

(ID Modèle = 2077342)

MANGANESE ET SES PRINCIPAUX COMPOSES

L'objectif des fiches technico-économiques (FTE) est de décrire les enjeux posés en France par la réduction ou la suppression des émissions dans l'eau, et par la substitution de substances chimiques largement utilisées ou retrouvées dans les milieux aquatiques.

Elles présentent la réglementation de la substance, dressent un bilan de sa présence dans l'environnement, et de ses usages, dont elles situent l'importance économique.

Enfin, elles recensent les moyens de réduction des rejets (substitution, traitement...).

Ces fiches sont établies à partir de recherches bibliographiques et peuvent être complétées par des enquêtes auprès d'institutions techniques professionnelles, d'experts et d'acteurs industriels.

Responsable du programme : BRIGNON Jean-Marc

Expert ayant participé à la rédaction : DENIZE Cynthia ; SCHUCHT Simone ; MARLIERE Maryse ; ANDRES Sandrine

Veillez citer ce document de la manière suivante :

Institut national de l'environnement industriel et des risques, MANGANESE ET SES PRINCIPAUX COMPOSES, Verneuil-en-Halatte : Ineris - 181229 - 1983895 - v1.0, 25/03/2020.

Résumé

| Nom | C.A.S. | Usages principaux | Substance prioritaire dans le domaine de l'eau (DCE) | Substance soumise à autorisation dans Reach | Substance soumise à restriction dans REACH | Substance extrêmement préoccupante (SVHC) |
|------------------|-----------|--|--|---|--|---|
| MANGANÈSE | 7439-96-5 | <p><u>Usages principaux :</u> Sidérurgie - 91%</p> <p><u>Autres usages :</u> Alliages métaux non-ferreux - 4%, batteries et piles - 3%, divers - 2% (industrie de la chimie, traitement de l'eau, produits phytosanitaires...)</p> | non | non | non | non |

| Volume de production - France | | Volume de production - UE | | Volume de production - Monde | | Volume de consommation - France | | Part de la consommation dédiée à l'usage principal en France |
|-------------------------------------|-------------|-----------------------------------|-------------|---|-------------------------|---------------------------------|--|--|
| 98 000 t de ferrosilicomanganèse | t/an (2018) | 579 000 t d'alliages de manganèse | t/an (2015) | 20,3 millions de t de manganèse contenu | Millions de t/an (2018) | NA | | NA |
| 146 000 t de ferromanganèse carburé | | | | | | | | |

| Présence dans l'environnement - France | |
|--|--|
| Eaux de surface | <p>Sur les 2 842 mesures de manganèse effectuées sur sédiments entre 2016 et 2018 en France et accessibles dans la base Naiades, seules 2 mesures sont inférieures à la limite de quantification (limites de quantification comprises entre 0,4 et 5,3 mg/kg). Les concentrations médiane et maximale de manganèse s'élèvent respectivement à 407 et 87 169 mg/kg. La concentration maximale correspond à un échantillon prélevé dans le ruisseau du Buternay en région Centre-Val de Loire.</p> <p>D'après la base de données Naiades, 7 mesures de manganèse dans les eaux interstitielles des sédiments ont été effectuées sur un même site (un lac situé en région Pays de la Loire) entre 2016 et 2018, les concentrations obtenues étant comprises entre 1 310 et 7 300 µg/l avec une médiane de 2 020 µg/l.</p> <p>En se référant aux mesures du programme FOREGS, les concentrations de manganèse dans les sédiments de cours d'eau sont pour la plupart inférieures à 795 mg/kg sur le territoire français avec des niveaux maximaux en Corse et dans le nord-est du territoire (de l'ordre de 795 - 1097 mg/kg).</p> |
| Eaux souterraines | La base de données ADES répertorie 38 492 mesures de manganèse dans les eaux souterraines en France entre 2016 et 2018. Parmi ces mesures, 14 462 (soit 38 % de la totalité des mesures) présentent une concentration supérieure à la limite de quantification comprise entre 0,05 et 2500 µg/l, une médiane de 6,07 µg/l et une concentration maximale de 37 000 µg/l, cette dernière correspond à un prélèvement effectué dans la région Nouvelle-Aquitaine. |
| Air | - |
| Sols | D'après FOREGS, la majorité des couches profondes et superficielles des sols du territoire français présentent des teneurs en manganèse supérieures à 240 mg/kg. |

Le manganèse est un métal de transition très répandu dans la croûte terrestre.

Le manganèse et ses composés ne font pas partie de la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau (DCE) et ne disposent ni de Norme de Qualité Environnementale (NQE), ni de Valeur Guide Environnementale (VGE). Les rejets de cette substance dans le milieu naturel par des installations classées font l'objet de seuils de rejets.

En 2018, la production minière mondiale de manganèse s'élevait à 20,3 millions de tonnes de Mn contenu et était répartie dans 30 pays dont l'Afrique du Sud, l'Australie et le Gabon.

Les dérivés du manganèse employés par les industriels sont nombreux : carbonate de manganèse, chlorure de manganèse, oxyde de manganèse, sulfate de manganèse, mancozèbe, manganèse tricarbonyle (MMT), acétate de manganèse.... Plus de 90% du manganèse produit est destiné au secteur de la sidérurgie, le reste est employé dans des secteurs industriels variés (production de batteries et piles, carburant, produits phytosanitaire...).

Les émissions industrielles de manganèse dans l'environnement se font majoritairement vers le milieu aquatique, même si cette prépondérance a tendance à s'estomper. Les principaux secteurs d'activité émetteurs de manganèse sont la fabrication de produits chimiques, la production de papier et de carton, la collecte et le traitement des eaux usées et la sidérurgie.

Des traitements faisant appel à des mécanismes de précipitation, oxydation, co-précipitation ou adsorption par voie physique, chimique ou biologique permettent de réduire les émissions de manganèse vers les eaux. Plutôt qu'être remplacé par d'autres substances, le manganèse semble parfois être envisagé comme substitut pour d'autres substances considérées comme plus dangereuses

Abstract

Manganese is a very common transition metal in the earth's crust.

Manganese and its compounds are not included in the priority list of substances of the Water Framework Directive (WFD). They neither have an Environmental Quality Standard (EQS) nor an Environmental Guidance Value (EGP). In France, release thresholds are defined for releases of this substance to the natural environment from so called "classified installations" (industrial installations subject to authorization or declaration requirements).

In 2018, world manganese mining production amounted to 20.3 million tonnes of Mn contained and was spread over 30 countries including South Africa, Australia and Gabon.

The manganese derivatives used in industry are numerous: manganese carbonate, manganese chloride, manganese oxide, manganese sulphate, mancozeb, tricarbonyl manganese (MMT), manganese acetate.... More than 90% of the manganese produced is used in the steel industry, the rest is used in various industrial sectors (battery production, fuel production, plant protection products etc.).

Industrial emissions of manganese into the environment occur mainly to the aquatic environment, although this preponderance is decreasing. The main manganese-emitting activity sectors are chemical manufacturing, paper and cardboard production, waste water collection and treatment, and steelmaking.

Treatments using precipitation, oxidation, co-precipitation or adsorption mechanisms by physical, chemical or biological means can reduce manganese emissions to water. In some areas, rather than a tendency towards manganese substitution, manganese seems to be considered as a substitute for more hazardous substances.

Table des matières

| | | |
|-----|--|----|
| 1 | GENERALITES | 7 |
| 1.1 | Définition et caractéristiques chimiques | 7 |
| 1.2 | Règlementations..... | 9 |
| 1.3 | Valeurs et normes appliquées en France..... | 11 |
| 1.4 | Autres textes..... | 13 |
| 1.5 | Classification et étiquetage..... | 13 |
| 1.6 | Sources naturelles de manganèse | 17 |
| 1.7 | Sources non-intentionnelles de manganèse | 17 |
| 2 | PRODUCTION ET UTILISATIONS | 18 |
| 2.1 | Production et vente..... | 18 |
| 2.2 | Utilisations | 21 |
| 3 | REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT | 30 |
| 3.1 | Emissions anthropiques totales..... | 30 |
| 3.2 | Emissions atmosphériques..... | 31 |
| 3.3 | Emissions vers les eaux | 34 |
| 3.4 | Emissions vers les sols..... | 38 |
| 3.5 | Pollutions historiques et accidentelles..... | 41 |
| 4 | DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT | 42 |
| 4.1 | Comportement dans l'environnement..... | 42 |
| 4.2 | Persistance | 42 |
| 4.3 | Présence dans l'environnement | 43 |
| 5 | PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS | 49 |
| 5.1 | Réduction des émissions de manganèse..... | 49 |
| 5.2 | Alternatives aux usages du manganèse..... | 51 |
| 6 | CONCLUSION..... | 52 |
| 7 | BIBLIOGRAPHIE..... | 53 |

1 GENERALITES

1.1 Définition et caractéristiques chimiques

Le manganèse est un métal de transition gris-blanc du groupe VIIB. Le ^{55}Mn est son seul isotope stable et représente la totalité du manganèse naturel. Le métal et ses ions les plus communs sont paramagnétiques. Le manganèse existe sous des formes organiques et inorganiques qui présentent des caractéristiques physico-chimiques différentes.

Le manganèse est le 11^e métal par ordre d'abondance dans la croûte terrestre, dont il constitue 0,1 %. Il est présent à une teneur de 2 à 15 % dans les roches magmatiques et métamorphiques et de 8 % dans les roches sédimentaires.

Il n'est pas trouvé naturellement sous sa forme élémentaire, mais il peut exister sous différents états d'oxydation dont les plus courants sont +2 et +4 suivis par +7, +3 et +6 (OMS 2011, Santé Canada 2019).

Le manganèse entre dans la composition de plus de cent minéraux, les principaux sont :

la pyrolusite (MnO_2), le psilomélane (oxyde hydraté), l'hausmannite (Mn_3O_4), la rhodochrosite (MnCO_3) et la rhodonite (silicate de manganèse) (Santé Canada 2019). Le dioxyde est le composé de manganèse le plus répandu dans la nature et la pyrolusite constitue le principal minerai du métal.

Le manganèse est un élément essentiel pour un grand nombre d'organismes, y compris l'homme, et il est présent dans de nombreux aliments (IOM, 2001). C'est un oligo-élément qui joue un rôle indispensable dans l'activation de certaines enzymes. Chez l'homme, il participe activement au métabolisme des sucres (équilibre glycémique) et à la synthèse des lipides, en particulier du cholestérol. Il participe aussi à la formation du squelette et du tissu conjonctif (tissu de soutien de l'organisme).

Les plantes et les légumes ont aussi besoin de manganèse. Une carence conduit à une diminution de la concentration en chlorophylle, nuisant de ce fait au développement par photosynthèse.

Tableau 1. Caractéristiques générales du manganèse et de ses principaux composés, d'après (INERIS, 2012), INRS et ECHA.

| Substances chimiques | N°CAS | N°EINECS | SANDRE | Synonymes | Formes physiques |
|---|------------|-----------|--|---|---|
| Manganèse Mn | 7439-96-5 | 231-105-1 | 1394 : Mn 7932 : Mn échangeable 6016 : Mn assimilable 6623 : Mn ²⁺ | Anglais : Manganese | Solide (plusieurs formes allotropiques) |
| Chlorure de manganèse MnCl ₂ | 7773-01-5 | 231-869-6 | - | Français : dichlorure de manganèse Anglais : manganese chloride manganese (II) chloride manganese dichloride | Solide cristallisé rose |
| Sulfate de manganèse MnSO ₄ | 7785-87-7 | 232-089-9 | - | Anglais : Manganese sulfate Manganous sulfate Sulfuric acid manganese | Solide cristallisé rouge pâle |
| Oxyde de manganèse MnO | 1344-43-0 | 215-695-8 | - | Français : manganosite protoxyde de manganèse Anglais : manganese monoxide manganese (II) oxide manganese protoxide manganous oxide | Solide cristallisé ou pulvérulent vert sombre |
| Dioxyde de manganèse MnO ₂ | 1313-13-9 | 215-202-6 | - | Français : bioxyde de manganèse Anglais : manganese dioxide manganese bioxide manganese peroxide | Solide cristallisé (plusieurs formes allotropiques) |
| Tétraoxyde de manganèse Mn ₃ O ₄ | 1317-35-7 | 215-266-5 | - | Français : oxyde mangano-manganique tétraoxyde de trimanganèse Anglais : trimanganese tetraoxide | Solide cristallisé ou pulvérulent brun noir |
| Acétate de manganèse Mn(CH ₃ COO) ₂ | 638-38-0 | 211-334-3 | - | Français : diacétate de manganèse Anglais : diacetylmanganese manganese acetate manganese diacetate | Solide cristallisé |
| Carbonate de manganèse MnCO ₃ | 598-62-9 | 209-942-9 | - | Anglais : manganese carbonate manganese (2+) carbonate manganese (2+) carbonate (1:1) manganous carbonate | Solide pulvérulent rose |
| MMT C ₉ H ₇ MnO ₃ | 12108-13-3 | 235-166-5 | - | Français : tricarbonyl(méthylcyclopentaniényl) manganèse Anglais : methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl | Liquide |
| Manèbe C ₄ H ₆ MnN ₂ S ₄ | 12427-38-2 | 235-654-8 | 1705 | Français : éthylène-bis (dithiocarbamate) de manganèse Anglais : maneb manganous ethylene bis (dithiocarbamate) | Solide pulvérulent |
| Mancozèbe C ₄ H ₆ MnN ₂ S ₄ C ₄ H ₆ MnN ₂ S ₄ - Zn (mélange complexe) | 8018-01-7 | 616-995-5 | 1211 | Anglais : mancozeb ethylenebis (dithiocarbamic acid) manganese zinc complex zinc manganese ethylenebisdithiocarbamate | Solide pulvérulent |
| Permanganate de potassium KMnO ₄ | 7722-64-7 | 231-760-3 | - | Anglais : Potassium Permanganate Potasodium permanganate Potassium manganate (vii) Potassium manganate(VII) Potassium manganesoylolate Potassium oxido(trioxo)manganese Potassium permanganat | Solide violet |

Tableau 2. Propriétés physico-chimiques du manganèse et de ses composés, d'après INRS et l'ATSDR, 2012

| Substances chimiques | Solubilité | Réactivité | Décomposition |
|---|--|---|-------------------------------|
| Mn 7439-96-5 | Se décompose dans l'eau Se dissout lentement dans les acides minéraux dilués avec dégagement d'hydrogène et formation de sels de MN(II) | Réagit violemment en présence de de NO ₂ et oxydants Réaction incandescente avec le phosphore, le fluorure de nitrile ou l'acide nitrique | non applicable |
| MnO ₂ 1313-13-9 | Insoluble dans l'eau et dans les acides nitrique et sulfurique Se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique froid, avec dégagement de chlore | Oxydant puissant, réagit vivement à chaud sur de nombreuses substances réductrices notamment le soufre, le sulfure d'hydrogène, les sulfures. Oxydant vis-à-vis de certains acides. Réagit de manière explosive avec les chlorates, le peroxyde d'hydrogène, l'acide permonosulfurique. | Se décompose vers 535°C |
| MnCO ₃ 598-62-9 | 0.065 g.L ⁻¹ dans l'eau à 20°C Soluble dans les acides minéraux dilués | Pas de données | Se décompose vers 680 – 700°C |
| MnCl ₂ 7773-01-5 | 723 g.L ⁻¹ dans l'eau à 20°C Soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther | Pas de données | Pas de données |
| MnO 1344-43-0 | Insoluble dans l'eau | Pas de données | Pas de données |
| Mn ₃ O ₄ 1317-35-7 | 790 µg/L à 20°C et pH 4.9 – 5.4 Soluble dans l'acide chlorhydrique | Pas de données | Pas de données |
| MnSO ₄ 7785-87-7 | 520 g.L ⁻¹ dans l'eau à 5°C 700 g.L ⁻¹ dans l'eau à 70°C Soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther | Pas de données | Se décompose à 850°C |
| KMnO ₄ 7722-64-7 | 64 g.L ⁻¹ dans l'eau à 20°C Soluble dans l'acide sulfurique et dans l'acétone | S'enflamme spontanément au contact de l'éthylène glycol | Se décompose à T<240°C |

1.2 Règlementations

Les paragraphes ci-après présentent les principaux textes (en vigueur à la date de la rédaction de cette fiche) encadrant la fabrication, les usages et les émissions de manganèse et de ses composés. Cet inventaire n'est pas exhaustif.

1.2.1 Textes généraux

1.2.1.1 REACH

Dans le cadre du règlement REACH concernant la mise sur le marché des substances chimiques¹, le manganèse (Mn) et ses composés ne font pas à l'heure actuelle partie de la liste des substances

¹ [Règlement \(CE\) n° 1907/2006 du 18/12/06 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances \(REACH\), instituant une agence européenne des produits chimiques](#)

soumises à restrictions quant à leurs fabrication, mise sur le marché et utilisations (Annexe XVII), ni de la liste des substances soumises à autorisation (Annexe XIV).

Le permanganate de potassium a été toutefois inscrit au CoRAP (Community Rolling Action Plan) en 2017 en vue de son évaluation par la France initialement sur la base des préoccupations suivantes :

- suspicion d'effets sur la reproduction (incluant la fertilité et le développement) ;
- usages consommateurs revendiqués dans les dossiers d'enregistrement ;
- exposition de populations sensibles au permanganate de potassium, en lien avec une suspicion d'effet reprotoxique

1.2.1.2 Directive Cadre Eau (DCE)

Le manganèse et ses composés ne font pas partie des substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau citées dans la directive 2013/39/UE du 12/08/2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE, néanmoins, le manganèse fait l'objet d'analyses dans les eaux souterraines et les eaux de surface dans le cadre du programme de surveillance de l'état des eaux (cf. paragraphes 1.4.2 et 1.4.3)

1.2.2 Règlementation d'usages

1.2.2.1 Produits phytopharmaceutiques

Le mancozèbe fait partie de la liste des substances actives dont l'incorporation est autorisée dans les produits phytopharmaceutiques² en Europe (avec toutefois une date d'expiration de l'inscription proche de la date de rédaction de cette fiche, car fixée au 31 janvier 2020).

En revanche, l'emploi du manèbe n'est plus autorisé en Europe depuis le 21/01/2017³.

Une limite de teneur maximale en résidus de mancozèbe (comprise entre 0,05 mg/kg et 25 mg/kg selon les cas) s'applique à un grand nombre de produits agricoles dans l'Union Européenne : des légumes, des fruits, des céréales, des viandes porcines, bovines, ovines⁴...

1.2.2.2 Jouets

Le manganèse est cité dans l'annexe III de la directive 2009/48/CE du Parlement Européen et du Conseil relative à la sécurité des jouets

Pour le manganèse, des valeurs limites de migration des jouets ou composants de jouets ne doivent pas être dépassées :

- 1200 mg/kg de matière de jouet sèche, friable, poudreuse ou souple.
- 300 mg/kg de matière de jouet liquide ou collante.
- 15000 mg/kg de matière grattée du jouet.

1.2.2.3 Cosmétiques

Le Bis(orthophosphate) de trimanganèse (n°CAS 14154-09-7) fait partie de la liste des colorants que peuvent contenir les produits cosmétiques⁵.

1.2.2.4 Contact alimentaire

Selon le règlement (UE) n°10/2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires, les composés du manganèse suivants peuvent être utilisés comme additifs ou auxiliaires de production de polymères :

- pyrophosphite de manganèse

²<https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=activesubstance.detail&language=EN&selectedID=1531><https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=activesubstance.detail&language=EN&selectedID=1533>

³ <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=activesubstance.detail&language=EN&selectedID=1533>

⁴ [Règlement \(UE\) 2017/171 de la Commission du 30 janvier 2017](#)

⁵ [Règlement \(CE\) No 1223/2009 du Parlement Européen et du Conseil du 30 novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques](#)

- chlorure de manganèse (n°CAS 7773-01-5)
- hypophosphite de manganèse (n°CAS 10043-84-2)
- oxyde de manganèse (n°CAS 1344-43-0)
- hydroxyde de manganèse (n°CAS 18933-05-6/1310-97-0)

De plus, selon ce même règlement, les matériaux et objets en matière plastique ne peuvent libérer du manganèse en quantité supérieure à la limite de migration spécifique de 0,6 mg/kg de denrée alimentaire ou de simulant de denrée alimentaire.

1.3 Valeurs et normes appliquées en France

1.3.1 Seuils de rejets pour les installations classées et les stations de traitement des eaux usées

L'Arrêté du 31/01/08 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions et des transferts de polluants et des déchets modifié par l'arrêté du 11 décembre 2014 indique que les seuils de rejet pour le manganèse et ses composés (exprimé en Mn) sont de :

- 200 kg.an⁻¹ dans l'air (*pour les installations d'incinération de déchets non dangereux et les installations d'incinération de déchets dangereux, ce seuil est fixé à 0*)
- 500 kg.an⁻¹ dans l'eau
- 500 kg.an⁻¹ dans le sol

L'Arrêté du 02/02/98 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation fixe la valeur limite de concentration des rejets dans un cours d'eau à 1 mg.L⁻¹ pour le manganèse et ses composés si le rejet dépasse 10 g.j⁻¹.

Spécifiquement, les rejets dans l'eau des ICPE de production par distillation d'alcools de bouche d'origine agricole (rubrique n° 2250) sont limités à 1 mg/l quel que soit le flux ⁶.

De plus, différents arrêtés fixent des limites de rejets dans l'environnement des effluents liquides et gazeux de plusieurs installations nucléaires^{7,8,9}.

⁶ [Arrêté du 14/01/11 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations relevant du régime de l'enregistrement au titre de la rubrique n° 2250 de la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement](#)

⁷ [Arrêté du 19/03/15 portant homologation de la décision n° 2015-DC-0498 de l'Autorité de sûreté nucléaire du 19 février 2015 fixant les limites de rejets dans l'environnement des effluents liquides et gazeux des installations nucléaires de base n° 46, n° 74 et n° 100 exploitées par Electricité de France - Société Anonyme \(EDF-SA\) dans la commune de Saint-Laurent-Nouan \(département de Loir-et-Cher\)](#)

⁸ [Arrêté du 04/03/14 portant homologation de la décision n° 2014-DC-0414 de l'Autorité de sûreté nucléaire du 16 janvier 2014 fixant les limites de rejets dans l'environnement des effluents liquides et gazeux des installations nucléaires de base n° 127 et n° 128 exploitées par Electricité de France-Société Anonyme \(EDF-SA\) dans les communes de Belleville-sur-Loire et Sury-près-Léré \(département du Cher\)](#)

⁹ [Arrêté du 11/01/16 portant homologation de la décision n° 2015-DC-0536 de l'Autorité de sûreté nucléaire du 22 décembre 2015 fixant les valeurs limites de rejet dans l'environnement des effluents liquides et gazeux des installations nucléaires de base n°s 33 \(UP2-400\), 38 \(STE2 et AT1\), 47 \(ELAN II B\), 80 \(HAO\), 116 \(UP3-A\), 117 \(UP2-800\) et 118 \(station de traitement des effluents STE3\) exploitées par AREVA NC sur le site de La Hague \(département de la Manche\)](#)

1.3.2 Normes de Qualité Environnementale (NQE) et Valeur Guide environnementale (VGE)

Il n'existe pas, au moment de la rédaction de cette fiche, de NQE ou VGE pour le manganèse et ses composés inorganiques.

Une concentration sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC) pour la protection des organismes aquatiques des eaux continentale et marine est proposée par l'INERIS (INERIS, 2012) :

$$PNEC_{\text{Eau_douce}} = 15\mu\text{g/l}$$

$$PNEC_{\text{Eau_marine}} = 1,5\mu\text{g/l}$$

1.3.3 Valeurs appliquées en milieu professionnel

L'arrêté du 27 septembre 2019 fixe des valeurs limites d'exposition professionnelles indicatives pour certains agents chimiques et transpose la directive (UE) 2017/164 du 31 janvier 2017 établissant une quatrième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle.

Pour le manganèse et ses composés inorganiques (exprimé en Mn) :

$$\text{VLEP-8H Fraction inhalable} = 0,2 \text{ mg.m}^{-3}$$

$$\text{VLEP-8H Fraction alvéolaire} = 0,05 \text{ mg.m}^{-3}$$

1.3.4 Valeurs appliquées pour la qualité des eaux de consommation

Le manganèse est considéré comme un élément indésirable dans l'eau de consommation humaine (EDCH) car sa présence à des concentrations supérieures à $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ est directement perceptible par le consommateur avec les effets observés suivants : flaveur de l'eau pour des concentrations supérieures à $100 \mu\text{g.L}^{-1}$, particules noires en suspension dans l'eau et taches induites sur le linge ou les équipements sanitaires dès que la concentration dépasse $20 \mu\text{g.L}^{-1}$, formation de dépôts dans les canalisations de distribution des EDCH avec possibilité d'un relargage ultérieur de manganèse dans l'eau, dégradation des systèmes de traitement de l'EDCH à domicile (adoucisseurs notamment) (Anses, 2018).

Une limite de $50 \mu\text{g/l}$ est appliquée au manganèse pour les EDCH pour des raisons organoleptiques et esthétiques mais aussi parce que le manganèse fait partie des paramètres indicateurs de qualité témoins du fonctionnement des installations de production et de distribution d'eau^{10,11}. Pour ce paramètre, les valeurs guide pour les eaux douces superficielles utilisées pour la production d'EDCH, à l'exclusion des eaux de sources conditionnées, sont de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour les eaux de type A1, de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour les eaux de type A2 et de $1\ 000 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour les eaux de type A3.¹²

¹⁰ [Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine \(EDCH\) transposant la directive 98/83/CE relative à la qualité des EDCH](#)

¹¹ [Décret n° 2001-1220 du 20/12/01 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles](#)

¹² Les eaux douces superficielles sont classées selon leur qualité dans les groupes A1, A2 et A3 (Code de la santé publique, article R1321-38). Leur utilisation pour la consommation humaine est subordonnée pour les eaux classées en :

- A1 : à un traitement physique simple et à une désinfection ;
- A2 : à un traitement normal physique, chimique et à une désinfection ;
- A3 : à un traitement physique et chimique poussé, à des opérations d'affinage et de désinfection.

1.4 Autres textes

1.4.1 Eaux de rejet

Le manganèse n'est pas concerné par l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux (RSDE) organisée dans le cadre du programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses¹³ (PNAR) et dont l'objectif est de mieux connaître les émissions industrielles des ICPE (Installations Classées pour la Protection de l'Environnement) et des stations de traitement des eaux usées (STEU)).

1.4.2 Eaux souterraines

Le manganèse fait partie des paramètres de l'analyse régulière du contrôle de surveillance de l'état chimique des eaux souterraines¹⁴.

1.4.3 Eaux de surface

Le manganèse fait partie des substances pertinentes à surveiller dans les eaux de surface en métropole et DOM¹⁵.

1.4.4 Alimentation

Le manganèse est cité dans l'annexe I de la Directive 2008/100/CE du 28/10/2008 relative à l'étiquetage nutritionnel des denrées alimentaires en ce qui concerne les apports journaliers recommandés, les coefficients pour le calcul de la valeur énergétique et les définitions. L'apport journalier recommandé en Mn est de 2 mg.

1.4.5 Réglementation Extra Européenne

1.4.5.1 Convention OSPAR

Le manganèse et ses composés ne figurent pas dans la liste de produits chimiques devant faire l'objet de mesures de surveillance prioritaires au titre de la convention OSPAR (ou « Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est »).

1.4.5.2 Convention de Rotterdam

Le manganèse et ses composés ne font pas partie de la liste des produits chimiques soumis à la « procédure de consentement préalable en connaissance de cause »⁹ de la convention de Rotterdam.

1.5 Classification et étiquetage

Le manganèse (7439-96-5) n'a pas de classification et d'étiquetage harmonisés au regard du règlement 1272/2008 dit règlement CLP., le tableau suivant liste les classifications et étiquetages notifiés :

Le Tableau 3 ci-après détaille les codes de danger associé au manganèse et à ses composés par les industriels (auto-classification). Les mentions de danger associées aux codes de danger sont listées dans le Tableau 4.

¹³ Arrêté du 30/06/05 relatif au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses

¹⁴ Arrêté du 17 octobre 2018 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement

¹⁵ [Arrêté du 17 octobre 2018 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement](#)

Tableau 3. Classification CLP notifiée du manganèse selon l'ECHA (<http://echa.europa.eu/> - consulté en septembre 2019)

| Classification | | Etiquetage | |
|---------------------------------|------------------------------|--|-------------------------------|
| Classes et catégories de danger | Codes des mentions de danger | Code des pictogrammes mention d'avertissement | Code des mentions des dangers |
| Aquatic Chronic 2 | H411 | | H411 |
| Aquatic Chronic 3 | H412 | | H412 |
| Eye Irrit. 2 | H319 | | H319 |
| Flam. Sol. 2 | H228 | | H228 |
| Muta. 1B | H340 | | H340 |
| Not Classified | | | |
| Repr. 1B | H360 | | H360 |
| Repr. 2 | H361 (fd) | | H361 (fd) |
| STOT RE 1 | H372 |  | H372 |
| STOT RE 2 | H373 | | H373 |
| STOT SE 1 | H370 | | H370 |
| STOT SE 3 | H335 | | H335 |
| Water-react. 1 | H260 | | H260 |
| | | | |

1.5.1 Chlorure de manganèse

Classification et étiquetage notifiés par les industriels (auto-classification) :

Classification: H301, H302, H318, H334, H373, H411, H412

Etiquetage: H301, H302, H315, H318, H319, H334, H335, H340, H360, H373, H411, H412



1.5.2 Sulfate de manganèse

Classification harmonisée :

Classification : H373, H411

Etiquetage: H373, H411



1.5.3 Oxyde de manganèse

Classification et étiquetage notifiés par les industriels (auto-classification) :

Classification: H302, H312, H315, H319, H332, H335

Etiquetage: H302, H311, H312, H315, H319, H332, H335



1.5.4 Dioxyde de manganèse

Classification harmonisée :

Classification : H302, H332

Etiquetage: H302, H332



1.5.5 Tétraoxyde de manganèse

Classification et étiquetage notifiés par les industriels (auto-classification) :

Classification: H312, H315, H319, H332, H335, H361, H373

Etiquetage: H312, H315, H319, H332, H335, H361, H373



1.5.6 Acétate de manganèse

Classification et étiquetage notifiés par les industriels (auto-classification) :

Classification: H312, H315, H317, H319, H332, H335, H351, H361

Etiquetage: H312, H315, H317, H319, H332, H334, H335, H351, H361



1.5.7 Carbonate de manganèse

Classification et étiquetage notifiés par les industriels (auto-classification) :

Classification: H370, H372, H411

Etiquetage: H370, H372, H411

1.5.8 MMT

Classification et étiquetage notifiés par les industriels (auto-classification) :

Classification: H300, H301, H310, H311, H315, H330, H351, H372, H400, H410

Etiquetage: H300, H301, H310, H311, H315, H330, H351, H372, H400, H410

1.5.9 Manèbe

Classification harmonisée (ATP01 du CLP)

Classification: H317, H319, H332, H361d, H400, H410

Etiquetage: H317, H319, H332, H361d, H410



1.5.10 Mancozèbe

Classification harmonisée (ATP01 du CLP)

Classification: H317, H361d, H400

Etiquetage: H317, H361d, H400



1.5.11 Permanganate de potassium

Classification harmonisée (ATP13 du CLP)

Classification: H272, H302, H400, H410, H361d

Etiquetage: H272, H302, H410, H361d



En 2015, lors du dossier de classification, l'Anses a proposé pour le permanganate de potassium un classement en tant que toxique pour la reproduction, de catégorie 2 pour la fertilité et de catégorie 1B pour le développement. Le comité d'évaluation des risques (CER) de l'ECHA a conclu en 2016 que KMnO_4 devait être classé comme toxique pour la reproduction de catégorie 2 pour le développement (Repr.2) en application du règlement CLP, une classification plus contraignante n'ayant pas été retenue (Anses, 2019).

Tableau 4. Mentions de danger du manganèse et de ses composés, d'après le règlement CLP.

| Codes de danger | |
|-----------------|--|
| H228 | Matière solide inflammable |
| H260 | Dégage au contact de l'eau des gaz inflammables qui peuvent s'enflammer spontanément |
| H272 | Peut aggraver un incendie, comburant |
| H300 | Mortel en cas d'ingestion |
| H301 | Toxique en cas d'ingestion |
| H302 | Nocif en cas d'ingestion |
| H310 | Mortel par contact cutané |
| H311 | Toxique par contact cutané |
| H312 | Nocif par contact cutané |
| H315 | Provoque une irritation cutanée |
| H317 | Peut provoquer une allergie cutanée |
| H318 | Provoque des lésions oculaires graves |
| H319 | Provoque une sévère irritation des yeux |
| H330 | Mortel par inhalation |
| H332 | Nocif par inhalation |
| H334 | Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation |
| H335 | Peut irriter les voies respiratoires |
| H340 | Peut induire des anomalies génétiques |
| H351 | Susceptible de provoquer le cancer |
| H360 | Peut nuire à la fertilité et au fœtus |
| H361 | Susceptible de nuire à la fertilité ou au fœtus |
| H361d | Susceptible de nuire au fœtus |
| H361fd | Susceptible de nuire à la fertilité. Susceptible de nuire au fœtus |
| H370 | Risque avéré d'effets graves pour les organes |
| H372 | Risque avéré d'effets graves pour les organes |
| H373 | Risque présumé d'effets graves pour les organes |
| H400 | Très toxique pour les organismes aquatiques |
| H410 | Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme |
| H411 | Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme |
| H412 | Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme |

1.6 Sources naturelles de manganèse

Avec une concentration d'approximativement 0,1 %, le manganèse est un élément relativement abondant dans la croûte terrestre. Cette substance n'est pas présente à l'état naturel sous forme élémentaire, mais entre dans la composition de plus de 100 minéraux dont divers sulfures, oxydes, carbonates, silicates, phosphates et borates (WHO, 2005).

L'Atlas géochimique européen FOREGS¹⁶ comporte des cartes illustrant les concentrations de manganèse dans 26 pays européens et dans différents milieux (sol couche profonde et de surface, sédiments de cours d'eau et de plaines alluviales et cours d'eau) (cf. paragraphe 4.3).

La concentration atmosphérique de manganèse est susceptible d'augmenter lors d'éruptions volcaniques, d'incendies de forêts, de l'érosion des sols (ANSES, 2018).

1.7 Sources non-intentionnelles de manganèse

Sans objet

¹⁶ Forum of the European Geological Surveys <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/> (consulté en septembre 2019).

2 PRODUCTION ET UTILISATIONS

2.1 Production et vente

2.1.1 Données économiques

Le Tableau 5 rassemble les données de production mondiale disponibles pour différents éléments liés au manganèse : la production minière du minerai de manganèse, la production de différents alliages (Ferrosilicomanganèse, Ferromanganèse carburé, Ferromanganèse affiné), du dioxyde de manganèse, composé oxydé de manganèse par exemple utilisé dans les piles, et du manganèse métal électrolytique¹⁷. Ce dernier est obtenu par électrolyse de solutions aqueuses de sulfate manganéux et sulfate d'ammonium qui donne du manganèse (dénommé EMM) à 99,98 % de teneur en manganèse.

La **production minière** mondiale du manganèse s'élève à 20,3 millions de tonnes de manganèse contenu en 2018. La production du minerai montre une croissance depuis 2001 (Tableau 5). Selon Elementarium¹⁸, en 2018, les plus grands pays producteurs sont l'Afrique du Sud (7000 kt en manganèse contenu), Australie (3500 kt), Gabon (2100 kt), Chine (1300 kt), Brésil 1300 kt), Ghana (1200 kt), Inde (800 kt), Kazakhstan (800 kt), Ukraine (400 kt) et Malaisie (400 kt). Toutefois, le manganèse est extrait dans plus de 30 pays¹⁹.

Dans la même année les principaux producteurs de minerai étaient South32 (5541 kt), Ningxia Tianyuan Manganese Industry (4800 kt), Eramet (4338 kt), Assmang Ltd. (3717 kt), Anglo-American 3607 kt), Compania Minera Autlan (1630 kt) et Vale (1572 kt).

Les exportations en 2018 ont porté sur un total de 39,734 millions de t de minerai. Les pays Européens importateurs de minerai sont notamment la Norvège (1982 kt), l'Espagne (392 kt) et la France (384 kt).

Tableau 5 : Production globale de manganèse entre 2001 et 2018

| Production mondiale (millions de tonnes) | 2001 | 2005 | 2010 | 2018 |
|--|------|------|------|------|
| Minerais de manganèse (Mn contenu) | 7,9 | 11,7 | 15,4 | 20,3 |
| Ferrosilicomanganèse (FeSiMn) | 3,9 | 6,1 | 8,7 | 16,0 |
| Ferromanganèse carburé (HC FeMn) | 3,3 | 3,6 | 4,4 | 4,0 |
| Ferromanganèse affiné (Ref FeMn) | 0,7 | 1,0 | 1,5 | 1,6 |
| Manganèse métal (EMM) | - | - | - | 1,52 |
| Dioxyde de manganèse (EMD) | - | - | - | 0,42 |

Source : IMnI (2016)²⁰ & IMnI (2019)²¹

La production **d'alliages de manganèse**, directement liée à celle de l'acier, s'élève en 2018 à environ 21 millions de t dans le monde, dont 73% de ferrosilicomanganèse (FeSiMn), 20% de ferromanganèse carburé 20 % et 7% de ferromanganèse affiné (Elementarium). Depuis 2001, la quantité de production agrégée de ces trois alliages a augmenté (8 millions de t en 2001, 11 millions de t en 2005 et 15 millions de t en 2010).

Dans l'Union Européenne la production se fait principalement en France et en Espagne et s'élevait en 2015 à 579 000 t dont 259 000 t de ferrosilicomanganèse, 298 000 t de ferromanganèse carburé et

¹⁷ <https://www.eramet-comilog.com/Les-produits.html>

¹⁸ <https://www.lelementarium.fr/element-fiche/manganese/>

¹⁹ <https://www.manganese.org/about-manganese/>

²⁰ IMnI (2016), Public Annual Market Research Report 2013, The International Manganese Institute.

²¹ IMnI (2019), IMnI Statistics 2019, Statistics Report, International Manganese Institute, https://www.manganese.org/wp-content/uploads/2019/05/IMnI_statistics_2019.pdf

21 800 t de ferromanganèse affiné. Parmi les pays importateurs en Europe se trouvent l'Allemagne (450 kt) et les Pays-Bas (445 kt).

Les principaux producteurs du ferrosilicomanganèse sont en 2018 la Chine (64%), l'Inde (14%), l'Ukraine (5%), la Russie, la Norvège, la Géorgie et la Malaisie (2% chacun) (IMnI, 2019). Concernant le ferromanganèse carburé les principaux producteurs sont la Chine (40%), l'Inde (9%), le Japon et la Malaisie (8% chacun), la Russie (5%), la Corée du Sud, l'Afrique du Sud, l'Australie (chacun 4%), l'Ukraine (3%) et la Norvège (2%). Concernant enfin le ferromanganèse affiné les plus grands producteurs sont la Chine (47%), la Norvège (16%), la Corée du Sud (9%), le Japon (8%), l'Inde (5%), l'Afrique du Sud (4%), les Etats-Unis, le Mexique (chacun 3%), l'Espagne (2%) et le Brésil (1%).

Concernant **la France** (Tableau 6), la compagnie française ERAMET est le 2ème producteur au niveau mondial de minerai de manganèse et elle exploite une mine au Gabon (Elementarium). ERAMET produisait en 2018 4,338 millions de tonnes de minerai, en exportait 52 376 t vers l'Espagne, l'Allemagne et l'Italie et importait 382 563 t du Gabon et d'Afrique du Sud. Nous n'avons pas trouvé de statistiques sur les années antérieures. Les quantités d'alliages produites, importées et exportées en 2001 et en 2018 sont également indiquées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Manganèse - production et commerce extérieur de la France en 2001 et 2018 (en tonnes)

| France, en tonnes | Production | | Export | | Import | |
|----------------------------------|------------|-------------|---------|--------------|--------|---------|
| | 2001 | 2018 | 2001 | 2018 | 2001 | 2018 |
| Minerai (Mn contenu) (*) | - | (4 338 000) | - | 52 367 | - | 382 563 |
| Ferrosilicomanganèse (FeSiMn) | 65 000 | 98 000 | 41 900 | 37 939 | 54 100 | 45 684 |
| Ferromanganèse carburé (HC FeMn) | 290 000 | 146 000 | 265 300 | confidentiel | 23 600 | 31 450 |
| Ferromanganèse affiné (Ref FeMn) | 0 | - | 14 500 | 349 | 18 600 | 7 251 |

(*) Pas de production en France, indiquée est la quantité produite par la société française ERAMET au Gabon.

Source : Elementarium, <https://www.lelementarium.fr/element-fiche/manganese/>; IMnI (2016)

Des informations sur des **prix des alliages du manganèse** sont publiées par Arcelor Mittal (2019)²². La baisse des prix entre 2018 et 2019 (Tableau 7 indique des prix moyens) a son origine notamment en Europe, la réduction a été plus limitée aux Etats-Unis.

Tableau 7 : Prix des alliages du manganèse – prix moyens

| | Premier semestre 2018 | Premier semestre 2019 |
|----------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | €/t (*) | €/t (*) |
| Ferrosilicomanganèse (FeSiMn) | 1247 | 1126 |
| Ferromanganèse carburé (HC FeMn) | 1202 | 1144 |
| Ferromanganèse affiné (Ref FeMn) | 1727 | 1698 |

(*) Valeurs converties de US \$ en Euro sur la base des taux d'échange US \$ vers Euro de 0,88 en 2018 et de 0,9033 en 2019.

Source : Arcelor Mittal (2019)

²² Arcelor Mittal (2019), Interim Financial Report, Half Year ended June 30, 2019, Luxembourg.

2.1.2 Procédé de production

2.1.2.1 Manganèse

Le manganèse est obtenu (INERIS, 2012) :

- Par aluminothermie à partir de minerais riches en dioxyde de manganèse ou tétraoxyde de manganèse
- Par électrolyse à partir de sulfate (obtention de manganèse pur à plus de 99 %)

2.1.2.2 Chlorure de manganèse

Le chlorure de manganèse est produit soit par réaction entre l'acide chlorhydrique dilué et des oxydes de manganèse (monoxyde, dioxyde ou trioxyde) soit par chloration directe de manganèse ou de ferromanganèse (INERIS, 2012).

2.1.2.3 Sulfate de manganèse

Le sulfate de manganèse est obtenu par réaction entre de l'acide sulfurique et de l'hydroxyde, du carbonate, de l'oxyde, ou du minerai de manganèse.

Le sulfate de manganèse est également un sous-produit de la fabrication de l'hydroquinone (INERIS, 2012).

2.1.2.4 Oxyde de manganèse

La synthèse d'oxyde de manganèse résulte (INERIS, 2012) :

- de la réduction du dioxyde de manganèse dans l'hydrogène
- du chauffage de carbonate de manganèse sans air

2.1.2.5 Dioxyde de manganèse

Le dioxyde de manganèse peut être produit

- par des techniques strictement chimiques :
 - o oxydation de sels ou de monoxyde de manganèse,
 - o décomposition thermique de nitrate de manganèse (méthode permettant d'obtenir un produit de pureté élevée),
 - o décomposition thermique/oxydation de carbonate de manganèse,
- par une technique électrochimique dans laquelle le minerai dioxyde de manganèse est réduit en monoxyde qui réagit avec de l'acide sulfurique en formant une solution de sulfate de manganèse dont l'électrolyse permet d'obtenir du dioxyde de manganèse (INERIS, 2012).

2.1.2.6 Tétraoxyde de manganèse

Le tétraoxyde de manganèse est présent naturellement dans l'environnement (hausmannite). Il peut être obtenu en oxydant dans l'air une suspension aqueuse de manganèse métal finement divisée (en présence de sels d'ammonium, à une température comprise entre 30 et 100 °C) ou en chauffant d'autres oxydes de manganèse à une température supérieure à 950 °C en présence d'air (INERIS, 2012).

2.1.2.7 Acétate de manganèse

L'acétate de manganèse est obtenu par réaction entre de l'acide acétique et de l'hydroxyde de manganèse (INERIS, 2012).

2.1.2.8 Carbonate de manganèse

Le carbonate de manganèse est naturellement présent dans l'environnement (rhodochrosite).

Il peut aussi être produit suivant plusieurs méthodes (INERIS, 2012) :

- par précipitation résultant de l'addition de carbonate de sodium à une solution de sel de manganèse,
- par précipitation suite à l'ajout de carbonates de métaux alcalins ou de carbonates d'hydrogène à une solution de sulfate de manganèse,
- à partir du minerai de fer manganifère par traitement hydrométallurgique.

2.1.2.9 MMT

Le MMT est produit par réaction :

- entre le méthylcyclopentadiène et le manganèse carbonyle ;
- entre du bromure de cyclopentadienylmagnésium et du chlorure de manganèse. Le bis-cyclopentadienylmanganèse synthétisé forme du tricarbonyle après réaction avec du monoxyde de carbone qui est ensuite méthylé en présence d'un catalyseur pour former le MMT (INERIS, 2012).

2.1.2.10 Manèbe

Le manèbe est synthétisé à partir de la réaction entre du disulfure de carbone et de l'éthylène-diamine en présence d'hydroxyde de sodium ou d'ammonium, suivie d'un traitement par des sels de manganèse (INERIS, 2012).

2.1.2.11 Mancozèbe

Le mancozèbe est un complexe de zinc et de manèbe contenant 20 % de manganèse et 2,55 % de zinc produit par réaction d'une suspension aqueuse de manèbe avec une solution concentrée de sulfate de zinc (INERIS, 2012).

2.2 Utilisations

2.2.1 Variété d'utilisations

Le manganèse est le quatrième métal le plus utilisé en termes de tonnage dans le monde (après le fer, l'aluminium et le cuivre) (ERAMET; International Manganese Institute).

Comme illustré par la Figure 1, 90% du manganèse produit est destiné au secteur de la sidérurgie, et les 10% restants sont employés dans des secteurs industriels variés (production de batteries et piles, carburant, produits phytosanitaire...). Les diverses utilisations du manganèse ou de ses composés sont répertoriées dans les paragraphes suivants.

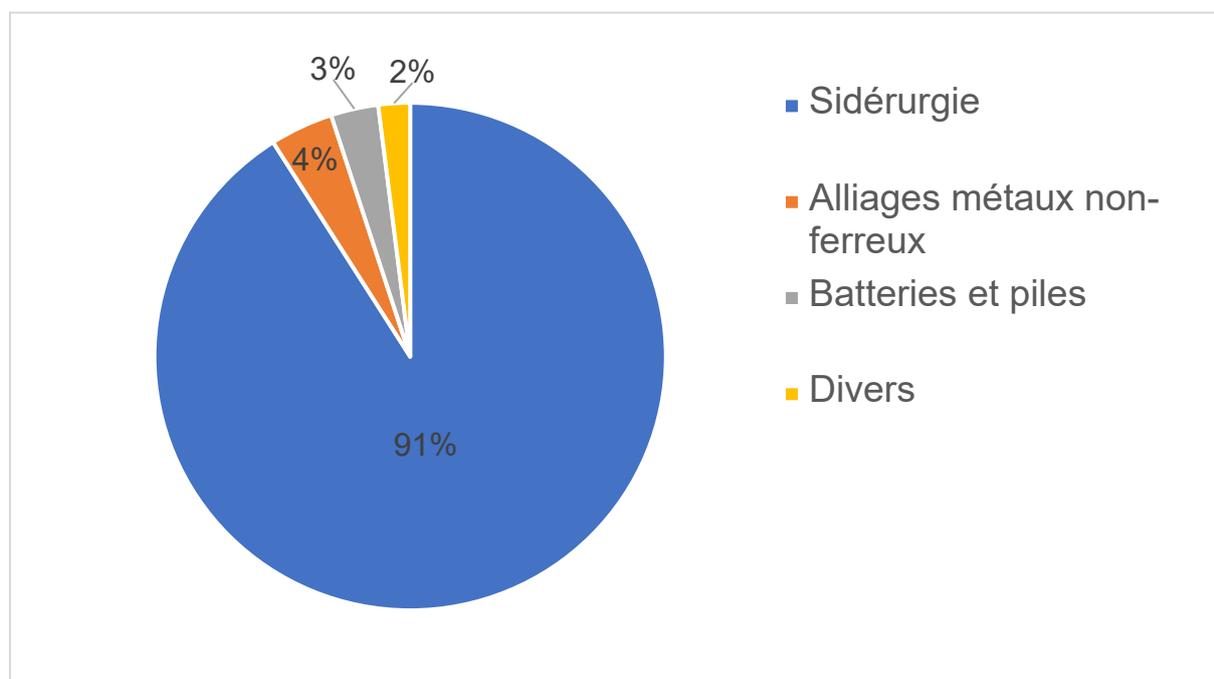


Figure 1. Répartition des utilisations de manganèse en 2014, d'après (ELEMENTARIUM, 2018b).

2.2.2 Métallurgie

2.2.2.1 Alliages

Le manganèse est principalement utilisé pour la production d'acier. Les autres utilisations sont ensuite en alliage avec l'aluminium et le cuivre (dans une moindre mesure, le manganèse peut aussi se combiner avec d'autres métaux tels que le zinc, le magnésium...) (Alliance des minerais minéraux et métaux; ERAMET; International Manganese Institute).

2.2.2.1.1 Sidérurgie - Production d'acier

Le manganèse est employé dans les secteurs de la sidérurgie :

- en tant que composant d'alliages pour les propriétés qu'il confère au matériau final,
- en tant qu'agent désoxydant et désulfurant lors des traitements métallurgiques.

L'utilisation du manganèse en tant qu'élément d'alliage représente 70% du manganèse employé dans le secteur de la sidérurgie, les 30% restants correspondent à son emploi en tant qu'agent désoxydant et désulfurant (ERAMET).

Lorsqu'il est employé en tant que constituant d'un alliage, le manganèse que l'on incorpore se trouve lui-même sous forme d'alliage : il s'agit soit d'un alliage ferromanganèse, soit d'un alliage silicomanganèse. Le silicomanganèse, en plus d'améliorer les propriétés mécaniques, permet d'intégrer l'élément silicium, un puissant désoxydant. Le ferromanganèse, l'un des alliages de manganèse les plus utilisés, est un alliage à forte teneur en manganèse (de 65 à 90% de manganèse, en poids). Intégré à l'acier, le manganèse augmente son élasticité, sa dureté, sa résistance à l'usure, et facilite son travail. Le manganèse figure parmi les éléments d'alliage améliorant les propriétés mécaniques (résistance à l'usure et la solidité) les moins coûteux (ERAMET).

De plus, par ses propriétés désulfurantes, le manganèse permet de limiter un phénomène lié à la présence de soufre dans l'acier appelé "hot shortness" qui provoque des fissurations superficielles à haute température (Alliance des minerais minéraux et métaux; ERAMET; International Manganese Institute).

L'acier peut être faiblement allié au manganèse (avec des taux inférieurs à 5 %) ou fortement allié (avec des taux compris entre 11 et 14 %) (J.Tasker, 2001).

Les aciers faiblement alliés sont utilisés pour la production d'outils, éléments de carrosserie, rambardes, portes, barrières, tôles, outils, lames de couteaux... (METONORM, 2012)

Un taux élevé de manganèse confère à cet alliage une structure austénitique²³ réputée pour son importante capacité de durcissement sous l'effet de certaines sollicitations telles que les chocs répétés ou les forces de frottement. L'emploi des aciers austénitiques au manganèse est indiqué pour les pièces soumises à des chocs répétés et les pièces d'usure telles que les équipements de concassage utilisés dans les mines métalliques et les carrières de roches, les équipements pour les voies ferroviaires (cœurs de croisement d'aiguillages et de passages à niveau) et les équipements de travaux (godets de pelle mécanique, de pelles de dragage, patins de chenilles...) (Harzallah, 2010).

2.2.2.1.2 Alliages d'aluminium

Le manganèse peut être allié à de l'aluminium (avec un taux compris entre 1 et 1,5 %), il améliore alors sa résistance à la corrosion (du magnésium peut aussi être intégré à cet alliage avec un niveau de concentration compris entre 0,05 et 1,3 %).

Les alliages [Aluminium-Manganèse] et [Aluminium-Manganèse-Magnésium] sont principalement utilisés pour la production de canettes, mais trouvent aussi des applications telles que les ustensiles de cuisine, les toitures, les radiateurs de voiture... (International Manganese Institute; ELEMENTARIUM, 2018a).

²³ Acier caractérisé par une structure moléculaire cubique à faces centrées (un atome au centre de chaque face)

2.2.2.1.3 Alliages de cuivre

Le manganèse est employé (avec des taux compris entre 0,05 et 12 %) pour la production d'alliages de cuivre pour désoxyder et améliorer leurs propriétés mécaniques et de coulabilité²⁴ (International Manganese Institute; ELEMENTARIUM, 2018b) (AVIVA METALS).

Ces alliages peuvent être utilisés pour l'industrie aéronautique, les fixations, la construction navale, l'industrie du pétrole et du gaz avec pour applications les pièces de trains d'atterrissage, les bagues entretoises, vis, pièces usinées, roulements, douilles, composants électriques, engrenages et écrous... (AVIVA METALS).

2.2.2.1.4 Production de divers alliages

Le manganèse est un composant entrant dans la composition de plusieurs alliages : les alliages de zinc ainsi que les alliages de magnésium contiennent du manganèse, mais on retrouve aussi cet élément dans la production d'or, d'argent et de bismuth. Néanmoins, dans certains cas, les quantités concernées sont très faibles (International Manganese Institute).

2.2.2.2 Soudage

Le soudage à l'arc mis en œuvre dans de nombreux secteurs d'activités (métallurgie, nucléaire, électronique, automobile, aéronautique...) nécessite l'emploi d'électrodes dont l'enrobage comporte des oxydes de manganèse (INRS, 2015).

2.2.3 Production de piles et batteries

Le principal secteur non-métallurgique d'utilisation du manganèse est l'industrie des batteries et piles (alcalines et lithium) (International Manganese Institute).

- Dans le cas des piles (alcaline ou lithium), le dioxyde de manganèse fait office de cathode. Les piles sont employées pour des applications d'usage domestique (télécommandes, lampes torche, horlogeries, etc.) et industriel.

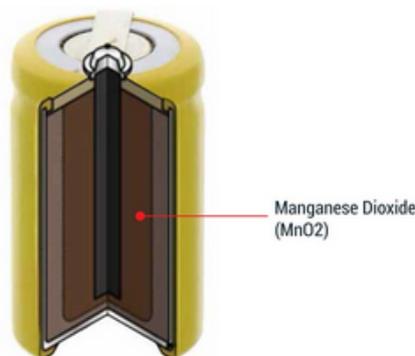


Figure 2. Coupe d'une pile

- Les batteries lithium-ion ou accumulateurs Li-ion sont basées sur l'échange réversible de l'ion lithium entre une électrode négative en graphite et une cathode dont les matériaux peuvent comporter du manganèse (Nickel-Cobalt-Manganèse, LiMn_2O_4 , Nickel-Cobalt-Aluminium, LiFePO_4) (Devie, 2013).

Les applications de ces batteries sont variées : véhicules électriques, satellites, produits électroniques (téléphones, ordinateurs portables, etc.) ou encore l'outillage manuel sans fil.

²⁴ Aptitude d'un métal ou d'un alliage à remplir un moule dans tous ses détails, lorsqu'on l'y verse à l'état liquide.

2.2.4 Industrie chimique

Le manganèse et ses principaux composés sont employés dans l'industrie chimique en tant que réactif, catalyseur ou oxydant.

En tant que réactif :

Le permanganate de potassium fait partie des produits chimiques les plus courants synthétisés à partir du manganèse (cf. paragraphe 2.2.5). Malgré l'existence d'un procédé chimique (par voie humide ou sèche), la synthèse du permanganate de potassium est majoritairement effectuée via un procédé électrochimique avec pour réactif du dioxyde de manganèse (ELEMENTARIUM, 2018b) :

1^{ère} étape : $\text{MnO}_2 + 1/2 \text{O}_2 + 2 \text{OH}^- = \text{MnO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

2^{ème} étape : Oxydation des ions MnO_4^{2-} en ions MnO_4^- par électrolyse de la solution de manganate (MnO_4^{2-}) en présence de KOH, à 60°C.

Le permanganate est ensuite obtenu par cristallisation après refroidissement de la solution.

En tant que catalyseur :

Les oxydes de manganèse sont utilisés comme catalyseurs de réactions d'oxydation (les composés de manganèse peuvent être employés comme catalyseur dans la production d'arômes artificiels tels que celui de la vanille) (France Schmit, 2015) (International Manganese Institute). De même, les sels de manganèse sont aussi des catalyseurs en chimie organométallique, à titre d'exemple, le chlorure de manganèse (MnCl_2) est un catalyseur l'acylation de composés organomagnésiens (Société chimique de France).

En tant qu'oxydant :

Le dioxyde de manganèse peut être utilisé en synthèse organique, il fait alors office d'oxydant sélectif des alcools : les alcools comportant des insaturations (les alcools benzyliques, allyliques et propargyliques) sont oxydés plus rapidement que les alcools saturés.

Cependant, cette réaction présente certains inconvénients dont la nécessité d'un large excès de dioxyde de manganèse (parfois plus de 40 équivalents) et des temps de réaction longs (George S. Zweife, 2007).

2.2.5 Traitement de l'eau

Le permanganate de potassium est utilisé pour le traitement des eaux destinées à la consommation humaine : principalement en tant qu'oxydant pour la purification de l'eau potable (pour l'élimination du manganèse et du fer en solution), et dans une moindre mesure pour la prévention du développement d'algues dans les réservoirs d'eaux brutes, pour la pré-oxydation d'eaux naturelles afin d'éliminer des couleurs, goûts et odeurs et afin de minimiser la formation de THM²⁵ dans une étape de chloration ultérieure. Néanmoins, l'action d'oxydation du permanganate vis-à-vis des composés organiques est sélective, par conséquent une attention particulière doit être portée aux doses de permanganate ajoutées pour éviter l'excès de cette substance qui colorerait l'eau en rose. De ce fait, l'emploi du permanganate de potassium pour ces applications relatives à l'oxydation de la matière organique reste limité (SUEZ), (ELEMENTARIUM, 2018b).

Le permanganate de potassium est aussi destiné au traitement des eaux usées (traitement par oxydation) et à la désodorisation des rejets industriels (peinture, conditionnement du poisson...) (ELEMENTARIUM, 2018b) (Commission Européenne, 2016; ELEMENTARIUM, 2018b).

Selon l'ECHA, quatre autres composés du manganèse sont employés comme produits de traitement des eaux (mais aussi régulateurs de pH), il s'agit : de l'acétate de manganèse, du sulfate de manganèse, du carbonate de manganèse, du chlorure de manganèse et du tétraoxyde de manganèse.

²⁵ TriHaloMéthanes (chloroforme, dichlorobromométhane, chlorodibromométhane, bromoforme)

2.2.6 Carburants

Le MMT (Méthylcyclopentadiényle tricarbonyle de manganèse) est un additif antidétonant pour carburants destiné à augmenter l'indice d'octane, qui est synthétisé à partir de composés du manganèse.

2.2.7 Agriculture

2.2.7.1 Produits phytosanitaires

Le mancozèbe correspond à la combinaison de deux substances : le zinèbe et le manèbe²⁶, un dithiocarbamate aussi nommé éthylène-bis-dithiocarbamate de manganèse et de zinc.

Selon l'index phytosanitaire ACTA 2019, l'utilisation du mancozèbe comme fongicide est destinée à une grande variété de cultures comprenant (2019) :

- Les grandes cultures – blé, triticale, épeautre, pois
- Les cultures légumières – ail, asperges, carottes, laitues, oignons, poireaux, pommes de terre...
- Les cultures fruitières – abricotier, cassissier, poirier, prunier...
- Les cultures porte-graine – betterave porte-graine, légumineuses fourragères porte-graine, plantes florales porte-graine, plantes potagères porte-graine...
- Les cultures ornementales – arbres et arbustes d'ornement toutes espèces florales, bulbes ornementaux, chrysanthème, rosier
- Les cultures tropicales – igname
- La viticulture

Le mancozèbe est un fongicide à large spectre agissant sur une multitude de champignons : mildiou, rouilles, septorioses, anthracnose, botrytis, cladosporiose, tavelures...

Cette substance peut être utilisée seule ou en association avec d'autres fongicides tels que le flutolanil ou le cymoxanil.

2.2.7.2 Alimentation animale

Le manganèse fait partie de la liste des huit oligo-éléments d'importance majeure en alimentation animale²⁷. A titre d'exemple, le manganèse est essentiel au développement du squelette du porc, et entre dans la composition de nombreuses enzymes impliquées dans le métabolisme des protéines, des lipides et des glucides de l'animal. Un régime alimentaire de la truie déficient en manganèse peut induire des troubles de la reproduction (IFIP, 2015).

Des composés de manganèse font partie des additifs nutritionnels autorisés pour les compléments alimentaires destinés à tous les animaux d'élevage²⁸, le Tableau 8 ci-après énumère les substances en question.

²⁶ Le manèbe est un fongicide à base de manganèse voisin du mancozèbe dont le domaine d'utilisation est sensiblement le même, néanmoins l'emploi de cette substance seule n'est plus autorisé en Europe depuis le 21/01/2017.

²⁷ Avec le cuivre, le zinc, le sélénium, l'iode, le cobalt et, dans une moindre mesure, le fer et le molybdène.

²⁸ [RÈGLEMENT D'EXÉCUTION \(UE\) 2017/1490 DE LA COMMISSION du 21 août 2017 concernant l'autorisation du chlorure manganeux tétrahydraté, de l'oxyde de manganèse \(II\), du sulfate manganeux monohydraté, du chélate de manganèse d'acides aminés hydraté, du chélate de manganèse d'hydrolysats de protéine, du chélate de manganèse de glycine hydraté et du trihydroxyde de chlorure de dimanganèse en tant qu'additifs pour l'alimentation de toutes les espèces animales](#)

Tableau 8. Composés du manganèse autorisés en tant qu'additifs nutritionnels pour des compléments alimentaires à destination des animaux d'élevage

| Substance | N°CAS | Teneur en élément (Mn) en mg / kg d'aliment complet ayant une teneur en humidité de 12% |
|---|------------|---|
| Chlorure de manganèse (II) tétrahydraté | 13446-34-9 | Poissons: 100 Autres espèces: 150 |
| Oxyde de manganèse (II) | 1344-43-0 | |
| Sulfate de manganèse (II) monohydraté | 10034-96-5 | |
| Trihydroxyde de chlorure de dimanganèse | 39438-40-9 | |

Le manganèse peut aussi être intégré à des compléments alimentaires sous forme de chélates²⁹ (d'acides aminés hydratés, de manganèse d'hydrolysats de protéine, de manganèse de glycine hydratés).

2.2.7.3 Engrais

Le manganèse est un oligo-élément d'importance pour les plantes : il entre dans la composition de nombreuses enzymes nécessaires à la photosynthèse (Paul Mathis, 2015).

Le manganèse est incorporé aux produits fertilisants via l'ajout des substances suivantes (ECHA, 2019a; ECHA, 2019c):

- Sulfate de manganèse
- Oxyde de manganèse
- Acétate de manganèse
- Carbonate de manganèse
- Chlorure de manganèse

2.2.8 Electronique

La ferrite de manganèse (produite à partir d'oxydes de manganèse) est utilisée en électronique pour la production de composants destinés à des applications de puissance (condensateurs électrolytiques) et de haute perméabilité pour antiparasitage (réduit les parasites électromagnétiques sur des câbles) (Technique de l'ingénieur, 2005).

Le carbonate de manganèse et le tétraoxyde de manganèse sont des matériaux semi-conducteurs employés dans les appareils électroniques et optiques (K.U. Madhu, 2013; ECHA, 2019a).

NB : dans le secteur de l'électronique, le manganèse peut aussi être employé pour des activités de soudage (cf. paragraphe 2.2.2.2).

2.2.9 Autres utilisations du manganèse

Le manganèse et ses composés peuvent être employés dans une moindre mesure dans les secteurs suivants :

- Analyse chimique/Médecine : le permanganate est un puissant agent oxydant utilisé en analyse quantitative et en médecine (FOREGS);
- Enseignement : des dosages colorimétriques sont effectués par les élèves grâce à du permanganate de potassium
- Industries du verre, de la porcelaine, de la faïence, de la céramique, des briques et tuiles : des composés de manganèse (dont le dioxyde de manganèse pour le verre et les céramiques) sont utilisés comme agent de coloration, de plus, l'industrie du verre emploie l'oxyde de manganèse pour son action lors du polissage du verre (Delphine Clozel, 2008; Commission Européenne, 2012; INRS, 2015; Smart.Conseil, 2019) ;

²⁹ Complexes entre un ligand et un cation métallique

- Industrie textile, du cuir et de la fourrure : le sulfate de manganèse, le chlorure de manganèse et l'acétate de manganèse sont destinés entre autres à l'élaboration de produits de traitement et colorants pour ces matériaux ;
- Peintures, vernis et encres : des composés du manganèse (sulfate de manganèse, oxyde de manganèse, dioxyde de manganèse (INRS, 2015), chlorure de manganèse, tétraoxyde de manganèse (ECHA, 2019c; ECHA, 2019g)) sont employés comme siccatifs ;
- Industrie pharmaceutique : le chlorure de manganèse, le gluconate de manganèse, le carbonate de manganèse, le sulfate de manganèse, le citrate de manganèse et le glycérophosphate de manganèse font partie des substances vitaminiques et minérales pouvant être utilisées pour la fabrication de compléments alimentaires³⁰, de plus, le carbonate de manganèse entre dans la composition de produits homéopathiques (ANSM, 2017).

Le tableau, ci-après, synthétise d'autres utilisations des composés du manganèse (ECHA, 2019a; ECHA, 2019c; ECHA, 2019b; ECHA, 2019f; ECHA, 2019e; ECHA, 2019d; ECHA, 2019g).

³⁰ <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32002L0046&from=FR>

Tableau 9. Synthèse des utilisations des composés du manganèse non-développées dans la FTE

| | Polymères | Lubrifiants et graisses | Fluides hydrauliques | Produits de traitement des surfaces métalliques | Produits de traitement des surfaces non métalliques | Fluides de travail des métaux | Cires | Produits de lavage et de nettoyage | Produits intermédiaires | Produits en caoutchouc |
|------------------|-----------|-------------------------|----------------------|---|---|-------------------------------|-------|------------------------------------|-------------------------|------------------------|
| Acétate de Mn | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X |
| Sulfate de Mn | | | | | X | | | | | |
| Oxyde de Mn | | X | X | X | X | | | | X | |
| Dioxyde de Mn | | | | | | | | | | |
| Carbonate de Mn | | | | X | | | | | X | |
| Tétraoxyde de Mn | | | | X | | | | | X | |
| Dichlorure de Mn | | | | | X | | | | | |

| | Adhésifs et produits d'étanchéité | Biocides (désinfectants, produits antiparasitaires) | Charges | Mastics | Enduits | Argiles à modeler Peintures à doigts | Fluides caloporteurs | Détergents | Adsorbants | Produits cosmétiques et de soins personnels | Produits chimiques |
|------------------|-----------------------------------|---|---------|---------|---------|---|----------------------|------------|------------|---|--------------------|
| Acétate de Mn | | | | | | | | | | | |
| Sulfate de Mn | | | | | | | | | | X | X |
| Oxyde de Mn | | X | X | X | X | X | X | X | | | X |
| Dioxyde de Mn | X | | | | | | | | X | | |
| Carbonate de Mn | | | | | | | | | | | X |
| Tétraoxyde de Mn | | | | | | | | | | | X |
| Chlorure de Mn | | | | | | | | | | X | X |

| | Sylviculture et pêche | Produits minéraux (p. ex. plâtre, ciment) | Plastiques | Pâtes et papiers | Fabrication de métaux et de produits métalliques ouvrés | Extraction minière | Services de santé | Produits alimentaires | Produits du bois |
|------------------|-----------------------|---|------------|---------------------|--|-----------------------|----------------------|--------------------------|---------------------|
| Acétate de Mn | | | | | | | | | |
| Sulfate de Mn | X | X | X | X | | | | | |
| Oxyde de Mn | | | | | | | | | |
| Dioxyde de Mn | | | | | | | | | |
| Carbonate de Mn | X | | | | X | | | | |
| Tétraoxyde de Mn | | X | | | X | X | | | |
| Chlorure de Mn | X | X | X | X | | | X | X | X |

3 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT

3.1 Emissions anthropiques totales

Le manganèse ne fait pas partie des substances déclarées dans E-PRTR (European Pollutant Release and Transport Register, registre européen des rejets et transferts de polluants), qui selon le Règlement 166/2006/CE, impose aux exploitants de sites industriels visés par ce règlement de déclarer leurs rejets, en fonction de seuils prédéfinis. Les émissions de manganèse dans l'eau, le sol et l'air ne sont donc pas répertoriées au niveau européen.

En revanche, en France, le manganèse et ses composés font partie des substances dont les rejets dans l'air, le sol et l'eau doivent être déclarés lorsqu'ils dépassent un certain seuil³¹ (cf. paragraphe 1.3.1 Seuils de rejets pour les installations classées et les stations de traitement des eaux usées). Cette déclaration annuelle se fait sur le Registre des Emissions Polluantes, l'IREP, via le logiciel dit GEREP (Gestion électronique du registre des émissions polluantes) et est gérée dans la base de données nationale du registre des émissions polluantes (BDREPIREP³²).

La Figure 3 et le Tableau 10 ci-dessous compilent les données d'émission industrielles du manganèse et de ses composés vers tous les compartiments environnementaux entre 2008 et 2018.

Tableau 10. Emissions industrielles totales de manganèse et de ses composés entre 2008 et 2018 (Source : BDREP)

| | | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 | 2015 | 2016 | 2017 | 2018 |
|-------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Eau (Total) | kg/an | 276550 | 239122 | 214948 | 229902 | 514030 | 263849 | 236838 | 204981 | 91296 | 76232 | 77599 |
| | % Total | 71 | 78 | 73 | 50 | 71 | 72 | 74 | 71 | 54 | 50 | 46 |
| Sol | kg/an | 71501 | 42782 | 39541 | 191665 | 170649 | 63186 | 44578 | 47642 | 43457 | 39313 | 44992 |
| | % Total | 18 | 14 | 13 | 42 | 24 | 17 | 14 | 17 | 25 | 26 | 27 |
| Air | kg/an | 39165 | 25849 | 38594 | 34193 | 36047 | 40262 | 37006 | 35575 | 35785 | 37489 | 46591 |
| | % Total | 10 | 8 | 13 | 8 | 5 | 11 | 12 | 12 | 21 | 24 | 28 |
| Total | kg/an | 387216 | 307753 | 293083 | 455760 | 720726 | 367297 | 318422 | 288198 | 170538 | 153034 | 169182 |

³¹ Arrêté du 31/01/08 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions et des transferts de polluants et des déchets modifié par l'arrêté du 11 décembre 2014

³² <http://www.georisques.gouv.fr/dossiers/irep-registre-des-emissions-polluantes>

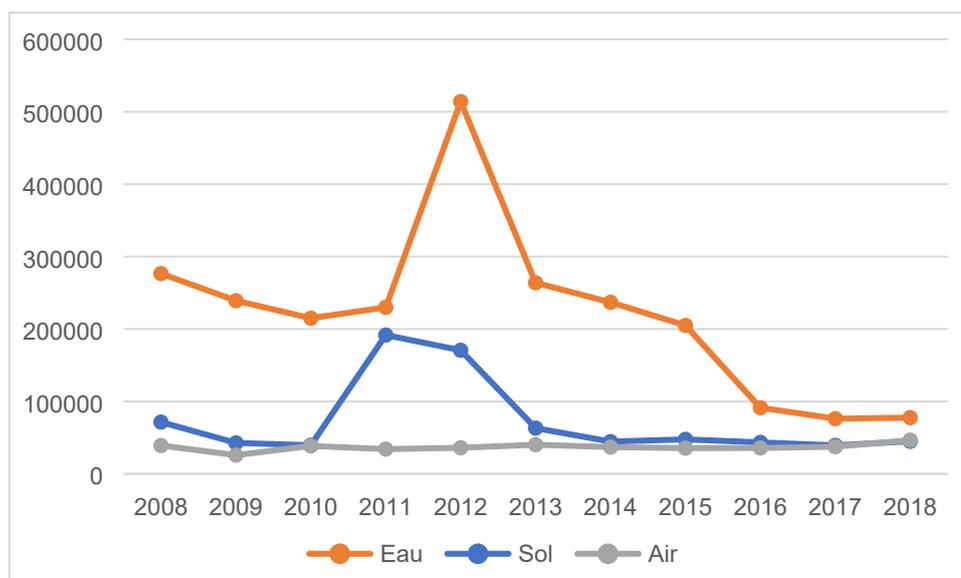


Figure 3. Evolution des émissions industrielles de manganèse et de ses composés entre 2008 et 2018 (Source : BDREP)

Depuis 2012, quel que soit le milieu récepteur (air, eau ou sol), les émissions industrielles de manganèse et de ses composés ont tendance à baisser. En dépit de l'écart qui tend à se réduire depuis 2015, notons que les effluents aqueux constituent, sur la période 2008 et 2018, les rejets les plus importants, jusqu'à 78% des émissions industrielles totales.

3.2 Emissions atmosphériques

Les rejets liés à la production de ferro-alliages ainsi qu'aux activités des fonderies de fer et d'acier sont à l'origine de la majeure partie du manganèse présent dans l'atmosphère. D'autres rejets de manganèse dans l'atmosphère sont susceptibles de se produire dans les cas suivants : combustion de combustibles fossiles (centrales électriques, fours à coke) et entrainement de particules de sol³³ (Jean-Claude Amiard, 2011).

Les flux de manganèse et de ses composés émis dans l'atmosphère et déclarés entre 2008 et 2018 via le logiciel GEREP ainsi que le nombre de déclarants sont présentés dans le Tableau 11 et la Figure 4 ci-dessous.

³³ Pour mémoire, le manganèse représente environ 0,1 % de la croûte terrestre

Tableau 11. Emissions atmosphériques de manganèse et de ses composés entre 2008 et 2018
(Source : BDREP)

| Année | Emissions totales dans l'air (kg/an) | Nombre de déclarants | Nombre de déclarants avec Emission > Seuil (200kg/an) | Emissions moyennes par déclarant (kg/an) | Emissions maximales par déclarant (kg/an) |
|-------|--------------------------------------|----------------------|---|--|---|
| 2008 | 39165 | 412 | 27 | 95,1 | 4857 |
| 2009 | 25849 | 423 | 23 | 61,1 | 3788 |
| 2010 | 38594 | 422 | 26 | 91,5 | 7859 |
| 2011 | 34193 | 431 | 26 | 79,3 | 5326 |
| 2012 | 36047 | 442 | 26 | 81,6 | 6218 |
| 2013 | 40262 | 424 | 28 | 95,0 | 8360 |
| 2014 | 37006 | 422 | 23 | 87,7 | 7172 |
| 2015 | 35575 | 420 | 20 | 84,7 | 9515 |
| 2016 | 35785 | 417 | 18 | 85,8 | 8478 |
| 2017 | 37489 | 414 | 20 | 90,6 | 7118 |
| 2018 | 46591 | 410 | 18 | 114 | 16446 |

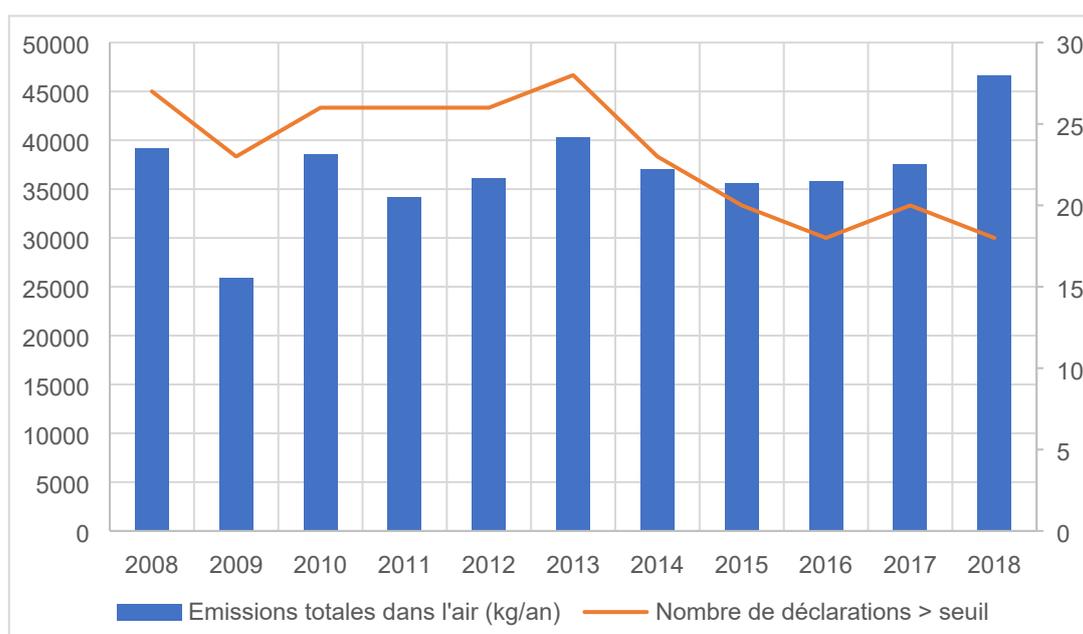


Figure 4. Evolution des émissions atmosphériques de manganèse et de ses composés entre 2008 et 2018 (Source : BDREP)

Les flux de manganèse et de ses composés émis dans l'atmosphère entre 2008 et 2018 sont relativement stables (compris entre 25 000 et 45 000 kg/an), de même pour le nombre de déclarations avec un niveau de rejet supérieur au seuil (nombre compris entre 18 et 28, cf. Tableau 11), même si leur nombre tend à décroître depuis 2013.

La Figure 5, ci-après, illustre la répartition géographique des émissions de manganèse et de ses composés déclarées en 2016 et consignées dans la base nationale BDREP.

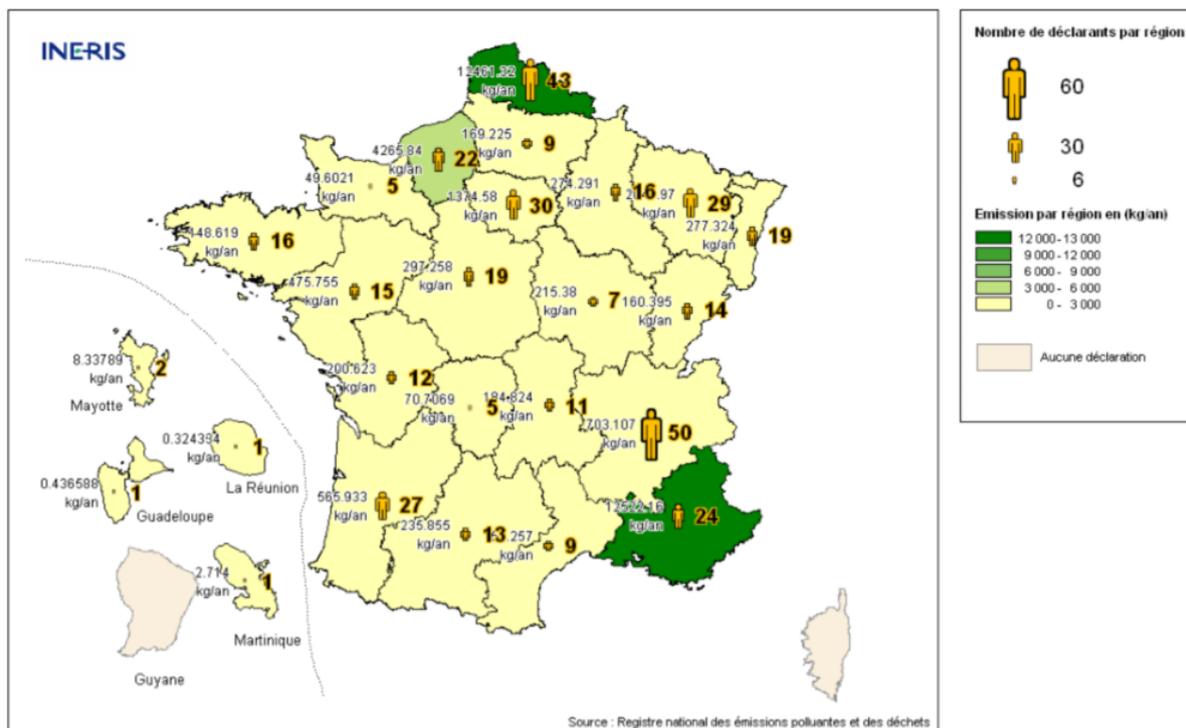


Figure 5. Répartition géographique des émissions atmosphériques de manganèse et de ses composés déclarées en 2016 (Source : BDREP)

Selon les flux d'émission disponibles sur la base de données BDREP, cinq établissements concentraient en 2018 les $\frac{3}{4}$ des émissions de manganèse dans l'atmosphère :

- le site le plus émetteur est un site de fabrication de pâte à papier,
- le secteur d'activité auquel appartiennent les quatre autres établissements est la sidérurgie.

Concernant le site de fabrication de pâte à papier, il semblerait selon un expert que cette donnée soit à considérer avec précaution car elle ne reflète pas le niveau des flux habituellement émis et déclarés par ce secteur d'activité. Ces flux seraient liés à l'emploi spécifique à ce site d'une chaudière biomasse dont la combustion d'écorce de bois serait susceptible d'émettre du manganèse.

Le Tableau 12, ci-après, compile les dix secteurs d'activité les plus émetteurs de manganèse et de ses composés dans l'atmosphère en 2018 selon les données issues de la base de données BDREP.

Tableau 12. Dix secteurs d'activité les plus émetteurs de manganèse et de ses composés dans l'atmosphère en 2018 (Source : BDREP)

| Secteurs d'activité | Somme de Emissions air (kg/an) | Emissions (%) |
|---|--------------------------------|---------------|
| 24.10Z. Sidérurgie | 24094 | 52 |
| 17.11Z. Fabrication de pâte à papier | 16536 | 35 |
| 38.21Z. Traitement et élimination des déchets non dangereux | 1516 | 3 |
| 23.51Z. Fabrication de ciment | 998 | 2 |
| 24.51Z. Fonderie de fonte | 604 | 1 |
| 19.20Z. Raffinage du pétrole | 537 | 1 |
| 20.20Z. Fabrication de pesticides et d'autres produits agrochimiques | 244 | 1 |
| 38.22Z. Traitement et élimination des déchets dangereux | 235 | 1 |
| 20.13B. Fabrication d'autres produits chimiques inorganiques de base n.c.a. | 202 | 0,4 |
| 24.45Z. Métallurgie des autres métaux non ferreux | 192 | 0,4 |

En 2018, la sidérurgie représentait plus de la moitié des émissions de manganèse et de ses composés. Notons que le secteur d'activité « Fabrication de pâte à papier » est en 2^e position mais que 75% de ses émissions correspondent aux émissions d'un seul site qui rappelons-le, n'est pas représentatif des émissions usuelles de ce secteur d'activité.

3.3 Emissions vers les eaux

Le registre français des émissions polluantes IREP compte deux types d'émissions vers les eaux : les émissions directes et les émissions indirectes. Un rejet direct est défini comme un rejet isolé dans le milieu naturel avec ou sans passage par une station de traitement propre au site industriel, alors qu'un rejet indirect est défini comme un rejet raccordé à une station d'épuration extérieure au site émetteur.

L'évolution des rejets de manganèse et de ses composés industriels totaux, directs et indirects vers les eaux dans est présentée dans le Tableau 13 et la Figure 6.

Tableau 13. Evolution des émissions de manganèse et de ses composés dans le compartiment « eau » (Source : BDREP)

| | | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 | 2015 | 2016 | 2017 | 2018 |
|--|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| Eau totale | kg/an | 276550 | 239122 | 214948 | 229902 | 514030 | 263849 | 236838 | 204981 | 91296 | 76232 | 77599 |
| Eau directe | kg/an | 201485 | 235675 | 211940 | 226199 | 511170 | 260855 | 233182 | 201079 | 88252 | 74793 | 74875 |
| | %/Totalité | 73 | 99 | 99 | 98 | 99 | 99 | 98 | 98 | 97 | 98 | 96 |
| Eau indirecte | kg/an | 75064 | 3447 | 3008 | 3703 | 2860 | 2994 | 3655 | 3902 | 3044 | 1440 | 2724 |
| | %/Totalité | 27 | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 2 | 4 |
| Nombre de déclarants | / | 421 | 432 | 452 | 459 | 454 | 422 | 393 | 385 | 347 | 321 | 396 |
| Nb de déclarants avec Emission > Seuil | / | 32 | 35 | 55 | 67 | 71 | 70 | 68 | 38 | 32 | 30 | 35 |
| Emissions moyennes par déclarant | kg/an | 568 | 498 | 509 | 1120 | 581 | 561 | 522 | 237 | 220 | 242 | 718 |
| Emissions maximales par déclarant | kg/an | 89755 | 86380 | 77778 | 289888 | 74141 | 56826 | 27766 | 22004 | 19813 | 17875 | 85775 |

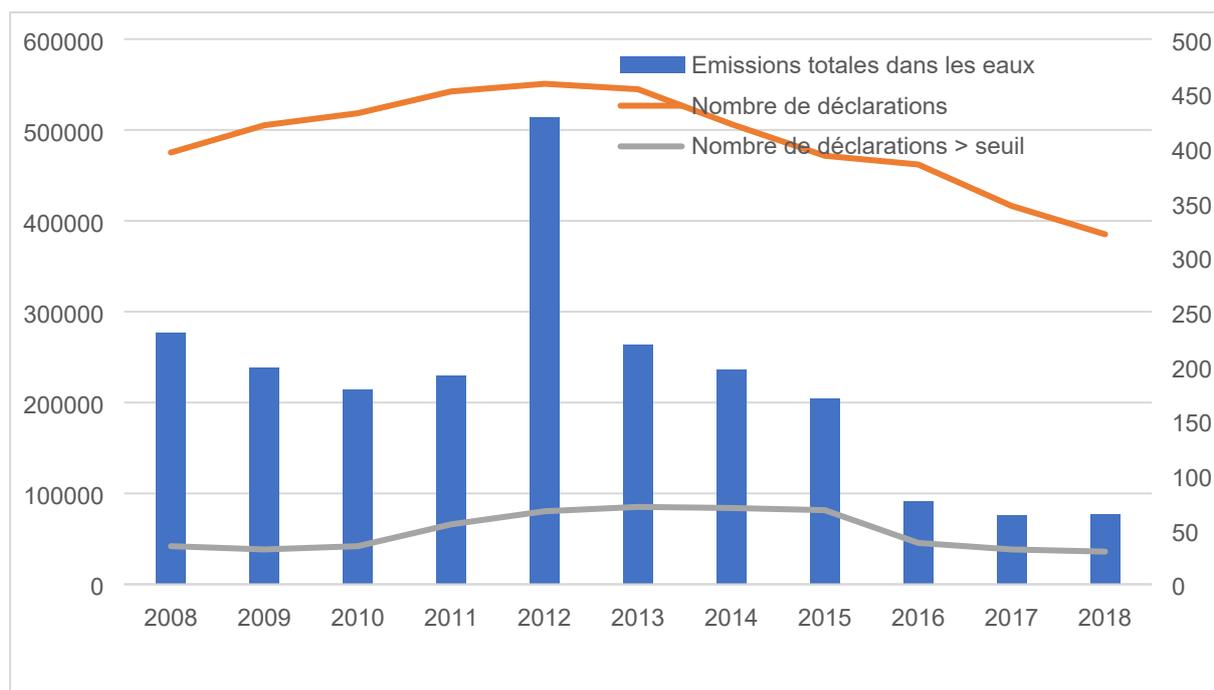


Figure 6. Evolution des émissions totales (rejets directs et indirects) de manganèse et de ses composés dans les eaux entre 2008 et 2018 (Source : BDREP)

Malgré un pic en 2012, les émissions totales de manganèse et de ses composés ont tendance à diminuer depuis 2013. Depuis 2009, les émissions « directes » représentent la quasi-totalité des effluents aqueux de manganèse et de ses composés.

La Figure 7 représente la répartition géographique des flux « directs » de manganèse et de ses composés vers les eaux en 2016.

Les Tableau 14 et Figure 8, ci-après, illustrent la répartition sectorielle des effluents industriels aqueux de manganèse et de ses composés en 2018.

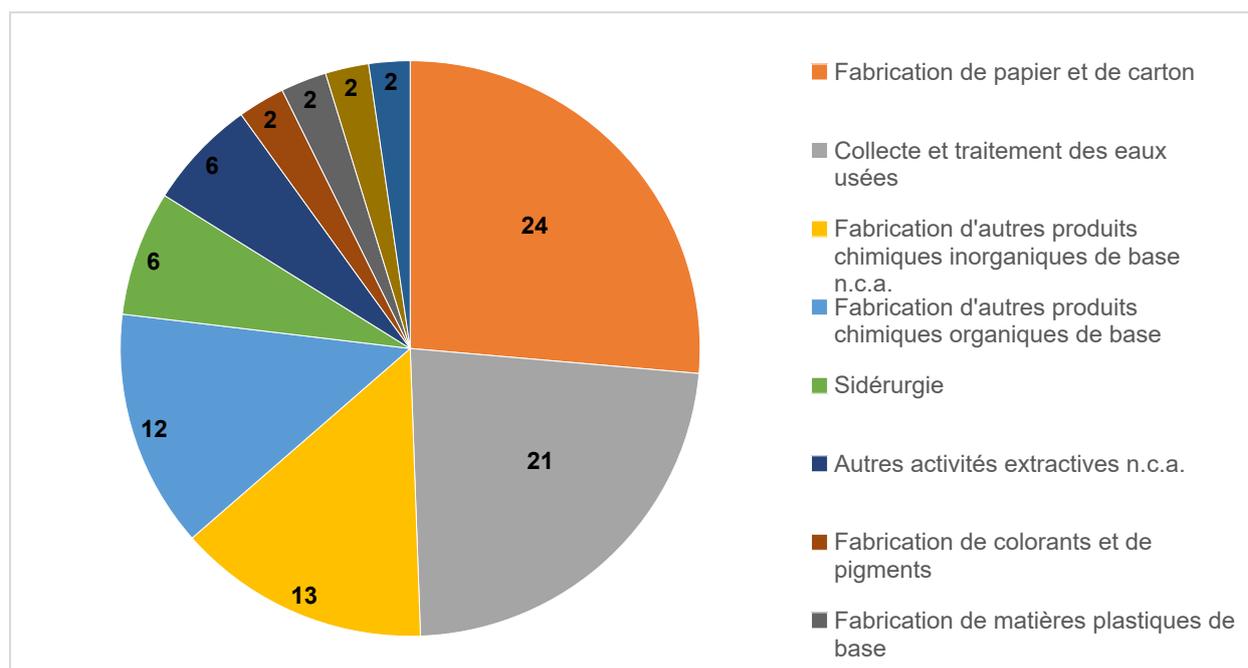


Figure 8. Répartition sectorielle des émissions de manganèse et de ses composés dans les eaux en 2018 (Source : BDREP)

Tableau 14. Dix secteurs d'activité les plus émetteurs de manganèse et de ses composés dans l'eau en 2018 (Source : BDREP)

| Secteurs d'activité | Emissions (kg/an) | Emissions (%) |
|---|-------------------|---------------|
| Fabrication de papier et de carton | 18669 | 24 |
| Collecte et traitement des eaux usées | 16306 | 21 |
| Fabrication d'autres produits chimiques inorganiques de base n.c.a. | 9989 | 13 |
| Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base | 9448 | 12 |
| Sidérurgie | 4963 | 6 |
| Autres activités extractives n.c.a. | 4369 | 6 |
| Fabrication de colorants et de pigments | 1860 | 2 |
| Fabrication de matières plastiques de base | 1811 | 2 |
| Production d'électricité | 1715 | 2 |
| Extraction de minerais d'uranium et de thorium | 1621 | 2 |

La moitié des effluents aqueux de manganèse et de ses composés proviennent du secteur de la chimie (fabrication de produits chimiques organiques et inorganiques) et de la fabrication de papier et de carton (un seul site est à l'origine de ces émissions qui ne sont pas représentatives des rejets classiques de ce secteur), 20% des effluents sont liés à la collecte et traitement des eaux usées et les 30% restants sont issus de nombreux secteurs dont la sidérurgie, la fabrication de colorants et de pigments...

Bien que ne disposant pas de données chiffrées, nous pouvons citer le lessivage par les eaux de pluie des décharges et des sols pollués comme sources d'émission de manganèse et de ses composés vers les eaux de surface (Jean-Claude Amiard, 2011).

3.4 Emissions vers les sols

3.4.1 Emissions industrielles vers les sols

Le manganèse présent dans les eaux souterraines ou dans les sols peut être d'origine anthropique (déversements industriels, activités minières et lixiviation à partir de sites d'enfouissement, épandage de boues de STEP) ou naturelle (lixiviation des dépôts atmosphériques, tissus végétaux, feuilles d'arbres, excréments animaux).

Les émissions de manganèse et de ses composés dans les sols entre 2008 et 2018 issues de la base de données BDREP (émissions industrielles) sont présentées dans le Tableau 15 et la Figure 9 ci-dessous.

Tableau 15. Emissions de manganèse et de ses composés d'origine industrielle dans les sols entre 2008 et 2018 (Source : BDREP)

| Année | Emissions totales (kg/an) | Nombre de déclarants | Nombre de déclarants avec Emission > Seuil | Emissions moyennes par déclarant (kg/an) | Emissions maximales par déclarant (kg/an) |
|-------|---------------------------|----------------------|--|--|---|
| 2008 | 71501 | 25 | 12 | 2860 | 48343 |
| 2009 | 42782 | 21 | 7 | 2037 | 37300 |
| 2010 | 39541 | 18 | 7 | 2197 | 33002 |
| 2011 | 191665 | 24 | 9 | 7986 | 152097 |
| 2012 | 170649 | 22 | 10 | 7757 | 126326 |
| 2013 | 63186 | 23 | 8 | 2747 | 40355 |
| 2014 | 44578 | 20 | 8 | 2229 | 31771 |
| 2015 | 47642 | 21 | 9 | 2269 | 31816 |
| 2016 | 43457 | 21 | 9 | 2069 | 26416 |
| 2017 | 39313 | 21 | 8 | 1872 | 24008 |
| 2018 | 44992 | 16 | 7 | 2812 | 32023 |

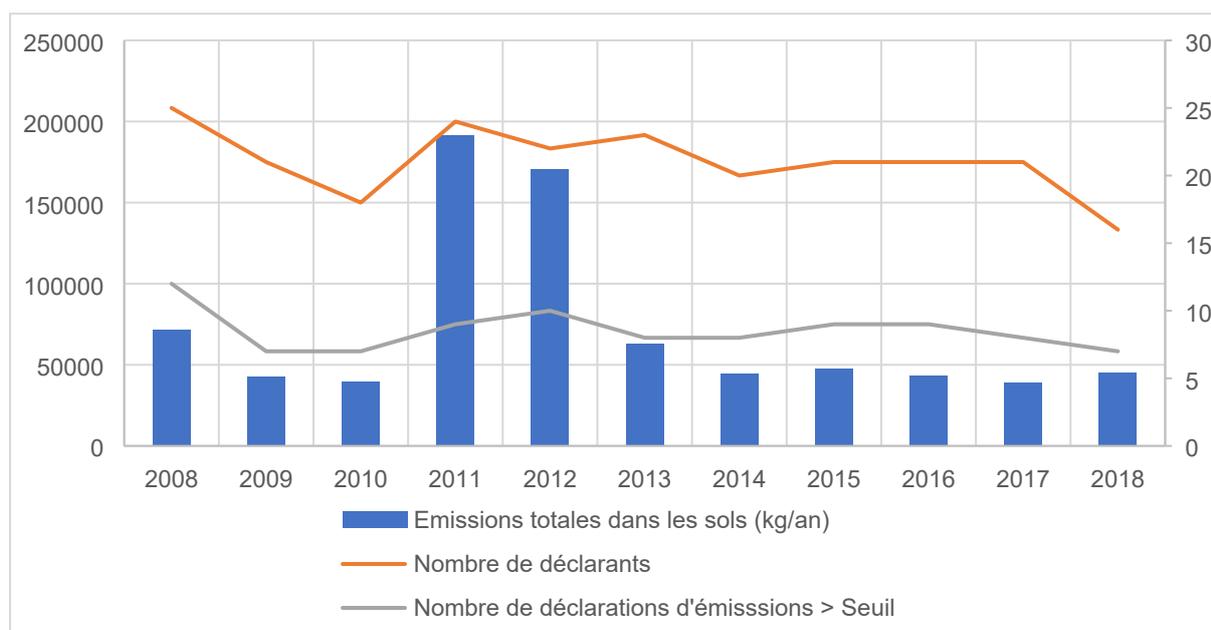


Figure 9. Evolution des émissions industrielles de manganèse et de ses composés dans les sols entre 2008 et 2018 (Source : BDREP)

Hormis un pic en 2011 et 2012, les émissions de manganèse et de ses composés dans les sols sont assez stables entre 2008 et 2018 : elles oscillent entre approximativement 40 000 et 70 000 kg/an. Sur cette même période, le nombre de déclarations d'émissions supérieures au seuil s'est lui aussi maintenu à un niveau relativement constant, compris entre 7 et 12. Les pics d'émissions en 2011 et 2012 sont liés aux rejets d'un seul et même site de production de sucre qui représentait à lui seul 79% des émissions en 2011 et 74% en 2012.

La Figure 10 ci-dessous décrit la répartition géographique des émissions de manganèse et de ses composés dans les sols déclarées en 2016 (cf. BDREP).

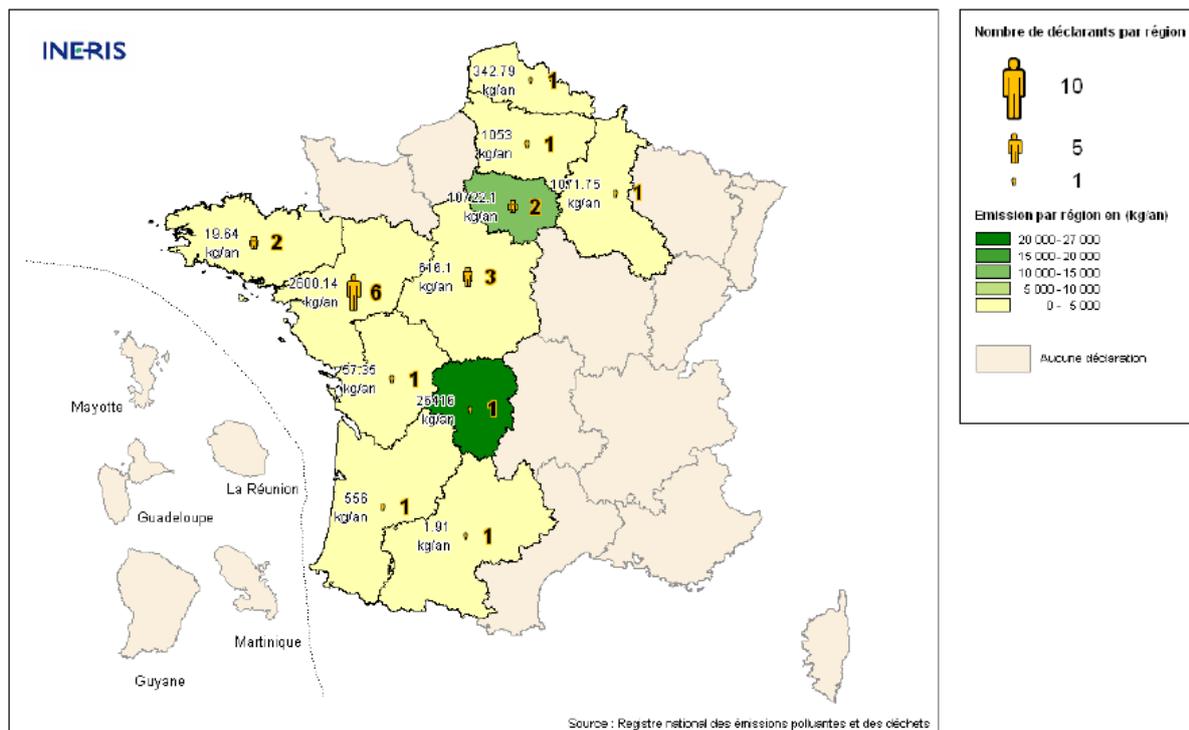


Figure 10. Répartition géographique des émissions dans le milieu sol de manganèse et de ses composés déclarées en 2016 (Source : BDREP)

Selon les données disponibles sur BDREP, un site représentait à lui seul en 2018 plus de 70% des émissions de manganèse et de ses composés dans les sols, il s'agissait d'un établissement de fabrication de papier et de carton. Selon un expert, le manganèse présent naturellement dans les fibres du bois nuit au blanchiment de la pâte à papier en dégradant les agents de blanchiment peroxydés, il est par conséquent éliminé par complexation avec de l'EDTA et se retrouve dans les boues susceptibles d'être épandues.

Le Tableau 16, ci-après, récapitule tous les secteurs d'activité ayant fait l'objet de déclarations d'émission dans les sols en 2018 (cf. BDREP).

Tableau 16. Dix secteurs d'activité les plus émetteurs de manganèse et de ses composés dans les sols en 2018 (Source : BDREP)

| Secteurs d'activité | Emissions (Kg/an) | Emissions (%) |
|--|-------------------|---------------|
| 17.12Z. Fabrication de papier et de carton | 32930 | 73 |
| 37.00Z. Collecte et traitement des eaux usées | 8798 | 20 |
| 10.81Z. Fabrication de sucre | 1346 | 3,0 |
| 20.14Z. Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base | 922 | 2,0 |
| 35.21Z. Production de combustibles gazeux | 745 | 1,7 |
| 42.21Z. Construction de réseaux pour fluides | 191 | 0,4 |
| 10.39A. Autre transformation et conservation de légumes | 40 | 0,1 |
| 10.13A. Préparation industrielle de produits à base de viande | 15 | < 0,1 |
| 13.93Z. Fabrication de tapis et moquettes | 5,7 | < 0,1 |
| 38.21Z. Traitement et élimination des déchets non dangereux | 0,1 | < 0,1 |

Le site de fabrication de papier évoqué précédemment impacte la répartition sectorielle des rejets de manganèse et de ses composés. Pour une meilleure exploitation, les mêmes données de rejet ont été traitées après le retrait des données de ce site (cf. Figure 11 ci-dessous).

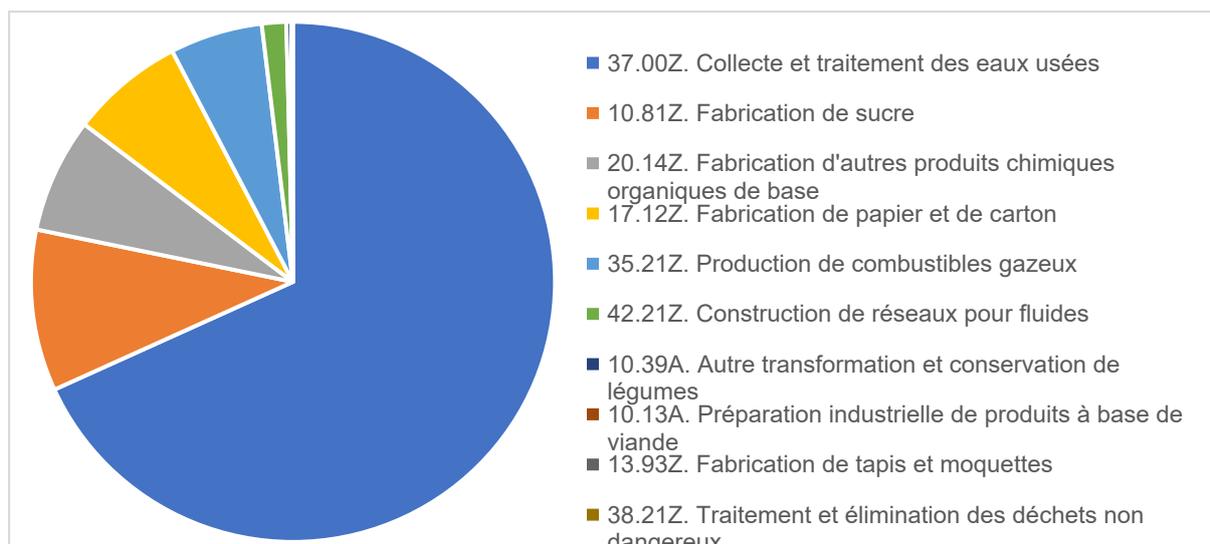


Figure 11. Répartition sectorielle des émissions de manganèse et de ses composés dans les sols en 2018 après retrait du site de fabrication de papier (Source : BDREP)

Il apparaît qu'en 2018, le secteur d'activité de loin le plus émetteur de manganèse et de ses composés dans les sols était celui de la collecte et du traitement de eaux usées (avec 68% des rejets totaux). Ces rejets sont probablement liés à l'épandage des boues de STEP.

3.4.2 Emissions non-industrielles vers les sols

L'atmosphère peut être à l'origine, via des retombées, de la contamination des sols en manganèse. L'INERIS propose des niveaux de référence de retombées mesurés dans différentes typologies de contextes environnementaux, ces dernières sont compilées dans le Tableau 17 ci-dessous (INERIS, 2013).

Tableau 17. Concentrations moyenne en manganèse attendues dans différents contextes environnementaux ((INERIS, 2013))

| | Concentration en manganèse (mg/m ² /jour) |
|--|---|
| Bruit de fond rural | 43 |
| Bruit de fond urbain | 55 |
| Zone impactée située entre 500m et 1000m de l'incinérateur | 35 |
| Zone impactée située entre 100m et 500m de l'incinérateur | 32 |
| Zone impactée située à moins de 100m de l'incinérateur | 291 |

3.5 Pollutions historiques et accidentelles

BASOL³⁵ est une base de données française sur les sites et sols pollués ou potentiellement pollués appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif. Le site internet de cette base de données permet d'effectuer des recherches par substance parmi les 7233 sites répertoriés. Sur les 21 sites pollués au manganèse identifiés sur la base de données, 12 ont abouti à un impact dans les eaux souterraines et dans les sols, 7 uniquement dans les eaux souterraines et 2 uniquement dans les sols. Dix-sept de ces sites sont traités avec surveillance et/ou restriction d'usage, 3 sont en cours d'évaluation et un site est traité et libre de toute restriction.

La base de données BDREP répertorie également les émissions accidentelles de manganèse et de ses composés dans l'environnement (cf. Tableau 18).

Tableau 18. Emissions accidentelles déclarées via le logiciel GEREPP entre 2008 et 2018

| Milieu récepteur | Nombre de déclarations | Emission maximale par déclarant (kg/an) | Emission médiane (kg/an) | Total des émissions (kg/an) |
|------------------|--------------------------|---|--------------------------|-----------------------------|
| Eau | 17 | 81,0 | 0,1464 | 162 |
| Air | 9 | 47,5 | 0,0025 | 58,0 |
| Sol | Pas de données déclarées | | | |

³⁵ <https://basol.developpement-durable.gouv.fr/> (consulté en décembre 2019).

4 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

4.1 Comportement dans l'environnement

4.1.1 Dans l'atmosphère

Le manganèse élémentaire et ses différents dérivés ne sont pas ou peu volatils. Leur présence dans l'air est essentiellement particulaire. Par déposition sèche ou humide, cette phase particulaire peut rejoindre la surface terrestre.

Le manganèse présent dans l'atmosphère sous forme particulaire est principalement (à 80 %) associé à des particules ayant un diamètre équivalent inférieur à 5 µm (50 % de ces particules ayant même un diamètre équivalent inférieur à 2 µm), ce qui favorise le transport aérien de ces particules.

4.1.2 Dans le milieu aquatique

Dans l'eau, la mobilisation du manganèse est favorisée par un potentiel redox faible et/ou un pH acide. Le principal anion associé avec le manganèse est le carbonate. La concentration en manganèse est donc limitée par la relativement faible solubilité de $MnCO_3$.

Les différents dérivés du manganèse, y compris les dérivés organiques, sont le plus souvent transportés sur les matières en suspension dans l'eau et les sédiments.

4.1.3 Dans le milieu terrestre

Le manganèse et ses dérivés sont fortement retenus dans les sols, soit par des réactions d'échanges de cations (les ions manganèse réagissent avec les composés chimiques présent à la surface de sol forment des oxydes, des hydroxydes et des oxyhydroxydes de manganèse) soit par des réactions d'échanges de ligands (le manganèse est alors adsorbé sur d'autres oxydes, hydroxydes ou oxyhydroxydes). Quand les eaux des sols se saturent sous forme d'oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes de manganèse ceux-ci précipitent entraînant une nouvelle phase qui va agir comme une nouvelle surface sur laquelle d'autres substances pourront s'adsorber.

4.2 Persistance

4.2.1 Photolyse

Les dérivés du manganèse, hormis le dioxyde de manganèse, sont rapidement dégradés par photolyse. La photolyse du MMT génère des oxydes et de carbonates de manganèse (INERIS, 2012).

4.2.2 Hydrolyse

L'hydrolyse joue un rôle important dans la dégradation des substances, à titre d'exemple, le manèbe et le mancozèbe se décomposent facilement dans l'eau par hydrolyse. De même, le manèbe et le mancozèbe sont peu persistants dans les sols, en particulier dans les sols humides où l'hydrolyse est susceptible d'être le mécanisme de dégradation le plus important (INERIS, 2012).

4.2.3 Oxydation

Lors d'une exposition prolongée à l'air ou à l'humidité, le manèbe se décompose par oxydation en disulfure tétraéthylène thiurame, éthylène thiouree (n°CAS 96-45-7), éthylènediamine et sulfure tétraéthylène thiurame (INERIS, 2012).

4.3 Présence dans l'environnement

4.3.1 A l'échelle européenne

Dans le cadre du programme FOREGS³⁶, le manganèse a été quantifié entre 1998 et 2000 dans différents compartiments environnementaux en Europe (échantillons de sols, d'eaux et de sédiments), le Tableau 19, ci-après, récapitule les résultats de ces analyses.

Tableau 19. Concentrations en manganèse et oxyde de manganèse dans différents milieux environnementaux à l'échelle de l'Europe, d'après le FOREGS

| Milieu | Unité | Nombre d'échantillons | Concentration minimum | Concentration médiane | Concentration maximum |
|-----------------------------|-------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Sol (couche de surface) | mg/kg | 837 | < 10 | 380 | 6 480 |
| Sol (couche profonde) | mg/kg | 784 | < 10 | 340 | 4 390 |
| Sédiment (cours d'eau) | mg/kg | 845 | 24 | 452 | 18 898 |
| Sédiment (plaine alluviale) | mg/kg | 747 | < 10 | 450 | 49 800 |
| Eau | µg/l | 804 | < 0,05 | 15,9 | 698 |

En se basant sur les concentrations médianes, le manganèse est présent de façon relativement uniforme dans les milieux solides (à savoir les sols et les sédiments), les concentrations étant de l'ordre de 0,06–0,08%.

En revanche, on observe une grande amplitude de concentrations du manganèse dans les cours d'eau : celles-ci couvrent une plage large de cinq ordres de grandeur allant de <0,05 à 698 µg/l.

4.3.2 A l'échelle nationale

4.3.2.1 Dans le milieu Aquatique

La base de données Naïades³⁷ recense 24 515 mesures de manganèse dans les eaux de surface en France entre 2016 et 2018. Parmi ces mesures, 23 087 (soit 94%) présentent des concentrations de manganèse supérieures à la limite de quantification comprise entre 0,05 et 50 µg/L. La concentration médiane en manganèse des échantillons dont la concentration est quantifiable s'élève à 7,65 µg/L et est inférieure à la PNEC proposée par l'INERIS de 15 µg/l dans l'eau douce. La concentration maximale en manganèse s'élève à 4 850 µg/L et correspond à un prélèvement effectué dans un plan d'eau de la région Pays de la Loire (BRGM).

D'après les mesures du programme FOREGS, en France, la grande majorité du territoire est concernée par des concentrations en manganèse dans les eaux inférieures à 36,3 µg/L avec des niveaux maximaux dans le département du Nord (cf. Figure 12) (FOREGS).

³⁶ Forum of the European Geological Surveys <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/> (consulté en septembre 2019).

³⁷ <http://naiades.eaufrance.fr/>

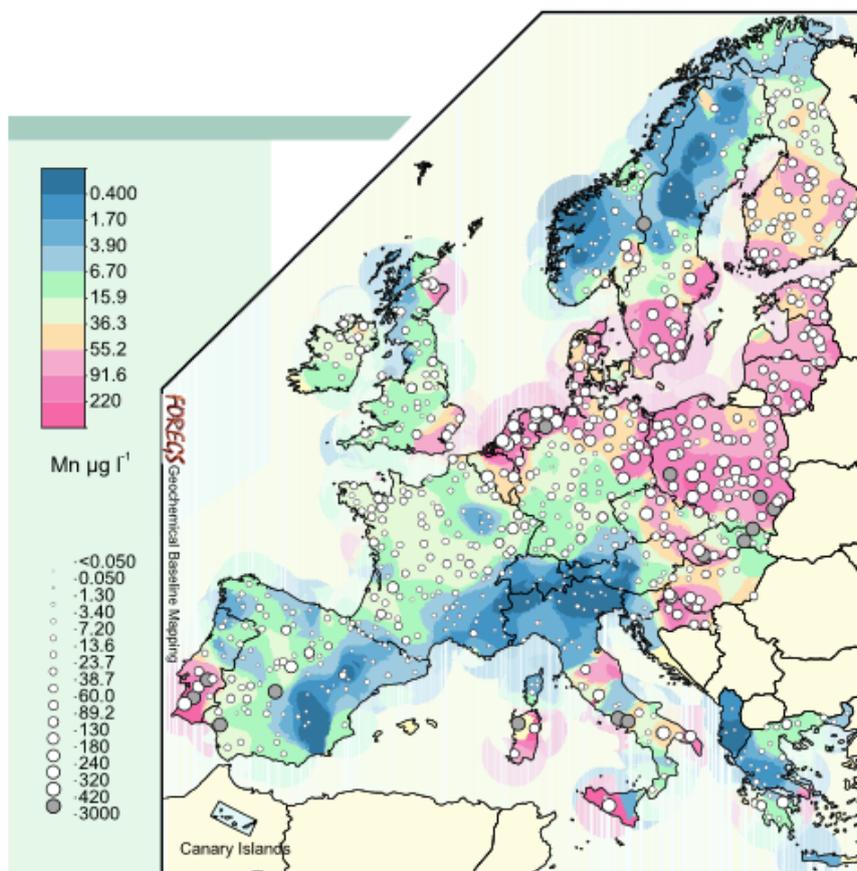


Figure 12. Distribution géographique des teneurs en manganèse dans les cours d'eau (mesures effectuées selon les pays entre 1998 et 2001) (FOREGS)

Sur les 2 842 mesures de manganèse effectuées sur matrices solides entre 2016 et 2018 en France et accessibles dans la base Naïades, seules 2 mesures sont inférieures à la limite de quantification (ces limites de quantification s'élevant à 0,4 et 5,3 mg/kg). Les concentrations médiane et maximale de manganèse s'élèvent respectivement à 407 et 87 169 mg/kg. La concentration maximale correspond à un échantillon prélevé dans le ruisseau du Buternay en région Centre-Val de Loire.

Sept mesures de manganèse dans les eaux interstitielles des sédiments ont été effectuées en un même site (lac situé en région Pays de la Loire) entre 2016 et 2018, les concentrations obtenues étant comprises entre 1 310 et 7 300 µg/l avec une médiane de 2 020 µg/l (BRGM).

En se référant aux mesures du programme FOREGS, les concentrations de manganèse dans les sédiments de cours d'eau sont pour la plupart inférieures à 795 mg/kg sur le territoire français avec des niveaux maximaux en Corse et dans le nord-est du territoire (de l'ordre de 795 - 1097 mg/kg) (cf. Figure 13) (FOREGS).

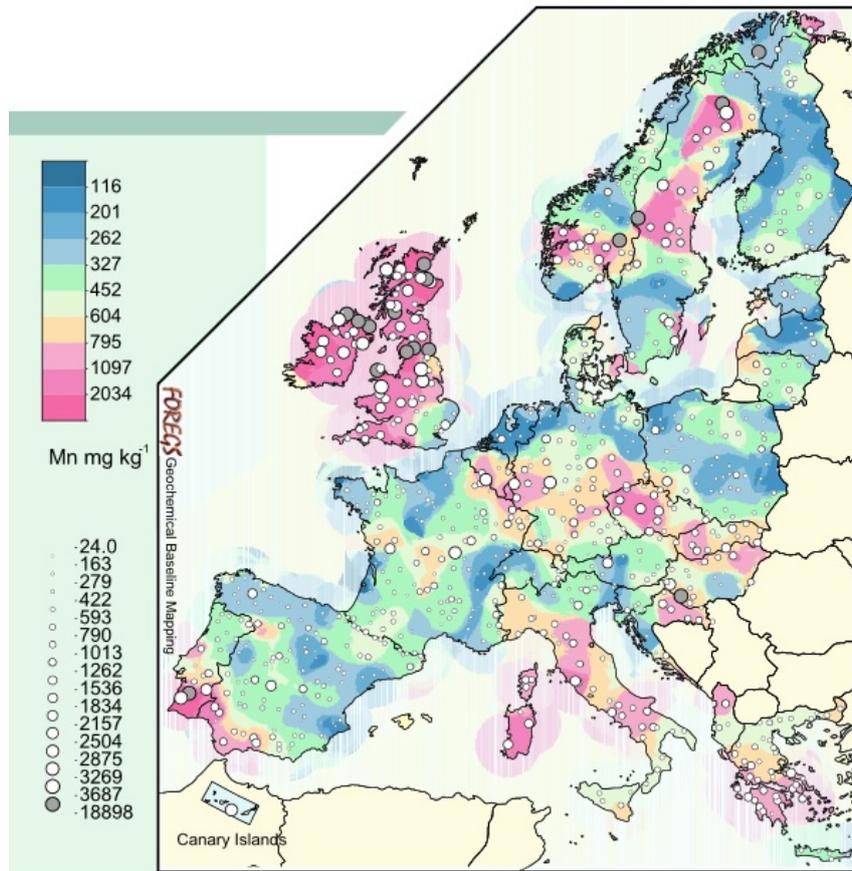


Figure 13. Distribution géographique des teneurs de manganèse dans les sédiments de cours d'eau (mesures effectuées selon les pays entre 1998 et 2001) (FOREGS)

Les concentrations les plus élevées de manganèse dans les sédiments français de plaines alluviales (680 - >1500 mg/kg) ont été constatées dans le Finistère, le Poitou, le nord du Massif Central et les Alpes occidentales (FOREGS).

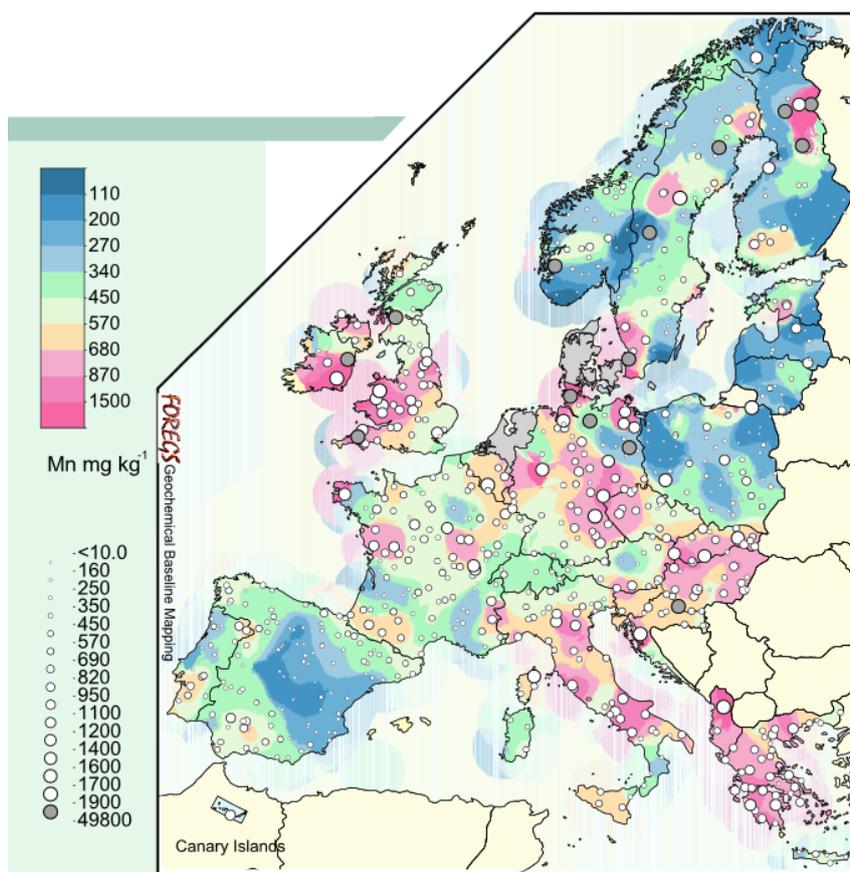


Figure 14. Distribution géographique des teneurs de manganèse dans les sédiments des plaines alluviales (mesures effectuées selon les pays entre 1998 et 2001) (FOREGS)

La base de données ADES répertorie 38 492 mesures de manganèse dans les eaux souterraines en France entre 2016 et 2018. Parmi ces mesures, 14 462 (soit 38 % de la totalité des mesures) présentent une concentration supérieure à la limite de quantification comprise entre 0,05 et 2500 $\mu\text{g/l}$, une médiane de 6,07 $\mu\text{g/l}$ et une concentration maximale de 37 000 $\mu\text{g/l}$, cette dernière correspond à un prélèvement effectué dans la région Nouvelle-Aquitaine.

4.3.2.2 Dans le milieu Terrestre

Les teneurs en manganèse dans les sols des couches profondes et superficielles en Europe issues du programme FOREGS de 1998 à 2001 en fonction des pays sont représentées sur les Figure 15 et Figure 16.

D'après FOREGS, la majorité des couches profondes et superficielles des sols du territoire français présentent des teneurs en manganèse supérieures à 240 mg/kg.

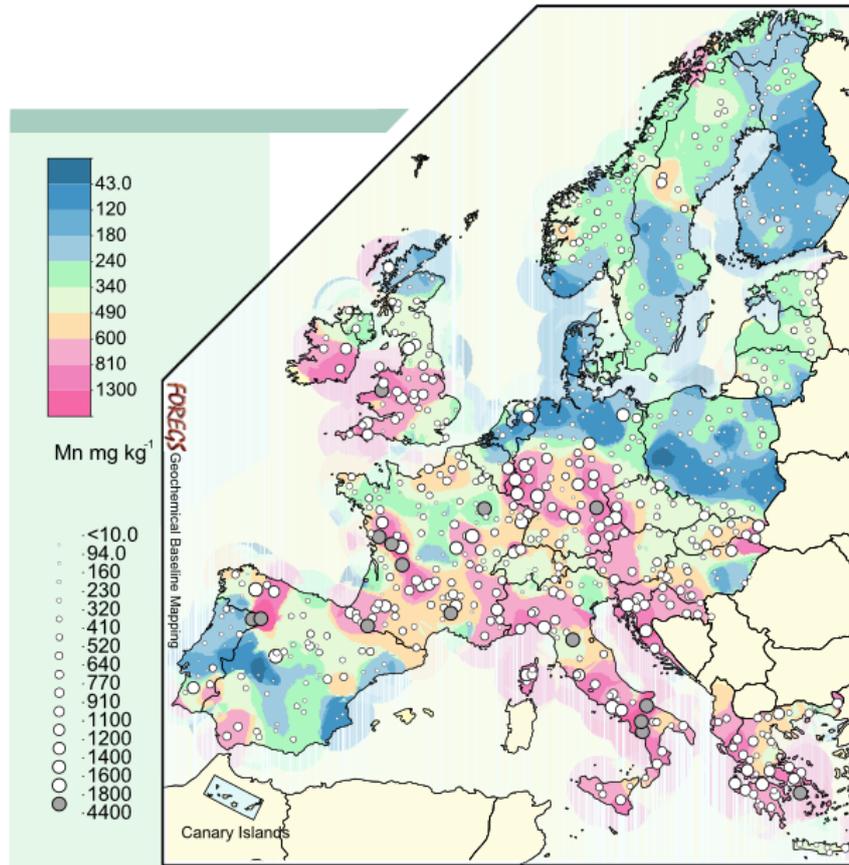


Figure 15. Distribution géographique des teneurs de manganèse dans la couche profonde des sols (mesures effectuées selon les pays entre 1998 et 2001) (FOREGS)

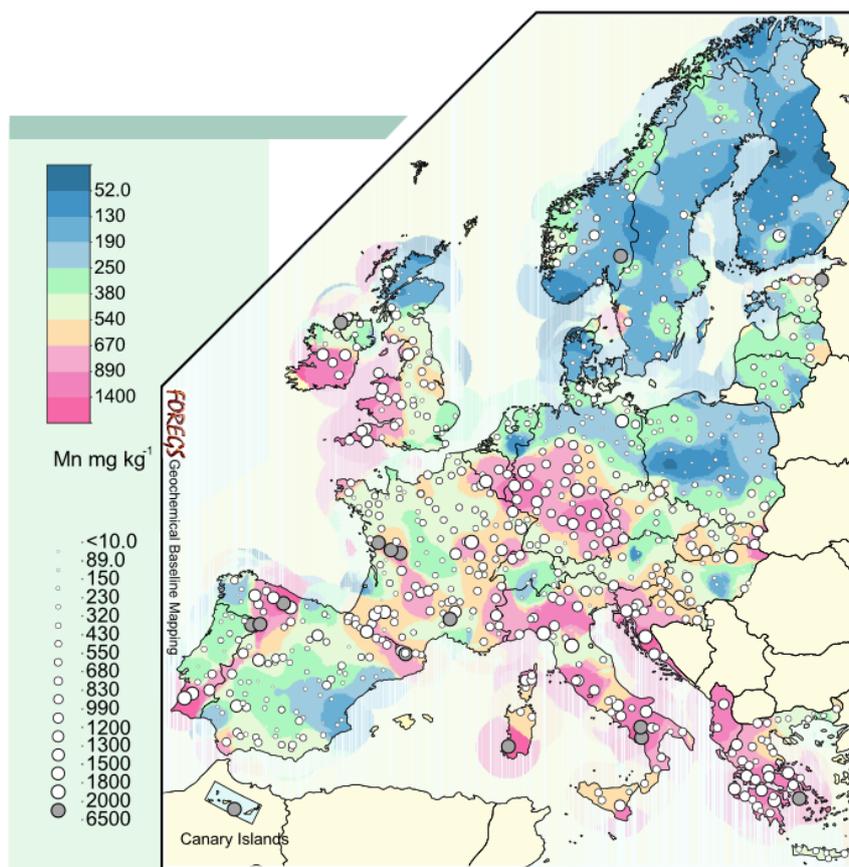


Figure 16. Distribution géographique des teneurs de manganèse dans la couche superficielle des sols (mesures effectuées selon les pays entre 1998 et 2001) (FOREGS)

4.3.2.3 Dans l'atmosphère

Pour rappel, le manganèse et ses composés sont peu voire non-volatils mais peuvent être présents dans l'atmosphère en phase particulaire. Les particules contenant du manganèse quittent le compartiment atmosphérique principalement par déposition sèche ou humide (WHO, 2005).

5 PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES ÉMISSIONS

5.1 Réduction des émissions de manganèse

5.1.1 Traitement des eaux issues des sites miniers

Les eaux issues des sites miniers sont souvent des sources importantes de pollution des rivières en métaux, dont en manganèse. Des moyens spécifiques permettent de traiter le manganèse dans les eaux usées pour diminuer la concentration du manganèse dans les eaux (Brunet & Artignan, 2006³⁸). Le traitement actif repose sur l'utilisation d'un excès de réactif alcalin et d'oxydants puissants, dont les inconvénients sont leur coût, des pH incompatibles avec des normes de rejet, des réactifs polluants et la consommation énergétique.

Différents traitements passifs existent : ils font appel à des mécanismes de précipitation, oxydation, coprécipitation ou adsorption par voie physique, chimique ou biologique. Des exemples sont

- l'oxydation biologique utilisant entre autres des bactéries du type leptothrix ou hiphomicrobium,
- la sorbtion sur matière organique utilisant par exemple des algues, des bactéries, des champignons et des levures qui se lient au métal,
- la sorption sur les minéraux reposant sur une réaction de précipitation du manganèse qui peut également entraîner une coprécipitation et le piégeage d'autres métaux,
- la sorption sur les minéraux reposant sur l'adsorption du manganèse en solution par des matrices minérales.

Une combinaison de ces mécanismes permettrait d'éliminer plus de 95% de manganèse initialement présent dans les eaux usées.

Par ailleurs il existe également des traitements préventifs appliqués en amont des drainages et des rivières : la biolixivation du minerai (certains types de levure permettent de dissoudre le manganèse en produisant des acides organiques qui attaquent le manganèse) et les plantes hyper accumulatrices (accumulant le manganèse dans leurs feuilles). Leur efficacité est relative.

5.1.2 Traitement des eaux usées urbaines

Le manganèse fait partie des micro-éléments les plus abondants en termes de concentration des eaux usées urbaines. A l'issue des différentes phases de traitement des eaux usées, la grande partie des micropolluants métalliques s'accumule dans les boues résiduelles. Le rendement moyen global de l'épuration du manganèse dans une station d'épuration d'eaux usées urbaines, exprimé en pourcentage du métal entrant fixé par les boues, s'élève à 40%. L'efficacité de cette rétention dépend en effet de la nature des métaux, et le manganèse et le nickel sont moins facilement fixés que par exemple le mercure, le cuivre, le cadmium ou le zinc (Bouallegue, 2010³⁹).

5.1.3 Élimination dans les eaux naturelles

Le manganèse est un élément très souvent présent dans les sols, et donc dans les eaux naturelles. Des concentrations de manganèse dans les eaux destinées à la consommation (eau potable) peuvent être réduites par des méthodes qui constituent également la base de réduction du manganèse dans les eaux issues de sites industriels. Les méthodes d'oxydation⁴⁰ et de filtration permettent en générale d'atteindre des concentrations de 0,05 mg/l (WHO, 2011⁴¹). Plus en détail les procédés de

³⁸ Brunet, J. F. & Artignan, D., 2006, Synthèse bibliographique sur l'élimination du manganèse dans les eaux d'origine minière, rapport final, BRGM.

³⁹ Bouallegue, M. M., 2010, Des métaux dans les boues de stations d'épuration ? Conséquences, origines et prévention, Synthèse Technique, AgroParisTech – ENGREF.

⁴⁰ L'oxydation peut être obtenue par trois méthodes : oxygénation, ozonisation et catalyse (Brunet & Artignan, 2006).

⁴¹ WHO, 2011, Manganese in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, World Health Organization.

démanganisation retenues dans la littérature sont les suivants (ANSES, 2018⁴², Brunet & Artignan, 2006, SUEZ⁴³) :

- **L'oxydation par l'oxygène** ne permet pas une exploitation industrielle, car les temps de contact restent trop longs.
- C'est également le cas de **l'oxydation par le chlore** et de **l'oxydation par le dioxyde de manganèse**. Même si la présence de dioxyde de manganèse à pH élevé catalyse la réaction, cet effet est insuffisant pour obtenir une eau traitée complètement dépourvue de manganèse. A pH moindre, le MnO₂ joue plutôt un rôle d'oxydant et doit régulièrement être régénéré.
- **L'oxydation par le dioxyde de chlore** n'est pas recommandée car elle produit des chlorites et ne peut pas être utilisée dans le cas d'eaux présentant une forte demande en oxydant.
- Une autre option est **l'oxydation par l'ozone**.
- **L'oxydation par le permanganate de potassium** (KMnO₄) est la plus utilisée en démanganisation physico-chimique.
- **L'adsorption et oxydation catalytique sont des** procédés de plus en plus utilisés aujourd'hui. Ils sont simples à mettre en œuvre, assez passifs et permettent de garantir des concentrations faibles en manganèse.
- Les **traitements biologiques** reposent essentiellement sur les bactéries permettant l'oxydation du manganèse (Leptothrix, Crenothrix, Sphaerotilus, Siderocapsa, Pseudomonas manganooxidans). La démanganisation biologique n'a pas besoin de réactifs, de plus la capacité de rétention est plus élevée qu'en mode physico-chimique. Un autre avantage du traitement biologique est la vitesse de filtration qui est plus élevée que dans le cas de l'oxydation chimique mais la présence d'autres ions (fer, ammonium) dans l'eau à traiter perturbe l'élimination par voie biologique.
- Les **procédés d'adoucissement** ou de décarbonatation à la chaux ou à la soude, éliminent le manganèse car les pH alcalins utilisés permettent son oxydation rapide.
- Pour les eaux de source et les eaux minérales il existe également la possibilité de **nanofiltration** pour éliminer le manganèse. L'eau est filtrée sur filtres à sable.
- Il existe enfin la possibilité de **chélation et séparation sur membrane**. L'addition d'un chélatant, tel que le polyère de l'acide polyacrylique, au moyen de membrane peut atteindre un taux d'élimination du manganèse de 90%.

5.1.4 Fabrication du verre

Le document de référence (BREF – Best available techniques REFerence document) établissant les meilleures techniques disponibles (MTD) pour la fabrication du verre, au titre de la directive 2010/75/UE relative aux émissions industrielles (CE, 2013) propose deux MTD relatives au manganèse (cf. également CE, 2012). Les MTD identifiées visent à réduire les émissions de métaux du four de fusion. Elles consistent à :

- a. Sélectionner les matières premières de manière à obtenir un mélange vitrifiable à faible teneur en métaux : notamment réduire l'apport de manganèse utilisé pour la production de laine de verre comme oxydant dans le mélange vitrifiable,
- b. Appliquer un système de filtration.

⁴² AVIS de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif à la détermination d'une valeur sanitaire maximale admissible pour le manganèse dans l'eau destinée à la consommation humaine, Avis de l'ANSES, Saisine n°2016-SA-0203.

⁴³

https://www.suezwaterhandbook.fr/search?ememento_search%5BsearchText%5D=mangan%C3%A8se&ememento_search%5Bdomain%5D=

5.2 Alternatives aux usages du manganèse

5.2.1 Métallurgie

Une alternative pour certains produits à l'acier au manganèse est l'acier de pointe Hardox 550⁴⁴. Par exemple pour des plaques de véhicules qui ont besoin d'une résistance forte à l'usure mécanique, et qui doivent par ailleurs rester faciles à profiler, à souder et à usiner. Le Hardox 550 est caractérisé par une résistance à l'abrasion très élevée.

Plutôt qu'être remplacé par d'autres substances, le manganèse semble parfois être envisagé comme substitut pour d'autres substances. C'est par exemple le cas dans la métallurgie où le manganèse substitue parfois d'autres métaux. Selon ERAMET⁴⁵, le manganèse est l'élément d'alliage le moins cher parmi ceux qui améliorent des propriétés mécaniques fondamentales de l'acier comme la résistance et la solidité. Dans le cas particulier de l'acier inoxydable, le manganèse est un substitut du nickel, matériau cher, dans certains types d'alliages austénitiques appelés Série 200.

5.2.2 Piles et batteries

Le remplacement du manganèse dans les piles et batteries ne semble pas être envisagé non plus. Au contraire, il est envisagé que des oxydes de nickel et de manganèse puissent remplacer les oxydes de cobalt toxiques utilisés dans les batteries lithium-ion⁴⁶.

5.2.3 Imagerie à résonance magnétique

Un autre secteur dans lequel le manganèse pourrait substituer d'autres métaux actuellement utilisés est l'imagerie à résonance magnétique (IRM). Des études sont en cours sur la possibilité de remplacer les agents de contraste actuellement utilisés dans l'IRM par un agent basé sur du manganèse⁴⁷. Les agents actuellement utilisés contiennent du gadolinium. Il y a des craintes que tout le gadolinium injecté pour le scan ne soit pas éliminé par l'organisme et que les traces de gadolinium laissées dans les tissus puissent être nocives à long terme pour la santé humaine. Dans les tests avec le substitut manganèse, les chercheurs n'ont pas trouvé de traces d'accumulation de manganèse dans les tissus.

⁴⁴ <https://www.ssab.fr/ssab/newsroom/2015/7/31/why-hardox-550-beats-12-manganese-steel-and-500-brinell-steel-in-wear-parts>

⁴⁵ <https://www.eramet.com/fr/activites/fiches-produits>

⁴⁶ <http://www.cea.fr/drf/Pages/Actualites/En-direct-des-labos/2016/oxydes-sans-cobalt-pour-les-batteries-liion.aspx>

⁴⁷ <https://healthcare-in-europe.com/en/news/promising-first-steps-for-alternative-mri-contrast-agent.html>

6 CONCLUSION

Les rejets de manganèse et de ses composés dans le milieu naturel par des installations classées font l'objet de seuils de rejets. Néanmoins, ni le manganèse, ni ses composés ne disposent de Norme de Qualité Environnementale (NQE) ou de Valeur Guide Environnementale (VGE).

Le manganèse est employé principalement dans le secteur de la sidérurgie pour produire de l'acier, et de façon moindre pour produire des alliages non-ferreux et des piles et batteries (d'autres usages du manganèse ont été identifiés dans les secteurs de l'industrie chimique, du traitement de l'eau de l'agriculture et de l'électronique).

Les émissions de manganèse et de ses composés ont tendance à diminuer depuis 2012. Les secteurs d'activité les plus émetteurs de manganèse dans l'environnement sont la sidérurgie, l'industrie chimique, la collecte et le traitement des eaux usées et la fabrication de papier et carton. Le compartiment « eau » est le milieu récepteur qui recueille le plus de rejets de manganèse et de ses composés.

Dans l'environnement, le manganèse est naturellement présent dans le sol (sa concentration dans la croûte terrestre s'élève à environ 0,1 %), sa concentration dans les eaux de surface est inférieure à 36,3 µg/l pour la grande majorité du territoire français.

Mis à part l'objectif de réduire l'apport de manganèse utilisé pour la production de laine de verre comme oxydant dans le mélange vitrifiable afin de réduire les émissions de métaux du four de fusion dans la fabrication du verre, la réduction d'émissions de manganèse n'est pas une cible dans les documents européens de référence pour les meilleures techniques disponibles (BREFs – Best available techniques REFerence Documents). Au contraire, des composés du Manganèse sont utilisés pour l'oxydation et le traitement d'autres polluants dans les effluents industriels.

Des traitements permettant de réduire le manganèse contenu dans les eaux et ses émissions vers les eaux sont largement documentés, tels que les traitements faisant appel à des mécanismes de précipitation, oxydation, co-précipitation ou adsorption par voie physique, chimique ou biologique. Concernant la substitution, plutôt qu'être remplacé par d'autres substances, le manganèse semble parfois être envisagé comme substitut pour d'autres substances, dont le nickel pour la production de l'acier inoxydable et les oxydes de cobalt utilisés dans les batteries lithium-ion.

7 BIBLIOGRAPHIE

Alliance des minerais minéraux et métaux. "Fiches matières - Manganèse." from <https://www.a3m-asso.fr/fiches-matieres/manganese/>.

ANSES (2018). AVIS de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif à la détermination d'une valeur sanitaire maximale admissible pour le manganèse dans l'eau destinée à la consommation humaine

<https://www.anses.fr/fr/system/files/EAUX2016SA0203.pdf>

ANSES (2016). AVIS de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif à la détermination d'une valeur sanitaire maximale admissible pour le manganèse dans l'eau destinée à la consommation humaine, Avis de l'ANSES, Saisine n°2016-SA-0203.

ANSES (2019) AVIS relatif à l'«évaluation du permanganate de potassium dans le cadre de l'évaluation des substances sous REACH ». Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail, <https://www.anses.fr/fr/system/files/REACH2017SA0116.pdf>

ANSM (2017). Manganèse (acétate de) tétrahydraté pour préparations homéopathiques

https://ansm.sante.fr/var/ansm_site/storage/original/application/b8de2d19a431cf59aae73db57956548d.pdf

Arcelor Mittal (2019), Interim Financial Report, Half Year ended June 30, 2019, Luxembourg. ATSDR (2012) Toxicological profile for manganese

<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=102&tid=23>

ATSDR (2012) Toxicological profile for manganese

<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=102&tid=23>

AVIVA METALS. "Le bronze au manganèse." from

<https://www.avivametals.eu/collections/manganese-bronze>.

Bouallegue, M. M., 2010, Des métaux dans les boues de stations d'épuration ? Conséquences, origines et prévention, Synthèse Technique, AgroParisTech – ENGREF.

BRGM Base de données NAIADES <http://naiades.eaufrance.fr/>

Brunet, J. F. & Artignan, D., 2006, Synthèse bibliographique sur l'élimination du manganèse dans les eaux d'origine minière, rapport final, BRGM.

Commission Européenne (2012). Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Manufacture of Glass https://aida.ineris.fr/sites/default/files/directive_ied/GLS_Adopted_03_2012b.pdf

CE (2012), Décision d'exécution de la Commission du 28 février 2012 établissant les conclusions sur les meilleures techniques disponibles (MTD) pour la fabrication du verre, au titre de la directive 2010/75/UE du Parlement européen et du Conseil relative aux émissions industrielles, (2012/134/UE) https://aida.ineris.fr/sites/default/files/directive_ied/gls_BATCONC_FRb.pdf

CE (2013), Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Manufacture of Glass, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control), JRC Reference Report.

Commission Européenne (2016). Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector https://aida.ineris.fr/sites/default/files/directive_ied/CWW_Bref_2016_published.pdf

Delphine Clozel, J. D., Jennifer Riffault (2008). EHESP - Atelier Santé Environnement - Evaluation des risques liés à l'exposition aux poussières de manganèse https://documentation.ehesp.fr/memoires/2008/ase_igs/clozel.pdf

Devie, A. (2013). Caractérisation de l'usage des batteries Lithium-ion dans les véhicules électriques et hybrides. Application à l'étude du vieillissement et de la fiabilité.

ECHA. (2019a). "Manganese carbonate - Brief profile." from <https://echa.europa.eu/fr/brief-profile/-/briefprofile/100.009.040>.

ECHA. (2019b). "Manganese di(acetate) - Brief profile." from <https://echa.europa.eu/fr/brief-profile/-/briefprofile/100.010.305>.

ECHA. (2019c). "Manganese dichloride - Brief profile." from <https://echa.europa.eu/fr/brief-profile/-/briefprofile/100.028.972>.

ECHA. (2019d). "Manganese dioxide - Brief profile." from <https://echa.europa.eu/fr/brief-profile/-/briefprofile/100.013.821>.

ECHA. (2019e). "Manganese oxide - Brief profile." from <https://echa.europa.eu/fr/brief-profile/-/briefprofile/100.014.269>.

ECHA. (2019f). "Manganese sulphate - Brief profile." from <https://echa.europa.eu/fr/brief-profile/-/briefprofile/100.029.172>.

ECHA. (2019g). "Trimanganese tetraoxide - Brief profile." from <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.013.879>.

Edwige Charbonnier, C. D., Nathalie Pringard, (2019). Index Acto Phytosanitaire, 978-2-85794-307-5.

ELEMENTARIUM. (2018a). "Aluminium." from <https://www.lelementarium.fr/product/alliages-daluminium/>.

ELEMENTARIUM. (2018b). "Manganèse." from <https://www.lelementarium.fr/element-fiche/manganese/>.

ERAMET. "Fiches produits." from <http://www.eramet.com/fr/activites/fiches-produits>.

FOREGS. "Mn-Manganese." from <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/text/Mn.pdf>.

France Schmit (2015). Catalyseurs à base d'oxyde de manganèse pour l'oxydation en voie humide catalytique de la méthylamine.

George S. Zweife, M. H. N. (2007). Modern organic synthesis : an introduction.

Harzallah, R. (2010). Étude du comportement mécanique et tribologique des aciers austénitiques au manganèse : application aux cœurs de voies ferroviaires.

IFIP (2015). Quelles teneurs en minéraux et en vitamines recommander pour le régime alimentaire des porcs ? Les Cahiers de l'IFIP. Vol 2 - N° 1 - 2015. https://www.ifip.asso.fr/sites/default/files/pdf-documentations/version_francaise_9.pdf

INERIS (2012). Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - Manganèse et ses dérivés <http://substances.ineris.fr/fr/substance/getDocument/2797>

INERIS (2013). Guide de surveillance de l'impact sur l'environnement des émissions atmosphériques des installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et de déchets d'activités de soins à risques infectieux <https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/sites/default/files/guide%20de%20surveillance%20de%20l%27impact%20sur%20l%27environnement%20des%20C3%A9missions%20atmosph%C3%A9riques.pdf>

INRS (2015). Dioxyde de manganèse - Fiche toxicologique https://www.google.fr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=13&ved=2ahUKewir7dHW2-nkAhXmAmMBHV9XDmc4ChAWMAJ6BAGFEAI&url=http%3A%2F%2Fwww.inrs.fr%2Fdms%2FficheTox%2FFicheFicheTox%2FFICHETOX_52-1%2FFicheTox_52.pdf&usq=AOvVaw0i_yzwPnSKwdHC2H4k_Ot6

International Manganese Institute. "About Manganese." from <https://www.manganese.org/about-manganese/>.

International Manganese Institute. IMnI (2016), Public Annual Market Research Report 2013

International Manganese Institute. IMnI (2019), IMnI Statistics 2019, Statistics Report, https://www.manganese.org/wp-content/uploads/2019/05/IMnI_statistics_2019.pdf

IOM (2001). Dietary reference intakes for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc. Institute of Medicine, National Academy of Sciences, National Academies Press. Washington, D.C.: p. 285–324. Disponible à : www.nap.edu/catalog.php?record_id=10026.

J.Tasker (2001). Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition) - Austenitic Steels: Non-stainless.

Jean-Claude Amiard (2011). Les risques chimiques environnementaux. Méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes, Lavoisier Librairie.

K.U. Madhu, C. K. M. (2013). "Dielectric Studies Of Manganese Carbonate Nanocrystals."

METONORM. (2012). "Les aciers faiblement alliés." from [http://www.metonorm.com/content/fr/Dossiers/10/Les_aciers_faiblement_allies./](http://www.metonorm.com/content/fr/Dossiers/10/Les_aciers_faiblement_allies/).

Paul Mathis (2015). Comprendre la photosynthèse. Photoniques. **75**. 38-41 <https://www.photoniques.com/articles/photon/pdf/2015/02/photon201575p38.pdf>

Santé Canada (2019). Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada : document technique — Le manganèse. Bureau de la qualité de l'eau et de l'air, Direction générale de la santé environnementale et de la sécurité des consommateurs, Santé Canada, Ottawa (Ontario). (No de catalogue H144-39/2017F-PDF) <https://www.canada.ca/content/dam/hc-sc/documents/services/publications/healthy-living/guidelines-canadian-drinking-water-quality-guideline-technical-document-manganese/pub-manganese-0212-2019-fra.pdf>

Smart.Conseil. (2019). "LE MANGANÈSE en CÉRAMIQUE." from <https://smart2000.pagesperso-orange.fr/Manganese.htm>.

Société chimique de France. "Manganèse." from <http://www.societechimiquedefrance.fr/manganese.html>.

SUEZ. "Memento Degremont - Permanganate de potassium." from <https://www.suezwaterhandbook.fr/procedes-et-technologies/oxydation-desinfection/autres-procedes-d-oxydation-et-de-desinfection/permanganate-de-potassium>.

Technique de l'ingénieur. (2005). "Ferrites doux pour l'électronique de puissance." from <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/materiaux-magnetiques-42537210/ferrites-doux-pour-l-electronique-de-puissance-n3260/les-ferrites-de-manganese-zinc-et-leurs-applications-n3260niv10004.html>.

WHO (2005). Manganese and its compounds : environmental aspects https://www.who.int/ipcs/publications/cicad/cicad63_rev_1.pdf

WHO (2011) Manganese in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, World Health Organization.

