'utilisation de résines échangeuses d'ions

Malgré les possibilités connues de l'électrolyse pour la récupération d'éléments métalliques en solution dans divers effluents industriels, cette méthode n'a pratiquement pas été utilisée à ce jour pour des raisons essentiellement économiques.

Néanmoins, des recherches récentes concernant une méthode en deux temps, comportant un traitement électrolytique peu poussé suivi d'une opération de purification sur colonnes échangeuses d'ions utilisant des résines types, ont révélé l'intérêt de la méthode, tant sur le plan technique que sur le plan économique. Mais ces premiers résultats demandent à être confirmés par une expérimentation poussée sur unités pilotes d'échelle industrielle.

a.6 Technique de traitement par évaporation

Nous citerons enfin ce type de technique, dans laquelle les effluents sont concentrés par évaporation et soumis à plusieurs rinçages à contre-courant.

a.7 Données économiques générales sur les principales techniques de prévention recensées

Les chiffres donnés ci-après à titre d'indication correspondent à une installation de traitement d'une capacité de 600 à 700 m³/h d'effluents provenant de la fabrication de la rayonne, soit environ 60 kg de zinc à l'heure.

Le tableau 3.5.a-II donne les coûts d'investissement, d'exploitation et de revient total d'installations de traitement utilisant trois méthodes différentes.

Tableau 3.5.a-II (Source privée)

| Coûts en milliers d'unités de compte (u.c.) | Précipitation simple (cf § 3.5.a.2) | Précipitation double (cf § 3.5.a.3) | Echange d'ions avec recyclage (cf § 3.5.a.4) |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|--|
| Investissement/an | 340 | 544 | 852 |
| Exploitation/an | 340 | 442 | 680 |
| Totaux | 680 | 986 | 1532 |
| Produits recyclés (valeur en milliers d'u.c.) | - | 479 | 479 |
| Coûts totaux | 680 | 507 | 1053 |

Sur la base d'une récupération de 500 tonnes de zinc par an le tableau 3.5.a-III ci-dessous précise les coûts du zinc récupéré selon les trois procédés envisagés.

Tableau 3.5.a-III

| Procédé utilisé | Coût du zinc récupéré |
|---|-----------------------|
| Précipitation simple (cf § 3.5.a.2) | ≈ 1.38 u.c/kg |
| Précipitation double (cf § 3.5.a.3) | ≈ 0.92 u.c/kg |
| Echange d'ions avec recyclage (cf § 3.5.a.4) | ≈ 2.12 u.c/kg |

Ainsi, le coût du traitement par échange d'ions et recyclage serait le double du coût par précipitation et recyclage, comme d'ailleurs déjà mentionné dans la littérature américaine (49).

b. Cadmium

b.1 Généralités

Le tableau 3.5.b-I donne à titre d'exemple les concentrations types en cadmium des effluents rencontrés dans divers secteurs industriels (49).

Tableau 3.5.b-I

Principales sources d'effluents industriels contenant du cadmium et concentrations types

| Sources | Concentrations en cadmium des effluents (en mg/l) |
|--|---|
| Bains de rinçage des opérations de placage | 7 à 50 |
| Bains d'électroplacage | 23 000 |
| Bains de passivation et de brillantage | 2000 - 5000 |

Pour ce qui concerne l'arrêt du cadmium dans les effluents industriels, trois grands types de traitement peuvent être envisagés :

- technique par précipitation chimique,
- technique par échange d'ions,
- technique de concentration des effluents par évaporation, ou autres méthodes.

b.2 Procédé par précipitation chimique

Par ajustement du pH (alcalin) le cadmium précipite sous forme d'hydroxyde de cadmium, le précipité obtenu étant insoluble et particulièrement stable.

Pour des pH voisins de 8, la méthode permet d'atteindre des teneurs en cadmium résiduel de 1 mg/l environ. Cette valeur peut être abaissée à 0,1 mg/l avec un pH voisin de 10.

Toutefois, en présence de fer, il y a coprécipitation du cadmium avec l'hydroxyde de fer à pH de 8,5 la teneur en cadmium résiduel pouvant atteindre 0,05 mg/l.

En utilisant de plus de l'hydrate de chaux en quantité suffisante, il est possible d'atteindre une teneur résiduelle de cadmium de 0,01 mg/l dans les effluents ainsi traités.

Comme pour le zinc, il serait également possible de précipiter le cadmium sous forme de CdS particulièrement insoluble.

Il est à noter enfin, que l'effet complexant d'agents comme le CN par exemple, empêche la précipitation du cadmium et il est nécessaire d'effectuer un prétraitement de destruction de ces agents.

b.3 Techniques par échange d'ions

En principe, la technique de traitement des effluents par échange d'ions est utilisable comme méthode de récupération du cadmium ou d'épuration finale avec possibilité de recyclage des eaux.

Les effluents concentrés par passage(s) sur colonnes échangeuses d'ions seront généralement plus aptes à subir les traitements en vue d'une récupération économique du cadmium, que les effluents peu concentrés provenant des divers ateliers utilisant cet élément.

Toutefois, à l'heure actuelle, les techniques de traitement par échange d'ions restent dans la grande majorité

des cas du domaine du laboratoire et seules quelques installations pilotes utilisant à la fois des résines anioniques et cationiques sont en cours d'étude et de développement.

b.4 Techniques de concentration des effluents par évaporation et autres méthodes

Selon l'évolution du prix du cadmium*, la récupération de cet élément de divers effluents industriels se présente très différemment :

- la récupération par des techniques élaborées comme l'osmose inverse, l'électrodialyse, etc. allant plutôt de pair avec un cours élevé,
- la technique de concentration par évaporation se heurtant pour sa part au prix élevé de l'énergie.

* 1970 46 F/kg
1972 25 F/kg
1974 45 F/kg



CHAPITRE 4

ORIGINES, FORMES ET CARACTÉRISTIQUES DE LA POLLUTION
PAR LES COMPOSÉS CYANÉS MÉTALLIQUES



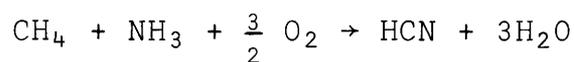
CHAPITRE 4 - ORIGINES, FORMES ET CARACTÉRISTIQUES DE LA POLLUTION PAR LES COMPOSÉS CYANÉS MÉTALLIQUES

4.1 RAPPEL DES GRANDES METHODES DE PRODUCTION DES CYANURES ET COMPOSES CYANES METALLIQUES

a. Acide cyanhydrique - HCN

a.1 Procédé au méthane

Le procédé commercial le plus utilisé depuis dix ans est le procédé au méthane, qui correspond à la réaction du méthane (CH₄) avec l'ammoniaque (NH₃) dans un courant d'air en présence d'un catalyseur au platine, la réaction se faisant à la température de 1000 à 1200°C selon l'équation :



Dans ce procédé dit d'Andrussow, les gaz en queue de réaction doivent être refroidis brusquement. L'acide cyanhydrique est dilué et il est nécessaire de recycler l'ammoniaque n'ayant pas réagi.

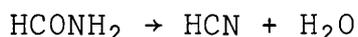
Diverses variantes (Degussa...) permettent d'obtenir une plus grande concentration d'HCN en fin de réaction ou même directement du cyanure de sodium CNNa. Il est également possible d'utiliser du propane (C₃H₈) à la place du méthane.

a.2 De plus en plus souvent la source principale d'acide cyanhydrique est constituée par la fabrication d'acrylonitrile (à partir de propylène et d'ammoniaque) ou par la fabrication du méthyl-métacrylate dans lesquelles l'HCN est présent comme co-produit.

Au contraire, la récupération de l'HCN par lavage des gaz des fours à coke, n'est plus considéré depuis une dizaine d'années comme un procédé satisfaisant.

a.3 Nous mentionnerons dans quelques cas particuliers la fabrication d'acide cyanhydrique à partir de cyanure de sodium et d'un acide minéral.

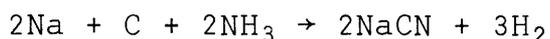
Enfin, en Allemagne, le procédé dit à la formamide est encore utilisé mais tend à décliner de plus en plus. La formamide provenant de la réaction de l'oxyde de carbone avec l'ammoniaque se décompose en HCN et H₂O selon la réaction :



b. Cyanures alcalins

b.1 Procédé Castner

Dans ce procédé, le sodium métallique réagit avec du charbon de bois et de l'ammoniaque selon la réaction :

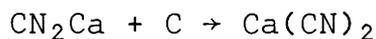


Cette réaction se produit à une température de 800°C et comporte certaines difficultés concernant la sécurité des installations et le procédé est de moins en moins utilisé.

b.2 Actuellement le procédé Castner est remplacé par une méthode qui consiste à neutraliser l'HCN par une solution de soude caustique ou de potasse pour l'obtention de cyanures alcalins (NaCN ou KCN). Toutefois, il est à signaler que la simplicité de la méthode n'est qu'apparente et comporte également un certain nombre de difficultés.

c. Cyanures de calcium

Un tonnage relativement important de $\text{Ca}(\text{CN})_2$ est encore fabriqué (pour la cyanuration des métaux précieux) par chauffage dans un four électrique à 1000°C de cyanamide de calcium brut (qui contient un peu de C) en présence de chlorure de sodium :



Le produit fondu est refroidi rapidement pour empêcher la redécomposition en CN_2Ca .

d. Autres composés cyanés métalliques

Les autres composés cyanés métalliques peuvent être également obtenus par neutralisation de l'HCN ou par précipitation ou double décomposition des cyanures alcalins.

4.2 PRINCIPAUX SECTEURS INDUSTRIELS CONCERNES PAR LES CYANURES ET LES COMPOSÉS CYANÉS MÉTALLIQUES

De nombreux secteurs industriels sont concernés par les cyanures et les composés cyanés, dont les composés métalliques, soit au niveau de la production, soit au niveau de l'utilisation, ou encore comme sous-produits d'opérations industrielles diverses.

Nous rappellerons succinctement ci-dessous ces divers secteurs, les grandes méthodes de production ayant été examinées au chapitre 4.1 ci-avant.

a. Electrodeposition

Ce secteur est l'un des plus importants en tant que source d'effluents cyanurés et celui qui demande la plus grande

attention compte tenu de l'existence de multiples petits ateliers d'électrodéposition dont le contrôle des effluents apparaît spécialement préoccupant. En effet, dans ce type d'industrie, sont employées d'assez grandes quantités d'électrolytes cyanurés.

Bien que depuis quelques années diverses nouvelles familles de complexants électrolytiques soient utilisées (fluoborates, fluosilicates, sulfamates, pyrophosphates, gluconates etc.) les cyanures sont encore largement employés ce qui entraîne l'impérative nécessité de traiter les bains usés concentrés, les effluents issus des divers stades de rinçages et autres effluents tels que :

- eaux de lavage des cuves, filtres et sols, dont une composition typique est rappelée ci-dessous :

. Cu : 50-60 mg/l ; Zn : 20-25 mg/l ; Cd : 15-20 mg/l,

. CN : 80-100 mg/l ; alcalis libres : 80-100 mg/l ;
pH ≈ 11,

tout en notant que les eaux alcalines cyanurées contiennent aussi des eaux chromiques plus ou moins acides.

- aérosols provenant des tours de lavages, etc.

En ce qui concerne plus spécialement les opérations d'électrodéposition correspondantes aux métaux retenus pour l'étude, seules les opérations de cadmiage et de zincage utilisent des électrolytes cyanurés et produisent des effluents contenant des cyanures de cadmium (CdCN) et des cyanures de zinc (ZnCN).

Nous signalerons enfin qu'il est également possible de rencontrer dans les effluents d'ateliers d'électrodéposition certaines quantités de sulfocyanures (SCN).

Le chromage, quant à lui, n'utilise généralement pas de composés cyanés dans la composition des bains nécessaires.

Le tableau 4.2.a ci-après, rappelle à titre d'exemple la composition de divers électrolytes de cadmiage et de zincage (44).

b. Industrie minière

Pour le traitement de certains minerais et plus spécialement la récupération de l'argent et de l'or, le cyanure de sodium, NaCN, est utilisé comme agent de transfert :

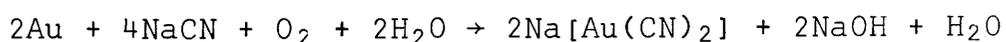
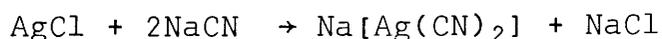


TABLEAU 4.2.a - Composition de divers électrolytes de cadmiage et de zincage (44)

| CONSTITUANTS en g/l | ELECTROLYTES DE CADMIAGE | | ELECTROLYTES DE ZINCAGE | | | | | | | |
|-------------------------|-----------------------------|---------|-------------------------|--------------------------------|---------------|---------|------------------|----------|---------|----|
| | Mort | Tonneau | BAINS ACIDES | | AU FLUOBORATE | | AU PYROPHOSPHATE | CYANURES | | |
| | | | Sulfate | Chlorure mort ou tonneau | Mort | Tonneau | | Mort | Tonneau | |
| Oxyde de cadmium | 22,5 | 22,5 | | | | | | | | |
| Oxyde de zinc | | | | | | | | 42 à 55 | | |
| Cyanure de zinc | | | | | | | | | | 60 |
| Pyrophosphate de zinc | | | | | | | 50 à 70 | | | |
| Sulfate de zinc | | | 180 | | | | | | | |
| Chlorure de zinc | | | 14 | 100 à 160 | | | | | | |
| Fluoborate de zinc | | | | | 200 | 136 | | | | |
| Cyanure de sodium | | | | | | | | | | |
| Pyrophosphate de sodium | | | | | | | 190 à 200 | | | |
| Cyanure de sodium | 78 | 85,8 | | | | | | 90 à 105 | 30 | |
| Soude caustique | | 7,5 | | | | | | 35 à 100 | 45 | |
| Citrate d'ammonium | | | | | | | 20 à 30 | | | |
| Chlorure d'ammonium | | | | | 27 | 54 | | | | |
| Fluoborate d'ammonium | | | | | 35 | 35 | | | | |
| Silicate de sodium | | | | | | | 0,5 à 1,0 | | | |
| Thio-urée | | | | | | | 0,1 à 0,15 | | | |
| Glue ou réglisse | | | | 0,5 à 10 | 1 | 1 | 1 | | | |
| Brillanteurs | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Sulfate de nickel | 0,5 | 0,5 | | | | | | | | |

c. Métallurgie

L'industrie métallurgique utilise les cyanures principalement dans deux cas :

- traitements thermiques, (trempage),
- opérations de décapage.

d. Industrie des fibres synthétiques

D'importantes quantités de cyanures sont rencontrées dans la fabrication de certaines fibres synthétiques et en particulier dans le cas des fibres acryliques (orlon).

e. Autres secteurs concernés

Nous citerons entre autres :

- les cokeries,
- l'industrie photographique (développement),
- diverses synthèses organiques (monomères),
- installation de lavage des gaz de hauts fourneaux de l'industrie sidérurgique, etc.

4.3 RECENSEMENT DES DIVERSES TECHNIQUES DE PREVENTION CONNUES DANS LE CAS D'EFFLUENTS CONTENANT DES CYANURES ET DES COMPOSES CYANES METALLIQUES

a. Généralités

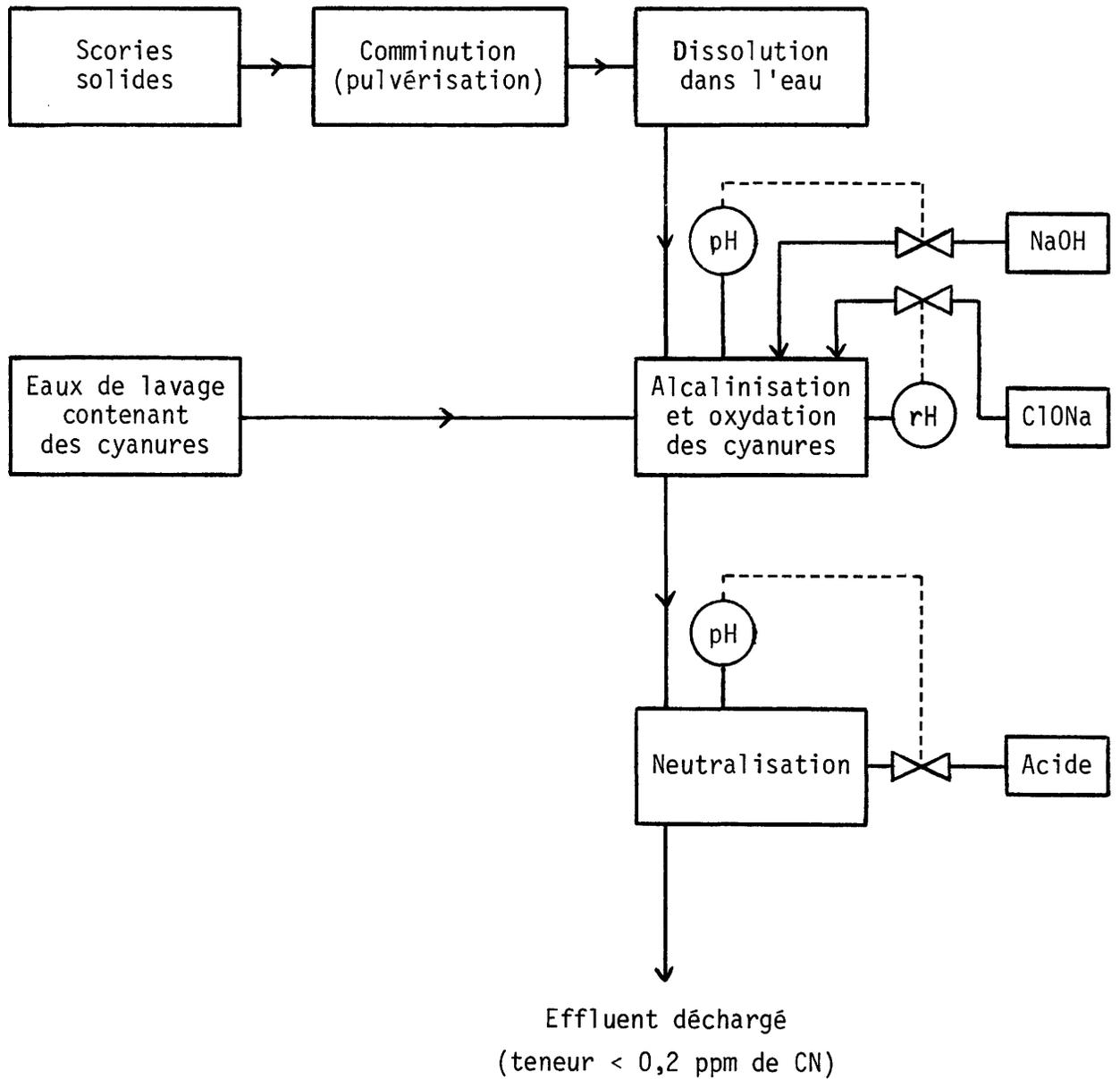
Du fait de la toxicité négligeable des cyanates par rapport à celle des cyanures, une des premières techniques de traitement fut de transformer par oxydation partielle des groupements cyanures contenus dans les effluents en cyanates (CNO). Le schéma 4.3.a-I ci-après précise le traitement classique de transformation des cyanures en cyanates.

Lorsqu'une épuration complète de l'effluent est nécessaire, les cyanates sont eux-mêmes complètement oxydés pour aboutir à une destruction complète et formation d'azote et de CO₂.

Cette oxydation peut être réalisée de plusieurs manières :

- oxydation par le chlore,
- par divers produits peroxydés (acide de Caro, dipersulfate d'ammonium, peroxyde d'hydrogène-eau oxygénée),
- oxydation électrolytique,
- oxydation catalytique,

FIGURE 4.3.a-I - SCHEMA DE TRAITEMENT CLASSIQUE PAR TRANSFORMATION DES CYANURES EN CYANATES



- oxydation à l'ozone, etc.

Diverses autres méthodes complémentaires de traitement d'effluents cyanurés existent telles que :

- méthode par évaporation,
- échange d'ions,
- osmose inverse,
- méthode au charbon actif,

et peuvent être appliquées aux divers effluents recensés au chapitre 4.2 ci-avant.

A titre d'exemple le tableau 4.3.a-II donne quelques concentrations types en cyanures d'effluents provenant d'opérations d'électrodéposition (49).

Tableau 4.3.a-II

| Source des effluents | Concentrations extrêmes en cyanure (en mg/l) |
|------------------------|--|
| Eaux de rinçage | 0.3 - 256 |
| Bain de brillantage | 15 - 20 |
| Bain de cadmiage | 20000 - 67000 |
| Bain de zincage | 4000 - 64000 |
| Bain d'argenture | 12000 - 60000 |
| Bain de cuivrage | 15000 - 52000 |
| Bain de bronzage | 40000 - 50000 |
| Bain d'étamage/zincage | 40000 - 50000 |

Le tableau 4.3.a-III ci-après, donne la composition typique d'un effluent provenant d'une cokerie (52).

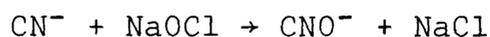
Tableau 4.3.a-III

| Composants de l'effluent | Concentration (mg/l) |
|--------------------------|----------------------|
| Ammoniaque | 4000 |
| Phenol | 2235 |
| Composés cyanés | 700 |
| DCO (1) | 6600 |
| COS (2) | 1900 |
| COT (3) | 2100 |
| Solides en suspension | 50 |
| pH | 7,2 |

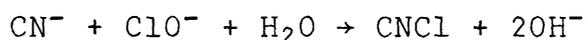
b. Procédé de destruction par le chlore (hypochlorite ou chlore gazeux)

b.1 Hypochlorite de sodium

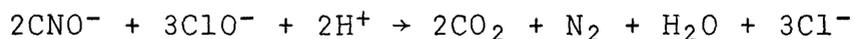
La réaction globale de destruction donnée ci-dessous



se passe en réalité en deux temps :



En acidifiant la solution obtenue après la première réaction il est possible de décomposer complètement les cyanates formés.



Bien qu'en principe le chlore gazeux puisse aussi être utilisé, le coût relativement élevé des installations de stockage et de contrôle du chlore gazeux n'est pas

(1) Demande chimique en oxygène

(2) Carbone organique soluble

(3) Carbone organique total

toujours justifié (cas des petites installations) conduit à choisir l'hypochlorite comme agent d'oxydation.

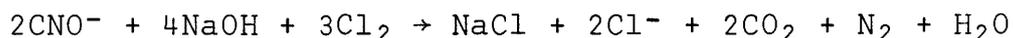
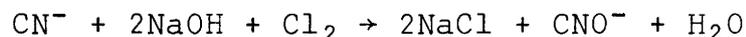
Outre l'hypochlorite, l'hydroxyde de soude (NaOH) et l'acide chlorhydrique (HCl) sont utilisés comme additifs pour atteindre le pH désiré.

La quantité d'hypochlorite nécessaire est fonction des matériaux oxydables d'origines organiques ou inorganiques présents dans l'effluent.

L'équipement nécessaire à ce type de traitement est généralement très simple (bacs d'agitation) et combiné, en principe, à des unités de précipitation pour l'élimination des métaux lourds présents dans l'effluent. Le contrôle de l'hypochlorite et des autres agents d'addition est fait par un appareillage électrique classique (28) et (29).

b.2 Chlore

En milieu alcalin, le chlore donnant de l'hypochlorite, les principes des réactions de destruction sont proches de la méthode précédente :

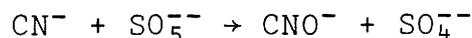


c. Traitement avec les produits peroxydés

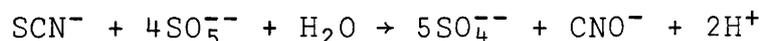
c.1 Acide de Caro

L'acide de Caro est une solution d'acide monopersulfurique à 200 g/l de principe actif H_2SO_5 .

Tous les cyanures simples ou composés cyanés métalliques tels que CdCN, ZnCN etc. sont oxydés en quelques minutes à pH 9.



Pour leur part les sulfocyanures rencontrés dans les effluents d'atelier de traitement de surfaces ou de cokeries sont oxydés en 10 minutes environ à pH 9 ou 9,5 selon la réaction :



La teneur en sulfocyanure après traitement est toujours inférieure à 0,1 mg/l.

Les caractéristiques électrochimiques de la réaction permettent d'utiliser cette méthode dans des stations de traitement automatique, fonctionnant en continu, l'effluent final contenant toujours moins de 0,1 mg/l de cyanures,

sauf dans le cas où des ferro ou ferricyanures (non attaqués) sont présents.

c.2 Persulfate d'ammonium

Plus économique que l'acide de Caro, les réactions d'oxydation sont toutefois beaucoup plus longues et cette méthode est mieux adaptée aux traitements en discontinu d'effluents provenant d'ateliers de traitement de surface ou d'éluats de régénération de résines échangeuses d'ions.

c.3 Peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée)

La réaction d'oxydation



doit être conduite à $\text{pH} > 9$ afin d'éviter les dégagements possibles d'acide cyanhydrique très toxique.

La vitesse de réaction devient intéressante quand l'ion cyanure est associé à des cations de métaux lourds et notamment le cuivre, d'ailleurs utilisé comme catalyseur de la réaction. Cette méthode est donc intéressante pour épurer les effluents d'opérations d'électrodéposition.

La méthode peut être utilisée soit pour le traitement discontinu des bains concentrés en cyanures, soit pour le traitement en continu des effluents de rinçage (25).

d. Oxydation électrolytique

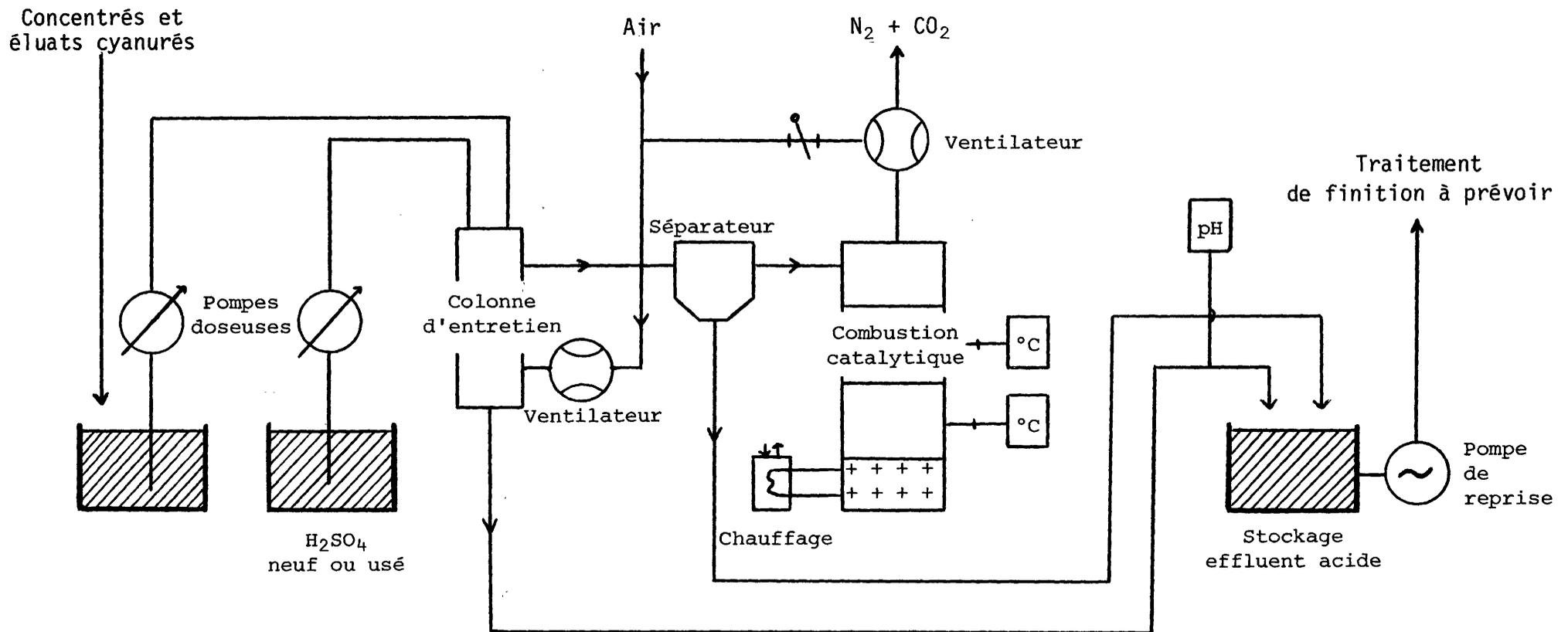
Les cyanures sont oxydés à l'anode en CO_2 et N_2 avec formation de CNO^- comme composé intermédiaire.

Les ions métalliques libres ou libérés par dissociation des composés cyanés métalliques sont fixés à la cathode, d'où l'intérêt supplémentaire de cette méthode (en particulier pour les cuivrages cyanurés) puisque l'élimination des métaux fait partie intégrante du processus d'épuration.

e. Oxydation catalytique

L'effluent semi-concentré ou concentré en cyanures est acidifié à $\text{pH} 2,5$ et l'acide cyanhydrique formé est libéré par insuflation d'air dans une tour de contact garnie d'anneaux Raschig. Le mélange gazeux (air + HCN) est brûlé dans un four (maintenu en dépression) en présence d'un catalyseur avec formation de CO_2 et N_2 . C'est le procédé *Cyanecat*. La figure 4.3.e ci-après donne le schéma d'une installation de traitement automatique d'effluents cyanurés concentrés par le procédé *Cyanecat* (30).

FIGURE 4.3.e - SCHEMA D'UNE INSTALLATION DE TRAITEMENT AUTOMATIQUE
D'EFFLUENTS CYANURES CONCENTRES PAR LE PROCEDE "CYANCAT" (30)



f. Oxydation à l'ozone

Cette méthode d'épuration est encore au stade de recherches de laboratoire.

La réaction d'oxydation des cyanures en cyanates demanderait 10 à 15 minutes à un pH compris entre 9 et 12 et deviendrait quasi-instantanée en présence d'un catalyseur comme le cuivre.

L'oxydation à l'ozone se présente actuellement comme une alternative au traitement par le chlore.

g. Procédé E.I. du Pont de Nemours

E.I. du Pont de Nemours a récemment breveté un procédé d'épuration utilisant du peroxyde d'hydrogène et de la formaldehyde pour traiter des effluents cyanurés à une température voisine de 50°C.

Les produits de décomposition comprennent des cyanates, de l'ammoniaque et divers acides organiques. Dans ce procédé les métaux tels que le zinc et le cadmium sont simultanément précipités si les effluents en contiennent.

h. Autres méthodes complémentaires de traitement

h.1 Méthode par évaporation

Cette méthode serait plus spécialement adaptée au traitement des eaux de rinçage concentrées des opérations d'électroplacage et pourrait fonctionner en circuit fermé, la solution concentrée retournant aux bacs de placage, l'eau retournant en tête des lignes de rinçage.

h.2 Echange d'ions

Nous citerons pour mémoire cette méthode, peu ou pas utilisée pour le traitement d'effluents cyanurés du fait d'une part de la détérioration des résines par les cyanures et d'autre part du fait du danger de dégagement d'acide cyanhydrique.

h.3 Osmose inverse

Actuellement la méthode la plus fréquemment utilisée pour le traitement des effluents d'ateliers d'électrodéposition est la destruction des cyanures par le chlore.

Une méthode intéressante de résoudre le problème des cyanures consisterait en une concentration suivie de la réutilisation du concentré grâce à un véritable recyclage. Dans un tel schéma, l'osmose inverse serait une des méthodes les mieux adaptées dès que des membranes résistantes aux conditions de pH du traitement auront pu être

mises au point. Des études en ce sens sont en cours chez l'un des membres de la Commission Consultative responsable de la présente étude.

h.4 Méthode au charbon actif

Nous citerons enfin une méthode récente consistant en une oxydation catalytique des cyanures par passage des effluents sur du charbon actif imprégné d'un catalyseur (cuivre) ou autre agent oxydant.

Cette méthode serait susceptible de fournir un effluent final contenant entre 1 mg/l et 0,05 mg/l à partir d'une teneur initiale de 20 mg/l de cyanures. Un traitement primaire est toutefois nécessaire pour éliminer les matières en suspension et certains métaux dissous dans l'effluent.

i. Quelques données économiques générales sur le traitement d'effluents cyanurés

i.1 Pour les installations de traitement utilisant la méthode de l'oxydation à l'hypochlorite (28) et (29), les coûts indicatifs d'investissement et d'exploitation sont rappelés au tableau 4.3.i ci-dessous.

Tableau 4.3.i

| Capacité des installations de traitement (en m ³ /h) | 1 | 100 |
|---|-------|------|
| Coûts d'investissement | | |
| Totaux en milliers d'u.c. | 10,51 | 281 |
| Par m ³ traité en u.c. | 0,70 | 0,14 |
| Coûts d'exploitation par m ³ traité en u.c. | 0,92 | 0,32 |
| Prix de revient du m ³ d'effluent cyanuré traité en u.c. | 1,62 | 0,46 |

i.2 En ce qui concerne les installations de traitement utilisant la méthode de l'oxydation électrolytique, nous signalerons à titre indicatif que pour un effluent contenant 4 g/l de CN⁻, la consommation en énergie électrique est de 10 kWh par kg de CN⁻, ce qui conduit

à un prix de revient d'environ 0,27 u.c. par kg de CN⁻ traité.

i.3 Enfin, l'oxydation catalytique étant très exothermique, l'énergie nécessaire au système est très faible, le prix de revient du kg de CN⁻ traité variant entre 0,18 et 0,54 u.c. environ, selon que l'on utilise de l'acide sulfurique neuf ou récupéré.

CHAPITRE 5

MÉTHODES DE MESURE ET RÉSEAUX DE SURVEILLANCE (MONITORING)
DES DIVERSES FORMES DE POLLUTION RECENSÉES POUR
LES ÉLÉMENTS OU COMPOSÉS POLLUANTS CONSIDÉRÉS

CHAPITRE 5 - MÉTHODES DE MESURE ET RÉSEAUX DE SURVEILLANCE (MONITORING) DES DIVERSES FORMES DE POLLUTION RECENSÉES POUR LES ÉLÉMENTS OU COMPOSÉS POLLUANTS CONSIDÉRÉS

Dans ce chapitre, l'accent est mis plus spécialement sur les techniques préventives propres à préserver l'environnement marin des atteintes dues à diverses substances toxiques. Cependant, quelles que soient les techniques de prévention qui seront développées, une surveillance permanente de la qualité de l'eau sera toujours nécessaire. Tant que des polluants tels que ceux étudiés dans ce rapport, seront utilisés dans divers procédés industriels, transportés ou employés par le public comme produits-finis, il existera toujours un risque de contamination des effluents industriels ou domestiques et un risque de pollution à partir des installations de traitement de ces deux grands types d'effluents.

Aussi bien du point de vue de la santé publique que de celui de la biologie marine, il sera nécessaire de suivre de très près le développement des tendances de concentration de ces substances toxiques, de manière à ce que, si des changements soudains interviennent dans ces concentrations, l'alerte puisse être donnée dans les plus brefs délais aux instances nationales et industrielles responsables de l'environnement, afin de leur permettre de prendre les mesures adéquates pour en minimiser les effets.

Nous donnerons ci-après une brève description des méthodes disponibles pour l'analyse de l'eau, leurs limites de détection, leur fiabilité ainsi que les possibilités de fonctionnement automatique. Toutefois, avant d'aborder cette discussion sur les méthodes d'analyse, nous présenterons les aspects principaux de la mise en oeuvre d'un système de surveillance de la qualité de l'eau.

5.1 LA QUALITE DE L'EAU

a. Aspects généraux

a.1 Introduction

L'objet principal de cette étude est la protection de l'environnement marin contre certains métaux toxiques contenus dans les effluents industriels, en particulier : le chrome, le cadmium, le zinc et certains composés cyanés métalliques. Cependant, la protection de la mer est impossible si l'on ne tient également compte des rivières, des fleuves et des zones côtières.

Bien qu'une faible part seulement de l'eau des océans provienne du ruissellement d'origine continentale (69) (environ 38.10^3 km³/an pour une précipitation annuelle

de 320.10^3 km^3)* et que la part fournie par les eaux des rivières polluées par les activités industrielles n'en représente qu'une fraction, il est évident que les océans, les mers intérieures, les eaux côtières et les rivières sont liés si étroitement que la surveillance de la qualité de l'eau doit être effectuée aussi bien pour les eaux salées que pour les eaux douces qui constituent la totalité du volume d'eau du globe. De plus, la plupart des substances toxiques sont déversées dans les eaux douces, et la surveillance doit intervenir aussi près que possible de la source de pollution, non seulement parce que les concentrations y sont plus élevées -ce qui rend les analyses plus faciles- mais aussi en raison du très court délai qu'il doit y avoir entre un déversement indésirable et l'alerte correspondante.

Comme exemple de l'influence des eaux de rivière sur la composition des eaux côtières, nous examinerons ci-après la pollution de la Mer du Nord par le Rhin.

a.2 Le système Mer du Nord/Rhin

La Mer du Nord doit absorber tous les polluants présents dans le Rhin. Du fait que ces polluants sont encore relativement concentrés dans les eaux côtières, leurs effets y sont plus prononcés qu'en haute mer. Toutefois, la dilution est déjà importante et seules les substances à basse solubilité dans l'eau attirent immédiatement l'attention (déchets flottants, huiles, etc.) alors que les composants dissous ne peuvent être décelés que par analyse chimique de l'eau de mer.

Les mouvements de l'eau de la Mer du Nord sont constitués de deux parties :

- . un "courant résiduel" allant de la Manche vers le nord, transportant annuellement 2000 km^3 d'eaux océaniques le long de la côte Est et se superposant au courant de marée, rendant ainsi le mouvement des particules d'eau non plus linéaire mais en forme de spirale. Ce courant résiduel est assez puissant pour faire suivre aux eaux du Rhin un cours nordique et les maintenir contre les côtes néerlandaises ;
- . l'autre partie des eaux de la Mer du Nord provient du Rhin (environ $70 \text{ km}^3/\text{an}$), environ $0,1 \text{ km}^3$ de ses eaux se déversant dans la Mer du Nord à chaque période de marée.

* Il n'est pas improbable que la contamination de l'eau de mer par des polluants contenus par l'eau de pluie soit plus importante que celle provoquée par les polluants véhiculés par les rivières. Tout au moins en ce qui concerne la pollution par les hydrocarbures, il est fortement reconnu que la source principale est d'origine atmosphérique.

L'énergie nécessaire au mélange de volumes d'eau aussi importants et de densités spécifiques différentes est fournie par le phénomène de la marée. Il en résulte que, chaque année, 4000 km³ environ d'eaux côtières nouvelles sont ainsi formées, composés pour 1 part des eaux du Rhin et pour 4 à 5 parts des eaux océaniques.

Graçe au mélange, par les mouvements de la marée, des eaux polluées du Rhin avec les eaux relativement propres de l'Atlantique, aucune catastrophe sérieuse n'est survenue jusqu'à présent le long des côtes de l'Europe de l'Ouest. Par contre, dans la mer Baltique et en Méditerranée où les marées sont pratiquement inexistantes, la situation peut devenir très critique pour le milieu marin.

a.3 Pollution de la Mer du Nord par le Rhin - Quelques chiffres

A ce jour, il n'existe encore aucun critère scientifique déterminant les limites acceptables d'apport de substances étrangères dans l'eau. Il est généralement admis pour les effluents métalliques persistants que la concentration excédentaire due au déversement de telles substances dans la mer ne doit pas accroître leur concentration naturelle de plus de 50%. Cette règle donne plus ou moins les concentrations admissibles des métaux en traces dans les estuaires.

Le tableau ci-après indique, pour quelques métaux lourds, les taux de concentration naturelle en Mer du Nord (70) (72), ainsi que les taux maxima admissibles dans le Rhin (présumant un rapport de mélange de 1 à 4) et les concentrations réelles observées à Lobith et Nijmegen (71). La dernière colonne indique le rapport entre les concentrations calculées et celles observées, ou bien la surcharge du Rhin.

Tableau 5.1.a.3-I

Taux de concentration naturelle en Mer du Nord de quelques métaux lourds

| Elément | Concentrations en µg/litre | | | Ratio |
|---------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| | Eau de mer | Rhin* | Observées** | |
| Na | 105 x 10 ⁵ | 263 x 10 ⁵ | 0,7 x 10 ⁵ | 3 x 10 ⁻³ |
| K | 380 x 10 ³ | 950 x 10 ³ | 7 x 10 ³ | 7 x 10 ⁻³ |
| Mg | 135 x 10 ⁴ | 340 x 10 ⁴ | 1,5 x 10 ⁴ | 4 x 10 ⁻³ |
| Ca | 400 x 10 ³ | 100 x 10 ⁴ | 80 x 10 ³ | 8 x 10 ⁻² |
| Hg | 0,3 | 0,7 | 0,1 - 6 | 0,3 - 9 |
| Pb | 3 - 5 | 7,5 - 12 | 2 - 78 | 0,2 - 10 |
| Cd | 0,1 | 0,25 | 1 - 8 | 4 - 32 |
| Zn | 10 | 25 | 50 - 570 | 2 - 230 |
| As | 3 | 7,5 | 8 - 20 | 1 - 3 |
| Cu | 3 | 7,5 | 1 - 75 | 0,1 - 10 |
| Cr | 0,05 | 0,13 | 2 - 125 | 15 - 1000 |

* Concentration maximum admissible

** Nous reviendrons plus tard sur la fiabilité de ces mesures

Notamment pour les éléments cadmium, zinc et chrome, les quantités véhiculées par le Rhin sont beaucoup plus élevées que celles souhaitables du point de vue de la biologie marine. Il va sans dire que pour certaines utilisations des eaux douces (telles que l'eau de boisson), d'autres conditions doivent être satisfaites, principalement en ce qui concerne les concentrations en sel, les composés odorants, les phénols, etc., mais cet aspect ne sera pas discuté dans le présent rapport.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, la protection des mers commence par celle des eaux côtières et la protection des eaux côtières commence par celle des rivières. On pourrait même aller plus loin et dire que la protection des rivières devrait commencer par un contrôle des rejets industriels, ce qui est évident et devrait être fait dans toute la mesure du possible. Cependant, la pollution des rivières n'est pas seulement le fait des industries produisant des substances toxiques telles que les métaux en traces. La plus grande part de ces métaux est utilisée dans des produits-finis, répandus sur tout le territoire et dont les produits résiduels se retrouvent dans les déchets domestiques et industriels. Si ces métaux en traces se retrouvent sous une forme soluble (peintures, fongicides, etc.) il y a un risque pour qu'ils se répandent dans les rivières par l'intermédiaire des égouts, des eaux souterraines et autres effluents. De plus, des accidents ou des fuites peuvent survenir pendant le transport de telles substances.

Bien que cela soit très important, il est cependant insuffisant de contrôler uniquement les sources possibles et connues de pollution des mers et des rivières. Un système de surveillance couvrant toute la surface des eaux est nécessaire. Un tel système devrait être réalisé avec une instrumentation fiable, opérant rapidement et de façon permanente, permettant de déceler la présence de métaux toxiques à des concentrations très basses, de façon à pouvoir prendre les mesures adaptées au moment opportun pour empêcher la dispersion des polluants dans des eaux voisines et éviter la propagation de la contamination aux eaux de surface. Le prélèvement des eaux de surface pour la préparation d'eau potable serait ajourné et il serait demandé aux agriculteurs de ne pas utiliser ces eaux pour des besoins agricoles tels que l'irrigation.

Dans les chapitres suivants, nous étudierons plus en détail les paramètres importants de la qualité de l'eau ainsi que la philosophie de base de tels systèmes de protection et nous ferons une comparaison des diverses méthodes et techniques instrumentales disponibles à cet effet.

b. Toxicologie de l'eau

Le paramètre le plus important de la qualité de l'eau est évidemment sa toxicité potentielle. Toutefois, il

est très difficile de définir un tel paramètre en vue d'une utilisation générale.

Les concentrations toxiques des différentes substances varient avec les différentes espèces biologiques, et les critères de toxicité sont sujets à de fortes variations en raison de l'accumulation dans la chaîne alimentaire, des effets métaboliques, etc. De plus, certains effets de synergie peuvent jouer un rôle important, d'une manière positive ou négative. Pour cette raison, il semble qu'il convient pour le moment de déduire les paramètres toxicologiques de la composition chimique de l'eau. Avec l'accroissement de l'expérience dans ce domaine, des critères plus fiables peuvent être obtenus en affectant les concentrations des divers composés présents de facteurs de pondération adéquats. En outre, un système de monitoring pour la qualité de l'eau doit être fondé sur des analyses chimiques ; à cet effet, un certain nombre de techniques sont déjà connues, qui peuvent être développées et appliquées rapidement.

Cependant, en ce qui concerne les mesures permanentes et automatiques, les indicateurs biologiques restent encore du domaine de la recherche de laboratoire.

5.2 PARAMETRES IMPORTANTS DE LA QUALITE DE L'EAU

La qualité des eaux de surface dépend d'un grand nombre de paramètres, dont certains sont en relation très étroite, qui constituent le point de départ d'un modèle mathématique standard. Les paramètres qui vont être discutés dans ce chapitre se répartissent dans les groupes suivants : paramètres chimiques standards, paramètres physiques, bilan en oxygène, paramètres d'eutrophisation, composés odorants, huiles minérales et phénols, métaux en traces et micro-polluants organiques.

a. Paramètres physiques

Parmi ces paramètres, on distingue : niveau, courant et température, qui sont les éléments habituellement mesurés en hydrologie. Mais d'autres paramètres, tels que radiation solaire et précipitations dans la région d'où la rivière reçoit ses eaux, sont aussi intéressants à connaître. La radiation solaire est le facteur essentiel en photosynthèse. Combinée à la quantité d'oxygène dissous et à la DCO, elle constitue un paramètre de base pour déterminer les équations de bilan en oxygène des eaux naturelles. Les données des précipitations sont intéressantes pour prévoir les niveaux et le courant ; mais les concentrations en phosphates et en nitrates peuvent varier en fonction du lessivage des terres agricoles. Si les effets des chutes de pluie peuvent être évalués, l'augmentation de ces concentrations pourra alors être prévue. De même, la turbidité des courants peut changer

en raison de déversements supplémentaires de particules d'argile et de sable ou de la remise en suspension de sédiments du fait de l'accroissement de la vitesse du courant. Or, de grandes quantités de métaux et de pesticides adsorbés peuvent être présents dans les sédiments en question.

b. Paramètres chimiques standards

Ces paramètres chimiques standards sont le pH, la turbidité, la concentration totale en ions (conductivité) et quelques autres ions spécifiques dont les concentrations sont plus élevées que des traces. En fonction des ions présents dans le milieu, on pourra déterminer ceux qui doivent être mesurés avec précision. Parmi ceux-ci : ions Cl^- , CN^- , F^- , etc.

c. Bilan en oxygène

Le bilan en oxygène est déterminé par l'oxygène dissous et la DBO. Comme la quantité d'oxygène dissous dépend de la température, elle doit être exprimée en pourcentage de la concentration maximale. Par conséquent, la température (et également la radiation solaire, comme nous l'avons indiqué précédemment) doit être mesurée en tant que paramètre physique. L'évaluation de la DBO nécessitant trop de temps et ne pouvant être effectuée de façon valable par un appareillage automatique, elle a été remplacée par celle de la DCO. Ceci a pour avantage de mettre en évidence des substances non ou difficilement dégradables.

d. Paramètres d'eutrophisation

Les phosphates et les nitrates sont deux paramètres qu'il importe de connaître en ce qui concerne les risques d'eutrophisation pour le milieu. La connaissance de ces paramètres n'est intéressante que si des conditions favorables à l'apparition de l'eutrophisation sont réunies, par exemple, si les eaux d'une rivière se déversent dans un lac, un réservoir d'eau potable ou tout autre bassin dans lequel il y a peu de courant.

e. Composés odorants

Les composés odorants ou les composés qui peuvent facilement être transformés en composés odorants (tels que les amines) ont des effets importants dans les zones où l'eau est utilisée à des fins récréatives, pour prélèvement d'eau potable, etc.

f. Huiles minérales et phénols

La détection et la mesure des huiles minérales doit intervenir de façon très rapide afin de déceler les déversements d'huiles et les contenir avant qu'ils

ne s'étendent le long des côtes, des rives et des plages. La mesure des particules d'huiles flottantes est aussi nécessaire que celle d'huiles dissoutes. L'origine d'une nappe d'huile peut être déterminée par une analyse de sa composition, de sa teneur en soufre et des métaux en traces qui y sont contenus (par exemple, vanadium).

Les phénols présentent un intérêt primordial pour l'eau potable : du fait de la chloration des eaux naturelles, les phénols sont transformés en chlorophénols (bien connus pour leur mauvais goût) qui peuvent altérer complètement la qualité de l'eau potable, même à de très basses concentrations (quelques $\mu\text{g/litre}$ seulement).

g. Métaux en traces et micro-polluants organiques

La "liste noire" adoptée par le Comité international du Rhin comprend les micro-polluants organiques et inorganiques suivants : composés organochlorés, composés silico-organiques, phosphore contenant des pesticides, composés organiques de l'étain ainsi que de mercure et cadmium. Ces composés ne sont plus tolérés en quantités détectables dans les eaux naturelles. La "liste grise" comprend, parmi d'autres éléments tels que huiles, phénols et composés odorants, les métaux suivants : Zn, Cu, Ni, Pb, Se, As, Sb, Mo, Ti, Sn, Ba, Be, U, CN^- , F^- , NO_3^- . Les rejets des composés de la liste grise doivent être évités dans la mesure du possible. Ceux de la liste noire doivent avoir la priorité dans tout système de contrôle et d'alerte. En outre, pour ces derniers, un appareillage automatique rapide doit être développé. Les concentrations des composés de la liste grise doivent être mesurées à une fréquence moindre et faire partie d'un système de mesure de tendances. Dans un proche avenir, on peut s'attendre à ce qu'un nombre de composés de la liste grise soient transférés dans la liste noire.

5.3 RESEAUX DE SURVEILLANCE

a. Aspects généraux

Un réseau de surveillance (système de monitoring) comme son nom l'indique (*monitorius* = avertissement), a pour rôle d'avertir. Cet avertissement peut être à long terme (indiquant que la situation se détériore lentement) ou à court terme (pour donner l'alerte). En fonction des informations fournies par le système, différentes actions peuvent être lancées, parmi lesquelles la détection des polluants ne constitue qu'un exemple.

Les deux objectifs principaux d'un réseau de surveillance sont : d'une part, l'indication des tendances ou des lentes variations de la qualité de l'eau et, d'autre part, l'indication de changements brutaux dans la situation normale, qui sont des variations imprévues, excédant les fluctua-

tions normales des concentrations des composés considérés.

b. Caractéristiques des réseaux de surveillance

En ce qui concerne les caractéristiques de fonctionnement des réseaux de surveillance, diverses spécifications doivent être définies, telles que fréquence des mesures, délai entre l'échantillonnage et les résultats d'analyse, précision, limites de détection minimales, spécificité, etc. En outre, ces systèmes présentent également des propriétés communes telles que fonctionnement sans surveillance, traitement et transmission automatiques des données, calibrage automatique.

b.1 Fréquence

Pour mesurer les tendances générales de la pollution, la fréquence des échantillonnages peut être assez faible, variant entre une fois par jour et une fois par semaine. Il faut veiller à ce que la fréquence d'échantillonnage ne coïncide pas avec la période des fluctuations ; en effet, ceci fausserait les conclusions en raison du cycle journalier ou hebdomadaire des activités humaines et industrielles, notamment si le rythme d'échantillonnage choisi est journalier ou hebdomadaire. Avec un échantillonnage fait au hasard, ces fluctuations naturelles peuvent être décelées.

En ce qui concerne les réseaux d'alerte, une fréquence d'échantillonnage beaucoup plus élevée est nécessaire. Cette fréquence dépend évidemment des fluctuations statistiques attendues, de la densité des points de rejets le long de la rivière, de la vitesse du courant et de la densité des points de prélèvement d'eau. Pour déterminer les paramètres généraux, tels que turbidité, pH, bilan en oxygène, etc., une lecture des instruments toutes les 5 à 10 minutes est possible avec les techniques existantes. Pour les hydrocarbures, la fréquence d'alerte minimale est d'une fois toutes les 15 minutes. Pour les métaux lourds, bien que l'on ne connaisse encore que peu de choses au sujet des fluctuations dans leurs concentrations, une fréquence d'échantillonnage d'une fois par heure semble être satisfaisante pour le moment. Enfin, pour la détection des polluants, une très haute fréquence d'échantillonnage est nécessaire.

b.2 Délai

Le délai entre l'échantillonnage et l'obtention des résultats détermine la célérité d'un réseau de surveillance. Pour mesurer les tendances générales de la pollution, les délais n'ont pas d'importance, pourvu que l'échantillon ne soit pas détruit au cours de son stockage ou de son transport. En ce qui concerne l'alerte et la détection de polluants, le délai doit être aussi bref que possible ; il n'est cependant pas utile que ce délai soit

plus court que le rythme de succession des échantillonnages, qui varie, selon les composés qui doivent être mesurés, de quelques minutes à une heure. Pour les métaux lourds, cet ordre de grandeur peut être obtenu à l'heure actuelle par diverses méthodes.

b.3 Fidélité et précision

Les résultats obtenus par des mesures simples des métaux lourds contenus dans les eaux naturelles sont sujets à un certain nombre d'erreurs. Leur fidélité, et même leur précision doivent sans aucun doute être améliorées.

Une comparaison récemment établie (73) mérite d'être mentionnée ici : deux échantillons d'eau de mer ont été envoyés à plusieurs laboratoires pour analyse de leur contenu en zinc. Certains de ces laboratoires travaillaient avec les mêmes méthodes, d'autres avaient des méthodes différentes. Les valeurs extrêmes ayant été exclues, les concentrations de l'un des échantillons furent évaluées à 4,9 $\mu\text{g/litre}$, avec un écart standard de 4,6 $\mu\text{g/litre}$; pour l'autre échantillon les concentrations étaient de 5,6 $\mu\text{g/litre}$, avec un écart de 5,3 $\mu\text{g/litre}$. Mais ces résultats sont en fait insuffisants pour rendre compte d'une différence réelle dans les concentrations en zinc aux deux points de prélèvements, situés pour un échantillon dans les eaux profondes du Pacifique et pour l'autre dans celles de la mer des Caraïbes. Ces mêmes résultats désastreux ont été obtenus aussi bien avec une instrumentation simple et peu onéreuse qu'avec un équipement compliqué. De plus, la dispersion importante des résultats ne permet pas de déceler les différences des méthodes utilisées.

Cet exemple montre bien que des améliorations doivent être apportées dans les techniques d'analyse chimique dans l'environnement marin. Il met en évidence le besoin d'équipement automatique, qui permet de relever des échantillons toutes les heures, ou même plus fréquemment, et qui fournit les résultats dans un très court délai. En suivant attentivement l'évolution de la concentration de divers éléments en un même endroit, la mesurant avec une même méthode, il est possible de définir un traitement statistique des données et une évaluation beaucoup plus précise des concentrations que celle obtenue par l'analyse d'un seul échantillon.

En ce qui concerne les paramètres physiques et chimiques standards, la précision actuelle est de 10%. La fidélité des analyses peut être considérablement améliorée par un étalonnage fréquent des instruments. D'autres erreurs affectant les résultats peuvent provenir du système d'échantillonnage.

Pour les mesures d'alerte, il n'est pas nécessaire d'avoir une très grande fidélité, pourvu que l'on puisse

décélérer avec sûreté les changements excédant les fluctuations normales propres à la rivière et les variations statistiques des méthodes d'analyse.

La fidélité et la précision des mesures de tendances doivent être beaucoup plus élevées ; mais, ces mesures étant échelonnées sur une longue période de temps, elles comportent plusieurs échantillonnages et, de ce fait, la précision est généralement suffisante.

b.4 Limites de détection

Seules de basses limites de détection ont une importance pour déterminer les substances présentes à de très faibles concentrations, telles que les métaux lourds et les composés organohalogénés. Pour les paramètres chimiques standards, la fidélité a plus d'importance et pour quelques autres composés (tels que les phosphates ou les huiles), la plus basse limite de détection requise est donnée par la concentration maximale acceptable de ces composés dans les eaux de surface. Pour les métaux lourds, les limites de détection requises varient de 0,1 µg/litre (ou même moins pour le mercure) à quelques µg/litre pour le zinc, et peuvent être obtenues avec un appareillage actuel.

Les limites de détection recherchées pour les mesures de tendances ne sont pas les mêmes que celles pour les alertes. Les mesures de tendances étant effectuées même en cas de faible pollution, les limites de détection requises sont très basses (par exemple, 10% du niveau moyen de pollution existant). Pour les alertes, les limites peuvent être plus hautes, mais ici un seuil doit être décelé avec une fiabilité de 95%.

b.5 Spécificité

Une méthode est dite spécifique si la fidélité des résultats de mesure d'un composé n'est pas sérieusement influencée par la présence d'autres composés. Il est évident que l'instrumentation à utiliser dans un réseau de surveillance automatique doit avoir une grande spécificité propre.

Les mesures d'alerte étant effectuées avec un appareillage automatique, la spécificité de ce dernier doit être importante. Dans certains cas, les spécifications doivent être définies en fonction des composés à étudier et des niveaux d'interférence possible avec d'autres composés.

Pour les mesures de tendances, la spécificité peut toujours être améliorée par un pré-traitement adapté des échantillons pendant lequel les composés susceptibles d'interférer sont éliminés.

Au point 5.4 seront examinées les méthodes d'analyse disponibles pour la mesure de certains composés dans l'eau et confrontées avec les conditions requises mentionnées ci-avant.

c. Systèmes manuels et automatiques

Le but d'un réseau de surveillance est de relever des données sur la qualité de l'eau dans son sens le plus large. Des échantillons d'eau sont prélevés en des lieux et à des moments différents, sont analysés, et les résultats de ces mesures sont utilisés pour déterminer si une action doit être entreprise ou non. Le système doit être défini de façon à ce que le maximum d'informations soit rassemblé avec un minimum d'effort et au moindre coût. La conception d'un réseau de surveillance dépend des questions à résoudre, des polluants considérés, de la topographie de la région étudiée, du temps de réponse voulu, de la fidélité requise, de la gamme de concentrations attendue et, ce qui est le point essentiel, de la disponibilité de techniques analytiques adaptées, capables de donner des résultats spécifiques fiables, directement comparables avec les données obtenues avec d'autres méthodes.

En principe, deux méthodes différentes sont utilisées pour la surveillance et le contrôle de la pollution de l'eau :

- . collecte d'échantillons d'eau en des lieux différents et analyse manuelle (ou mécanisée) dans un laboratoire central ;
- . mesure automatique in-situ de polluants spécifiques ; dans les systèmes les plus avancés, les données sont transmises à un point central par un système de télé-mesure directe.

Un système mixte peut être envisagé : il s'agit du système de surveillance mobile, constitué de camions ou de bateaux équipés mais, l'ensemble étant assimilé à un réseau, la fréquence d'échantillonnage par station est faible. Le système mobile peut constituer la première étape de l'installation de réseaux automatiques et une source d'information supplémentaire sur les données obtenues avec de tels réseaux.

c.1 Systèmes manuels

Cette méthode est évidemment la plus ancienne mais est encore en vigueur pour de multiples opérations dans de nombreux pays. Les échantillons d'eau sont collectés dans des bouteilles en verre ou en plastique -quelques réactifs primaires peuvent être ajoutés pour s'assurer que l'échantillon est bien protégé (ajustage du pH, filtration)- et les bouteilles sont transportées dans un laboratoire central pour analyse des composés en traces avec des méthodes d'analyse standards bien connues.

2) **Les avantages** de ce système sont les suivants :

- bien que l'équipement de base nécessite un investissement important (pour un laboratoire de chimie bien équipé), les stations d'échantillonnage sont peu onéreuses ;

- toutes les techniques analytiques sont déjà connues ;
- le système peut être adapté au nombre de composés : si des composés doivent être ajoutés, cela peut être fait sans avoir recours à de nouveaux instruments ; en outre, le nombre de sites d'implantation de stations de surveillance peut être adapté aux besoins sans aucune difficulté.

2) A ces avantages cependant, correspond un certain nombre d'**inconvénients** qui rendent le système impropre à un contrôle actif :

- la fréquence d'échantillonnage est très lente. Pour prendre des échantillons d'eau, une fréquence d'une fois par jour et par station semble actuellement être un maximum. Cette situation peut être améliorée par l'utilisation d'échantillonneurs mécaniques, prenant des échantillons toutes les heures et les conservant dans des conditions bien précises. Ces appareils sont bien développés et pourraient également être utilisés dans des stations automatiques. Ce point sera ré-examiné plus loin ;
- le délai entre l'échantillonnage et l'obtention des résultats d'analyse est très long ;
- en général, le système ne fonctionne pas 24 heures sur 24 ;
- en raison de la faible fréquence d'échantillonnage, toute corrélation est perdue entre les différents polluants et les différents lieux de collecte, ce qui rend plus difficile la détection et la connaissance de la progression des polluants dans le milieu ;
- les réseaux denses ou étendus requièrent un personnel nombreux pour manipuler l'énorme quantité d'échantillons prélevés, ce qui augmente considérablement les coûts d'exploitation.

Les méthodes manuelles examinées ci-dessus peuvent difficilement assurer les mesures d'alerte. Par contre, elles peuvent être employées pour la mesure des lentes variations (tendances). Par ailleurs, un système manuel peut être très utile pour ouvrir la voie aux systèmes automatiques ou pour étudier l'extension de systèmes automatiques à un plus grand nombre d'éléments ou de stations.

c.2 Systèmes automatiques

Dans un système automatique, l'analyse des échantillons d'eau est effectuée in-situ. Les échantillons ne sont pas transportés mais les résultats des mesures sont transmis à un système central. Ainsi, puisqu'il n'y a

pas de transport d'éléments, la transmission des résultats peut se faire facilement et rapidement, par des réseaux de téléphone, de télégraphe ou de télex.

Les appareils de mesure sont directement reliés aux réseaux de transmission et les données sont rassemblées sans intervention humaine. Un appareil de traitement central (un petit ordinateur) rassemble automatiquement les données des diverses stations et effectue les calculs correspondants avant de présenter ces données au dispositif de stockage intégré des échantillons, afin de préserver les échantillons "anormaux" en vue d'une analyse manuelle plus approfondie. Ces échantillons peuvent éventuellement servir de preuve légale.

Le nombre des échantillons à analyser manuellement est ainsi réduit aux seuls échantillons réellement significatifs, ce qui réduit considérablement le travail à effectuer. Les calculs réalisés par l'ordinateur comprennent : la détermination des valeurs moyennes dans un temps donné (y compris répartition statistique), la comparaison des données des différentes stations, la confrontation des chiffres obtenus aux seuils pré-établis et la comparaison des tendances à court terme avec les valeurs prévues, de manière à pouvoir déclencher les alertes correspondantes.

En ce qui concerne la pollution de l'air, ce système est utilisé depuis déjà plusieurs années (par exemple dans la région de Rotterdam) avec de très bons résultats.

1) **Les avantages** des systèmes automatiques par télé-mesure sont résumés ci-après :

- les coûts de fonctionnement sont bas, notamment dans les stations sans surveillance reliées à un appareil de traitement des données bien programmé ; une personne seule peut faire fonctionner un vaste réseau. On peut citer ici en exemple, le réseau de surveillance national pour la pollution de l'air aux Pays-Bas, composé de 250 stations couvrant une superficie de 30.000 km² à terre ;
- la relation de temps entre les divers éléments et les diverses stations peut être trouvée facilement ;
- la détection des polluants est tout à fait possible ;
- le système donne un aperçu momentané de la situation sur une vaste étendue, permettant ainsi de savoir quelles sont les meilleures mesures à prendre en cas de pollution importante.

2) **Les inconvénients** en sont les suivants :

- notamment pour les stations sans surveillance, les conditions requises pour l'appareillage automatique, en ce qui concerne la fiabilité et la spécificité,

sont beaucoup plus sévères que pour les stations employant du personnel ou pour les systèmes d'échantillonnage manuels. En conséquence, il faut développer une instrumentation analytique qui puisse fonctionner efficacement en système automatique, mais ceci augmenterait le capital d'investissement par station ;

- le système n'est pas flexible en ce qui concerne l'addition d'autres éléments ou l'application à d'autres sites d'implantation. Avant qu'un réseau ne soit installé, il faut effectuer un choix parmi la liste des composés à mesurer, il faut développer l'appareillage automatique, sélectionner des sites d'implantation de stations, poser des câbles électriques et de télécommunication, etc.

Comme cela a déjà été indiqué précédemment, la meilleure solution est celle d'un système mixte : automatique dans toute la mesure du possible pour les éléments d'intérêt primordial, et mécanique pour les autres éléments. Pour un minimum de coût et d'effort, les avantages des deux systèmes peuvent être combinés par l'utilisation d'un ordinateur dans chaque station. Le nouveau système serait souple, rapide et fournirait le maximum d'informations souhaité pour la protection des eaux de surface.

d. Stations pour systèmes automatiques

d.1 Caractéristiques générales

Dans un système automatique pour la surveillance de la qualité de l'eau, toutes les stations d'un réseau ne sont pas du même type. Les éléments à mesurer dépendent de la situation locale. Les mesures ne sont pas seulement effectuées dans le but de déceler la présence de polluants. L'objectif est de savoir comment contrôler la qualité de l'eau de façon à entreprendre les actions adéquates pour éviter la présence des polluants. Cela signifie qu'un certain type de mesures doivent être prises aussi près que possible des sources connues de pollution.

En principe, le déversement d'une certaine quantité d'éléments polluants est autorisé en mer ou en rivière. La mesure à la source s'avère nécessaire pour vérifier, d'une part que les rejets ne dépassent pas les quantités permises et, d'autre part, que d'autres éléments pour lesquels une autorisation de rejet n'a pas été donnée ne sont pas déversés. En général, les stations de surveillance à la source sont assez simples ; seuls quelques paramètres dont l'intérêt est connu d'avance doivent être mesurés. Par ailleurs un certain nombre de rejets ne sont pas localisés : des accidents survenant pendant le transport, des infiltrations d'origine agricole ou industrielle, des éléments métaboliques, etc. peuvent affecter la qualité de l'eau et devraient également être contrôlés.

Dans un système de surveillance complet, le bassin hydrographique peut être divisé en unités plus ou moins isolées, dont les débits d'entrée et de sortie sont connus. Pour ces zones, un modèle mathématique prenant également en compte les paramètres de la qualité de l'eau peut être développé. Le nombre de paramètres à connaître est ici déterminé par la quantité de rejets prévue mais aussi par l'utilisation potentielle qui peut être faite de l'eau (irrigation, récréation, eau potable, eaux industrielles ou de refroidissement, etc.); le réseau est réalisé en fonction du modèle mathématique ainsi défini. Les paramètres mesurés sont directement utilisés comme données de base du modèle afin de comparer les données réelles avec celles prévues.

d.2 Types de sites d'implantation

On peut distinguer trois types de sites d'implantation de stations de surveillance :

1) Points nodaux

Ce sont tous les points du réseau où un ou plusieurs paramètres doivent être mesurés à une fréquence donnée (les stations à la source mentionnées précédemment entrent dans cette catégorie).

2) Points principaux

Ce sont tous les points du réseau où les paramètres importants doivent être mesurés afin de limiter les effets sur la qualité de l'eau.

3) Points de référence

Ce sont quelques points du réseau (équipés avec un appareillage plus général) qui permettent de vérifier si les points principaux donnent une image juste de la qualité de l'eau. Par exemple, on mesure en plusieurs points du réseau les concentrations de quelques métaux lourds, le choix effectué pour ces métaux étant fondé sur leur toxicité, leurs possibilités d'occurrence, la connaissance des points de rejets, etc.

Dans les points de référence, tous les éléments contenus dans l'eau sont mesurés régulièrement pour s'assurer que d'autres éléments ne se présentent pas brusquement à hautes concentrations dans le réseau alors que d'autres dont la fréquence d'apparition aurait décru, peuvent en être retirés.

d.3 Réseaux standards

Un réseau standard se compose comme suit :

1) Un modèle mathématique du bassin hydrographique considéré ;

2) Un certain nombre de stations automatiques situées en des points nodaux : à proximité des égouts, des lieux de rejet, des points de prélèvement d'eau pour divers usages. En outre, les stations des points nodaux doivent se trouver aux limites des diverses zones définies dans le modèle pour fournir les données de débits d'entrée et de sortie du système ;

3) Un certain nombre de stations plus importantes, en des points principaux et de référence, dans lesquelles sont mesurés plusieurs paramètres supplémentaires. En principe, dans les points de référence tous les paramètres sont mesurés mais à une faible fréquence. Ces mesures peuvent être effectuées à l'aide des méthodes chimiques manuelles standards. Aux points principaux sont mesurés, à une plus haute fréquence et de préférence avec un équipement automatique, quelques paramètres choisis parmi les plus importants en fonction des mesures effectuées aux points de référence.

Dans les stations situées aux points de référence, un grand nombre d'analyses doit être effectué. Ceci ne peut être fait d'une manière efficace que si l'on peut atteindre un haut degré d'automatisme dans les mesures en laboratoire et le traitement des données. A partir des mesures effectuées aux points de référence, on peut observer certaines corrélations entre les divers éléments (par exemple, si de nombreux éléments différents proviennent de la même source) et l'on peut retrouver les éléments correspondants pour les mesurer en des points principaux ou même en des points nodaux du réseau.

5.4 TECHNIQUES ANALYTIQUES

Nous allons examiner dans ce point les possibilités d'équipement entièrement automatique de stations de monitoring. Toutes les techniques analytiques connues ne peuvent pas être appliquées. Bien qu'en théorie il n'y ait pas de différence entre les méthodes d'analyse manuelle en laboratoire et les méthodes de monitoring automatique, les réalisations techniques peuvent toutefois être différentes. Cette différence tient à la façon dont le problème est abordé.

Pour les analyses en laboratoire, les techniques employées sont aussi souples que possible. Une instrumentation analytique standard est utilisée pour une large gamme de déterminations mettant en oeuvre diverses méthodes : méthodes spectro-photométriques, chromatographie en phase liquide et gazeuse et autres techniques chromatographiques, fluorescence aux rayons-X, spectroscopie de masse, spectroscopie par émission, activation neutronique, méthodes polarographiques, telles que polarisation anodique, etc.

En laboratoire, l'échantillon est modifié jusqu'à ce qu'il ait acquis une forme qui puisse être analysée avec les techniques disponibles. Ce traitement peut être effectué par destruction des composés chimiques qui contiennent l'élément étudié, par extraction, par lavage, par pré-concentration (si les concentrations sont inférieures aux

limites de détection des instruments), par addition de réactifs etc. Tous ces pré-traitements sont utilisés pour supprimer les interférences et augmenter la concentration des éléments ou composés étudiés.

Au contraire, pour les analyses automatiques dans des stations de monitoring sans surveillance, il ne s'agit pas d'adapter les échantillons aux techniques analytiques standards, mais d'utiliser des méthodes pouvant accepter et traiter les échantillons tels qu'ils arrivent dans la station. Des méthodes spécifiques adaptées aux composants que l'on veut déterminer et pouvant fonctionner dans des conditions de bruit de fond très sévères et de fluctuations importantes de la composition du milieu, restent à développer. En effet, la plus grande partie de l'instrumentation de laboratoire est conçue pour fonctionner dans des conditions parfaitement définies où tous les éléments susceptibles d'interférer ont été éliminés. Or, la plupart des instruments utilisés de nos jours pour la surveillance et le contrôle des eaux de surface sont des instruments de laboratoire légèrement modifiés et donnant donc des résultats peu fiables.

Les instruments simples, tels que les électrodes à ions sélectifs ne fonctionnent plus après peu de temps du fait des pellicules d'algues ou de vase qui se déposent à leur surface. En outre, il faut choisir des méthodes dans lesquelles l'addition de réactifs peut être évitée, à moins que ces réactifs puissent être produits sur place (par exemple, par électrolyse).

a. Méthodes d'analyse de l'eau

Nous allons décrire dans ce paragraphe quelques méthodes d'analyse automatique de l'eau. Brièvement, nous passerons en revue les principales méthodes de mesure des paramètres chimiques, du bilan en oxygène, des paramètres d'eutrophisation, des huiles, et, un peu plus en détail, les méthodes de mesure des métaux lourds, qui constituent l'objet de cette étude.

a.1 Paramètres chimiques standards

A l'heure actuelle, le pH et certains ions sont déterminés par des électrodes à ions spécifiques. Les électrodes à pH donnent des résultats acceptables en ce qui concerne la spécificité et le temps de réponse. Pour les composés chlorés, les électrodes à ions spécifiques sont lentes (minimum de 10 minutes pour temps de réponse) et sujettes à des interférences diverses. Ces électrodes peuvent être améliorées dans le futur ; cependant, d'autres techniques (coulométrie) présentent des propriétés plus intéressantes. Pour les années à venir, toutefois, les électrodes Cl^- semblent être le meilleur compromis.

La concentration totale en ions est mesurée par la conductivité. Avec une cellule de conductivité à quatre points, il n'y a aucun risque de contamination. Pour d'autres ions (tels que CN^- , F^-) des électrodes à ions spécifiques sont utilisées mais leur fiabilité est faible en raison des niveaux de concentration généralement bas. Enfin, la mesure de la turbidité par diffusion de la lumière ne requiert aucune amélioration.

Tableau 5.4.a-I

| | pH | pCl | Conductivité | Turbidité |
|-------------------|--------|---------|--------------------------------|-----------|
| Gamme | 5-10 | 2-5 | 0-2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ | 0-100 TU |
| Dérive | 0,05 | 0,05 | 0,1% | - |
| Dérive totale/24h | 0,05 | <0,1 | - | - |
| Erreur linéaire | < 1% | 5% | 1% | 5% |
| Reproductibilité | <0,01 | 0,01 | <0,1% | <1% |
| Temps de réponse | 2 min. | 10 min. | 2 min. | <2 min. |

a.2 Bilan en oxygène

Le bilan en oxygène est déterminé par la concentration de l'oxygène dissous et la DBO. L'évaluation de la DBO prenant au moins 24 heures, elle a été remplacée dans la plupart des cas par celle de la DCO.

L'oxygène dissous peut être déterminé de façon fiable par un capteur à membrane ampérométrique, fonctionnant dans la gamme de 0 à 100% de la valeur de saturation. La dérive et les écarts de non-linéarité ne dépassent pas 1% et le temps de réponse est inférieur à 2 minutes.

La DCO est déterminée en laboratoire par la méthode au bichromate. On fait bouillir pendant quelques heures l'échantillon d'eau avec du $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ comme oxydant et la quantité d'oxydant consommée est définie soit par titrage, soit par photométrie. La méthode est lente (quelques heures), des ions chlorés interfèrent et doivent être éliminés, et la fidélité pour les eaux de surface n'est pas très grande. Des méthodes rapides pour déterminer la DTO sont effectuées par combustion des parties combus-

tibles des échantillons entraînés dans un courant gazeux et par détermination correspondante de l'oxygène consommé (74). Ces méthodes sont rapides (quelques minutes), plus précises, même pour de très basses valeurs de DTO, et adaptables aux mesures automatiques. Pour évaluer rapidement la valeur de la DCO, aussi bien en eaux naturelles que dans des égouts, l'absorption UV donne de bonnes indications.

a.3 Paramètres d'eutrophisation

En ce qui concerne la détermination des phosphates et des nitrates, seules les méthodes de spectro-photométrie sont utilisées à l'heure actuelle. Elles suffisent dans de nombreux cas, car les changements qui interviennent dans les concentrations sont très lents. Des versions mécanisées des appareils photométriques ont été réalisées; leurs caractéristiques spécifiques sont les suivantes :

- . gamme de mesure : de 0 à 5 mg/litre,
- . temps de mesure du phosphore total : de 20 minutes à quelques heures (75).

a.4 Huiles minérales et phénols

Pour les huiles et les phénols, différentes méthodes ont été développées en ce qui concerne les mesures de tendance et pour les réseaux d'alerte. Pour ces derniers, les limites de détection sont plus élevées que pour les mesures de tendance. Des méthodes utilisant les radiations infra-rouges sont employées pour déceler les pellicules d'huiles flottantes d'une épaisseur de 10 microns. Les huiles en suspension et en solution peuvent être décelées par fluorescence (limites de détection aux environs de 1 mg/litre et pas très précises), par extraction automatique des échantillons et mesure dans les bandes UV, ou encore, après extraction, pré-concentration et nettoyage, par mesure dans des bandes infra-rouges (3,30 - 3,38 et 3,42 microns pour les parties aromatiques, les groupes CH₃ et CH₂). A la place de la spectroscopie infra-rouge, on peut aussi utiliser la chromatographie en lames minces ou la chromatographie en phase liquide et gazeuse. Ces méthodes, bien que très spécifiques et sensibles, sont des méthodes de laboratoire qui demandent beaucoup de temps (environ deux heures pour une détermination).

a.5 Méthodes analytiques pour les métaux lourds

Les méthodes permettant la détermination des métaux lourds vont être traitées plus en détail ci-après, puisque ces éléments constituent le sujet de la présente étude.

Deux points sont à préciser avant d'aborder l'instrumentation :

- . les gammes de concentration dans lesquelles doivent opérer les instruments,
- . et quelles parties des échantillons d'eau nous intéressent plus particulièrement.

En ce qui concerne le second point, il faut d'abord souligner la grande différence existant entre la masse totale de l'élément et la partie dissoute. Dans les deux cas, l'élément en question peut apparaître sous des formes différentes : la partie dissoute de l'élément peut se présenter sous une forme anionique ou cationique, sous forme de complexe ionique ou non-ionique ; la partie non dissoute peut être liée physiquement ou chimiquement à la matière en suspension ou peut être présente sous une forme colloïdale, ou sous une autre forme de suspension.

Le tableau suivant indique les concentrations de différents éléments, observées dans le Rhin*. La deuxième colonne donne les concentrations totales ; la troisième les concentrations dissoutes après que les particules solides ont été éliminées par centrifugation.

| Elément | Total (µg/litre) | Après centrifugation |
|---------|------------------|----------------------|
| Cd | 2,7 - 7,2 | 1,1 - 3,5 |
| Pb | 29 - 78 | 2 - 15 |
| Cu | 29 - 74 | 7 - 25 |
| Zn | 110 - 570 | 56 - 205 |
| Ni | 10 - 17 | 6 - 13 |
| Co | 2,5 - 8 | 1 - 4,5 |
| Cr | 7 - 124 | 1,5 - 18 |
| As | 8 - 20 | 4,5 - 7,5 |
| Hg | 0,6 - 2 | 0,2 - 0,4 |

* Les chiffres ici diffèrent de ceux donnés dans le tableau 5.1.a.3-I: dans le premier tableau les chiffres indiquent les valeurs minimales et maximales trouvées à ce jour ; dans ce tableau-ci, les chiffres se rapportent à une série de mesures effectuées sur quelques jours et déterminant les concentrations en élément total et dissous.

Ce tableau répond également au premier point mentionné précédemment : quels niveaux de concentration peuvent être obtenus. En général, il est intéressant de connaître la concentration totale des éléments dans les eaux de surface mais les analyses sont plus difficiles en raison de la non-homogénéité des échantillons.

Pour la détermination des éléments ayant une concentration comprise dans la gamme de 10 µg/litre, on dispose de plusieurs méthodes :

- . des méthodes directes (sans pré-concentration),
- . des méthodes indirectes (qui nécessitent une pré-concentration).

1) Méthodes directes

Parmi les méthodes directes utilisées pour évaluer la quantité de métaux lourds contenue dans l'eau, sont surtout connues des techniques analytiques de laboratoire, telles que : analyse par activation neutronique, spectroscopie de masse et spectroscopie par émission. Ces trois méthodes sont des méthodes multi-éléments (c'est-à-dire que les concentrations de plusieurs éléments sont déterminées simultanément) mais les appareils sont chers et peuvent difficilement fonctionner sans surveillance.

Pour la surveillance automatique de quelques (peu nombreux) éléments, simultanément ou successivement, la meilleure méthode semble être la spectroscopie par absorption atomique, utilisant des fours à électrodes de carbone. Récemment, la durée de vie des fours à électrodes de carbone a été considérablement améliorée. Bien qu'en principe cette méthode soit classée parmi les analyses uni-élément (le cycle de vaporisation, destruction et atomisation varie pour chaque élément et, en outre, différentes sources de lumière doivent être utilisées), il est possible de l'adapter à un appareillage automatique fonctionnant pour quelques éléments (3 à 5). Les limites de détection suivantes sont possibles :

| Elément | Limites de détection (µg/litre) |
|---------|------------------------------------|
| Hg* | 0,1 |
| Cd | 0,01 |
| Pb | 1 |
| As | 0,1 |
| Zn | 0,01 |
| Cr | 1 |

* Technique SAA ou en vapeur froide.

De plus, l'analyse est rapide : le résultat est connu quelques minutes seulement après l'introduction de l'échantillon.

La méthode d'absorption atomique peut aussi fonctionner en eau de mer, moyennant un pré-traitement de l'échantillon destiné à supprimer la haute teneur en sel qui, sinon, interfère dans les mesures.

Pour obtenir une eau très propre (eau potable) certains éléments doivent être évalués par méthode polarographique, telle que polarisation anodique. Toutefois, il faut d'abord que les particules organiques de l'eau soient détruites, que le pH soit optimisé pour chaque élément et que les éléments susceptibles d'interférer soient éliminés. Bien que la méthode soit simple, son emploi est limité aux laboratoires. Seuls quelques éléments peuvent être déterminés. Un pré-traitement des échantillons par méthode chromatographique (colonnes échangeuses d'ions) pourrait améliorer la sélectivité mais nécessiterait des recherches plus approfondies.

La dernière méthode que nous mentionnerons ici est celle des électrodes à ions sélectifs. Leur limite de détection est généralement trop haute et leur faculté de sélection pauvre. De nouveaux développements (tels que les électrodes enrobées) pourraient les rendre plus sélectives. On rencontre avec les électrodes à ions sélectifs les mêmes problèmes qu'avec les méthodes polarographiques : difficultés pour trouver le milieu adéquat et pour détruire les particules organiques. De plus, les problèmes de contamination en eaux naturelles sont importants (algues, vase, boue). La méthode doit encore être expérimentée pour l'eau potable et peut-être aussi pour les effluents industriels dans lesquels les concentrations sont élevées et d'où les éléments pouvant interférer sont absents.

2) Analyses après pré-concentration

Parmi les méthodes d'analyses passées en revue dans le chapitre précédent, seule la spectroscopie par absorption atomique pourrait être adaptée à un appareillage automatique utilisable dans des stations de surveillance pour les eaux de surface. L'inconvénient est qu'il s'agit là d'une méthode uni-élément. Les méthodes multi-éléments, dont les limites de détection sont suffisamment basses, sont si compliquées que leur emploi a dû être limité aux laboratoires d'analyse parfaitement équipés.

Pour appliquer des techniques de pré-concentration, d'autres méthodes existent : la pré-concentration peut être réalisée par des colonnes échangeuses d'ions avec élimination à l'acide, par extraction, et par co-précipitation. Les méthodes par extraction sont en plein développement et on peut s'attendre dans un proche avenir à ce que des stations automatiques soient équipées avec des instruments pour

analyses multi-éléments rapides. Après extraction et concentration des éléments extraits, l'analyse multi-éléments par fluorescence aux rayons-X à énergie dispersive semble être adéquate.

Dans l'exemple ci-dessus, rien n'a été dit au sujet des techniques d'étalonnage utilisées. Pour les stations automatiques, une méthode d'étalonnage fiable, pouvant être mise en oeuvre par un signal télécommandé, est nécessaire. La meilleure méthode d'étalonnage serait une technique standard d'addition, afin d'éliminer les effets des bruits de fond.

b. Commentaires généraux concernant en particulier l'eau de mer

En se reportant aux données des experts réunis en décembre 1970 à Rome par la FAO pour discuter de la pollution des eaux marines, nous rappellerons les points suivants :

- . La concentration naturelle des éléments Cr, Cd, Zn dans l'eau de mer est voisine de :

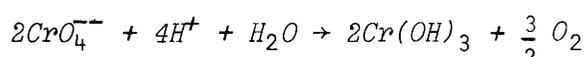
- 0,04 µg/l pour Cr,
- 0,02 à 0,1 µg/l pour Cd,
- 2,00 à 10,00 µg/l pour Zn.

- . Ces micro-quantités se retrouvent généralement sous les formes suivantes (plus ou moins complexées) :

- d'hydrate $\text{Cr}(\text{OH})_3$ pour le Cr^* ,
- de ZnCl^- pour le zinc,
- de CdCl^{3-} ou CdCl^2 pour le cadmium.

- . Ces éléments métalliques peuvent être dissous ou adsorbés sur les organismes ou particules en suspension dans le milieu marin.
- . Une grande difficulté dans la détermination précise des éléments correspond au bon échantillonnage et à la bonne conservation de l'échantillon. Les deux écueils étant d'une part l'adsorption sur les parois ou la sédimentation qui diminuent les valeurs et la contamination qui les augmente.
- . Des études interlaboratoires ont montré la difficulté de reproductibilité dans l'analyse des traces de métaux lourds dans le milieu marin (non homogénéité due aux éléments du bios marin en particulier).

* Les chromates sont réduits dans l'eau de mer



- . Quand il s'agit des sédiments ou organismes marins, la dissolution, à l'ébullition, à reflux, en milieu acidifié, peut entraîner des difficultés. Il faut faire ainsi très attention à la contamination par les catalyseurs de minéralisation. Les études en cours pour la minéralisation à basse température (par micro-ondes) viendront probablement à point pour faciliter les choses.
- . Les procédures de concentration des éléments à l'état de traces comportent entre autres, avec la complexion et l'échange d'ion sur résines, l'extraction par solvant et l'enrichissement par élimination de l'eau. Ces opérations sont souvent combinées.

Prenons par exemple le cas de l'extraction par solvant, après concentration par évaporation. En principe, seuls les éléments restés dissous sous forme d'ion libre ou de complexe peu stable seront extraits (sans compter la difficulté qui peut provenir de précipitations pendant la concentration ou d'adsorption sur parois). D'où l'intérêt de la S.A.A. directe.

Les méthodes d'analyse multi-éléments sont dans ce sens intéressantes pour l'examen de l'eau de mer* car elles donnent des informations simultanées correspondant à une distribution non naturelle des éléments, et donc sur la pollution. Par exemple, la méthode d'extraction par l'ammonium pyrrolidine dithiocarbamate suivie de la S.A.A. ou de la fluorescence est multi-éléments, entre autres, pour Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, etc.

. Méthode d'analyse pour le chrome

La méthode de choix est la spectroscopie d'absorption atomique (S.A.A.). Généralement, le chrome total est déterminé en premier, puis le chrome hexavalent.

c.1 Chrome total

La S.A.A. semble devoir être généralement reconnue comme méthode de référence. Une autre méthode acceptée par l'O.M.S., bien que moins précise, est la méthode par photométrie, après transformation du chrome^{III} en chrome^{VI}.

L'oxydation du Cr^{III} en Cr^{VI} se faisant généralement par le permanganate de potassium en excès et réduction subséquente du KMnO_4 par le nitrure de sodium ; la colorimétrie se faisant avec diphenyl carbazide. Cette technique peut être mécanisée, mais non automatisée pour une utilisation sans surveillance dans le milieu. Par ailleurs, il est à préciser que toutes les méthodes photométriques sont influencées par des interférences sérieuses dues à d'autres composants.

* Une des caractéristiques de celle-ci étant l'invariabilité des concentrations relatives des éléments.

c.2 Chrome hexavalent

Le Cr^{VI} est extrait par solvant puis mesuré par S.A.A. De la même façon, et sous les réserves mentionnées ci-avant, la photométrie avec diphenyl carbazide peut être utilisée.

d. Méthodes d'analyse pour le zinc et le cadmium

La méthode de choix est, ici encore, la spectroscopie d'absorption atomique*.

Le solvant est un mélange d'ammonium pyrrolidine dithiocarbamate et de méthyl-isobutyl-cetone.

L'absorption atomique peut être classique, avec flamme, mais on peut gagner encore en sensibilité avec le four sans flamme.

La méthode S.A.A. est donc recommandée ; elle est reprise comme méthode de référence pour le "manuel de l'O.M.S." d'examen des eaux ; elle est également préconisée par les experts du groupe ISO TC 147 qui s'occupent de la normalisation des analyses d'eaux.

En dehors de la S.A.A., deux méthodes sont également utilisées :

- la méthode avec dithizone, qui est une méthode colorimétrique ;
- la méthode par redissolution anodique, suivie de chrono-ampérométrie, qui est une méthode polarographique.

La photométrie avec dithizone manque de spécificité (il y a toujours un certain recouvrement des zones d'extraction et des zones d'absorption pour les éléments proches : Pb/Bi par exemple, ou Zn/Cd, etc.). Pourtant, pour faire des analyses dans un milieu connu (eau potable) la méthode photométrique peut être utilisée.

En ce qui concerne la polarographie par redissolution anodique, qui est encore meilleure pour le cadmium que pour le zinc, cette méthode peut être également très valable, mais comporte les difficultés de préconditionnement de l'échantillon (pH).

Nous dirons seulement un mot de la méthode par "activation neutronique"**. C'est une méthode spéciale, à la portée

* Si la technique du four au charbon est utilisée, une pré-concentration de l'échantillon n'est pas nécessaire. D'ailleurs, pour le zinc, les concentrations sont généralement si élevées, qu'une méthode directe est toujours possible.

** Dans un réacteur nucléaire

de quelques laboratoires seulement, la durée de l'analyse étant longue, de l'ordre de plusieurs semaines.

e. Méthodes d'analyse pour les cyanures et composés cyanés

Après une opération préalable de séparation par distillation, après acidification pour les cyanures totaux, ou séparation par microdiffusion*, la colorimétrie avec pyridine pyrazolone peut être préconisée.

Nota (1) s'il ne s'agit pas de traces on peut utiliser l'argentométrie,

(2) s'il s'agit seulement de suivre une évolution, l'utilisation d'une électrode spécifique est possible.

5.5 DONNEES ECONOMIQUES GENERALES**

a. Généralités

Nous donnerons dans ce paragraphe des informations générales sur les investissements et les coûts d'opération des systèmes de surveillance ainsi que quelques données particulières aux équipements individuels de mesure. Ces chiffres ne doivent être considérés que comme des indications, un certain nombre de paramètres ne pouvant évidemment pas être cernés avec précision du fait qu'ils dépendent très largement des conditions particulières du site d'implantation.

b. Réseaux de surveillance

Pour les paramètres standards de contrôle de la qualité des eaux (pH, conductivité, potentiel redox, température, oxygène dissous et un ou deux ions spécifiques), des stations automatiques et non-automatiques peuvent être envisagées. Les principales différences entre ces deux types de station sont rappelées ci-après :

- . dans les stations automatiques, les capteurs sont équipés de dispositifs de nettoyage à ultra-sons ;
- . les stations automatiques possèdent des réservoirs contenant des fluides qui peuvent être introduits dans les chambres de mesure pour un étalonnage en deux points des capteurs. Cet étalonnage peut d'ailleurs être commandé par un signal à distance depuis un centre de contrôle ;
- . les stations non-automatiques doivent être visitées tous les deux jours pour les opérations de nettoyage, d'étalonnage et le relevé des mesures. Rappelons que les stations automatiques permettent un fonctionnement continu et sans surveillance pendant 30 jours.

* *Technique de Conway*

** *Source privée*

b.1 Investissements

Différentes sociétés donneront évidemment des prix différents pour des stations non-automatiques mais, souvent, ces prix ne correspondent pas à des spécifications homogènes et ne tiennent pas compte des diverses options possibles. Pour ce type de station, 15.000 u.c. semblent toutefois être un prix moyen valable.

Pour une station automatique équipée de systèmes de nettoyage, d'étalonnage et de stockage d'échantillons (dans le cas de la présence de très forts gradients de pollution occasionnelle) mais ne permettant qu'une sortie locale des données, le coût d'investissement est d'environ 40.000 u.c. ; pour une transmission à distance des données, une somme d'environ 8.000 u.c. doit être ajoutée pour les organes de codage, de transmission, de décodage, etc.

Le raccordement sur ligne téléphonique coûte approximativement 100 u.c. sur la base des prix pratiqués aux Pays-Bas. Un réseau de surveillance en temps réel, comprenant un ordinateur et un centre de traitement des données, requiert un investissement de l'ordre de 60.000 u.c. pour l'ordinateur plus 50.000 u.c. environ par station. Il est évident que de tels réseaux ne sont envisageables que si 10 stations au moins sont prévues.

b.2 Coûts d'opération

Aux Etats-Unis, où l'installation de stations de surveillance (y compris stations de mesure) coûte de 20.000 à 25.000 u.c., des coûts d'opération du même ordre de grandeur sont généralement admis. Cependant, il est à noter que le coût de la main-d'oeuvre est plus élevé aux Etats-Unis qu'en Europe et que les distances entre les points de mesure sont plus grandes.

Les stations de surveillance des eaux de surface sont en général du type semi-automatique et doivent être visitées à quelques jours d'intervalle. En outre, les coûts d'opération comprennent la transformation des bandes d'enregistrement en données chiffrées directement exploitables.

Le coût d'opération d'une station entièrement automatique (une visite par mois et sortie des données sur ordinateur) en Europe sera nettement moins élevé.

EXEMPLE DE CALCUL POUR LES U.S.A. ET L'EUROPE

*U.S.A. Un ingénieur visite en moyenne 2 stations par jour.
En un mois, il visite chaque station 12 fois (une visite tous les 2,5 jours environ).
Un mois comporte 22 jours de travail, soit 44 visites, soit encore $44/12 = 3,75$ stations visitées par homme.
En plus de deux ingénieurs, l'équipe comprend une personne à l'atelier pour l'entretien, les réparations, etc. et une personne pour le dépouillement des bandes d'enregistrement.*

Ainsi, 4 personnes sont nécessaires pour exploiter 7,5 stations semi-automatiques, soit moins de 2 stations par personne.

Compte tenu des frais de déplacement, des pièces de rechange et des travaux en atelier, un ingénieur aux U.S.A. coûte environ 40.000 u.c. par an, cette somme étant en assez bon accord avec l'estimation de 20.000 à 25.000 u.c. mentionnée plus haut.

EUROPE Pour un réseau de surveillance entièrement automatique et relié à un ordinateur central, les prévisions relatives aux coûts d'opération en Europe peuvent se résumer comme suit :

Un ingénieur pourra vraisemblablement visiter 2,5 stations par jour. Il devra visiter chaque station une fois par mois.

Le mois comportant 22 jours de travail, 55 visites pourront être faites, soit 55 stations par homme.

En plus de deux ingénieurs, l'équipe comprendra également une personne à l'atelier mais il n'y a pas besoin d'avoir quelqu'un pour le dépouillement des enregistrements.

Ainsi, 3 personnes seulement seront nécessaires pour exploiter 110 stations, soit une moyenne de 37 stations par homme.

Compte tenu des frais de déplacement, etc. un ingénieur en Europe coûte environ 30.000 u.c. par an, ce qui correspond à un coût d'exploitation de l'ordre de 900 u.c. par station automatique installée.

Toutefois, à ce coût devra être ajouté celui de la location de lignes téléphoniques (environ 3.000 u.c. aux Pays-Bas pour une station) ce qui amène le coût d'opération total annuel par station à environ 4.000 u.c.

Le coût d'opération d'un réseau automatique est donc nettement inférieur à celui d'un réseau non-automatique, bien que la quantité d'informations fournies soit très supérieure. Par ailleurs, avec un réseau de ce type, la collecte des données est faite en temps réel, leur traitement est entièrement automatique et les résultats peuvent être utilisés immédiatement si nécessaire.

En ce qui concerne les réseaux de mesure non-automatiques, le coût du traitement final des données et de leur stockage doit être ajouté au coût d'opération ; de plus, en fonction du degré de complexité du système, une somme supplémentaire comprise entre 20.000 et 50.000 u.c. par an doit être prévue.

RESUME

STATION NON-AUTOMATIQUE EN EUROPE

Investissement 15.000 u.c.

| | |
|---|--------------------|
| <i>Amortissement (7 ans)</i> | <i>2.000 u.c.</i> |
| <i>Intérêts moyens (10%)</i> | <i>750 u.c.</i> |
| <i>Coût de fonctionnement</i> | <i>15.000 u.c.</i> |
| | <hr/> |
| <i>Coût d'opération total par station</i> | <i>17.750 u.c.</i> |

p.m. : équipement, traitement et stockage des résultats 20.000 à 50.000 u.c. pour le réseau total, soit 1.000 à 3.000 u.c. par station.

RESEAU AUTOMATIQUE EN EUROPE (20 stations)

| | |
|---|-----------------------|
| <i>Investissement</i> | <i>1.050.000 u.c.</i> |
| <i>Amortissement (7 ans)</i> | <i>150.000 u.c.</i> |
| <i>Intérêts moyens (10%)</i> | <i>53.000 u.c.</i> |
| <i>Coût de fonctionnement</i> | <i>18.000 u.c.</i> |
| <i>Lignes téléphoniques</i> | <i>66.000 u.c.</i> |
| | <hr/> |
| <i>Coût d'opération total du réseau</i> | <i>287.000 u.c.</i> |

soit environ 14.000 u.c. par station

b.3 Station "intelligente"

La location des lignes téléphoniques constitue un élément très important du coût d'opération d'un réseau automatique. Aux Pays-Bas, cette location est relativement bon marché alors que dans d'autres pays ce prix peut être 2 à 3 fois plus élevé, portant ainsi le coût d'opération par station de 16.000 à 19.000 u.c.

Le développement de petits calculateurs permet aujourd'hui d'équiper chaque station avec son propre ordinateur de traitement de données ("dial-link system"). Dans un tel système, le contrôleur central peut appeler la station une fois par jour afin de collecter les données recueillies et stockées dans la mémoire de l'ordinateur local. De plus, cet ordinateur peut fonctionner selon une séquence programmée si des écarts par rapport aux valeurs initialement choisies apparaissent au point de mesure (par exemple, un signal peut être déclenché pour appeler le contrôleur central).

Les plus-values de tels systèmes sont de l'ordre de 12.000 u.c. par an, ce qui accroît l'amortissement et les intérêts annuels d'environ 2.300 u.c. Toutefois, les économies réalisées sur les lignes téléphoniques peuvent largement compenser cette dépense.

A notre connaissance, ce type de station est à l'heure actuelle quasi opérationnel mais non encore utilisé.

c. Mesure des métaux lourds

En principe, deux systèmes différents peuvent être utilisés pour la mesure du chrome, du cadmium et du zinc dans l'eau de mer, à savoir :

- . méthode colorimétrique,
- . méthode par spectroscopie d'absorption atomique.

c.1 Chrome

La méthode colorimétrique est basée sur la formation colorée de Cr^{VI} en présence de diphényl-carbazide. Pour déterminer le chrome total, le Cr^{III} doit être oxydé en Cr^{VI} par du persulfate en présence de nitrate d'argent utilisé comme catalyseur.

Les préparations pour l'analyse (étalonnage, ajustage des réactifs, etc.) prennent environ une heure (150 u.c.) et doivent être répétées toutes les deux semaines ; un temps d'analyse d'une heure doit être ajouté (20 u.c. environ). Si plusieurs échantillons sont analysés en même temps, le coût par analyse peut être abaissé à 7,50 u.c. Pour déterminer le chrome total, une vingtaine de minutes (7 u.c.) doivent être ajoutées pour réaliser l'oxydation (ajout de réactifs, ébullition, etc.).

De faibles interférences avec Cu, Fe^{III} , Mo^{VI} et Hg sont signalées*. Cependant, la méthode est plutôt considérée comme spécifique.

La limite de détection est environ de 100 $\mu\text{g}/\text{l}$, la limite supérieure étant de 1.000 $\mu\text{g}/\text{l}$; au-dessus de cette valeur, une dilution est nécessaire.

L'ensemble de l'analyse doit être faite par un laborantin expérimenté. Les investissements correspondant aux instruments nécessaires sont de l'ordre de 4.000 u.c.

La méthode par absorption atomique est utilisée pour déterminer le chrome total. L'échantillon peut être introduit directement dans l'appareil. L'analyse demande environ 15 minutes, y compris le temps de préparation ; toutefois, il est possible de faire 20 mesures en une demi-heure.

Le matériel nécessaire coûte environ 40.000 u.c. mais peut être exploité par une personne non spécialisée si une procédure d'analyse claire est établie.

La limite de détection peut atteindre 1 $\mu\text{g}/\text{l}$.

* *Il faut cependant noter que malgré une faible interférence avec Fe^{III} , la concentration en Fe dans les eaux naturelles peut dépasser la concentration en Cr de plusieurs ordres de grandeur.*

c.2 Cadmium/Zinc

La méthode colorimétrique est basée sur la formation d'un composé coloré de cadmium et de zinc en présence de dithizone (diphényl-thiocarbazone). Le temps de préparation est de quelques jours (300 à 400 u.c.) ; le temps d'analyse dépasse une heure.

La limite de détection pour le cadmium est d'environ 100 µg/l, la limite supérieure étant de 300 µg/l. Une interférence avec Hg est signalée. Pour le zinc, la limite de détection est de 100 µg/l, la limite supérieure étant de 700 µg/l. Des interférences avec Co et Ni sont signalées.

La méthode par absorption atomique est, ici encore, très directe, avec des limites de détection, pour le cadmium comme pour le zinc, de l'ordre de 0,01 µg/l. Pour le zinc, il est à noter que la limite inférieure de détection n'est pas très utile du fait que la concentration naturelle du zinc dans l'eau de mer est déjà de l'ordre de 10 µg/l.

Les investissements nécessaires et les coûts d'opération peuvent être déduits de ce qui a été dit pour le chrome.

En résumé, les coûts d'analyse manuelle peuvent être évalués comme suit :

| | | |
|-------------------------------------|--------------|-------------|
| Investissement | 4.000 u.c. | |
| Amortissement (7 ans) | | 600 u.c. |
| Intérêts moyens | | 200 u.c. |
| Laborantin spécialisé à plein temps | | 30.000 u.c. |
| | | <hr/> |
| Coût d'opération | | 30.800 u.c. |
| | soit environ | 31.000 u.c. |

Un laborantin pouvant traiter en moyenne 2.500 échantillons par an, le coût par analyse et par élément ressort aux environs de 12 u.c.

Les coûts d'analyse aux instruments (S.A.A.) sont estimés comme suit :

| | | |
|--|--------------|-------------|
| Investissement | 40.000 u.c. | |
| Amortissement (7 ans) | | 5.700 u.c. |
| Intérêts moyens | | 2.000 u.c. |
| Personne non spécialisée à plein temps | | 25.000 u.c. |
| | | <hr/> |
| Coût d'opération | | 32.700 u.c. |
| | soit environ | 33.000 u.c. |

10.000 échantillons peuvent être traités en moyenne par an, le coût par analyse et par élément s'élève donc à environ 3 u.c.

Cependant, pour des quantités annuelles d'échantillons inférieures aux chiffres précédents, les deux méthodes deviennent rapidement très onéreuses, spécialement la méthode colorimétrique.

Il est à noter que le travail nécessaire à la préparation des réactifs normalisés ne diminue pas avec le nombre d'échantillons à traiter. Le point critique se situe aux environs de 100 échantillons par an avec un prix moyen de 60 u.c. par échantillon*. (Toutefois, dans certains cas, il n'y a pas de point critique, compte tenu que les plages d'utilisation des deux méthodes peuvent être impératives).

Dans les coûts de mesure tels que présentés ci-avant, les coûts d'échantillonnage et de transport des échantillons ne sont pas compris. Pour des zones étendues, l'échantillonnage peut être fait localement et le transport effectué par courrier normal ; pour des zones réduites (zone industrielle par exemple), une ou deux personnes peuvent être chargées de l'ensemble de la collecte des échantillons et de leur transport au laboratoire. Dans les deux cas, l'utilisation d'instruments d'échantillonnage et de stockage automatiques doit être envisagée. Enfin, les coûts de traitement des données, de leur transcription, de stockage et de recherche ne sont pas compris ; ainsi, les coûts mentionnés ci-avant ne sont applicables qu'aux analyses chimiques.

d. Surveillance automatique des métaux lourds

d.1 Méthode par absorption atomique

Actuellement, les instruments entièrement automatiques pour la surveillance des métaux lourds semblent aborder leur stade final de mise au point. En général, les mesures font appel à la méthode par absorption atomique.

* Les coûts fixes sont constitués par la préparation périodique des réactifs normalisés utilisés dans la méthode colorimétrique. Cette préparation doit être faite une fois par semaine. De ce fait, les coûts fixes d'opération pour l'analyse colorimétrique se décomposent comme suit :

| | |
|------------------|---------------|
| amortissement | 600 u.c. |
| + intérêts | 200 u.c. |
| + 26 hommes/jour | 26 x 150 u.c. |
| | <hr/> |
| | 4.700 u.c. |

plus un coût par analyse de 15 à 20 u.c.

Pour les méthodes instrumentales, seuls les termes relatifs aux amortissement et intérêts sont à prendre en compte, plus un coût par analyse de l'ordre de 2,5 à 3 u.c.

La préparation des échantillons peut être faite par une méthode de laboratoire standard mécanisée ou par d'autres moyens bien connus mais non encore appliqués.

En ce qui concerne le prix de ces instruments, nous en sommes encore réduits aux hypothèses : d'un côté, ils peuvent être meilleur marché que les spectromètres universels d'absorption atomique du fait qu'ils sont conçus pour la détermination d'un seul élément (pas de cycle programmable, une seule source d'atomisation, un simple système d'illumination, pas de monochromateur) ; d'un autre côté, ils peuvent être plus chers du fait des exigences imposées pour un fonctionnement à distance (injection, nettoyage et étalonnage automatiques). Une estimation de coût comprise entre 40.000 et 50.000 u.c. paraît réaliste.

Dans un proche avenir, il est possible d'envisager pour ces instruments un fonctionnement sans surveillance d'environ une semaine. Sur la base des hypothèses précédentes pour les stations automatiques, il est possible de faire les estimations suivantes pour un réseau de surveillance automatique :

Un ingénieur peut visiter 2,5 stations par jour ; chaque station devant être contrôlée une fois par semaine, l'ingénieur peut donc s'occuper de 12 stations. Sur la base d'une personne à l'atelier pour deux ingénieurs, il ressort qu'il sera nécessaire de prévoir un homme pour 8 stations.

Les coûts de fonctionnement et d'entretien sont ainsi de l'ordre de 4.000 u.c. par an. Le coût de la surveillance automatique des métaux lourds peut donc être évalué comme suit :

| | |
|------------------------------------|--------------------|
| Investissement | 45.000 u.c. |
| Amortissement (7 ans) | 6.500 u.c. |
| Intérêts moyens | 2.200 u.c. |
| Coût de fonctionnement | 4.000 u.c. |
| Lignes téléphoniques | 3.000 u.c. |
| Coût d'opération total par station | <u>15.700 u.c.</u> |

Ce chiffre peut sembler très élevé mais il est nécessaire de rappeler que ce type de surveillance fournit une mesure par heure, soit environ 9.000 mesures par an. Ces informations sont immédiatement stockées en ordinateur et peuvent être retrouvées et ressorties à tout moment aux fins de comparaison ou de calcul.

Le coût par mesure est d'environ 1,8 u.c., soit approximativement la moitié du coût d'analyse manuelle par absorption atomique. Ici encore, il faut noter que bien

que le coût final soit assez élevé, la quantité d'informations recueillies est beaucoup plus grande. Une surveillance 24h sur 24 peut être réalisée grâce à un stockage automatique des données. Aucun frais supplémentaire n'est à ajouter pour l'échantillonnage ou le transport des échantillons (élément qui avait été omis au point 5.5.c précédent).

La combinaison de la surveillance pour les métaux lourds et des autres paramètres de la qualité des eaux est évidemment possible. Les éléments économiques d'une station ainsi équipée sont les suivants :

Investissement

| | |
|--|-------------|
| . mesure des paramètres standards (y compris traitement des données) | 52.500 u.c. |
| . contrôle d'un métal lourd | 45.000 u.c. |
| | <hr/> |
| Total | 97.500 u.c. |

| | |
|------------------------|-------------|
| Amortissement (7 ans) | 14.000 u.c. |
| Intérêts moyens | 4.900 u.c. |
| Coût de fonctionnement | 4.500 u.c. |
| Lignes téléphoniques | 3.000 u.c. |
| | <hr/> |
| Coût d'opération | 26.490 u.c. |

Nous signalerons enfin que si plusieurs métaux lourds doivent être contrôlés à la même station, le coût ne sera pas proportionnel au nombre de mesures effectuées, plusieurs fonctions pouvant être combinées.

d.2 Automatisation des méthodes colorimétriques

Seuls quelques mots peuvent être dits à ce sujet. Du fait de leur manque de spécificité, les méthodes colorimétriques ne peuvent être utilisées que dans les eaux usées industrielles dont la composition moyenne de l'effluent ne varie pas entre de très grandes limites et pour lesquelles les interférences possibles sont connues. Ceci implique que ces méthodes ne sont valables que pour des stations locales où elles peuvent concurrencer efficacement les méthodes plus avancées décrites plus haut.

Aucune donnée économique précise n'est disponible. Cependant il semble très souhaitable que des méthodes pour rendre automatiques les méthodes colorimétriques, tout en leur assurant fiabilité, simplicité et économie, soient étudiées et développées pour le contrôle des effluents industriels.

e. Conclusion

Des considérations exposées ci-dessus, il apparaît que la main-d'oeuvre est certainement l'élément le plus coûteux des systèmes de mesure et de surveillance. L'accroissement de l'automatisme conduit toujours à une réduction des coûts d'analyse. Les investissements supplémentaires (amortissement et intérêts) réalisés pour remplacer un homme peuvent être de l'ordre de 150.000 u.c. à 200.000 u.c. Pour une telle somme, des instruments automatiques peuvent être envisagés et fournir des données fiables 24h sur 24 et exploitables sur ordinateur. Sur une base purement économique, l'utilisation de ce type d'instruments devrait être préférée et recommandée.

Naturellement, les chiffres mentionnés ci-avant ne doivent être considérés que comme des évaluations approximatives, des écarts assez importants pouvant être constatés dans la pratique.

CHAPITRE 6

RISQUES ÉCOTOXICOLOGIQUES CORRESPONDANTS ENCOURUS

CHAPITRE 6 - RISQUES ÉCOTOXICOLOGIQUES CORRESPONDANTS ENCOURUS

6.1 INTRODUCTION

Qualifier,
Quantifier,
Prévenir l'altération anthropogénique du milieu marin et ses conséquences pour l'homme, tel est l'un des nouveaux challenges imposés à notre temps, d'autant plus difficile à appréhender qu'il concerne un domaine imparfaitement connu : la mer.

Ce challenge schématiquement résumé ci-dessus en trois propositions ne devrait accorder aucune priorité à l'une quelconque des trois aux dépens des deux autres, mais bénéficier de toutes contributions qui tendent à mieux cerner les problèmes posés.

Dans cette étude ayant pour thème essentiel les techniques de prévention relatives à certains composés polluants caractérisés, le présent chapitre, qui traite des risques écotoxicologiques correspondants, est proposé non comme une analyse scientifiquement exhaustive et spécifique des connaissances appliquées au sujet, mais essentiellement comme une approche possible du devenir d'un composant donné introduit dans le milieu et la prise en considération des conséquences de son action sur le bios en général et sur l'homme.

Cette démarche comportera entre autres :

- . un modèle schématique de migration du polluant avec, à chacun des stades, l'inscription des facteurs qui sous-tendent l'appréciation de l'impact toxique (cf. figure 6.1 ci-après),
- . et une prise en considération plus détaillée de certains de ces facteurs.

6.2 CONSIDERATIONS GENERALES

Le point d'impact de toute action sur l'environnement aquatique se situe essentiellement aux interfaces, c'est-à-dire là où la lithosphère, l'atmosphère et la biosphère interagissent avec l'hydrosphère.

Cet espace (cf. image cellulaire) peut être grossièrement assimilé à une solution liquide diluée contenant une grande variété de composants chimiques organiques et minéraux, dissous ou en suspension et présentant une faune et une flore très variées.

Il se segmente en un ensemble de systèmes dynamiques pour lesquels il n'y a pas d'équilibre "vrai". Les réactions abiotiques notamment tendent vers cet équilibre dont les

facteurs constants ne peuvent être maintenus puisque l'influx de la matière et de l'énergie se fait en continu.

Etant donné que la tendance vers la stabilisation (en rapport avec l'invariant temps) est la position naturelle et non l'état d'équilibre, les considérations dynamiques et cinétiques sont essentielles à l'explication des phénomènes.

Les éléments biogéniques et bio-actifs (dont les composés métalliques) sont les exemples les plus marquants de distribution instable qui ne peut être interprétée sans les données cinétiques : c'est ainsi souligner la dominante première : la variabilité.

6.3 VOIES DE PENETRATION DANS LE MILIEU MARIN ET PROCESSUS D'AUTO-LIMITATION DES CONCENTRATIONS

a. Voies de pénétration

Des divers types de pénétration signalés (cf. tableau 6.1 ci-avant), deux jouent un rôle essentiel :

- le transfert au milieu marin par les précipitations atmosphériques ("fall out"),
- le déversement à la mer par les vecteurs liquides (fleuves, rivières, émissaires) ("run off").

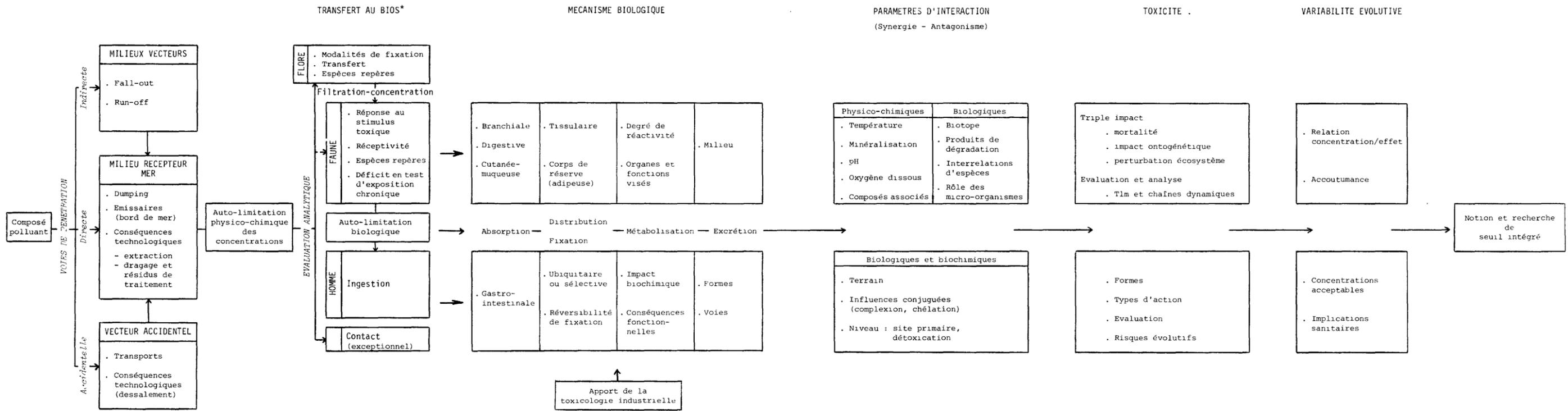
L'impact écologique s'exprime alors de façon différente (bien que quelque peu schématique car l'intrication des effets rend l'analyse difficile) :

- . l'un issu d'un type de pollution globale, à caractéristiques propres pour des aires géographiques données : il s'exprime sur une faible bio-masse (la productivité globale est faible dans les eaux du large), ce qui rend d'autant plus difficile l'appréciation et la dégradation (notamment au niveau du phyto-plancton) ;
- . l'autre issu d'un type de pollution loco-régionale, plus directement lié à la proximité d'activités industrielles. Les zones concernées sont essentiellement les eaux continentales et les mers intérieures, et le risque toxique y est d'autant plus grand qu'elles représentent les aires de forte productivité et de bio-masse importante.

Les tableaux 6.3.1-I et 6.3.1-II rappellent quelques grandes données concernant la présence "naturelle" et artificielle (apport) des composés considérés dans le milieu marin.

Sans vouloir minimiser le rôle de l'atmosphère comme vecteur de transport, il n'en demeure pas moins que pour les composés polluants considérés, le vecteur liquide (run-off) et la décharge directe en pleine mer (dumping) représentent l'apport le plus important.

FIGURE 6.1 - MODELE SCHEMATIQUE DE MIGRATION D'UN POLLUANT ET FACTEURS D'APPRECIATION DE L'IMPACT TOXIQUE



* Voir aussi le rôle des micro-organismes dans les "paramètres d'interaction"

Tableau 6.3.1-I

Concentration naturelle des éléments considérés dans le milieu marin

| Eléments considérés | Chrome | Cadmium | Zinc | Composés cyanés |
|---|--------|---------|------|-----------------|
| Concentration naturelle $\mu\text{g/l}$ | 0,04 | 0,02 | 2 | - |

Tableau 6.3.1-II

Production mondiale et apports potentiels annuels au milieu marin exprimés en milliers de tonnes

| Eléments considérés | Chrome | Cadmium | Zinc | Composés cyanés |
|---------------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|
| Production minière | 2000* | 16,4 | 5000 | ? |
| Voies de pénétration | run-off dumping | run-off fall-out | run-off dumping | run-off dumping |
| Transport par "run-off" | 40 | 0,5 | 700 | ? |
| Part jouée par "fall-out" | 20 | 1 | - | ? |

* chrome potentiel

b. Processus d'auto-limitation des concentrations

Les eaux de mer ne semblent accepter définitivement qu'une faible partie des matériaux déversés par les fleuves.

Il existerait ainsi des processus propres au milieu marin limitant la concentration en la plupart des éléments.

Bien que peu connus (cf. Riley et Skirrow), ces processus sont de 2 ordres :

b.1 Physico-chimiques

Diverses réactions peuvent se produire entre substances dissoutes, en suspension et à l'état colloïdal :

- neutralisation,
- échange d'ions,
- formation de complexes,
- co-précipitation,
- sorption d'ions.

Cette dernière est favorisée par l'état de dispersion des matières en suspension.

De plus, la quantité d'élément absorbé semble souvent croître avec la masse atomique, dans l'eau de mer ; il est probable que la concentration en métaux lourds se trouve limitée de cette manière (les particules absorbantes finissant par sédimenter).

b.2 Biologiques

(cf. absorption - fixation plus avant)

De nombreux organismes vivants marins ont la faculté de concentrer sélectivement certains éléments ; lors de la minéralisation de la matière organique, la majeure partie des éléments concentrés par l'organisme repasse en solution, mais la fraction sédimentée sort du cycle.

N.B. la dégradation des particules en suspension est pratiquement achevée à une profondeur approximative de 300 m.

6.4 TRANSFERT AU BIOS

a. Flore marine

Elle représente, essentiellement par les algues, le niveau primaire sur lequel sont susceptibles de se fixer

les composés métalliques présents dans le milieu liquide.

Du fait de leurs caractères propres, les algues, dans le cadre de ce type de pollution, dégagent trois points d'intérêt :

- . modalités de fixation,
- . rôle dans le transfert aux échelons supérieurs de la chaîne alimentaire,
- . éventuelle utilisation comme indice ou repère de degré de pollution.

a.1 Les modalités de fixation

La majorité des échanges (nutritifs ou non) se fait non pas à partir de substrat mais à partir des surfaces balayées par les eaux (stipes et filaments).

Un certain nombre d'oligo-éléments participent à la vie de la plante, dont certains composés métalliques sont présents le plus souvent à l'état complexé, soit dans les inclusions fondamentales, soit dans les corps figurés (on retrouve ainsi : Zn : 100 mg/kg de poids sec dans un broyat d'*Ascophyllum Nodosum* et de 500 à 750 mg/kg pour un laminaire).

Soumises à un environnement biochimique liquide donné, les algues sont susceptibles de fixer les composés des métaux et métalloïdes pris ici en considération (les complexes sont aussi bien absorbés que les ions simples).

1) Chrome

- . Taux standard de fixation : 1 ppm de matière sèche ; facteur de concentration à partir de l'eau : de 100 à 1000 (pour le Cr^{VI}).
- . Il semble y avoir relation entre les teneurs en fer et en chrome (aucune interprétation significative possible).
- . La moyenne statistique de teneur des algues d'estuaire en pays industrialisé (zone tempérée) semble avoisiner 1,4 ppm.

2) Cadmium

- . Facteur de concentration voisin de 1000 (pour *Fucus* et *Porphyra*).
- . Valeur retenue pour algues d'eaux côtières exposées : 0,25 mg/kg de matière humide ; ce taux peut être multiplié par 100 en zone d'estuaire polluée.

- . Il semble y avoir une relation compétitive entre teneur de zinc et de cadmium.

3) Zinc

- . Facteur de concentration retenu : 10^3 (pour Fucus).
- . L'accumulation relative semble tendre vers une limite supérieure, ce qui peut être la traduction indirecte de la "connaissance" par la plante de la gestion métabolique de cet élément.

4) Composés cyanés

- . Les informations dont nous disposons actuellement à ce sujet ne sont que fragmentaires.
- . Leur impact (lié essentiellement aux paramètres physico-chimiques locaux : pH, température, oxygène dissous) sur la flore est à coup sûr moindre que pour les organismes plus différenciés (poissons).
Effet inhibiteur de croissance : entre 10 et 30 mg/l (Scenedesmus).

Les différentes mesures effectuées jusqu'à présent intéressent essentiellement la flore benthique littorale : peu d'informations existent en ce qui concerne le phyto-plancton, notamment celui du large.

Enfin, une série d'analyses comparatives effectuées sur une période de 10 ans semble indiquer une faible variabilité dans la concentration-fixation des éléments-traces considérés sur les algues littorales (cela ne préjuge en rien des influences possibles sur la répartition qualitative et quantitative des populations).

a.2 Le transfert aux échelons supérieurs de la chaîne alimentaire

Cette détermination importe surtout pour apprécier l'origine des fixations chez les herbivores ; les résultats en sont trop fragmentaires pour en tirer une conclusion significative. A signaler pourtant que certains genres (faune benthique, lamellibranches) fixent plus à partir du phyto-plancton qu'à partir de l'eau de mer (c'est notamment le cas pour le zinc).

a.3 Utilisation comme repère de degré de pollution

Comme dans tout le domaine du vivant, la difficulté majeure réside en une comparativité des tests et des résultats :

- . chaque zone a une représentativité propre ;
- . les diverses espèces se comportent de façon différente devant une agression ;

- . l'existence de cycles biologiques et de changement épisodique de la structure de la plante apporte un inconvénient supplémentaire.

Néanmoins, la collecte, le maniement relativement aisé en laboratoire et l'importance de la population fixée permettent une appréciation croisée basée sur les tests suivants :

- . taux de croissance,
- . modification du cycle biologique,
- . répartition - en qualité (espèces)
- en quantité (nombre d'individus),
- . dosage des pigments.

A cet égard et dans le contexte d'une pollution par composés métalliques, les genres suivants semblent les plus réceptifs : Fucus, Prophyra, Aegregia, Scenedesmus (pour cadmium).

a.4 Niveaux de bio-activité

Le tableau 6.4.a-IV ci-dessous précise les niveaux de bio-activité des éléments considérés.

Tableau 6.4.a-IV

| Élément métallique | Croissance | | Espèce en cause |
|--------------------|------------------------|-----------------------|--|
| | Effet stimulateur mg/l | Effet inhibiteur mg/l | |
| Chrome | | 0,5 0,1 1,0 | Scenedesmus Navicula Macrocytis |
| Cadmium | | 0,1 10 - 120 | Scenedesmus Divers |
| Zinc | 0,005 | 0,5 - 5,0 | Chlorella Scenedesmus Macrocytis |
| Composés cyanés | | 20 - 30 | Scenedesmus |

b. Faune marine

A l'extrême diversité de la faune, correspond tout naturellement une extrême diversité de réceptivité et de réponse des espèces à toute bio-agression par composés métalliques ; parallèlement, et sans doute plus que pour la flore marine convient-il d'emblée de souligner la disparité profonde des différents biotopes entre eux et l'extrême difficulté d'une comparaison des mesures : la plupart des expérimentations se réfèrent à la distinction schématique suivante :

- eaux d'estuaire,
- eaux côtières,
- eaux du large.

et soulignent à chaque fois leur appartenance à une mer fermée ou à l'océan.

En ces zones, les caractéristiques de vie y sont si différentes qu'une distinction apparaît le plus souvent nécessaire entre :

- organismes fixés (Ex. coraux, hydroïdes),
- animaux sédentaires (Ex. mollusques),
- animaux de pleine eau (Ex. poissons migrateurs).

De plus, les différents types de dépendance alimentaire ajoutent leur variable à ce tableau déjà fluctuant. Aussi, et en regard des connaissances fragmentaires accumulées à ce jour, faut-il lire les indications et quantifications portées ici comme purement indicatives et destinées à cerner une obligatoire approximation.

Quatre données semblent à souligner :

b.1 La réponse de l'espèce au stimulus toxique

Pour la majorité des espèces (chordés), l'acuité des sens (qu'il s'agisse d'un intermédiaire neuro-sensoriel ou d'un médiateur chimique) peut leur permettre d'éviter les masses d'eau concentrées en composés toxiques : certains poissons sont capables de déceler des concentrations jusqu'à 10^{-5} mg/l ; des auteurs ont même essayé de déterminer les concentrations sublétales correspondantes ; pour autant, cet évitement n'est pas sans incidence sur l'équilibre d'un biotope, car il perturbe ainsi certaines constances de comportement (migration par exemple).

En fait, la majorité des composés toxiques (et plus précisément métalliques) ne sont pas détectés, du moins pas avant un certain degré de sensibilisation : ils

influent ainsi d'une manière insidieuse sur le comportement et, même, en l'absence d'impact toxique métabolique, amputent le libre jeu physiologique.

b.2 Réceptivité organique aux composés métalliques

(cf. fixation)

Elle est essentiellement variable et aussi bien fonction des espèces en cause que de la forme chimique de stabilisation du composé toxique considéré :

1) Chrome

- . élément naturel présent dans de nombreux organismes à des taux variables :

approximativement 1 ppm (matière sèche)
pour lamellibranches

10 ppm (matière sèche)
pour les vers

<1 ppm (matière sèche)
pour les poissons

- . sa fixation semble dépendre de la présence concomitante d'autres éléments métalliques (fer notamment).
- . son facteur de transfert à partir de l'eau semble osciller entre 1000 et 3000 (du moins pour Cr^{III} qui est absorbé rapidement) ; et pour le Cr^{VI} il serait de 40 - 100 (avec une magnification pour les mollusques).
- . la fixation semble nettement supérieure pour les mollusques que pour les poissons (mais là aussi grandes variations selon les espèces : de 1 à 10 µg/kg de matière humide).
- . gradient létal moyen oscillant entre 20 et 200 ppm.

2) Cadmium

- . présent à l'état naturel en eau de mer non polluée de 0,01 à 0,1 µg/l.
- . il est sous forme libre ou complexée soluble (chlorides, sulfates, nitrates).
- . sa concentration dans les diverses espèces est essentiellement variable ; sans pour cela devoir en tirer une interprétation, on peut, semble-t-il, avancer la grille suivante de valeurs moyennes :
 - eaux côtières soumises à pollution : 0,5 µg/l
 - eaux d'estuaires pollués : 2,5 µg/l

- sédiments d'estuaires pollués : 1 à 3 mg/kg
matière sèche,
- mollusques d'estuaires pollués : 10 mg/kg
matière humide,
- poissons non sédentaires :
(eaux continentales et estuaires exposés) 0,25 mg/kg.
- . facteur de transfert moyen à partir de l'eau : de
1000 à 10.000,
- . certains auteurs ont avancé une tolérance limite de
40 µg/l dans l'eau de mer (interprétation très aléatoire),
- . il a un rôle compétitif avec le zinc,
- . le gradient létal moyen oscille entre 0,01 et 1,0 ppm.

3) Zinc

Élément qui, du fait de son plus grand rôle métabolique, est directement influencé par la présence associée d'autres éléments et par son état physico-chimique de présence, le cadmium notamment, qui semble restreindre l'absorption du zinc sans pour autant modifier sa partie tissulaire déjà fixée.

- . il est concentré avec prédilection par les lamelli-
branches (mais là aussi variations importantes entre
les espèces dans un rapport de 1 à 100),
- . son facteur de transfert à partir de l'eau évolue entre
500 et 50.000,
- . verdissement de certains lamellibranches pour 0.2 ppm,
- . on retrouve d'ailleurs cette variété de réponse au
niveau de tests d'arrêt de croissance voisin de :
 - . 1,0 mg/l pour Artemia,
 - . 0,1 mg/l pour Polychaetes.
- . il se fixe préférentiellement au niveau de l'appareil
excréteur (2/3 de sa fixation),
- . le gradient létal moyen oscille entre 0,2 et 10 mg/l.

4) Composés cyanés

- . absents à l'état naturel,
- . leur toxicité est essentiellement liée au pH (faible à
pH 8, forte à pH 6),
- . ils sont le plus souvent rapidement bio-dégradés,

. le gradient létal moyen oscille entre 0.01 et 0.5 mg/l.

b.3 Espèces repères

De l'ensemble des constatations expérimentales, il ressort:

- la grande réceptivité des Mollusques et de certaines espèces benthiques (vers) ou fixées (hydroïdes) pour les composés métalliques,
- l'importance plus marquée de la filtration au travers des branchies comparée à la capture alimentaire,
- une magnification de transfert très variable au sein de la même espèce (cf. plus avant : effets d'interaction).

Aussi, est-il difficile de juger la qualité de réponse.

Pour autant, et dans le cadre des composés métalliques, les tests expérimentaux suivants semblent pouvoir être soulignés :

. Observation du milieu

- répartition en nombre d'espèces et d'individus (1) (polychaetes),
- changement d'habitat (poissons plats),
- modifications de comportement (évitement, nage).

. Observation macroscopique

- taux de croissance (polychaetes, hydroïdes, crabes),
- rythme respiratoire et activité ciliaire (mollusques),
- déformation des coquilles et carapaces,
- perturbation du développement embryonnaire et métamorphoses,
- tests d'osmo-régulation.

. Observation microscopique et dosage

- concentration en hémoglobine,
- cellules dégénératives (hépatopancréas),
- activités enzymatiques.

(1) Il ne peut s'agir ici que de mesures relatives, tenant compte des fluctuations naturelles (cycles annuels, compensation d'espèces, etc.)

b.4 Le déficit en tests d'appréciation d'exposition chronique et d'effets à long terme

La reproduction expérimentale de tests de stimulation et d'exposition toxiques est en général conduite sur 96 heures, rarement sur 3 semaines, exceptionnellement sur 50 jours.

D'où l'impossibilité pratique actuelle de cerner l'impact réel dans le temps, alors que les effets à long terme, notamment sur la répartition qualitative et quantitative, des diverses biocoenoses, représentent le danger majeur de dégradation du milieu marin : trop peu d'éléments existent qui informent sur les modifications reproductrices, embryonnaires et larvaires, sur les sensibilisations pathologiques, sur les inductions dégénératives.

Il n'est, dans le milieu marin, aucune discrimination possible et les normes de tolérance moyenne doivent se rapporter non à l'état adulte, mais aux stades les plus jeunes qui sont en même temps les plus sensibilisés et donc plus exposés.

6.5 MECANISME BIOLOGIQUE (ABSORPTION - DISTRIBUTION - FIXATION)

L'effet de filtration-concentration propre aux espèces marines recouvre 5 mécanismes :

- ingestion de particules en suspension,
- ingestion d'éléments nutritifs pré-concentrés,
- chélation de métaux avec des agents organiques de chélation,
- incorporation des ions métalliques dans les systèmes physiologiques,
- capture de métaux par échange sur muqueuses.

Le mécanisme d'absorption a lieu à 3 niveaux :

a. Niveau branchies

Les substances dissoutes (dont les métaux lourds) pénètrent au niveau des lamelles branchiales. 2 types de paramètres interviennent :

a.1 Physico-chimiques

La branchie étant l'équivalent d'une membrane semi-perméable et sélective :

- . degré de dissociation du corps dissous,
- . caractéristiques du milieu :
 - température
 - concentration en ions divers (Ca, K, Mg...).

a.2 Biologiques

L'état organique des branchies au moment de la contamination influe sur la pénétration : un stade sub-ulcératif ou un colmatage de l'épithélium ampute les capacités fonctionnelles de filtrage sélectif et laissent pénétrer certaines substances dissoutes en plus grande quantité.

a.3 Sur le plan métabolique, les perturbations concernent l'hématopoïèse et les pigments respiratoires.

b. Niveau digestif

Le rôle de l'absorption, moindre en conditions naturelles, devient important si la nourriture est constituée par un maillon de chaîne alimentaire déjà contaminé : c'est alors la voie des phénomènes de concentration habituellement compris, le facteur augmentant au fur et à mesure que le nombre des niveaux trophiques augmente. L'impact métabolique concerne essentiellement le système neuro-endocrinien et les activités enzymatiques (++).

c. Niveau cutané-muqueux

c.1 Action mécanique

Irritation et colmatage des branchies.

c.2 Action bio-chimique

- fixation-absorption au niveau des interfaces pour ions,
- fixation au mucus (surtout pour colloïdes).

c.3 Action fonctionnelle

Les sens chimiques des poissons se rapportent en grande partie au plan cutané-muqueux : que la perception soit de nature physique (nervus latéralis) ou par intermédiaire bio-chimique (chémo-récepteurs), la présence de substances toxiques dissoutes (cadmium par exemple) entraîne une modification de comportement qui joue beaucoup plus dans le sens d'une perturbation d'interrelations que dans celui d'une fuite ou d'un évitement.

Certains tests (basés sur ces diverses influences pathologiques) ont été proposés :

- détermination du métabolisme basal (Ex. crevettes), ce test étant en fait assez peu significatif,
- modification de la formule sanguine,
- conductibilité corporelle ou nerveuse (nervus latéralis).

En pratique, il semble difficile d'en tirer une appréciation concrète.

6.6 PARAMETRES D'INTERACTIONS

L'environnement marin peut se résumer à une mosaïque de sous-systèmes, chacun avec sa spécialité, qui interagissent dans des cadres géographiques d'amplitude variable (local, régional...) ; chaque sous-système est, en mesure ponctuelle, c'est-à-dire à un moment donné, la résultante de l'influence réciproque d'un grand nombre de paramètres qui, à l'état naturel (c'est-à-dire sans agression externe), se compensent les uns les autres pour tendre vers un équilibre instable.

L'introduction d'un facteur supplémentaire (composés métalliques par exemple) va donc avoir non seulement des effets directs, mais également des interrelations indirectes qui vont modifier l'impact toxique résultant.

Ces paramètres sont de deux ordres :

a. Physico-chimiques

a.1 La température agit non seulement sur la densité, l'évaporation et la solubilité mais aussi sur la vitesse des réactions bio-chimiques (action métabolique, enzymatique...) ; en règle générale, l'absorption et la toxicité d'un polluant donné (composés cyanés et composés du cadmium) croissent avec l'augmentation, même faible, de la température (in vitro, la toxicité des cyanures double pour chaque gradient de 10°).

Les températures des eaux marines varient moins rapidement et avec moindre amplitude que celles des eaux douces : la flore et la faune correspondantes sont de ce fait moins tolérantes aux variations thermiques : c'est au niveau des estuaires et des eaux côtières que la nuisance risque d'apparaître avec le plus d'acuité.

Selon l'aire géographique considérée, les espèces présentent une adaptation au changement thermique, mais cette tolérance est graduelle, c'est-à-dire qu'elle suit le cycle de variation annuelle (une espèce peut tolérer une amplitude annuelle de 20° et ne peut supporter un gradient de 8° pendant une semaine).

Les populations d'estuaire (et notamment celles d'importance commerciale) ne tolèrent en général pas plus de 32° (et ceci quelle que soit la température à laquelle elles sont acclimatées) : c'est dire qu'en certaines régions inter-tropicales, lors du pic thermique d'été, on est proche de la tolérance limite.

La température est un des régulateurs les plus importants des processus physiologiques. Elle affecte l'intensité des réactions bio-chimiques, des fonctions enzymatiques, des mouvements moléculaires et des échanges sur membranes. A ce titre, elle règle non seulement le métabolisme, mais

aussi les migrations, la reproduction et le développement. Ainsi, une synergie d'action (Ex. augmentation de température plus l'impact d'un composé métallique) va notablement accroître la toxicité moyenne (on admet qu'une augmentation de 10° double le transit branchial de certains sels de chrome).

a.2 Le taux d'oxygène dissous, son abaissement entraîne une accélération du rythme respiratoire et favorise ainsi par filtration accrue au niveau des branchies, la pénétration du toxique (cadmium).

a.3 Le pH influe sur la toxicité en modifiant le degré de dissociation des composés toxiques (en règle générale les formes non dissociées sont plus dangereuses que des formes ionisées).

On a proposé un créneau tolérable : $6,7 < \text{pH} < 8,5$.

a.4 Les sels minéraux, ainsi les sels de calcium qui favorisent la pénétration cutanéomuqueuse, majorant la fixation (Zn).

b. Biologiques

b.1 La qualité du biotope, l'exposition à une concentration donnée de composé toxique va être d'autant mieux gérée par le milieu que celui-ci a conservé le libre-jeu de ses fonctions ; à l'inverse, et c'est fréquemment le cas en zones d'estuaire, la faculté naturelle d'auto-compensation débordée, il se produira une potentialisation des effets.

b.2 La présence simultanée de plusieurs toxiques va :

- soit magnifier l'impact toxique (c'est généralement le cas pour les diverses combinaisons associant Zn, Cr, Cu et Fe) ;
- soit diminuer l'effet par antagonisme ou compétitivité (Ex. cadmium-zinc, complexants).

b.3 Les produits de dégradation agissent selon 2 modes :

- complexion avec un support organique et dégradation métabolique ultérieure plus agressive,
- potentialisation physico-chimique d'agression (stress) modifiant "l'information" au niveau des interrelations d'espèces.

b.4 L'influence des maladies (myco-bactériennes, virales, ou dégénératives et parasitoses).

b.5 Rôle des micro-organismes

Les connaissances sont encore trop fragmentaires pour juger du rôle des micro-organismes (bactéries notamment)

dans le cycle de la matière vivante. A plus forte raison est-il difficile de connaître leur influence en cas de pollution.

Sans vouloir préjuger de leur rôle exact, on peut tenir pour probable un certain nombre d'hypothèses :

- Tant au niveau des sédiments que des particules en suspension, elles influent sur la formation des complexes (organo-métalliques par exemple) et sur les remaniements structuraux : lors de la minéralisation de la matière vivante, la fraction sédimentée, dont on admet qu'elle sort du cycle, doit subir leur action.
- Pour certaines espèces, les caractères de symbiose saprophytisme ou parasitisme bactériens modifient le métabolisme : pour certaines algues ou hydroïdes, la concentration-fixation en un composé donné peut n'être interprétée qu'au travers du mécanisme bactérien associé.
- L'influence des bactéries est loin d'être négligeable dans les divers processus enzymatiques : la possibilité, reconnue en pharmacologie pour certains de ces organismes, d'élaborer des métabolites néo-structurés à partir d'un stimulus externe doit également être retenue dans le cas de pollution chimique.

Préciser le rôle des micro-organismes devient ainsi une autre dominante dans l'appréciation des pollutions marines.

6.7 TOXICITE DES ELEMENTS OU COMPOSES POLLUANTS EN CAUSE

a. Impact

Tout au long de la filiation bio-chimique d'agression par composés toxiques, différents effets ont été notés ; l'ensemble des conséquences biologiques peut être regroupé en trois niveaux d'action :

a.1 Action toxique sur le bios par :

- dérèglement des physiologies d'organes ou de systèmes,
- mortalité en masse,
- abaissement du taux de fécondité.

a.2 Action ontogénétique, c'est-à-dire aux premiers stades de la vie (embryonnaire, larvaire, etc.) : ce phénomène est particulièrement important en zones de reproduction (frayères).

a.3 Action insidieuse et à long terme qui agresse et perturbe :

- le stade de production primaire et les relations trophiques,

- le cycle biotique, base de l'équilibre,
- la stabilité de l'écosystème.

Bien qu'elle puisse intervenir à chacun des trois niveaux, la pollution par les composés métalliques agit surtout à ce troisième stade. Ceci est d'autant plus important que sa zone d'action préférentielle se rapporte aux eaux continentales, lesquelles supportent la majeure part de la biomasse marine.

b. Analyse et évaluation

L'ensemble des mesures et tests expérimentaux visent à déterminer les concentrations admissibles permettant le développement normal de la faune et de la flore. Ce but ne doit pas se limiter à la simple rentabilité anthropocentrique à court terme (effets sur la pêche par exemple), mais prendre tout aussi bien et surtout en considération le terme ultime du risque d'extinction d'espèces, et pas seulement celles dont l'intérêt commercial est évident : l'étroite dépendance des niveaux trophiques entre eux en est une preuve suffisante.

Cette détermination est, en fonction des connaissances actuelles, impossible à réaliser ; la marge de manoeuvre restante est très étroite et se situe :

b.1 Au niveau du milieu par :

- appréciation évolutive du peuplement (benthique notamment), mais c'est une mesure difficilement quantifiable;
- contrôle statistique des concentrations-dilutions dans l'eau de mer : outre l'extrême difficulté à obtenir des résultats spécifiques et comparatifs, il n'autorise pratiquement aucune extrapolation quant à l'impact réel au niveau du bios.

b.2 Au niveau du laboratoire par :

- dosage de la fixation en un composé pour une espèce donnée, en un lieu donné ;
- expérimentations à court terme, dont la variance des résultats (vu la difficulté de maintenir la constance des paramètres d'expérience) n'autorise guère de comparaison précise, mais qui donnent une approximation indicative ;
- essai de reconstitution de chaîne tropho-dynamique (modèle simulé d'exposition), seule apte pour le moment à quantifier le devenir du toxique tout au long de la chaîne ; les résultats en sont par trop fragmentaires.

En fonction de ces diverses données, les résultats les plus fiables et reproductibles se retrouvent dans la détermination des limites de tolérance moyenne (TLM), aussi appelées concentrations létales moyennes (exprimées le plus souvent en mg/l ou ppm).

Pour la quantification et l'interprétation des effets de la pollution chronique par composés métalliques, il est possible de souligner un axe prioritaire : la mise au point de chaînes dynamiques à plusieurs niveaux, à représentations caractéristiques des eaux d'estuaires et côtières, pour une masse océanique en regard d'une région industrielle, dans un cadre géographique donné (mer fermée ou océan).

c. Grille indicative

Le tableau 6.7.c-I ci-après, donne les limites supérieures de concentration en divers éléments polluants en fonction de trois usages différents des eaux marines (réglementation péruvienne).

Tableau 6.7.c-I (56)

| Classe | Usage des eaux marines | Eléments en cause | | | |
|--------|--|--------------------------|-------------------------|-----------------|--------------|
| | | Chrome mg/l (CrVI) | CN ⁻ mg/l | Cadmium mg/l | Zinc mg/l |
| I | Zone balnéaire Dessalement pour eau de boisson | 0.05 | 0.01 | 0.01 | 5 |
| II | Conservation de la faune | " | " | " | " |
| III | Utilisation industrielle et navigation | 5.0 | - | - | 15 |

Le tableau 6.7.c-II précise pour sa part les concentrations limites admissibles pour les eaux à usage sanitaire, telles qu'adoptées en URSS.

Tableau 6.7.c-II

| Elément | Concentration limite admissible (mg/l) |
|--|--|
| Chrome CrIII | 0.5 |
| CrVI | 0.1 |
| Cadmium | 0.01 |
| Zinc | 1.0 |
| Composés cyanés (simples et complexes) | 0.1 |

(Indices Sanitaires Toxicologiques URSS)

6.8 VARIABILITE EVOLUTIVE - PHENOMENE D'ACCOUTUMANCE

Elle préside à chacun des stades de l'analyse

a. Forme de présence dans le milieu

Tout élément métallique décelé dans le milieu peut être présent sous diverses formes : dissoute, en suspension, colloïdale..., bien que cette distinction soit arbitraire puisqu'il y a passage continu des unes aux autres (on parle de solution pour une taille inférieure au 1/1000e de micron).

Toute matière en suspension, dont le rôle biologique est capital, est fractionnée et présente avec l'eau de mer une interface importante, augmentant ainsi considérablement sa réactivité physico-chimique.

Le rôle des sédiments, formés par les particules en suspension arrivées en bout de chute, ne peut être compris sans connaître les processus bio-chimiques qui accompagnent leur migration ; tout aussi essentiel est le rôle des éléments dissous (notamment sur le plancton).

Ainsi, relier un impact toxique à une concentration de couche superficielle d'eau de mer suppose donc une connaissance précise des caractéristiques de mesure globale.

b. Variabilité : temps/concentration - mode de transport - biotopes

b.1 Temps/concentration

A un instant donné, la "menace" toxique d'une masse unitaire polluée sur le bios dépend tout à la fois d'un

nombre considérable de paramètres : nature physico-chimique du composé, degré de dilution, mélange et circulation des masses d'eau, eaux superficielles ou profondes, caractéristiques des sédimentations, probabilité de rencontre, etc.

Chacun de ces paramètres est lui-même la résultante de facteurs fluctuants (ainsi le diagramme Température-Salinité est-il le principal outil dans la connaissance du mélange et de la circulation des masses d'eau).

Chaque paramètre doit donc être compris comme une variable dont la valeur, en mesure ponctuelle, est la résultante des interactions des autres paramètres, eux-mêmes variables.

A cet égard le rapport : Temps/Concentration dépend d'une "échelle mobile spatio-temporelle à coordonnées multiples", d'où l'extrême complexité rencontrée dans l'élaboration de modèles (mathématiques ou autres) et leur peu d'intérêt pratique pour autant que l'on veuille en faire un outil généralisable.

b.2 Mode de transport

Les composés toxiques peuvent être véhiculés soit à l'état dissous, soit liés aux matières en suspension (la distinction en est un peu arbitraire, car il y a passage continu d'un état à l'autre).

Les matières en suspension, outre qu'elles présentent une importance vitale pour la plupart des organismes marins, offrent une interface importante avec l'eau, ce qui augmente considérablement leur réactivité.

Les sédiments (particules en suspension arrivées en bout de chute) dont, par voie de conséquence, l'importance pour le bios est capitale, notamment dans les phénomènes de pollution, ne permettent une appréciation de leur rôle qu'à condition de préciser tous les processus physico-chimiques et bio-chimiques qui accompagnent leur lente descente vers le fond ; là aussi, l'interprétation des données aboutit-elle à une grande variabilité.

b.3 Biotopes-Biocoenoses

Par-delà l'évidence que constitue la reconnaissance de facto de l'extrême diversité du monde marin, on ne peut apprécier efficacement les effets d'un type de pollution que d'une manière locale : chaque environnement marin a un "profil propre" qui lui confère une réactivité spécifique, dans le cas d'une agression caractérisée.

La cumulation des conditions d'expérience et de monitoring peut certes guider vers l'établissement d'un créneau statistique, il n'en demeure pas moins que chaque lieu a

sa propre réactivité évolutive (ceci est surtout vrai des eaux continentales) ; c'est dire aussi qu'une réglementation commune aura, selon les zones, des conséquences variables.

c. Accoutumance

Elle joue à deux niveaux.

- "auto-éducation" de l'espèce à éviter la zone polluée,
- stimulation des processus bio-chimiques cellulaires d'adaptation.

La grande amplitude de différenciation d'espèces qui se constate au niveau du bios marin liée aux connaissances fragmentaires du déterminisme physiologique expérimental rendent difficiles l'analyse des éléments dont on dispose et la prospective d'évolution.

En pure approche théorique et sans aucunement prendre en considération la notion : temps d'adaptation, les hypothèses suivantes peuvent être formulées :

c.1 Chrome

La frontière d'acceptation semble débiter au niveau des invertébrés ; bien que spéculative, la tendance peut être entrevue d'une fixation infra-toxique avec processus d'épuration (élimination) auto-induit.

Au niveau reproducteur et mutagénétique, le problème reste entier.

c.2 Cadmium

Aucun indice ne permet de conclure à une adaptation progressive ; le rôle compétitif du cadmium face à d'autres éléments métalliques d'une part, son pouvoir accumulatif de l'autre semblent restreindre cette éventualité.

c.3 Zinc

Son rôle métabolique "naturel" joue plus en faveur d'une adaptation que ses interactions avec d'autres éléments (métalliques ou minéraux : Ca). S'il se confirme qu'il agit principalement par formation de composés insolubles, la voie par adaptation enzymatique n'est pas exclue, malgré une apparente sélectivité d'action sur les tissus hématopoïétiques.

c.4 Composés cyanés métalliques

Leur type d'action aiguë et leur neutralisation rapide minimisent l'influence de l'accoutumance. Pour leur part, les problèmes mutagénétiques sont inconnus.

Au total, l'adaptation des espèces (faune essentiellement) au "stress" chimique répété ne peut être que sélective ; la gestion enzymatique évolutive peut conduire à des modifications physiologiques (surtout métaboliques) risquant ainsi d'altérer les qualités nutritionnelles ou organoleptiques que l'on accorde aux espèces consommables. En fait une telle dépréciation éventuelle ne devrait constituer qu'un "accident de parcours" (quel que soit son temps d'occurrence) car toute adaptation néo-induite vise plus à l'élimination du stimulus qu'à sa fixation.

6.9 TRANSFERT A L'HOMME

Ce point particulier n'est présenté ici que comme une ébauche du problème, compte tenu de la primauté d'intérêt du milieu marin dans le cadre de la présente étude.

a. Métabolisation

4 facteurs principaux influencent la concentration du toxique au niveau des récepteurs actifs :

a.1 Absorption

Elle requiert le transfert des molécules à travers diverses membranes. Ce transfert peut résulter de 4 mécanismes:

- simple diffusion (par gradient de concentration),
- filtration (Ex. petites molécules hydrophiles),
- pynocytoses (invagination de la membrane cellulaire),
- transport actif par substances porteuses.

Pour la plupart de ces substances, le transfert résulte d'une simple diffusion.

Facteurs influençant l'absorption gastro-intestinale :

- constante de dissociation et liposolubilité des formes non dissociées,
- stabilité et solubilité en fonction du pH,
- nature du solvant,
- vitesse de solubilisation,
- chélations éventuelles.

La membrane cellulaire peut s'assimiler à une membrane lipoprotéique.

a.2 Distribution

Certains corps chimiques se localisent préférentiellement dans certains tissus. Cette localisation n'est pas néces-

sairement liée au site d'action primaire. Cette distribution peut affecter diverses zones (tissus, protéines) : en règle générale, la liaison a lieu avec l'albumine et est réversible.

a.3 Transformations métaboliques

Elles oeuvrent vers des composés plus polaires, donc plus aisément excrétés. Ces transformations sont surtout catalysées par des enzymes du réticulum endo-plasmique du foie (= microsomes hépatiques) ou d'autres tissus.

A noter le rôle éventuel de métabolisation de la flore intestinale.

1. Principales réactions

- oxydo-réductions enzymatiques,
- hydrolyse,
- conjugaison,
- réactions diverses...

2. Conséquences de ces transformations

- favoriser l'excrétion,
- former parfois un corps plus toxique,
- réduire la toxicité (Ex. Cyanures → Thiocyanates) (la plus fréquente).

3. Facteurs influençant le métabolisme

- facteurs génétiques,
- facteurs physiologiques (âge, sexe, hormone...maladies),
- facteurs d'environnement : stress (cf. potentialisation).

a.4 Excrétion

Plusieurs voies

1. Urinaire : par trois processus

- filtration glomérulaire : (ultrafiltrat du plasma),
- transport tubulaire passif,
- transport tubulaire actif.

→ Tendance à la production de métabolites moins liposolubles, plus polaires.

2. Biliaire

- pour substances de PM élevé,
- et pour composés conjugués (cf. cycle entéro-hépatique).

3. Gastro-intestinale

- 4. Sueur, salive, lait : peu important.

b. Interactions entre composés

Dans les milieux liquides comme dans le contexte industriel, l'exposition aux composés chimiques est souvent multiple ; ainsi, peuvent intervenir des interactions entre composés, entraînant :

- . une augmentation (synergie, potentialisation) ou,
- . une réduction (antagonisme) des effets toxiques.

2 types de mécanismes :

b.1 Interactions physico-chimiques

- complexion,
- chélation.

b.2 Interactions biologiques

- au niveau des sites d'action primaires :
 - . action synergique,
 - . effet additif,
 - . antagonisme (le plus fréquent) ;
- avec les mécanismes de détoxification :
 - . diminution,
 - . augmentation de la toxicité.

c. Toxicité

c.1 Formes d'intoxication : 3 formes

- intoxication aiguë : exposition de courte durée et absorption rapide du toxique,
- intoxication subaiguë : expositions répétées sur une courte période de temps,

- **intoxication chronique** : expositions répétées pendant une longue période.

Les effets pathologiques résultant interviennent :

- . soit par accumulation du toxique (Q éliminée $<$ Q absorbée),
- . soit par additionnement des effets.

N.B. un troisième mode, intermédiaire, peut survenir : accumulation du toxique, mais apparition de l'effet seulement quand il est mobilisé.

c.2 Types d'action

- **locale** : action à l'endroit de contact,
- **systématique** : action à distance.

Facteurs responsables d'une action élective (sur un organe par exemple) :

- . degré de perfusion de l'organe,
- . composition chimique de l'organe,
- . situation sur la voie de transport,
- . caractéristiques bio-chimiques :
 - nombreuses mitoses,
 - métabolisation en un corps plus toxique,
 - besoin métabolique particulier.

c.3 Facteurs influençant la réponse de l'organisme

L'intensité de réponse dépend de la concentration du composé toxique et la durée de son maintien. Cette réponse est déterminée par :

- **propriétés physico-chimiques du toxique** : solubilité, réactivité, dimension des particules,
- **facteurs expérimentaux** : route d'absorption, solvant...,
- **facteurs biologiques** : métabolisme, réactivité des récepteurs,
- **environnement** : température, humidité, interactions.

c.4 Voies d'entrée dans l'organisme

Des cinq voies principales reconnues (orale, pulmonaire, cutanée, oculaire et parentérale) seule la **voie digestive** est ici importante.

Les effets locaux mis à part (effet direct sur le tractus digestif), la réponse dépend surtout du degré d'absorption ; le foie est l'organe-cible (l'absorption par voie lymphatique via le canal thoracique est peu importante, même pour les substances très lipo-solubles).

N.B. pour les voies cutanées et oculaires, 4 facteurs déterminent l'absorption :

- propriétés physico-chimiques du composé,
 - . pénétration,
 - . par glandes sébacées,
 - . par cellules épidermiques.
 - . solubilité dans l'eau ou les lipides,
 - . poids moléculaire et ionisation.
- solvant utilisé,
- intégrité des téguments.

Exemple de sensibilisateurs : nickel, mercure, chrome^{VI}.

c.5 Evaluation des toxicités

1) La détermination de la dose létale 50 (DL50) se justifie pour apprécier la toxicité intrinsèque des différents composés : elle demeure insuffisante lorsque l'on vise la prévention.

2) Seule une expérimentation multiple visant à déterminer le mécanisme d'action et le métabolisme du composé en cause permet de cerner l'indice sub-létal, là où des tests standardisés et de routine ont peu de valeur.

c.6 Mécanisme d'action des toxiques

1) Action primaire des toxiques sur les structures cellulaires ou extra-cellulaires :

- interférence avec le transfert d'oxygène (action sur l'hémoglobine) - cf. CN, enzymes et cytochrome oxydase),
- action sur les enzymes
 - . inhibition (compétitive ou non, réversible ou non)
 - elle est directe . interférence avec activateur ou
 - ou indirecte . cofacteur,
 - . inhibition de la synthèse de l'enzyme,
 - . conversion en dérivés toxiques,

- . stimulation (d'enzymes microscopiques par exemple),
- hypersensibilité : la toxicité résulte de l'inactivité ou de l'absence d'un enzyme,
- action directe sur un récepteur.

2) Actions secondaires

Modifications biologiques accessoires.

6.10 IMPACT DE LA POLLUTION DES EAUX MARINES SUR L'HOMME

L'impact de la pollution des eaux marines sur l'homme peut s'envisager selon 3 processus-types :

- atteinte pathologique directe,
- intoxication d'origine alimentaire,
- perte d'exploitation ou de jouissance par dégradation du milieu.

Dans ce contexte, le rôle des composés métalliques (et notamment ceux retenus par l'étude) doit tenir compte non seulement de leur action spécifique mais également et surtout de leur influence conjuguée :

a. Au niveau du contact

Le risque apparemment exceptionnel n'en soulève pas moins un problème : celui de la prolifération bactérienne focalisée résultant d'un pouvoir auto-épurateur de l'eau de mer fortement diminué par des déversements excessifs (cf. néo-pathologie balnéaire en zone exposée) ; ce problème, bien que non spécifique aux composés métalliques, peut être la conséquence d'une action trop contraignante de ces composés sur l'équilibre biocoenotique.

b. Au niveau de l'intoxication d'origine alimentaire

La maladie d'Itaï-Itaï (quelle que soit l'importance pathogénique propre du cadmium) suffit à souligner l'importance du risque.

Prétendre à une conjonction de circonstances exceptionnelles pour expliquer les intoxications collectives déjà répertoriées ne peut aboutir qu'à une multiplication des accidents ; il convient bien au contraire de tester "l'ingestibilité" du produit alimentaire proposé (certaines précautions prises en ostréiculture ne doivent pas masquer l'absence quasi-totale de réglementation ou pratique en ce sens).

Par ailleurs, l'introduction de certaines technologies en eaux marines tropicales peut être tenue, au moins en partie, pour responsable de phénomènes d'ichtyoxisme (Ex. Ciguatera), d'autant plus préoccupants qu'ils concernent l'alimentation de populations très dépendantes des produits de la mer.

Enfin, un cas a été rapporté où le dessalement de l'eau de mer a conduit à un début de symptomatologie liée à la consommation d'une eau trop concentrée en sels dissous (intervention de l'élément zinc).

c. Au niveau de la dégradation du milieu

Les déversements industriels terrigènes caractérisés par les composés métalliques en cause jouent un rôle indéniable dans la dégradation des eaux continentales (et notamment au niveau des estuaires et des émissaires).

Toutefois, leur impact sur le bios ne peut être séparé de l'ensemble des autres agressions subies (cumulation des effets, synergie, etc.) et les tentatives de préservation (en certains lieux, il convient de parler de restauration) exigent une prévention prenant en compte l'ensemble des sources polluantes : à une cumulation des effets doit correspondre une cumulation des efforts.

Seule une telle approche permettra, semble-t-il, d'éviter la transformation abiotique de certaines eaux côtières et ses conséquences sur les activités humaines au niveau du littoral.

6.11 RECHERCHE DE SEUIL INTEGRE EN MILIEU MARIN

La prise en considération des différentes variabilités examinées ci-avant, laisse clairement entendre que pour un polluant (un sel métallique par exemple) introduit dans le milieu marin, il n'y a pas une action spécifique sur le bios pour une concentration donnée mais une multitude de réactions qui induisent à penser que toute bio-agression par un composé toxique déterminé entraîne une dégradation particulière en un endroit particulier.

N.B. Par delà la primauté des problèmes qui se réfèrent au droit et à la santé des consommateurs (et des utilisateurs), devrait s'ériger le principe de l'intégrité de toute ressource exploitable : il concerne également les ressources vivantes et peut-être plus encore les potentielles que celles actuellement exploitées (viser à la préservation de la bio-productivité marine pour les seuls besoins de la pêche, c'est restreindre à petite dimension une exploitation qui concerne bien d'autres secteurs (agro-chimie, pharmacie, bio-médecine...))

En d'autres termes, il n'existe actuellement aucun modèle généralisable d'analyse ni de contrôle qui permette une appréciation intégrée du réel impact toxique d'un polluant donné.

Tout effort de quantification appliqué à ces problèmes se heurte à la complexité instable du milieu vivant, base de ses facultés d'adaptation ; de cette constatation résulte peut-être l'intérêt de développer un code de lecture biologique pour une meilleure préhension des phénomènes biologiques, là où assez souvent le "technologisme" cherche à imposer son langage.

Parallèlement et face à l'indéniable et inquiétante dégradation du milieu, il reste, en termes d'urgence, à accorder la même priorité à une démarche qui est en même temps un pari, c'est-à-dire prévenir la dégradation en minimisant la cause (c'est-à-dire les rejets) par une technologie préventive appropriée. Ceci est avant tout un problème industriel que l'industrie est appelée à résoudre par la mise au point de techniques dont certaines sont déjà utilisées.

CHAPITRE 7

CONCLUSIONS
RECOMMANDATIONS GÉNÉRALES ET SPÉCIFIQUES

CHAPITRE 7 - CONCLUSIONS - RECOMMANDATIONS GÉNÉRALES ET SPÉCIFIQUES

Devant la dégradation indéniable du milieu marin, les tentatives d'appréciation de l'impact réel des divers polluants conduisent à souligner trois notions :

- complexité de réponse du bios à toute agression,
- influence de la conjonction des divers types de polluants,
- nécessité de rattacher toute démarche au contexte local concerné.

L'intérêt général, l'importance et la diversité des mesures à prendre exigent une analyse approfondie, spécialement dans le milieu marin, de la dispersion de certains éléments polluants issus d'opérations industrielles et la conduite d'un inventaire des techniques de prévention.

Un certain nombre de recommandations générales et spécifiques ont été formulées et sont présentées ci-après, compte tenu de l'état actuel des connaissances, des techniques disponibles ou en cours de développement ainsi que de leurs répercussions économiques.

Toutefois, le problème de la pollution marine ne doit pas être considéré comme provenant seulement des industries productrices ou utilisatrices mais également comme résultant de toutes concentrations urbaines, des utilisateurs finaux ou aussi de décharges sauvages.

7.1 RECOMMANDATIONS GÉNÉRALES

a. Comportement en milieu marin des sels ou composés en cause (comportement des rejets)

En ce qui concerne en général les composés métalliques présents dans certains effluents industriels, des travaux ont été conduits par des laboratoires scientifiques sur le devenir de ces composés, qui, en milieu marin, se transforment d'abord par le jeu des propriétés physiques et chimiques intrinsèques du milieu (pH, t°, s/‰, oxygène dissous, etc.) puis par celui des phénomènes biologiques (ingestion-fixation, métabolisation, concentration, dégradation, etc.).

Les modes de transfert et les transformations dans l'eau de mer sont de grande importance, et il est proposé qu'un recensement des connaissances dans ce domaine soit effectué pour les éléments qui nous préoccupent c'est-à-dire *chrome*, *zinc*, *cadmium* et mettre en évidence le cas échéant, les créneaux pour lesquels un travail complémentaire de base serait à effectuer, surtout en ce qui concerne les questions physico-chimiques.

b. Problème de fiabilité des résultats d'analyses

Dans les milieux liquides, marin en particulier, lorsque les taux de concentration sont très bas* les méthodes d'échantillonnage, de transport et de conservation, de traitement des échantillons et d'analyses doivent évidemment faire l'objet d'une attention toute particulière si l'on veut s'assurer une bonne fiabilité des résultats. Les méthodes courantes sont souvent inadéquates du fait des faibles concentrations et surtout du fait qu'une partie des métaux en cause peut être adsorbée sur les particules et les sédiments ou intégrée par le bios marin.

Dans cette optique nous recommandons une intercomparaison des méthodes et surtout des résultats inter et intra laboratoires, de façon à mieux appréhender la validité du stock d'information publié sur le sujet dans les récentes années.

Ce problème préoccupe d'ailleurs gravement diverses instances, spécialement en ce qui concerne la détection et l'analyse de micro-traces d'éléments métalliques dans les *milieux biologiques* et il a été jugé indispensable qu'un certain nombre de campagnes inter laboratoires soient organisées à l'échelle européenne pour la détermination des seuils de fiabilité. Nous préconisons qu'une approche semblable soit adaptée au cas de *l'eau de mer*.

- c. Par ailleurs, le problème des pollutions provenant des utilisateurs finaux de certains produits ou objets à base de métaux lourds polluants doit être évalué. En effet, certaines mesures de prévention au niveau de la production peuvent être dérisoires en regard des quantités de métaux rejetées à l'environnement par les utilisateurs des produits intermédiaires et finaux. Ce point mérite une attention tout à fait particulière, la solution à ce problème très difficile pouvant déboucher sur certaines contingences d'utilisation de certains métaux en cause.
- d. Enfin, le problème de l'essorage des boues dans tout type d'installation de traitement doit être considéré comme particulièrement important. L'un des membres de l'Association Européenne Océanique ayant participé à la présente étude et possédant une longue expérience dans ce domaine, serait susceptible, à la demande de la Commission des Communautés Européennes, de continuer et de développer ces recherches pour résoudre cette question essentielle.

7.2 RECOMMANDATIONS SPECIFIQUES

a. Considérations préliminaires

- . L'ensemble des techniques de prévention recensées et des possibilités actuelles repose généralement sur l'arrêt des éléments polluants considérés dans l'effluent

* par exemple $< 10\mu \text{ g/l}$

final. Nous n'aborderons pas ici les perspectives qu'ouvriraient dans les nouveaux procédés de fabrication, l'intégration complète, dès la conception et l'ingénierie des installations, des mesures destinées à assurer une fabrication parfaitement "propre".

Par contre, nous insistons plus particulièrement sur les techniques de prévention qui permettent l'arrêt des produits en cause sous une forme permettant leur récupération et/ou recyclage à bon niveau économique.

En effet, une technique de prévention peut être bonne quant au seuil de rejet atteint, par contre, en ce qui concerne l'obtention d'une relative économie, compte tenu des investissements et des coûts d'exploitation, d'importantes difficultés peuvent subsister, ainsi la *récupération*, le *recyclage* des éléments considérés sont souvent une nécessité, conforme d'ailleurs au principe actuel de l'économie des ressources. La rentabilisation des opérations de prévention, en particulier par le recyclage des produits, exige l'introduction de la notion de *taille critique*, (c'est-à-dire la dimension des sources de pollution concernées), notion s'appliquant surtout aux industries utilisatrices à la limite de l'artisanat quant aux débits en eaux.

- . En conséquence, nous recommandons, aussi bien pour les industries situées sur ou à proximité des côtes que pour celles installées à l'intérieur, le ramassage des effluents particuliers en vue d'une épuration sur des *plates-formes de traitement centralisées* comme il commence à en apparaître dans certains pays européens et dont la généralisation à l'échelle communautaire paraît tout à fait souhaitable.

En particulier, la promotion de plates-formes secondaires de traitement final de résidus ou de déchets provenant de plates-formes primaires, ou en quantité insuffisante pour un traitement rentable à l'échelon régional ou national pourrait être envisagée à l'échelon inter états et/ou communautaire. Un exemple valable pourrait être cité concernant la récupération de certains catalyseurs usagés (catalyseurs chrome/zinc utilisés dans certaines industries).

- . Nous rappelons aussi, que des réseaux de contrôle continu devraient être installés pour la surveillance des effluents littoraux et des estuaires.

La normalisation des systèmes de contrôle et des techniques d'analyse apparaît par ailleurs indispensable.

b. Recommandations spécifiques

b.1 Chrome

Pour le chrome, nous rappelons que l'extraction par solvant peut conduire à une récupération du Cr^{VI} avec

un potentiel de récupération à haut niveau conformément aux considérations précédentes. (extraction liquide/liquide par exemple au moyen de tributylphosphate, du Cr^{VI} d'effluents suffisamment concentrés, l'élution étant effectuée, par exemple, avec une solution de chromate, ce qui conduit à récupérer le chrome à l'état de bichromate soit à un niveau de prix intéressant).

Toutefois, l'extraction liquide/liquide peut conduire à une teneur résiduelle de Cr^{VI} dans l'effluent supérieure aux limites admissibles, ce qui impose alors un traitement de finition.

Souvent le traitement consiste à réduire le Cr^{VI} en Cr^{III} et à précipiter ce dernier, sous une forme toutefois difficilement récupérable.

Il est également possible de fixer le Cr^{VI} sur résines et de récupérer le chrome sous une forme plus facilement réutilisable (sulfate de chrome, par élution au moyen de SO_2 en milieu sulfurique. Ce procédé conduit toutefois à des investissements relativement lourds.

Lorsque la taille des installations d'épuration projetées pour les effluents chromés considérés n'atteint pas une certaine taille critique, il est recommandé qu'une *plate-forme de traitement centralisée* traite l'ensemble des effluents collectés à l'échelle d'une région donnée. Un schéma type d'une telle plate-forme est donné à la figure 7.2.b.

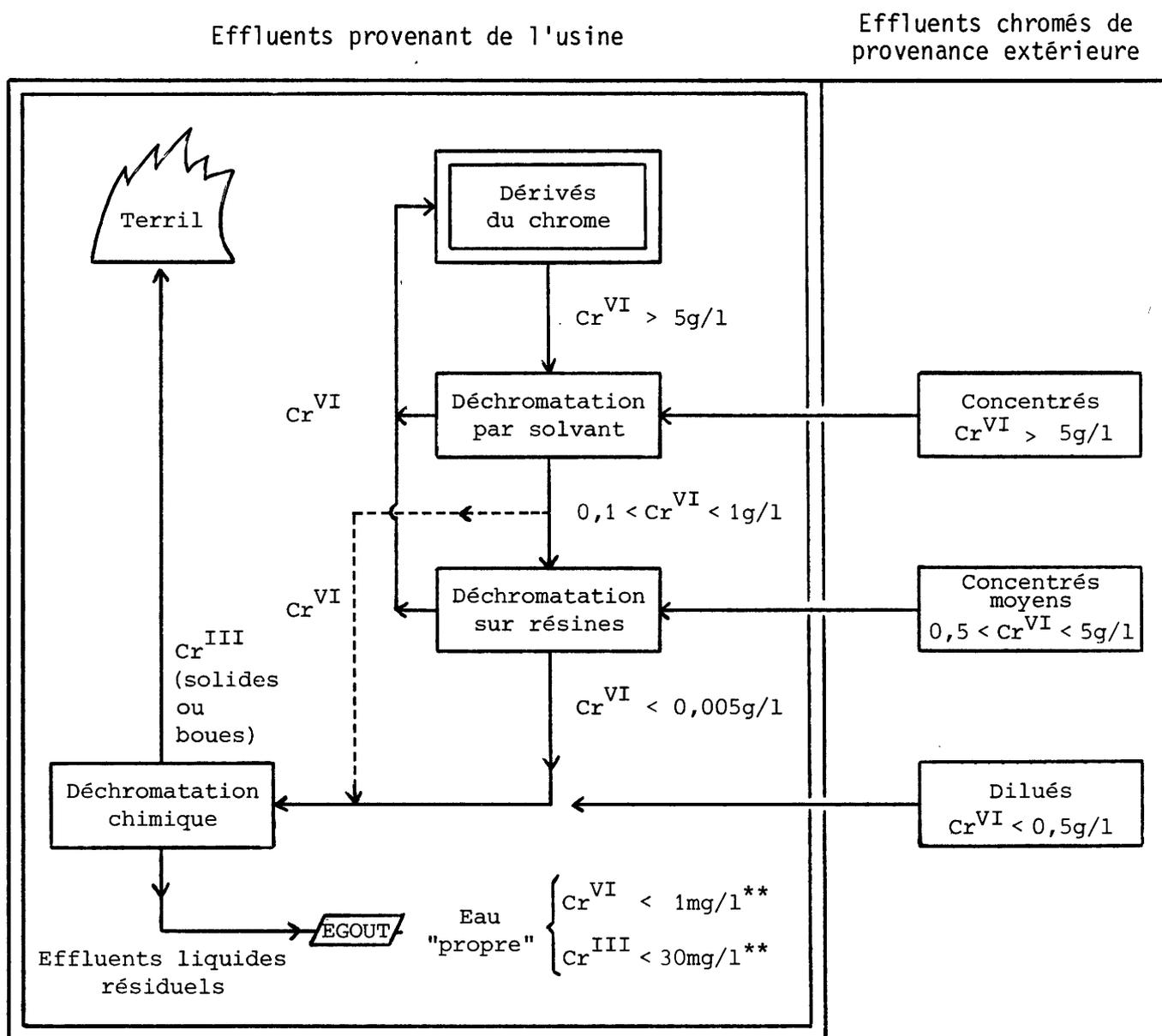
Nous croyons bon d'insister ici sur le fait que de telles plates-formes permettent non seulement d'avoir des effluents liquides propres, mais aussi d'éviter les transferts de pollution. En effet, les solides peuvent être recyclés sur place (lorsque la plate-forme est connexe à une usine de production de composés chromés) ou être réexpédiés à l'usine de transformation la plus proche. D'autre part, pour ce qui concerne la pollution atmosphérique, de telles plates-formes ayant la taille critique convenable peuvent évidemment être dotées des moyens d'arrêt adéquats.

Pour une capacité de traitement correspondant à 500 à 1000 tonnes de produits récupérés par an, les investissements nécessaires pour la construction d'une telle plate-forme seraient compris entre 1,5 et 2 millions d'u.c., le coût d'opération des installations étant de l'ordre de 0,4 millions d'u.c. par an.

Par contre, pour les effluents "sauvages" pouvant converger vers les usines collectives de traitement d'eau pour lesquelles le chrome a en général un effet inhibiteur sur le fonctionnement des lits bactériens ou des boues actives, il y a lieu d'examiner avec la plus grande attention comment le problème peut être approché par application des règlements de protection du milieu.

FIGURE 7.2.B - EPURATION D'EFFLUENTS CHROMES

Projet de station centrale associée à une
usine de fabrication de dérivés du chrome*



* Source privée

** Ces teneurs, obtenues couramment, peuvent largement être abaissées pour satisfaire à l'évolution prévisible des règlements. Pour le Cr^{VI}, la concentration résiduelle des eaux épurées peut être normalement amenée à une limite inférieure à 0,1mg/l et la teneur en chrome total à 1mg/l.

Toutefois, il est à signaler qu'il serait possible d'utiliser les caractéristiques de certains micro-organismes pour le traitement d'effluents à base d'ions ou de sels de chrome. L'un des participants à l'étude pourrait, à la demande de la Commission des Communautés Européennes, entreprendre, sur la base de certaines recherches existantes, l'étude des méthodes biologiques utilisables pour l'élimination de certains métaux lourds tels que le chrome, le zinc et le cadmium. Une proposition pourrait être préparée éventuellement dans ce sens dans les meilleurs délais.

b.2 Zinc-cadmium

- . En ce qui concerne plus spécialement l'industrie de la rayonne, le traitement par précipitation simple conduit à un effluent résiduel contenant quelques mg/l* de zinc.

Un traitement plus complet en deux stades - précipitation et échange d'ions - devrait donner une teneur finale très inférieure au ppm, l'efficacité réelle du procédé pouvant être influencée par la présence dans les eaux à traiter de composés divers comme, par exemple, des agents mouillants, complexants ou autres. Les indications actuellement fournies par les expériences faites en laboratoire sur une telle méthode suggèrent d'approfondir la détermination de la teneur résiduelle en métal présent dans l'effluent, en fonction de divers composés ajoutés aux divers stades de la fabrication. La connaissance de cette relation quantitative devrait permettre de préciser les limites des possibilités d'application de cette technique prometteuse de recyclage du zinc.

D'une manière plus générale, pour des unités d'épuration chimique d'effluents Zn/Cd et même Cu/Ni, le traitement consisterait en un ajustement du pH et addition d'un lait de chaux, de manière à assurer une précipitation la plus complète possible des hydroxydes métalliques. Les dernières traces de métaux non précipités sous cette forme peuvent alors être insolubilisés sous forme de sulfure, l'attention étant bien entendu attirée sur le danger de pollutions résiduelles dont il y a lieu de se préserver.

Par ailleurs, l'épuration ou la récupération des effluents par électrolyse combinée ou non à un traitement par échange d'ions, devrait faire l'objet d'études de faisabilité, principalement pour les éléments métalliques en cause, zinc, cadmium et éventuellement d'autres métaux comme le chrome ou le plomb. Les résultats déjà obtenus sur une installation pilote conçue pour la récupération du cuivre sont suffisamment encourageants pour nous engager à approfondir les possibilités techniques et économiques exactes de cette méthode.

- . En ce qui concerne les effluents contenant du cadmium, comme par exemple ceux provenant d'ateliers d'électro-

* par exemple 3 mg/l

cadmiage n'ayant pas la taille suffisante pour être dotés d'installation propre d'épuration, les recommandations précédentes faites pour les effluents chromés (plates-formes centrales d'épuration) restent bien entendu valables.

- . Il est à noter toutefois d'une manière générale que l'eau de pluie à bas pH dissout dans certaines régions des quantités relativement importantes de zinc et éventuellement de métaux alliés à partir des structures métalliques extérieures. Il semblerait intéressant pour de telles régions de connaître le niveau de pollution correspondant et d'en tenir compte éventuellement dans l'établissement de plans précis de prévention en amont et en aval.

b.3 Composés cyanés métalliques

Il existe de nombreuses méthodes de destruction des composés cyanés présents dans divers effluents industriels.

Nous rappellerons en particulier :

- traitement classique à l'hypochlorite, qui tend toutefois à être supplanté, soit
- dans les cas difficiles, par le traitement à l'acide de Caro qui donne d'excellents résultats mais d'un coût relativement élevé, soit
- dans des cas de plus en plus fréquents, par un traitement au peroxyde d'hydrogène, qui présente beaucoup d'intérêt et deviendra probablement dans l'avenir un traitement de routine,
- par le procédé d'oxydation catalytique (par exemple Cyancat) basé sur une méthode totalement différente mais sans doute appelée à être utilisée de plus en plus souvent, spécialement dans le cadre des plates-formes centrales d'épuration,
- soit enfin, par un traitement biologique utilisant certains micro-organismes. Le procédé est simple, anaérobie, les micro-organismes actifs se développant sur des supports spéciaux en plastique.

Il est à signaler qu'un nombre important d'ateliers d'électrodéposition de taille relativement modeste ne sont pas encore équipés pour l'épuration de leurs effluents ou ont des difficultés à s'équiper du fait des incidences financières de ce type d'installation. Il est fortement recommandé que de tels ateliers soient vivement incités à diriger leurs effluents vers des plates-formes centrales d'épuration du type de celles déjà mentionnées au sujet des effluents chromés ou cadmiés et qui peuvent d'ailleurs être multi-éléments.

Toutefois, ces ateliers devraient être équipés pour avoir des bains non dilués. Ceci exigerait une modification des rinçages et des circuits généraux de drainage.

7.3 SUGGESTIONS POUR PLANS D'ACTION PILOTES

a. Plate-forme de traitement centralisée multi-éléments

Certains membres de l'Association Européenne Océanique participant à la présente étude ont élaboré les grandes lignes d'un plan de recommandations comportant essentiellement :

- une enquête comparative sur les installations de traitement centralisé existantes ou en projet,
- la définition de plates-formes centralisées adéquates pour un certain nombre de régions de la Communauté,
- l'évaluation de l'impact de telles plates-formes sur la réduction des pollutions, principalement celles provenant des petites et moyennes entreprises,
- conditions économiques de fonctionnement. (Etude de rentabilité prévisionnelle).

Cette proposition, correspondant à une année d'étude, pourra être détaillée à la demande de la Commission des Communautés Européennes.

b. Etablissement d'un modèle de dispersion et d'accumulation en milieu marin pour les éléments polluants étudiés (chrome, cadmium, zinc, composés cyanés métalliques) pour une région donnée

Ce type de problème est important et le temps requis pour une étude de ce genre, appliquée à une région industrielle de la Méditerranée, serait de l'ordre de trois années, selon une proposition esquissée par un des membres de l'Association Européenne Océanique participant à la présente étude.

Les principaux stades d'une telle étude comporteraient entre autres :

- le développement d'un modèle schématique intégrant les modèles physiques, chimiques et biologiques particuliers,
- la détermination expérimentale des données réelles correspondant à la région considérée, et
- l'étude des corrélations entre le modèle développé et les données expérimentales recueillies.

Là encore, sur demande de la Commission des Communautés Européennes, une proposition détaillée pourrait être établie.

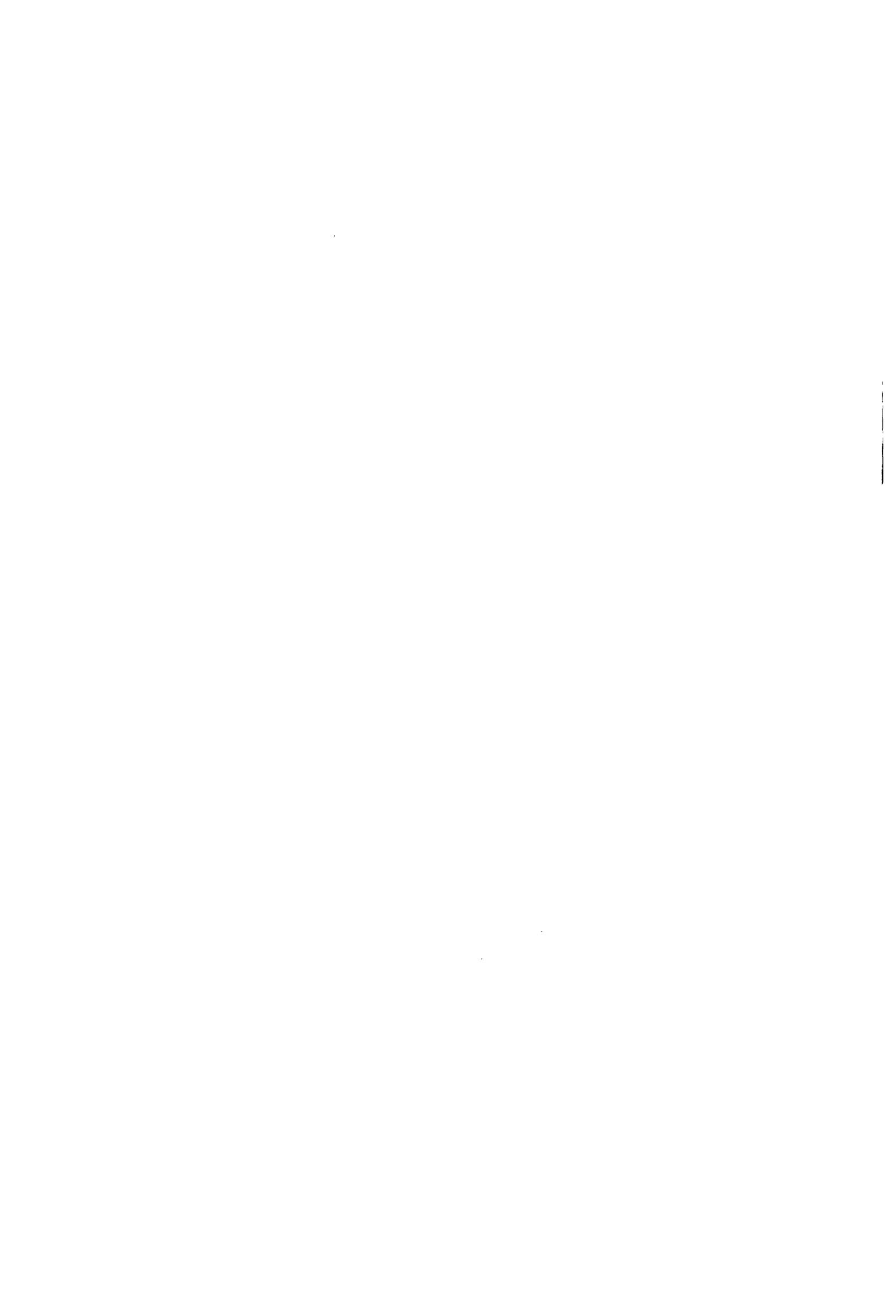
Peut-être est-il bon d'ajouter que l'obtention d'un modèle général de dispersion de polluants en milieu marin a été largement préconisée et discutée lors de la conférence de décembre 1970 à Rome, organisée par la FAO sur le thème général de la pollution marine et de ses effets sur les ressources vivantes, où il était reconnu qu'un certain nombre de difficultés rendaient à cette époque cet objectif encore hors de portée, sauf en admettant des simplifications du modèle peut-être excessives.

En effet, si l'approche de modèles mathématiques concernant chacun des facteurs : comportement physique, altération chimique et devenir biologique semblait possible, le nombre de facteurs et de leurs combinaisons était si important que les possibilités des ordinateurs disponibles étaient encore trop limitées.

- c. Compte tenu que l'interdépendance des facteurs est telle que la validité d'une prédiction est limitée par la connaissance de la variable la moins connue, il peut être intéressant de suggérer une recherche en vue de déterminer l'élément faible du système.

A ce titre, nous pensons que l'étude de la sorption d'éléments polluants (métaux lourds et/ou organohalogénés) par les sédiments marins représente un sujet d'intérêt qu'il convient d'approfondir. Une proposition dans ce sens est à l'étude par l'un des membres de l'Association Européenne Océanique.

ANNEXES



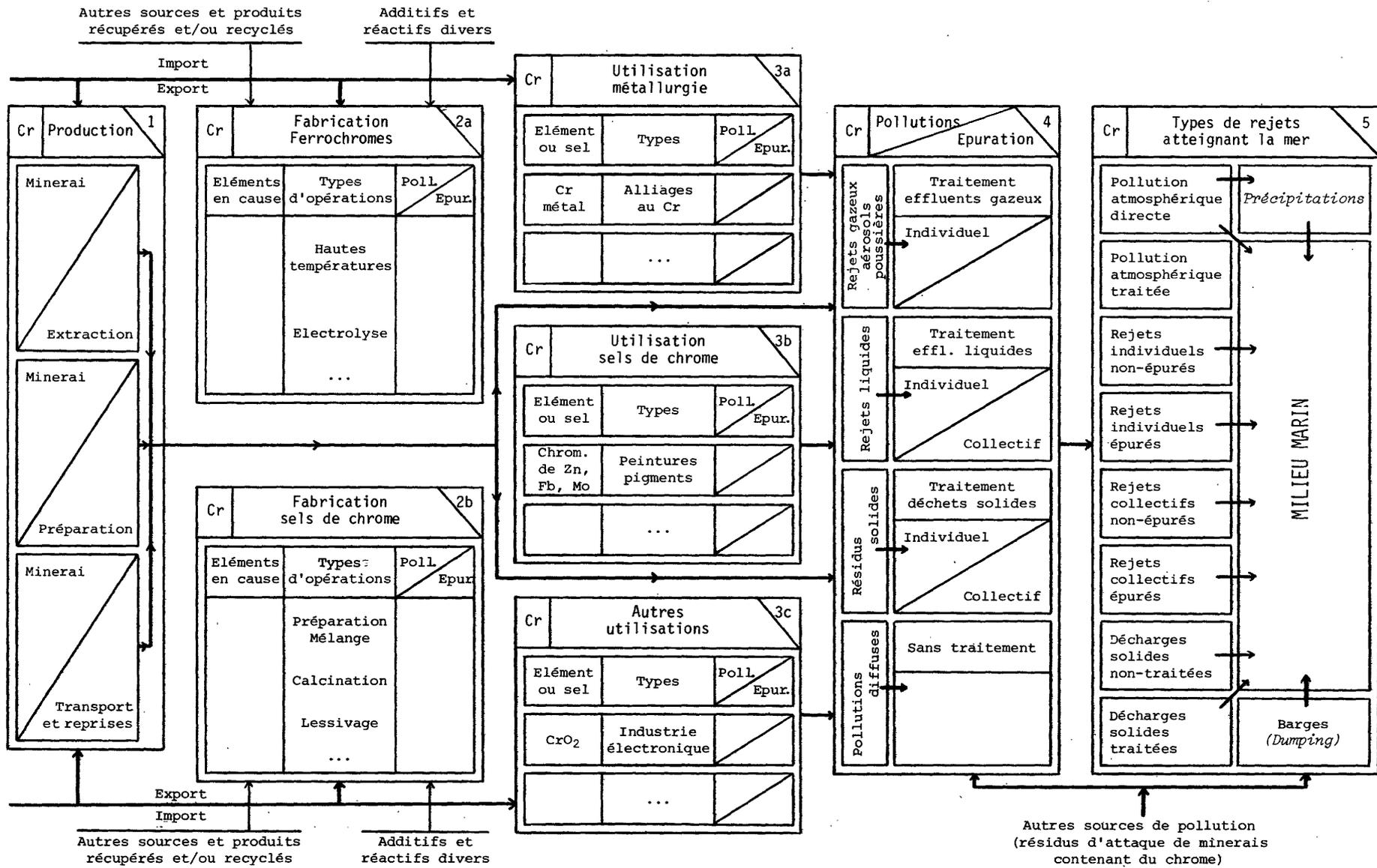
AVERTISSEMENT

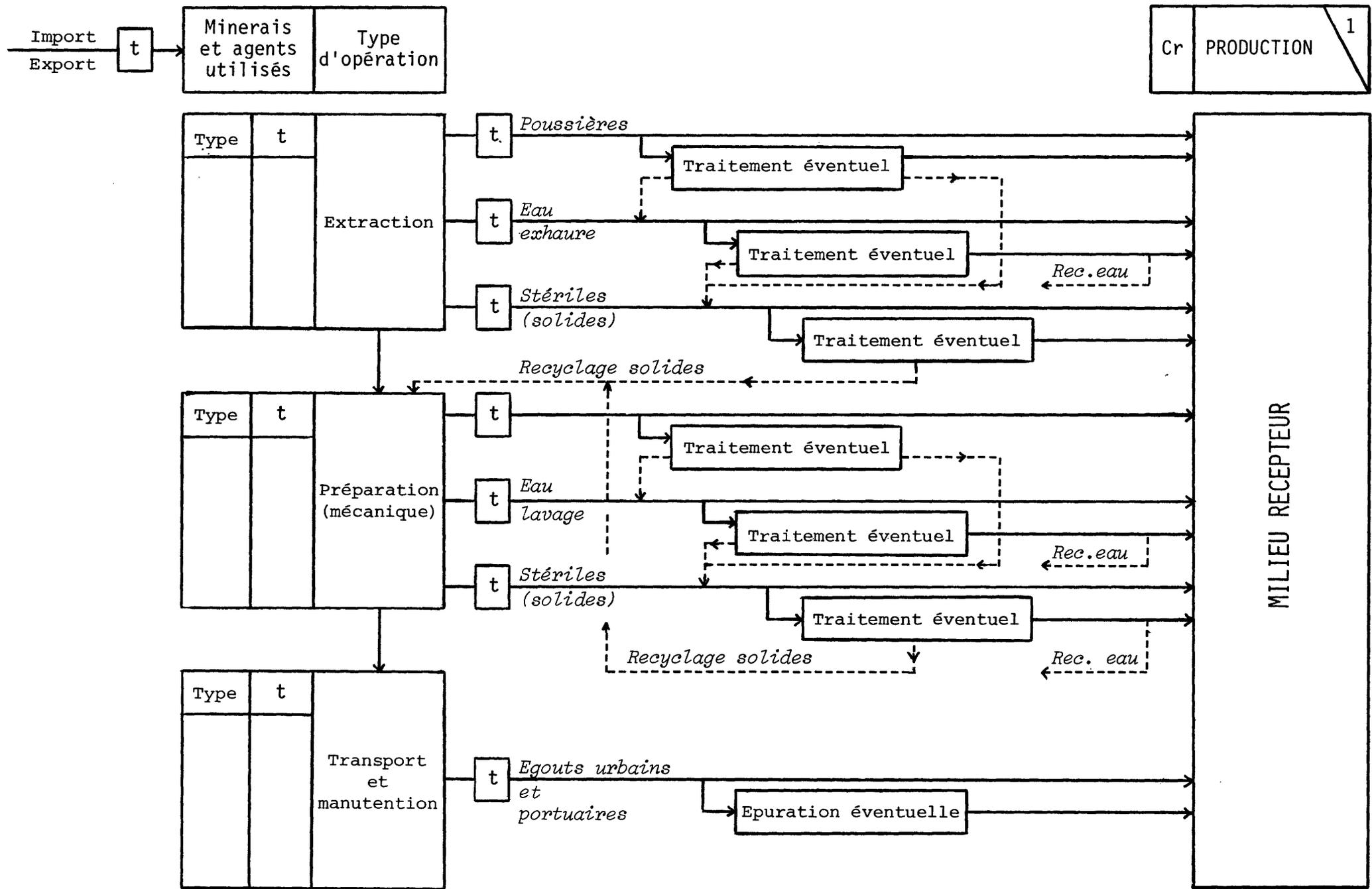
Les tableaux présentés dans les deux annexes ci-après donnent les schémas synoptiques généraux des pollutions issues de la production et des diverses utilisations du chrome, du cadmium et du zinc. Il est envisagé de compléter ces tableaux par des séries de fiches récapitulant les divers tonnages de productions ou de pertes en jeu, au fur et à mesure de l'obtention des données correspondantes.

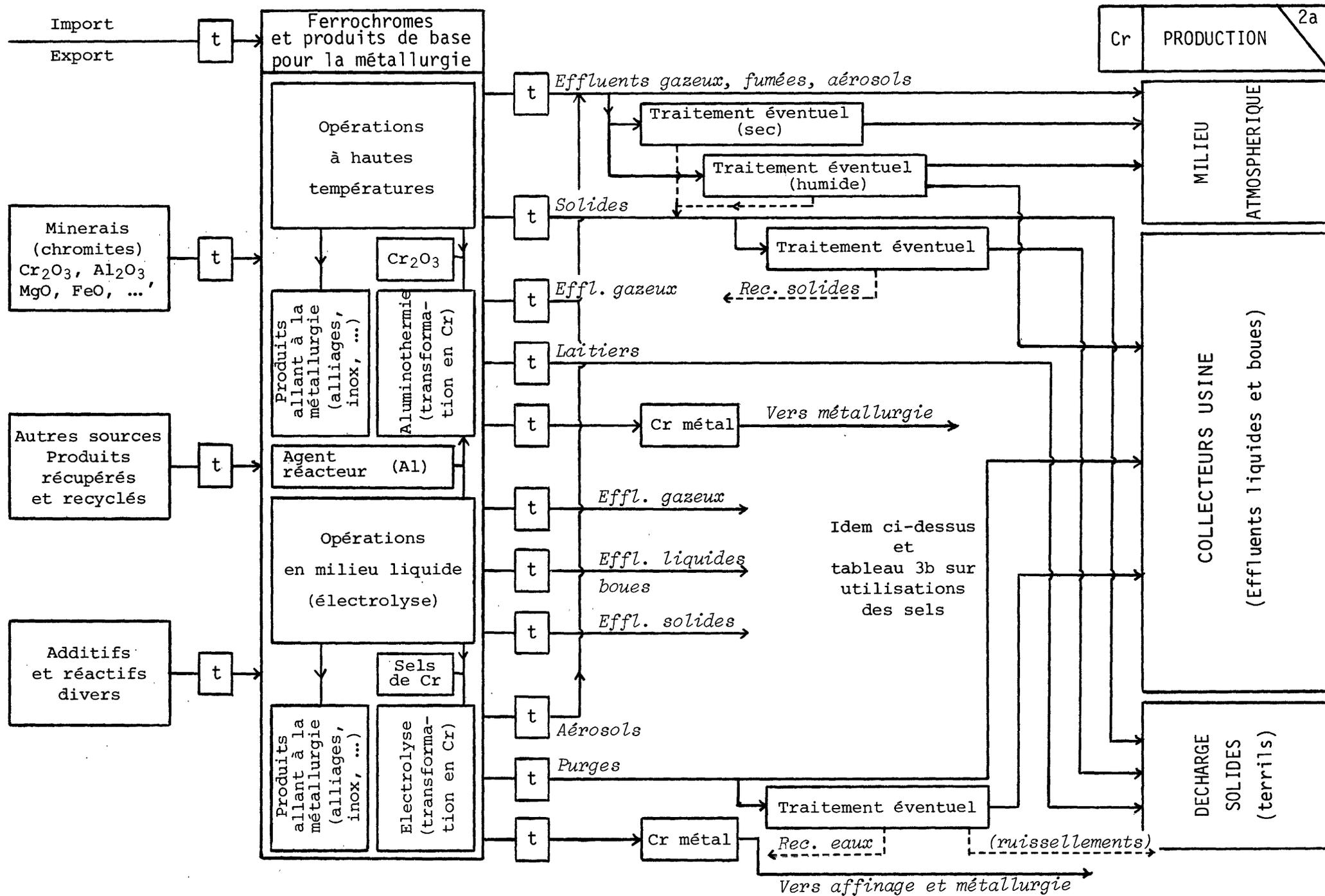
A N N E X E 1

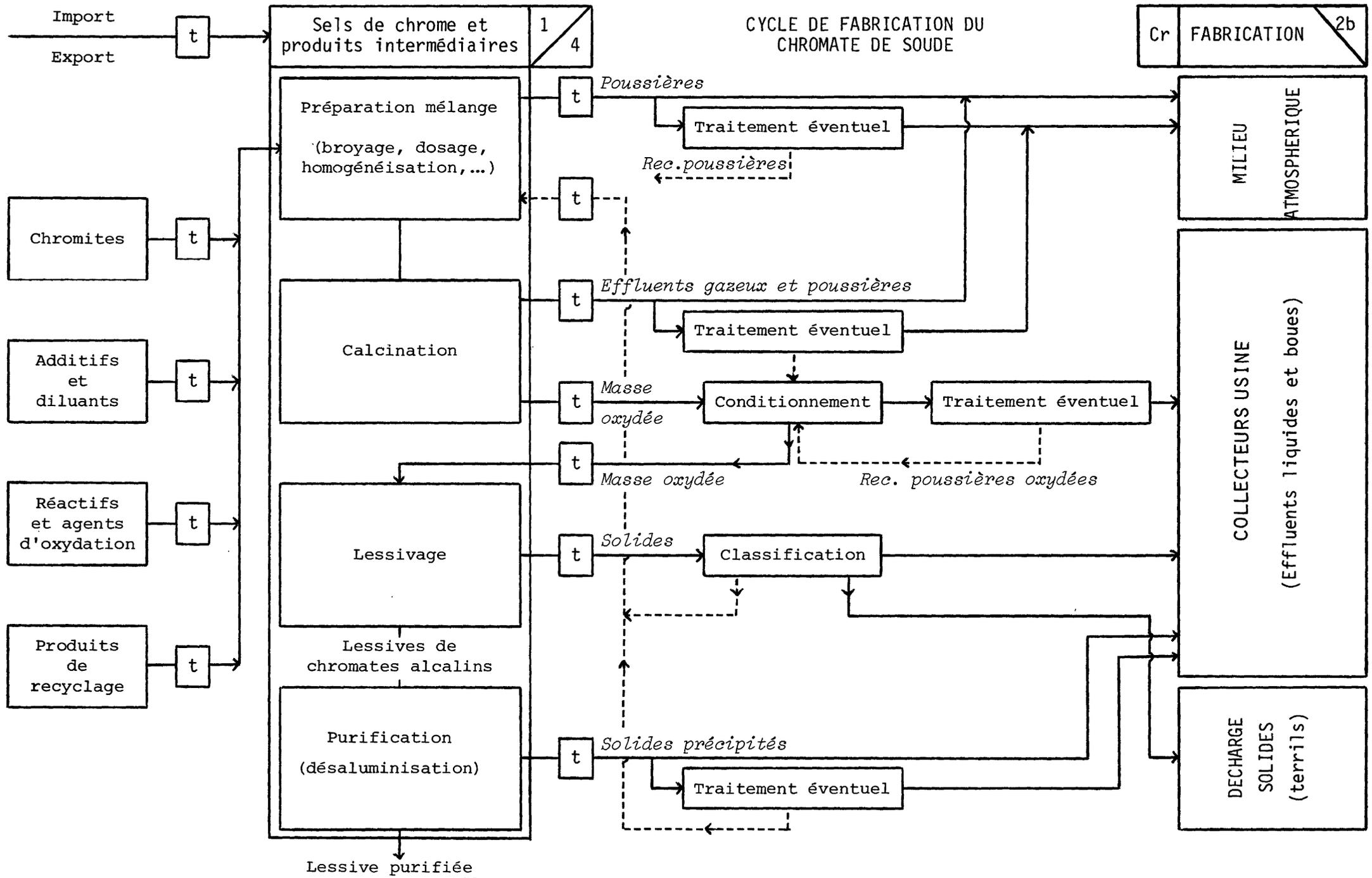
SCHÉMA SYNOPTIQUE GÉNÉRAL DES POLLUTIONS
ISSUES DE LA PRODUCTION ET DES DIVERSES UTILISATIONS
DU CHROME

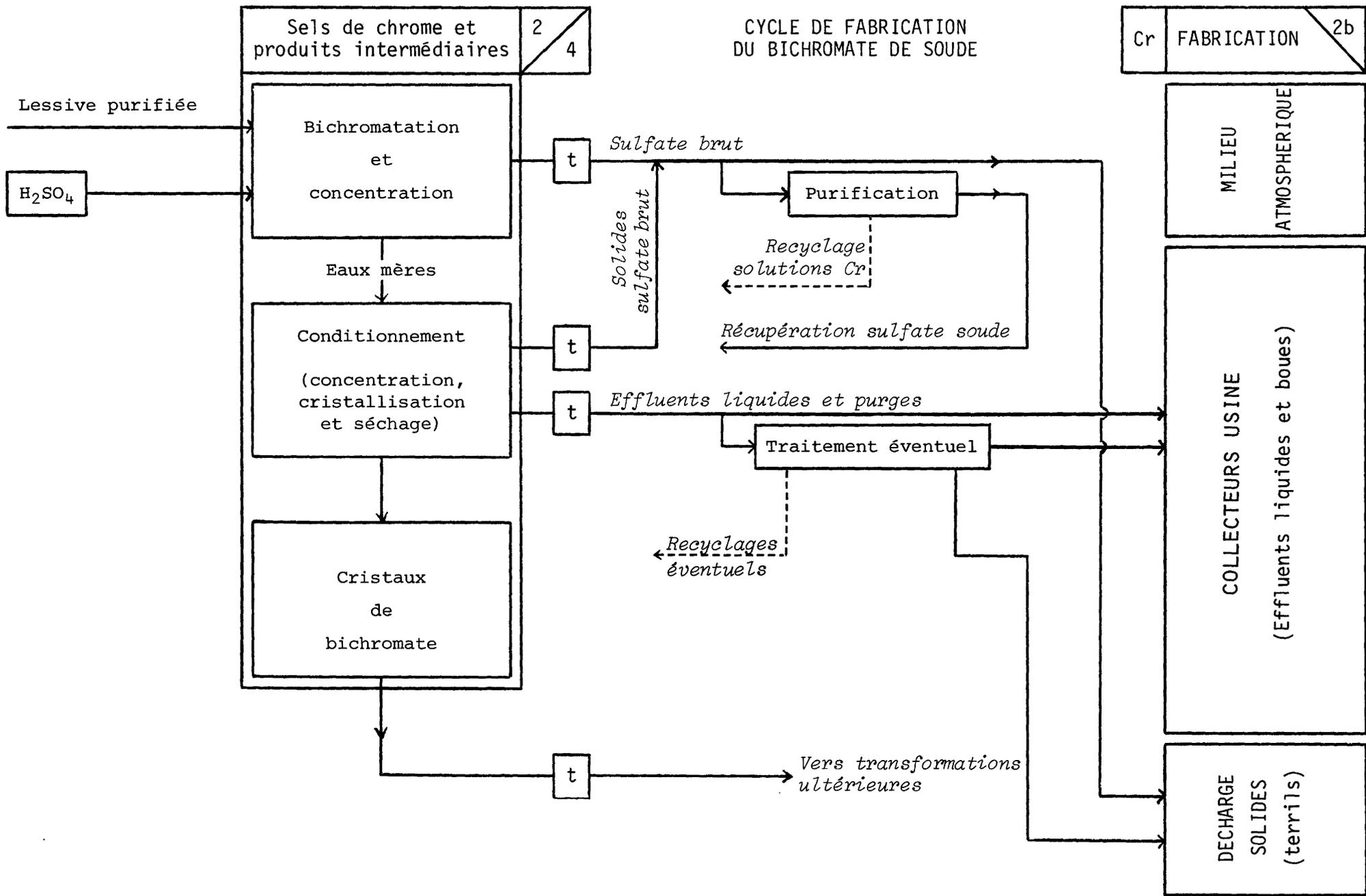
SCHEMA SYNOPTIQUE GENERAL DES POLLUTIONS ISSUES DE LA PRODUCTION ET DES DIVERSES UTILISATIONS DU CHROME

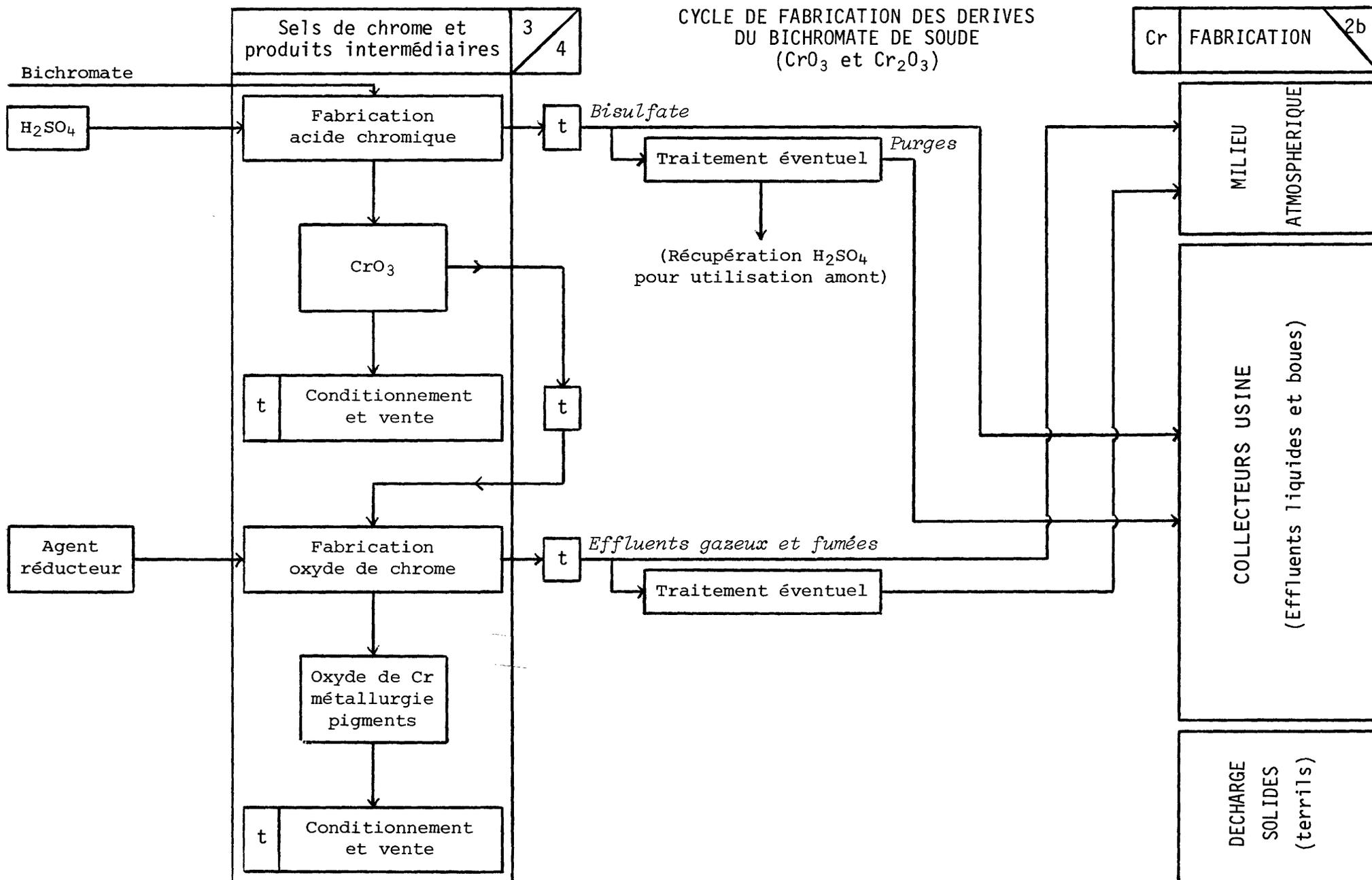






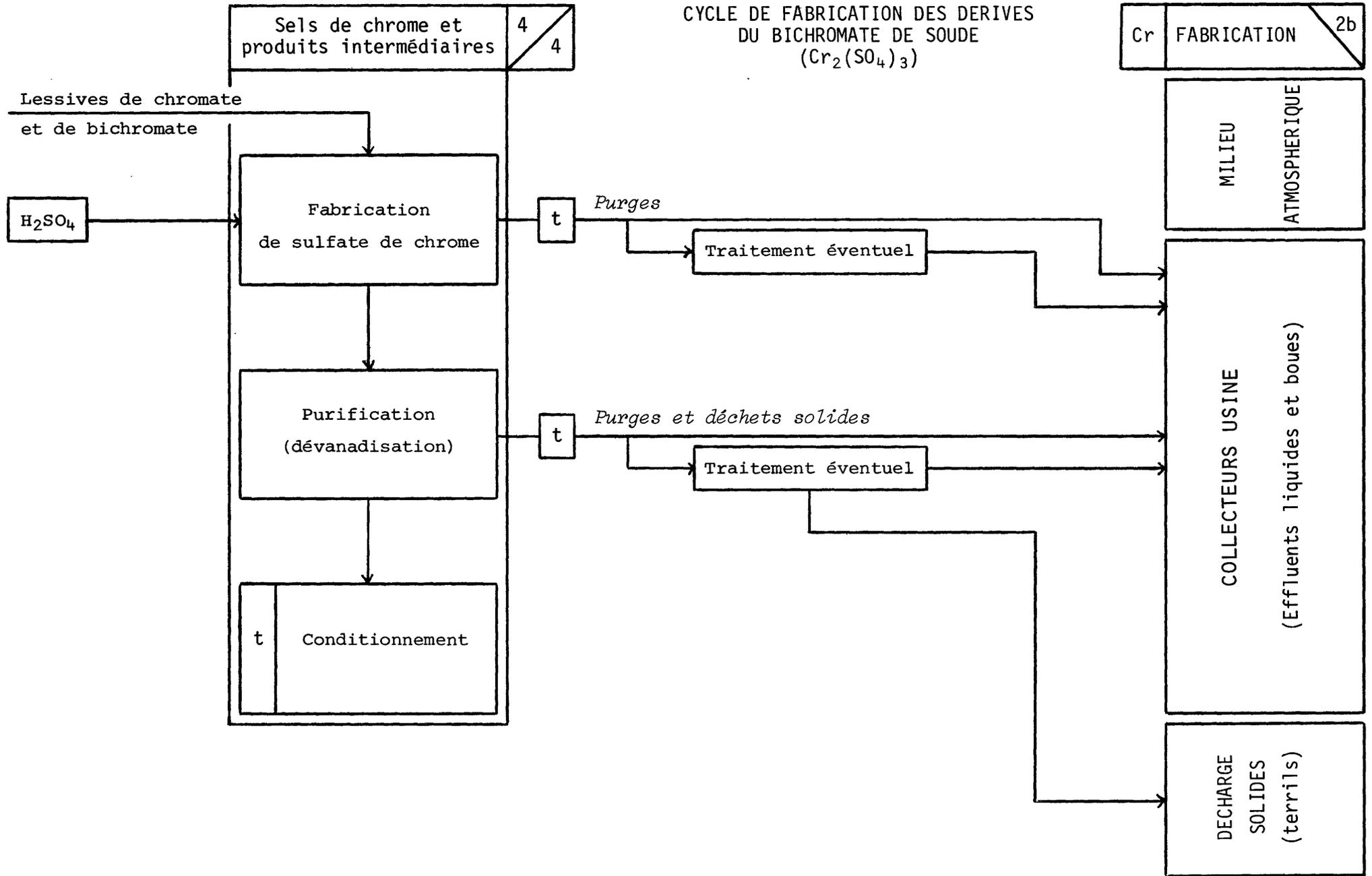


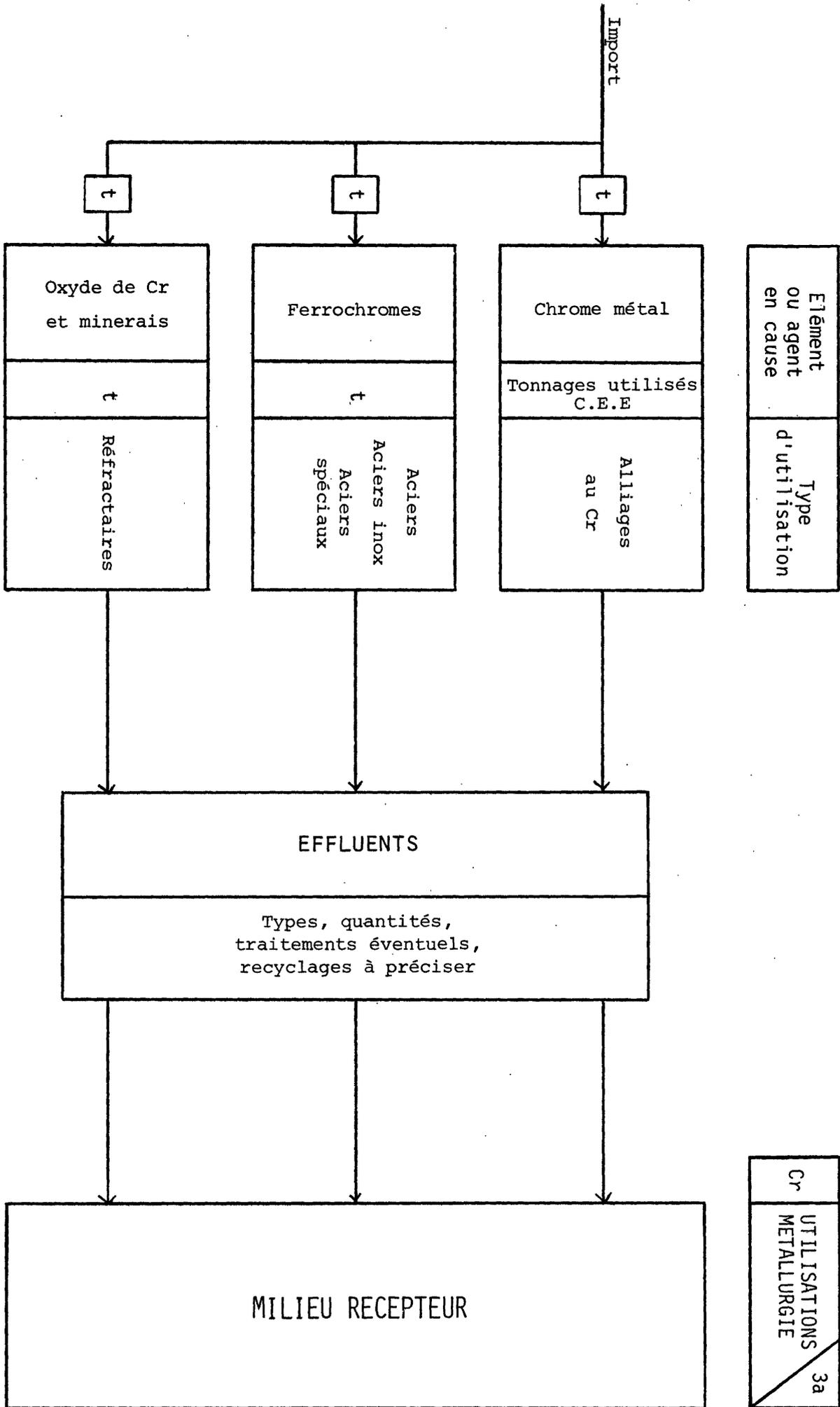


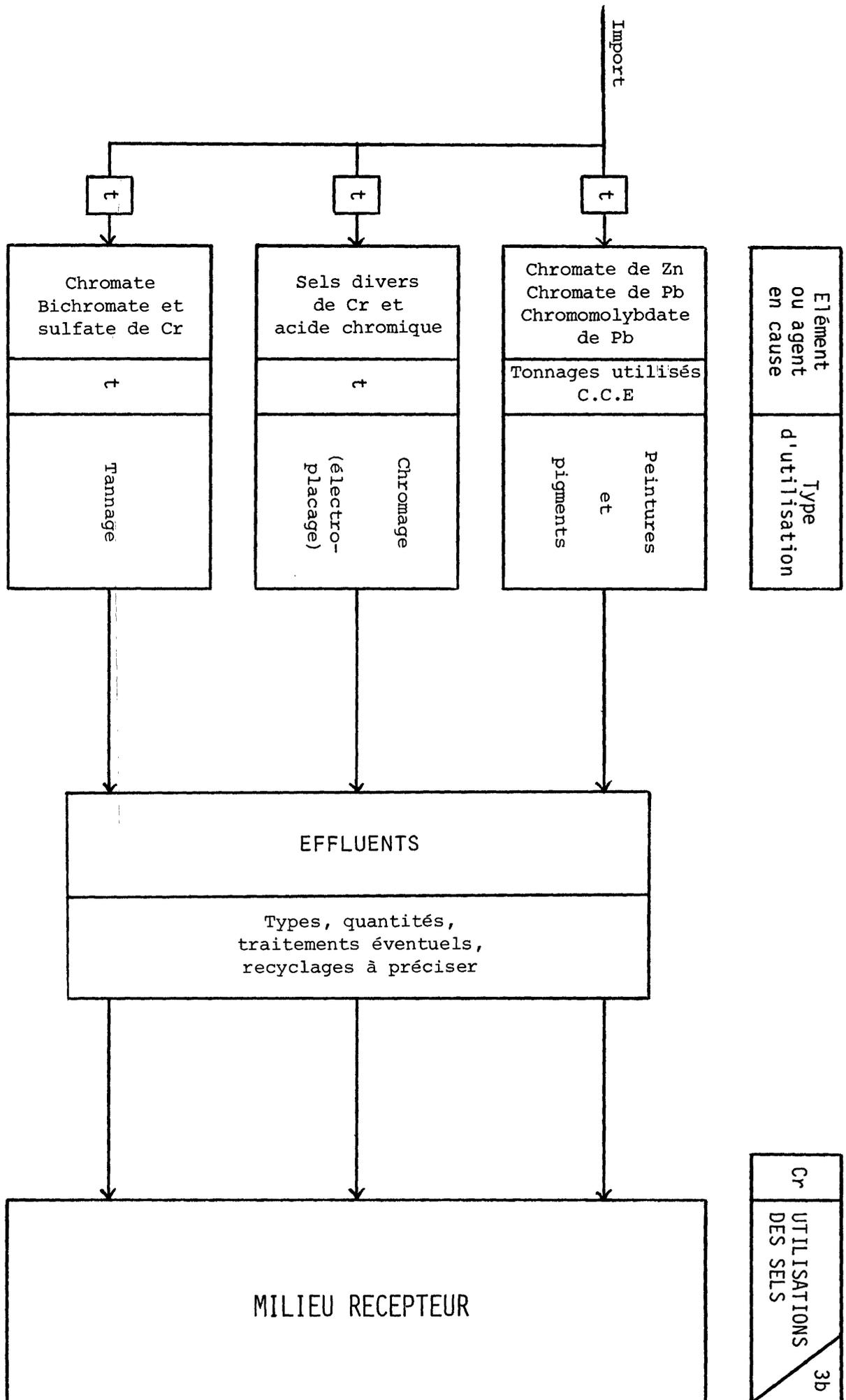


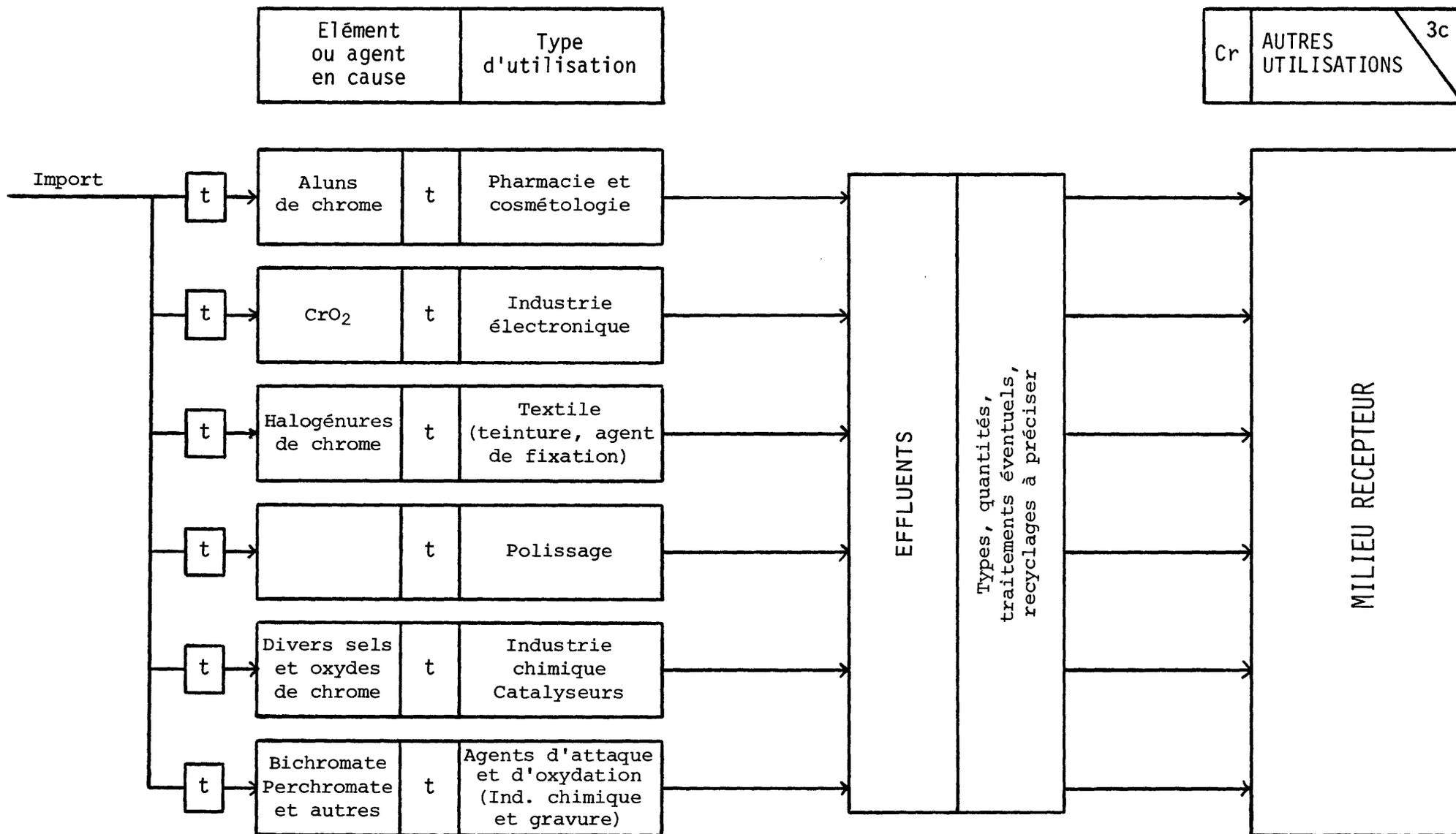
CYCLE DE FABRICATION DES DERIVES
DU BICHROMATE DE SOUDE
($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$)

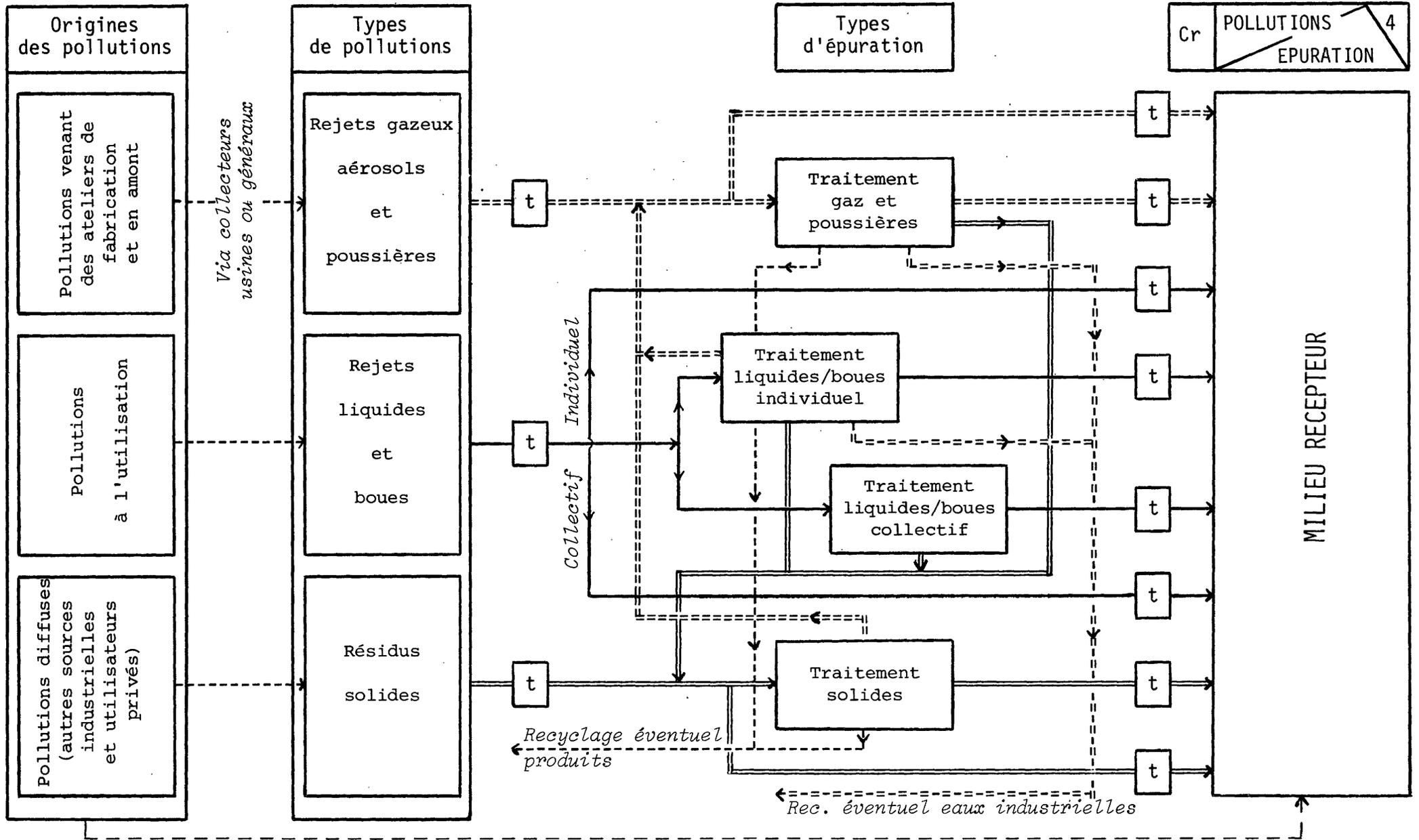
| | | |
|----|-------------|----|
| Cr | FABRICATION | 2b |
|----|-------------|----|

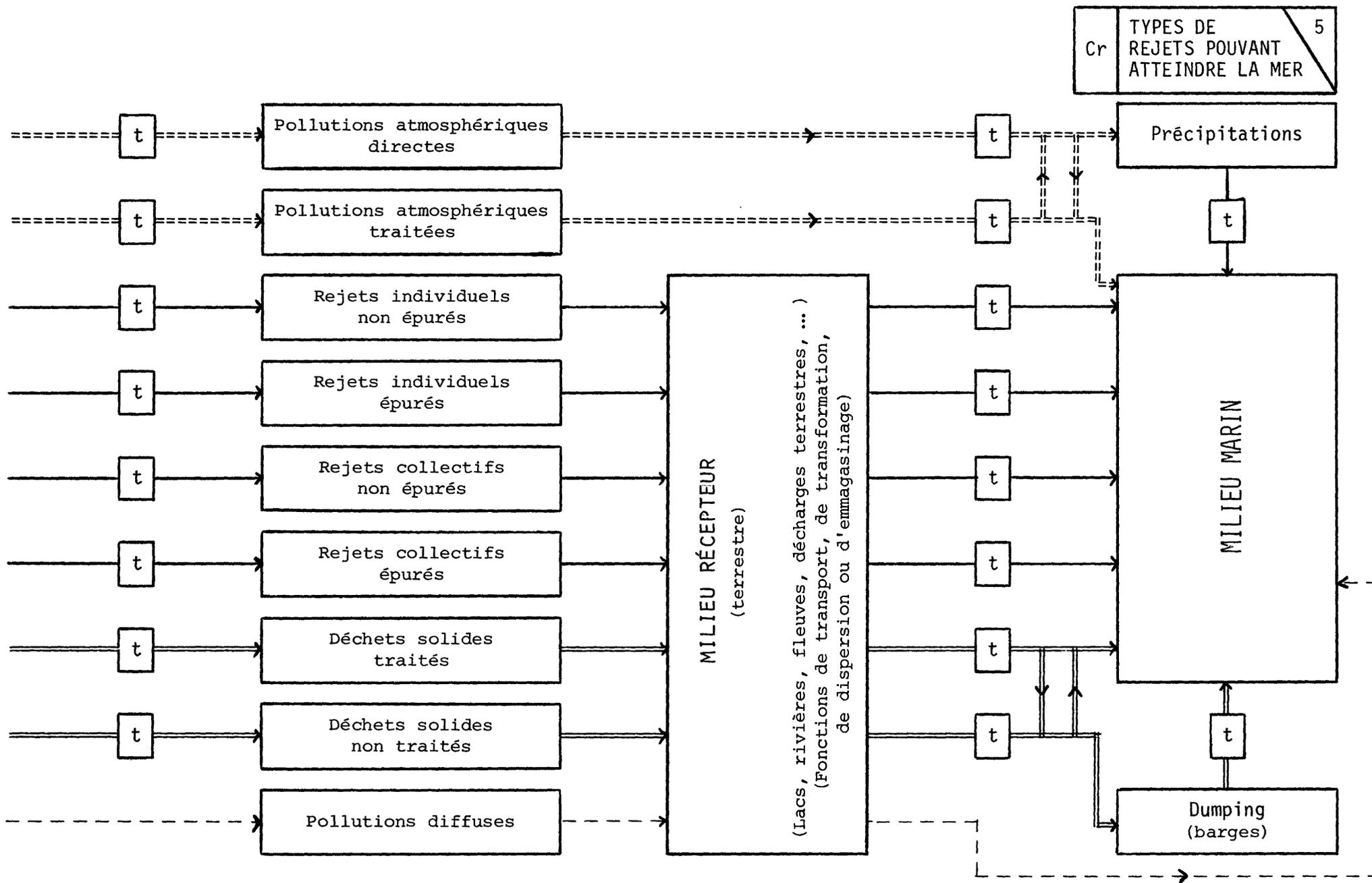


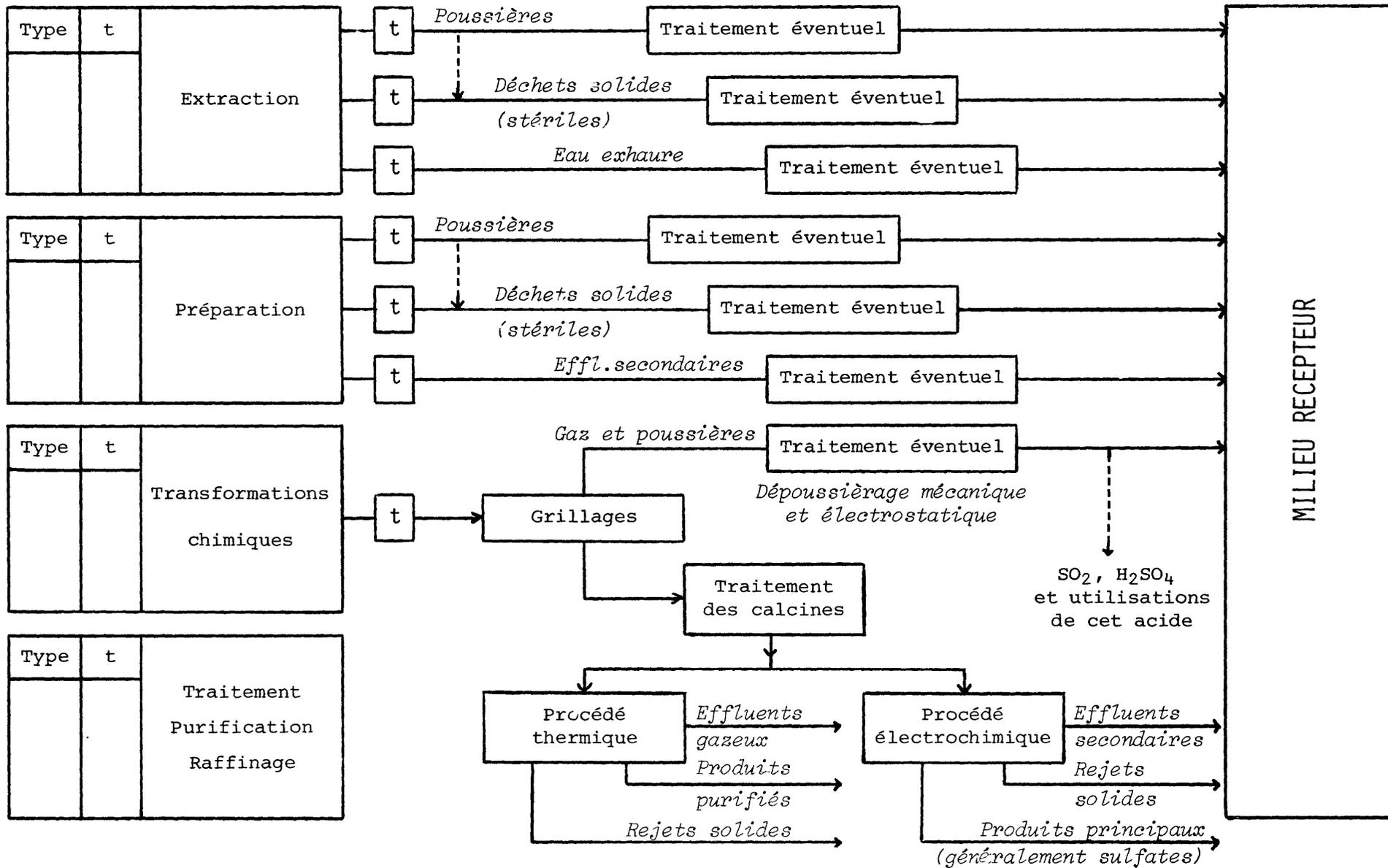
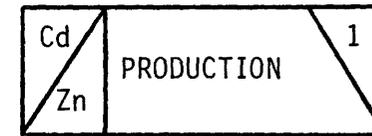
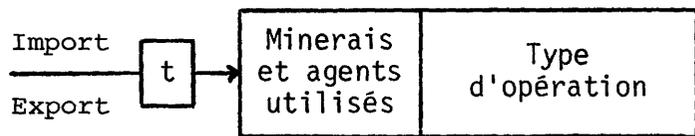






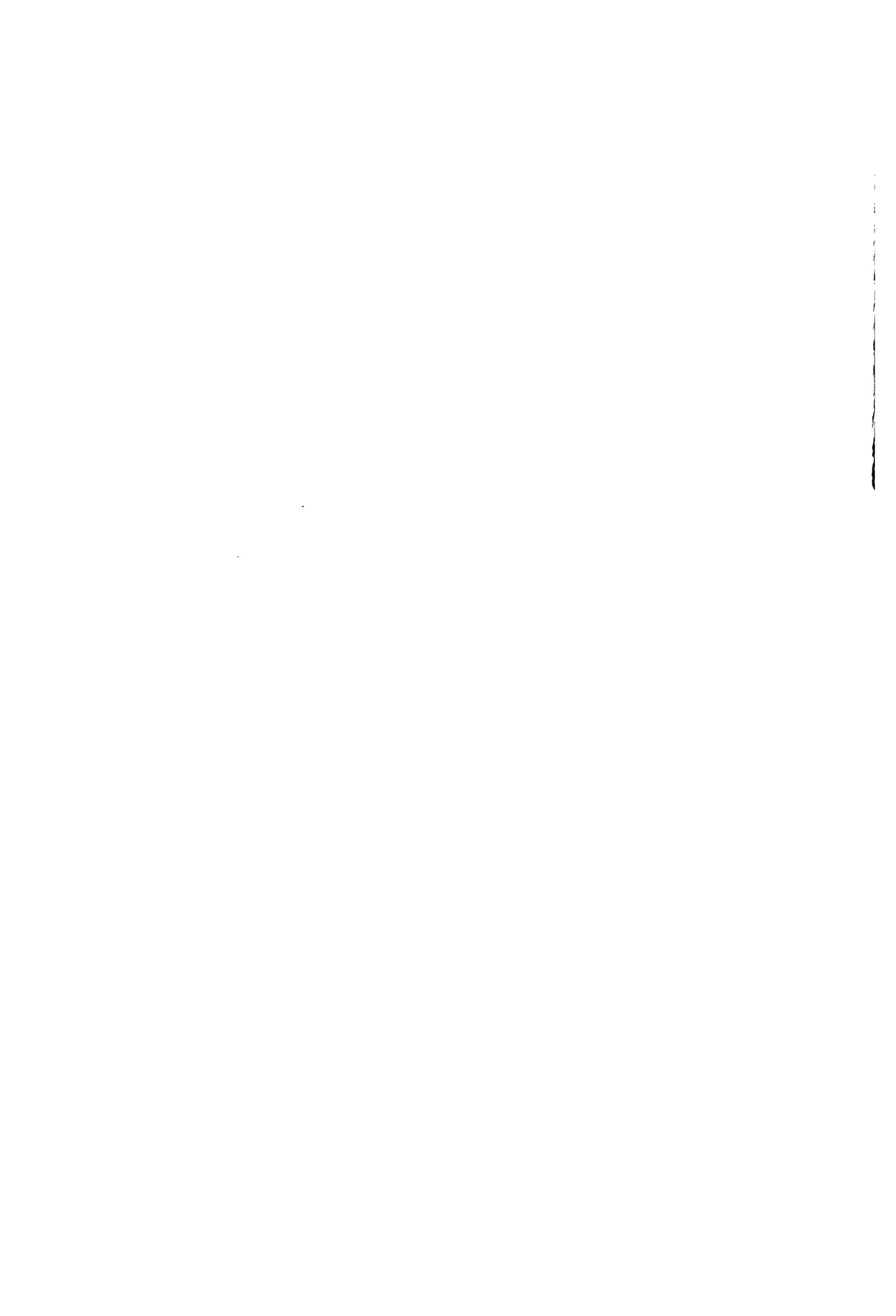




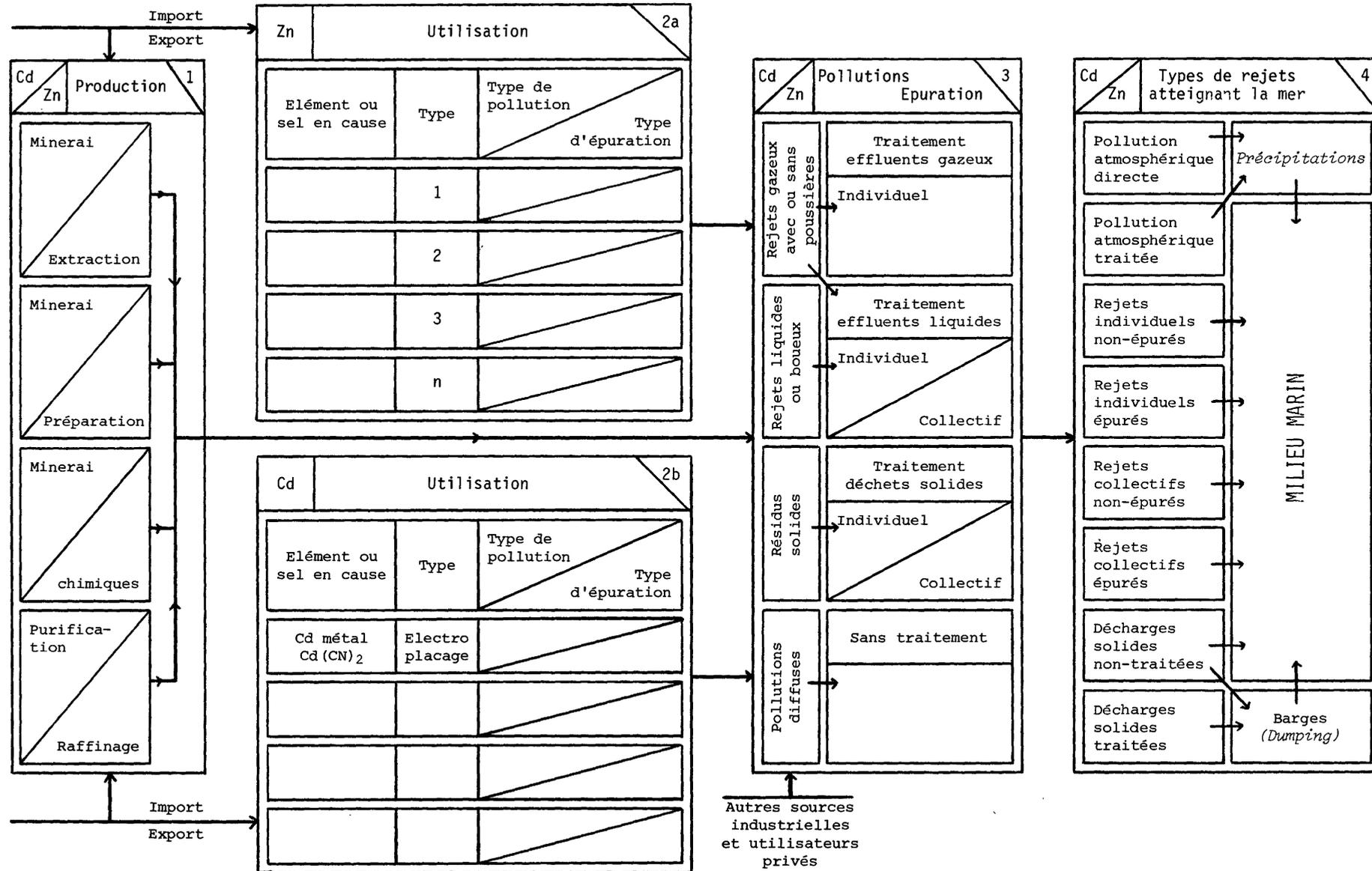


A N N E X E 2

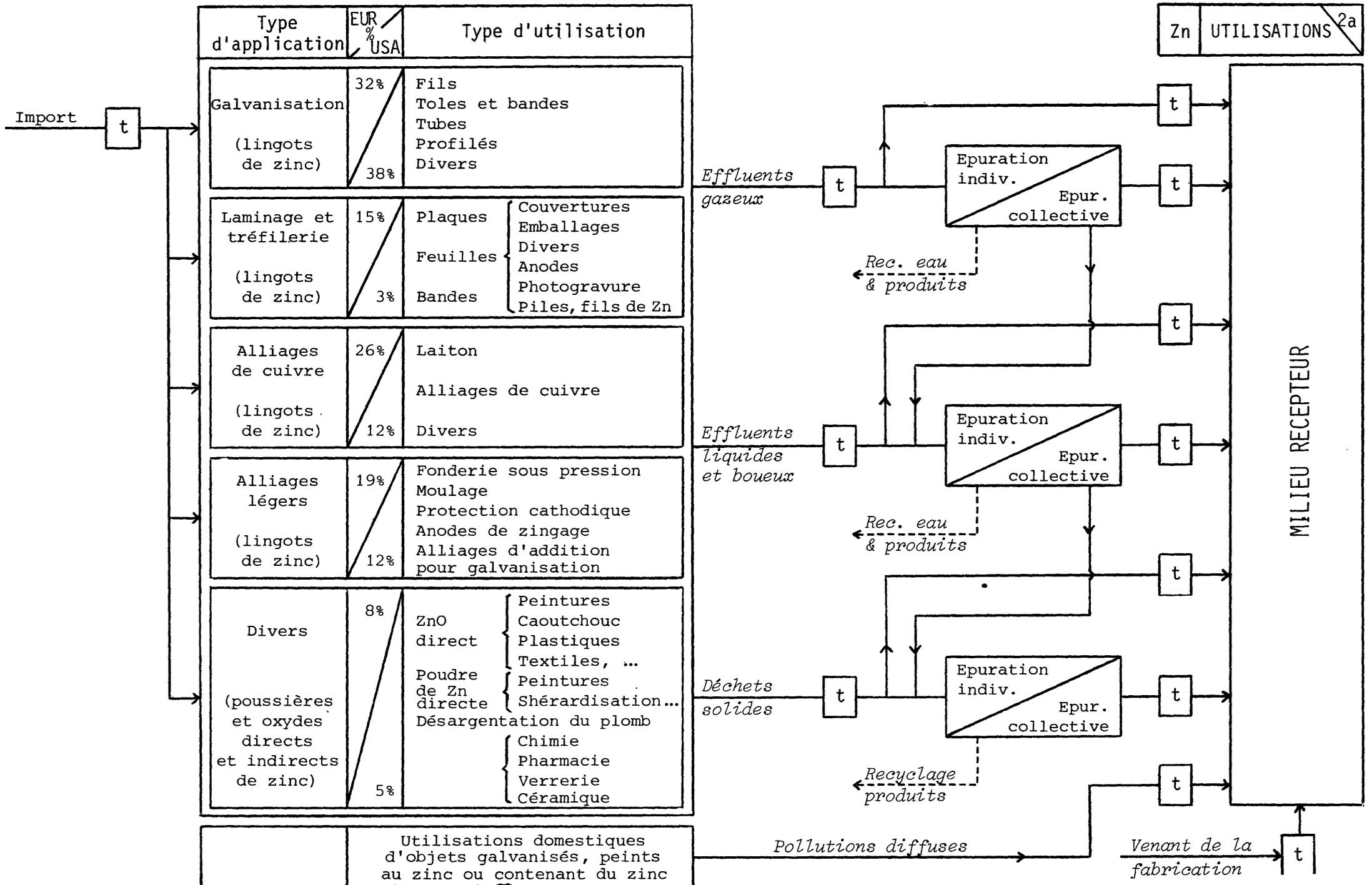
SCHÉMA SYNOPTIQUE GÉNÉRAL DES POLLUTIONS
ISSUES DE LA PRODUCTION ET DES DIVERSES UTILISATIONS
DU CADMIUM ET DU ZINC

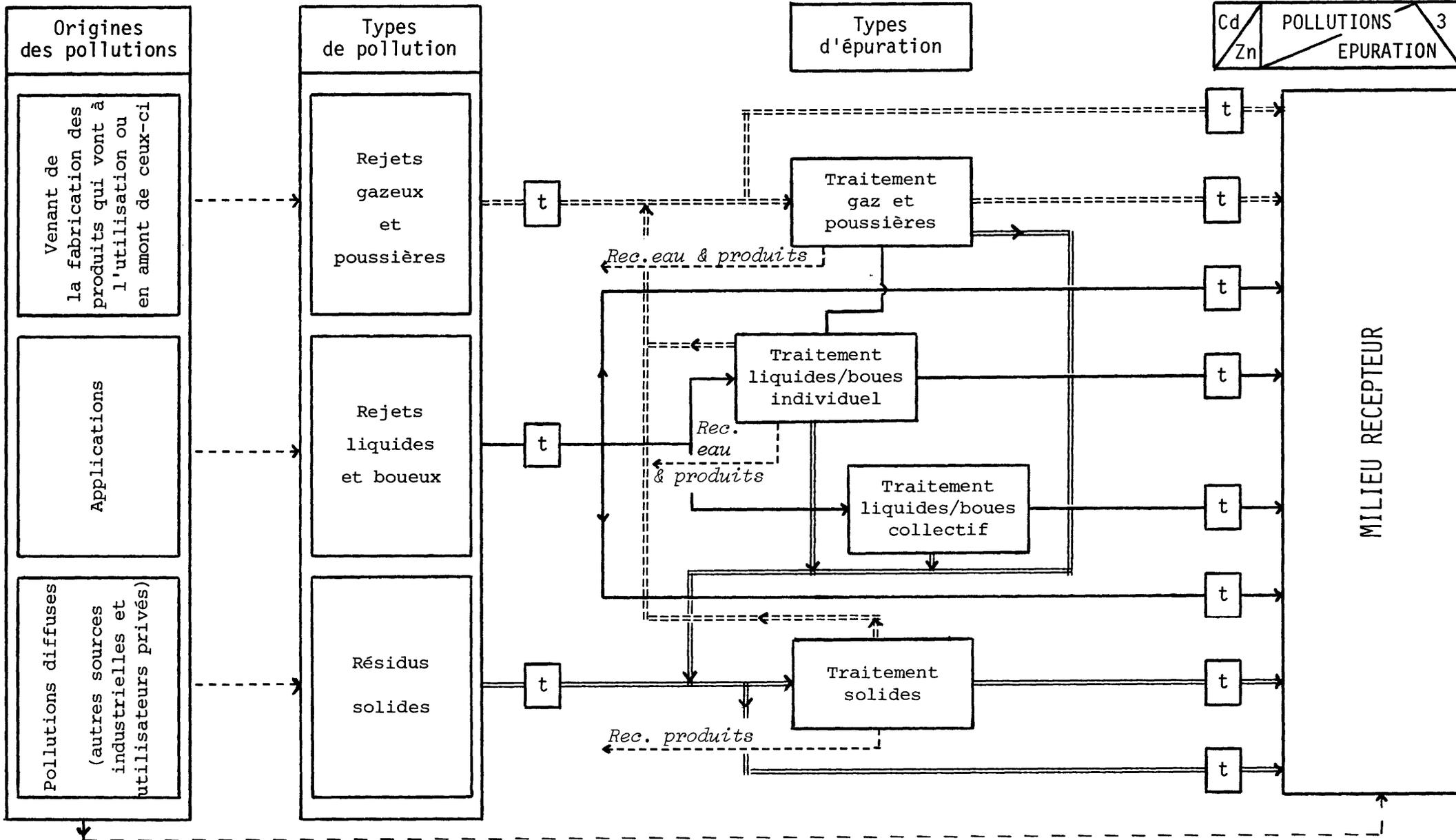


SCHEMA SYNOPTIQUE GENERAL DES POLLUTIONS ISSUES DE LA PRODUCTION ET DES DIVERSES UTILISATIONS DU CADMIUM ET DU ZINC

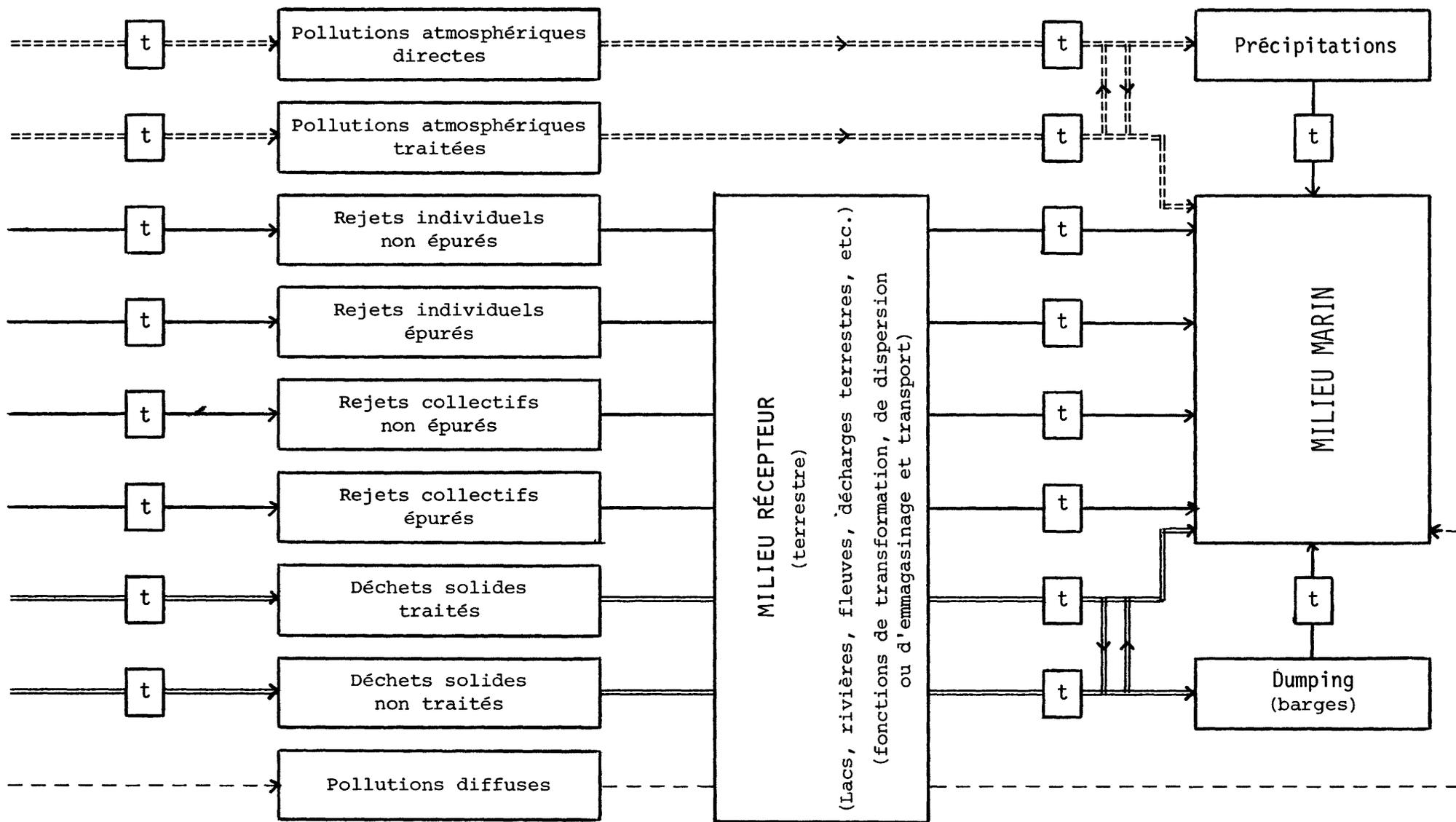








| | | |
|----|--|---|
| Cd | TYPES DE REJETS POUVANT ATTEINDRE LA MER | 4 |
| Zn | | |



B I B L I O G R A P H I E



1. ASHLEY (Burton E.), 1971.- Cadmium. In : *Minerals Yearbook 1971, vol. 1 : metals, minerals and fuels.* pp. 237-243. Washington, D.C., Bureau of Mines.
2. *Commerce extérieur - tableaux analytiques. Vol. C : Produits des industries chimiques et des industries connexes.*- Luxembourg, Bruxelles, Office statistique des Communautés européennes, 1972.- [389 p.]
3. McMAHON (Albert D.), 1971.- Zinc. In : *Minerals Yearbook 1971, vol. 1 : metals, minerals and fuels.* - pp. 1239-1269.- Washington, D.C., Bureau of Mines.
4. *Metal Statistics 1962-1972.* Frankfurt / Main, Metallgesellschaft ?.- [Zinc : pp. 33-38, 227-243] - [Cadmium : pp. 45-46]
5. MORNING (John L.), 1971.- Chromium. In : *Minerals yearbook 1971, vol. 1 : metals, minerals and fuels.*- [pp. 291-301].-
6. *Statistical summary of the mineral industry, world production, exports and imports, 1967-1971 : cadmium.*- London, Her Majesty's Stationery Office, 1973. - pp. 64-66.- (Institute of geological sciences, Mineral resources division).
7. *Statistical summary of the mineral industry, world production, exports and imports, 1967-1971 : chrome ore and chromium.*- London, Her Majesty's Stationery Office, 1973. - pp. 73-77.- (Institute of geological sciences, Mineral resources division).
8. *Statistical summary of the mineral industry, world production, exports and imports, 1967-1971 : zinc.*- London, Her Majesty's Stationery Office, 1973. - pp. 384-397.- (Institute of geological sciences, Mineral resources division).
9. Statistiques - Statistical tables [Papier préparé à l'occasion du] *1er symposium mondial : Energie et matières premières,* Paris, 6-8 juin 1974. - [20 p.]
10. Zinc. In : *Yearbook of the American bureau of metal statistics.*- pp. 69-94.- New York, American bureau of metals statistics, 1972.
11. *Metal bulletin handbook, 1973, 6th ed.*- London, Metal bulletin Ltd., 1973.- 970 p.
12. *Chromium minerals, ferro-chrome, chromium and chromium chemicals : world survey of production and consumption with special reference to future demand and prices.* - London, Roskill Information Services Ltd., 1972.- viii-236 p.
13. PATTERSON (J.W.) & MINEAR (R.A.), 1973 - Treatment technology for hexavalent chromium. In : *Wastewater treatment technology,* pp. 51-68, bibliogr.- Chicago, Ill., Illinois Institute for environmental quality.

14. PATTERSON (J.W.) & MINEAR (R.A.), 1973.- Treatment technology for trivalent chromium. In : *Wastewater treatment technology*, pp. 69-83, bibliogr.- Chicago, Ill., Illinois Institute for environmental quality.
15. RYDBERG (J.), REINHARDT (H.), LUNDEN (B.) & al., 1973.- Recovery of metals and acids from stainless steel pickling bath. In : *International symposium on hydrometallurgy*, Chicago, Ill., February 25-March 1, 1973, pp. 589-601.- New York., the American Institute of mining, metallurgical & petroleum engineers Inc.
16. *Rapport sur le contrôle du chrome dans les effluents d'usines de revêtements électrolytiques aux U.S.A.*, préparé par "The American Electroplaters' Society, environmental pollution central subcommittee". [Traduction d'un article paru dans *Plating*, Sept. 1970, pp. 889-892] - 9 p., ill. bibliogr.
17. *The economics of cadmium*. And ed.- London, Roskill Information Services Ltd., 1974.- viii - 209 p.
18. Le marché du zinc en France en 1972. *Zinc information, Généralités*, n° 3, [1973], 12 p.
19. MONTAGUE (H.L.), 1971 (?) - *The extractive metallurgy of zinc : review of processes and projections for the future*.- New York, N.Y., the Metallurgical society of AIME. 52 p. - (Paper n° A71-74)
20. LUND (Herbert F.), Ed., 1971.- *Industrial pollution control handbook*.- New York, McGraw-Hill Book Co.- xxiv-862 p., ill.
21. RICE (N.M.) & BROADFOOT (A.), 1972.- Hydrometallurgical recovery of zinc from blast furnace slags. Paper presented at the 1972 *Conference of metallurgists of the C.I.M.*, Halifax, Nova Scotia, August, 1972.- 36 p.- (University of Leeds, Department of mining & mineral sciences).
22. *Le zinc, sa métallurgie, ses applications*.- Levallois, Centre technique du zinc, 1971.- 72 p., ill.
23. *Le zincage électrolytique*.- Levallois, Centre technique du zinc, s.d.- 15 p.
24. BLOK (J.), 1973.- Inhibitie van actief slib systemen door cyanaat en cyanide. [Toxicity of CN and CNO for activated sludge]. *H₂O* vol. 6, n° 20, pp. 524-526.
25. *Destruction des cyanures*.- Paris, Produits chimiques Ugine Kuhlmann, s.d.- 24 p.
26. Destruction de HCN par combustion catalytique. *Informations chimie*, n° 125, novembre 1973, p. 135.
27. GERMAIN (J.E.), 1973.- Plating and cyanide wastes. *Journal Water pollution control federation*, vol. 45, n° 6, pp. 1192-1198, bibliogr.
28. *Impianti di trattamento eseguiti nelle FIAT - Sezione Officine di Bari*.- S.1, Fiat, Dipartimento ecologia s.d.- 7 p., 4 fig.

29. *Impianto di trattamento delle scorie e delle acque cianurate.*- S.1, Fiat, Dipartimento ecologia, s.d. - 3 p., 4 fig.
30. LECLERC (G.), 1971.- Les effluents de traitements de surface : problèmes et résolutions. *Galvano*, n° 407, pp. 39-46, fig.
31. MARINE (C.M.), LECHI (G.M.) & FOX (R.), 1972.- Trattamento delle acque di scarico degli stabilimenti Fiat localizzati sulla costa adriatica e proposta di un metodo di prospezione aerea per studiare l'inquinamento del Mare Adriatico. [Papier présenté au : *Convegno parlamentare italo-jugoslavo sull'inquinamento del Mare Adriatico, 22-24 ottobre 1972*]. 14 p., 4 fig.
32. PATTERSON (J.W.) & MINEAR (R.A.), 1973.- Treatment technology for cyanide. In : *Wastewater treatment technology*, 2nd ed., pp. 107-130, bibliogr.- Chicago, Ill., Illinois Institute for environmental quality.
33. ZUMBRUNN (J.P.), 1973.- Nouvelles applications des produits peroxydés pour l'épuration des eaux résiduaires. *Informations chimie*, n° 124, pp. 189-194.
34. AMIEL (J.), 1959.- Propriétés physiologiques du chrome. In : *Nouveau traité de chimie minérale*, éd. par P. Pascal, pp. 94-99, bibliogr.- Paris, Masson & Cie.
35. ANSELL (M.) & LEWIS (F.A.S.), 1970.- A review of cyanide concentrations found in human organs, a survey of literature concerning cyanide metabolism. "normal", non-fatal, and fatal body cyanide levels. *Journal of Forensic Medicine*, vol. 17, n° 4, pp. 148-155.
36. BROWNING (E.), 1969.- Chromium. In : *Toxicity of industrial metals*, 2nd ed., pp. 101-112, bibliogr.- London, Butterworths.
37. L'emploi des cyanures dans l'industrie (35-03). *Cahiers de notes documentaires*, Institut national de sécurité, note n° 462-41-65, n° 41, 1965, pp. 247-252.
38. FRIBERG (Lars), 1973.- *Cadmium in the environment, II.*- Washington, D.C., U.S. Environmental protection agency, Office of research and monitoring. vi-169 p., ill.
39. KAZANTZIS (G.), 1973.- *Chrome et nickel.*- S.1, Laboratoire Courrières Kuhlmann, pp. 2451-2457.- (Mémoire n° 443) - (Trad. de l'anglais).
40. MASCARENHAS (Bento R.), GELLER (Alan C.) & GOODMAN (Alvin I.), 1969.- Cyanide poisoning, medical emergency. *New York State Journal of medicine*, June 15, 1969, pp. 1782-1784.
41. SAIA (B.) & DE ROSA (E.), 1970.- Remarques sur l'intoxication chronique par les cyanures. [Traduction d'un article publié dans : *Medicina del lavoro*, vol. 61, n° 11, pp. 580-586].

42. BLOK (J.), 1974.- Respirometric measurements on activated sludge. *Water Research*, vol. 8, pp. 11-18.
43. L'élimination des déchets industriels. *Informations chimie*, n° 124, 1973, pp. 167-172.
44. *Encyclopédie internationale des sciences et des techniques*.- Paris, Presses de la Cité, 1969-1974.- 10 vol + index.
45. EYE (J. David), 1973.- Tannery wastes. *Journal Water Pollution Control Federation*, vol. 45, n° 6, pp. 1173-1176.
46. MACAULEY (Dennis C.), 1973.- Chemicals and allied products. *Journal Water Pollution Control Federation*, vol. 45, n° 6, pp. 1218-1230, bibliogr.
47. *Mining annual review, 1973*.- London, The Mining Journal Ltd., 1973.- 498 p.- (Supplement to *Mining Journal*).
48. PATTERSON (J.W.) & CHENG (M.H.), 1973.- Steel industry wastes. *Journal Water Pollution Control Federation*, vol. 45, n° 6, pp. 1184-1188.
49. PATTERSON (J.W.) & MINEAR (R.A.), 1973.- *Wastewater treatment technology*, 2nd ed.- Chicago, Ill., Illinois Institute for environmental quality. iv-222 p.
50. REISH (Donald J.), 1973.- Marine and estuarine pollution. *Journal Water Pollution Control Federation*, vol. 45, n° 6, pp. 1310-1319, bibliogr.
51. ROCK (David M.), 1970.- Hydroxide precipitation and recovery of certain metallic ions from wastewaters. *Chemical engineering progress symposium series, Water*, vol. 67, n° 107, pp. 442-444.
52. VAN STONE (G.R.), 1972.- Treatment of coke plant waste effluent. *Iron & steel engineer*, vol. 49, n° 4, pp. 63-66.
53. *Rapport au sujet d'une étude sur les sources et les volumes de résidus et déchets solides, liquides et gazeux de métaux lourds rejetés dans le milieu ambiant en République fédérale d'Allemagne et en France, réalisé pour le compte de la Commission des Communautés européennes*.- Bruxelles, Gummersbach, Kienbaum, conseiller d'entreprises, 1972.- 72 p.- (Rapport III/1898/72-F).
54. WIJNTJENS (S.H.J.M.), 1972.- *Le mercure, le cadmium et le chrome aux Pays-Bas. Rapport final*.- Delft Centraal Laboratorium T.N.O.- 33 p.
55. Vatten- och luftföroreningar från ytbehandlingsanläggningar. *Statens Naturvårdsverk, Publikationer*, 1972, n° 4. 142 p., fig.
56. CHANG REYES (L.), 1972.- Contaminantes potenciales que pueden afectar a los organismos del ambiente marino a lo largo de la costa del Peru. In : *Marine Pollution and sea life*, pp. 106-111. - London, Fishing News (Books) Ltd.

57. *Annuaire - Minerais et métaux.*- Paris Penarroya, 1971.- 227 p.
58. *Problèmes posés par la contamination de l'homme et de son milieu par le mercure et le cadmium.* Mémoires. Luxembourg, 3-5 juillet 1973.- Luxembourg, Commission des Communautés européennes.
59. *Le mercure et l'environnement. Etudes sur l'utilisation du mercure, ses émissions, ses effets biologiques et son contrôle.*- Paris, Organisation de coopération et de développement économiques, 1974.- 211 p., bibliogr.
60. *Les problèmes sanitaires posés par le plomb présent dans l'environnement.* Actes. Symposium international. Amsterdam, October 2-6, 1972.- xiv-1168 p.- (organised jointly by the Commission of the European Communities and United States Environmental Protection Agency).
61. AUBERT (M.), BITTEL (R.), LAUMOND (F.) & al., 1974.- Utilisation d'une chaîne trophodynamique de type néritique à mollusque pour l'étude des transferts des polluants métalliques. *Revue internationale d'océanographie médicale*, vol. 33, pp. 7-29, bibliogr. [Compte-rendu du VIe colloque international d'océanographie médicale, 26-30 septembre 1973, Portoroz (Yougoslavie)].
62. BREMOND (R.) & VUICHARD (R.), 1973.- *Paramètres de la qualité des eaux.*- Paris, La Documentation française.- 180 p., ill.- (Environnement) - (Ministère de la Protection de la nature et de l'environnement, Secrétariat permanent pour l'étude des problèmes de l'eau).
63. GESAMP, 1972.- *Report of the fourth session, held at ... Geneva, 18-23 September 1972.*- 80 p.- (Joint Group of experts on the scientific aspects of marine pollution).
64. IVANOFF (Alexandre), 1972.- *Introduction à l'océanographie : propriétés physiques et chimiques des mers.* Tome 1.- Paris, Vuivert.- 206 p.
65. HALSTEAD (B.N.), 1972.- Toxicity of marine organisms caused by pollutants. In : *Marine pollution and sea life*, pp. 584-594, bibliogr.- London, Fishing News (Books) Ltd.
66. LAUWERYS (R.), 1972.- *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles.*- Jembloux, Duculot.- 609 p.
67. PATTY (F.), 1958.- *Industrial hygiene and toxicology.*- New York, London, Interscience.- 2 vol.
68. WALDICHUK (Michael), 1974.- Coastal marine pollution and fish. *Ocean Management*, vol. 2, n° 1, 1-60, bibliogr.
69. TODD (David Keith) Ed., 1970.- *The Water Encyclopedia.*- Port Washington, N.Y. Water information center.- p. 62.
70. idem, p. 185.

71. Informations fournies par The State Institute for drinking water research, The Hague, et The State Institute for public health, Bilthoven, Pays-Bas.
72. CIACCIO (Leonard L.), Ed., 1971.- *Water and water pollution*.
-New York, Marcel Dekker Inc.- Vol. 1.
73. CARPENTIER (James H.), 1972.- *National Bureau of Standards special publication 351*, chapter 7.
74. HOOGEVEEN (L.P.J.) & BUTZELAAR (P.F.), 1974.- *Philips Technical Review 34-123*.
75. Appareils mis au point par The Axel Johnson Institute, Nynasham, Suède.
76. KROON (D.J.), 1974. *Philips Technical Review 34-113*.

LISTE DES GROUPES INDUSTRIELS MEMBRES DE L'A.E.O.
ET DES PERSONNES
AYANT CONTRIBUÉ À L'ÉTUDE ENTREPRISE

A. JOHNSON & CO. (*Suède*)
SKANDINAVISKA ENSKILDA BANKEN
(*Suède*)

Dr. G. OLGÅRD
Incentive A.B.

RIJN SCHELDE VEROLME
(*Pays-Bas*)

Mr. Theo OOSTERS
Delta Engineering B.V.

TECHNITAL S.p.A.
(*Italie*)

Dott. R. RISMONDO
*Directeur du Département
Ecologie Appliquée*

Dott. A. TROMBETTA
Ingénieur Conseil

TECNOMARE S.p.A.
(*Italie*)

Dott. R. PESARESI
Systèmes marins

Professeur Jean ROUVIER
*Professeur titulaire de chaire de
droit public à la Faculté de droit
et des sciences économiques de Paris*

Conseiller juridique
de l'A.E.O.

Consultant juridique international

Professeur Henri SCHWAMM
*Institut Universitaire de Hautes
Etudes Internationales, Genève*

Conseiller économique
de l'A.E.O.

Consultant économique international