



PROJET GEOPULSE

SAINT-PIERRE-ROCHE (63)

DEMANDE D'AUTORISATION D'OUVERTURE DE
TRAVAUX MINIERS DE GEOTHERMIE PROFONDE

PIECE 5- COMPATIBILITE DES RISQUES INDUSTRIELS DU PROJET AVEC
LA SECURITE PUBLIQUE

FEVRIER 2020 – VERSION
ACTUALISEE EN AOUT 2020

SOMMAIRE

1. IDENTIFICATIONS DES RISQUES ET NUISANCES INDUSTRIELS DU PROJET, PREVENTIONS ET DISPOSITIONS CORRECTIVES ASSOCIEES EN PHASE DE TRAVAUX MINIERES.....	4
1.1. LE RISQUE D'INTRUSION	6
1.2. LE RISQUE LIE A LA CIRCULATION DES VEHICULES	6
1.3. LE RISQUE SANITAIRE LIE AU BRUIT DU CHANTIER	6
1.4. LE RISQUE LIE AU VENT FORT	8
1.5. LE RISQUE D'INCENDIE	8
1.6. LE RISQUE DE DEVERSEMENT ACCIDENTEL DE PRODUITS	9
1.7. LE RISQUE DE FUITE D'EAU GEOTHERMALE SALEE	9
1.8. LE RISQUE DE RADIOACTIVITE NATURELLE RESULTANT DE LA CIRCULATION DE FLUIDE DANS LE GRANITE	10
1.9. LE RISQUE SANITAIRE DE PRODUCTION DE GAZ GEOTHERMAUX.....	10
1.9.1. LE SULFURE D'HYDROGENE (H ₂ S).....	11
1.9.2. LES AUTRES GAZ.....	12
1.10. LE RISQUE ENVIRONNEMENTAL DE SISMICITE INDUITE.....	13
2. IDENTIFICATIONS DES RISQUES ET NUISANCES INDUSTRIELS DU PROJET, PREVENTIONS ET DISPOSITIONS CORRECTIVES ASSOCIEES EN PHASE D'EXPLOITATION	16
2.1. LE RISQUE ENVIRONNEMENTAL GENERE EN CAS DE FUITE DANS LE PUIITS	16
2.2. LE RISQUE ENVIRONNEMENTAL GENERE EN CAS D'ERUPTIVITE DU PUIITS.....	17
2.3. LE RISQUE ENVIRONNEMENTAL GENERE EN CAS D'ERUPTIVITE SUITE A UN PERCEMENT DE LA TETE DE PUIITS	18
2.4. LE RISQUE ENVIRONNEMENTAL ET SANITAIRE GENERE PAR LA GEOCHIMIE DE L'EAU	18
2.5. LE RISQUE ENVIRONNEMENTAL DE SISMICITE INDUITE	19
3. CONCLUSION.....	20
ANNEXE	21

TABLE DES ILLUSTRATIONS

<i>Figure 1 : Localisation des points de mesure acoustique</i>	7
<i>Figure 2 : Localisation des cibles au regard du risque sismique.....</i>	14
<i>Figure 3 : Sismicité dans le Massif central de 1961 à 2010</i>	14
<i>Figure 4 : Design préliminaire pour le dispositif de suivi microsismique sur le site de Sioule Sioule-Miouze.....</i>	15
<i>Figure 5 : Exemple d'installation d'un sismomètre sur le site de Castelnuovo (Italie)</i>	15
<i>Tableau 1 : Matrice de probabilité d'occurrence.....</i>	4
<i>Tableau 2 : Matrice de gravité des accidents potentiels</i>	4
<i>Tableau 3 : Matrice du niveau de risque en fonction de la gravité et de la possible occurrence d'un accident.....</i>	5
<i>Tableau 4 : Matrice du niveau de risque en fonction de la gravité et de la possible occurrence d'un accident.....</i>	5
<i>Tableau 5 : Exemple d'installation d'un sismomètre sur le site de Castelnuovo (Italie)</i>	10
<i>Schéma 1 : Protocole de gestion du risque microsismique</i>	16

Un risque industriel majeur est un événement accidentel se produisant sur un site industriel et entraînant des conséquences immédiates graves pour le personnel, les populations avoisinantes, les biens et/ou l'environnement.

Dans cette partie, les risques du projet sont identifiés soit pendant la phase de travaux miniers, et par extension pendant la phase d'exploitation. Les risques communs pour le personnel sont identifiés dans la pièce 7 du présent dossier.

Pour chaque risque identifié, les phénomènes potentiellement engendrés sont explorés. Pour chaque phénomènes, les mesures adaptées de prévention, de protection ou d'intervention sont décrites.

Cette analyse s'est appuyée sur l'expérience de STORENGY, de l'ensemble de la profession et également sur le document édité par l'INERIS en 2017 *Etat des connaissances sur les risques, impacts et nuisances potentiels liés à la géothermie profonde* - INERIS DRS-16-157477-00515A.

Aucun risque industriel majeur n'est identifié sur le projet GEOPULSE.

Il est à noter que le ce caractère exploratoire du projet est à prendre en compte dans l'évaluation des risques potentiels vis-à-vis de la sécurité publique. Les propriétés pétrophysiques du contexte géothermique feront l'objet d'analyse et d'essais qui seront réalisés au moment du forage.

1. IDENTIFICATIONS DES RISQUES ET NUISANCES INDUSTRIELS DU PROJET, PREVENTIONS ET DISPOSITIONS CORRECTIVES ASSOCIEES EN PHASE DE TRAVAUX MINIERES

L'évaluation des risques potentiels du projet vis-à-vis de la sécurité publique est synthétisé ci-après.

Cette évaluation se base sur deux matrices qui sont présentées ci-après :

- la matrice de probabilité d'occurrence
- la matrice de gravité des accidents potentiels

Classification	A	B	C	D
Probabilité d'occurrence	Probable (plusieurs fois par an)	Peu probable (1 fois par an)	Très peu probable (1 fois tous les 10 ans)	Improbable (1 fois tous les 50 ans)

Tableau 1 : Matrice de probabilité d'occurrence

Classification	I	II	III	IV
Gravité et conséquences	Modéré-- Blessures légères- Dommages matériels peu importants-Aucun impact significatif sur l'environnement (mineur et contenu)	Sérieux-Blessures importantes potentiellement permanentes- Dommages matériels notables-Impact négatif local sur l'environnement (majeur et contenu)	Important-Blessures sévères potentiellement létales, incapacités permanentes- Dommages matériels importants- Dommages environnementaux locaux (mineurs et non contenus)	Catastrophique- Blessures létales- Dommages matériels considérables- Dommage environnementaux régionaux (majeurs et non contenus)

Tableau 2 : Matrice de gravité des accidents potentiels

Le niveau de risque d'accident et donc son degré d'acceptabilité est déterminé par la combinaison :

- de la probabilité d'occurrence d'un accident
- de la gravité de l'accident

Il s'exprime au travers d'une nouvelle matrice qui combine les deux précédentes.

- Risque Faible (RF) : acceptable
- Risque moyen (RM) : tolérable
- Risque élevé (RE) : non acceptable

		Probabilité d'occurrence			
		A	B	C	D
Gravité et conséquences	I	RF	RF	RF	RF
	II	RM	RM	RM	RF
	III	RE	RM	RM	RF
	IV	RE	RE	RE	RM

Tableau 3 : Matrice du niveau de risque en fonction de la gravité et de la possible occurrence d'un accident

Les risques identifiés, les phénomènes potentiels associés sont répertoriés et classés dans le tableau ci-après :

Risques identifiés	Phénomènes potentiels	Probabilité d'occurrence	Gravité	Niveau de risque brut
Intrusion	l'accident par intrusion d'un public non averti sur la zone de chantier ou actes de malveillance	C	III	RM
Circulation des véhicules	l'accident de circulation	B	II	RF
Bruit du chantier	dérangement des riverains	B	I	RF
Incendie	non-maîtrise, propagation du feu, blessures	C	III	RM
Déversement accidentel de produits	l'infiltration de polluant par accident dans le sol et les nappes superficielles	C	II	RM
Fuite d'eau géothermale salée	pollution du milieu (sub-surface) par les eaux géothermales et blessures éventuelles subies par le personnel à proximité	D	III	RF
Radioactivité naturelle	pollution du milieu (sub-surface) par les eaux géothermales et blessures éventuelles subies par le personnel à proximité	D	I	RF
Emanations de gaz	l'intoxication, l'asphyxie ou des dommages matériels liés à l'émanation de gaz	C	III	RM
Sismicité induite	microséismes voire des séismes de faible magnitude	D	III	RF

Tableau 4 : Matrice du niveau de risque en fonction de la gravité et de la possible occurrence d'un accident

1.1. LE RISQUE D'INTRUSION

Le phénomène redouté est l'accident sur un public non averti sur la zone de chantier.

Le chantier sera balisé et sécurisé via une clôture pendant toute la durée des travaux. Son accès sera interdit au public. Un affichage signalera l'interdiction d'accès au public. Le fonctionnement continu du chantier assurera une présence permanente du personnel avec surveillance des entrées/sorties.

Les visiteurs doivent être autorisés à pénétrer sur les chantiers et accompagnés par un responsable du chantier et les consignes de sécurité leur seront systématiquement présentées.

1.2. LE RISQUE LIE A LA CIRCULATION DES VEHICULES

Le phénomène redouté est l'accident de circulation lié à l'augmentation du trafic routier.

Le chantier fera l'objet d'une signalisation et d'un affichage conformes à la réglementation et aux usages applicables en matière de :

- Circulation
- Stationnement : le stationnement des véhicules aux abords du chantier sera contrôlé de manière à ne pas créer d'entrave à la circulation sur les voies d'accès
- Durée du chantier

D'éclairage, de balisage, de signalisation des chantiers (de travaux de type travaux publics et travaux de forage). Avant le début du chantier, les entreprises chargées du terrassement et de la réalisation des forages procéderont à une demande de renseignements et à une Déclaration d'Intention de Commencement de Travaux (DICT) afin de localiser d'éventuels réseaux présents sur le site. Les mesures nécessaires seront mises en place pour permettre l'accès en sécurité des véhicules lourds lors des livraisons ou autres opérations sur le chantier : l'accès du site à la route sera aménagé de sorte que les engins puissent être manœuvrés sans constituer d'obstacles ou de risque vis-à-vis de la circulation.

Les modalités d'accès et de circulation sur le chantier seront précisées dans le Plan Général de Coordination (PGC). De plus, un Plan Particulier de Sécurité et de Protection de la Santé par chacune des entreprises intervenant sur le chantier.

L'amené et le repli de l'appareil de forage sera effectué pour les gros colis (mat, pompes, générateurs) par convoi exceptionnel après demandes d'autorisation selon la réglementation en vigueur. Le reste du trafic sera limité à l'approvisionnement du chantier en matière de consommables (ciment, fioul, matériaux, etc.) et d'évacuation des déchets.

L'appareil de forage peut constituer un obstacle aérien. Il sera peint et balisé (éclairage de nuit) conformément aux prescriptions de l'aviation civile.

1.3. LE RISQUE SANITAIRE LIE AU BRUIT DU CHANTIER

Le phénomène redouté est le dérangement des riverains émanant de la nuisance sonore émise par le chantier.

Un état des lieux et une modélisation acoustique du bruit émis par le chantier est présentée dans l'étude d'impact du présent dossier.

L'état des lieux acoustique effectuée du jeudi 11 juillet à 15 heures au 12 juillet 2019 à 9 heures révèle des niveaux sonores mesurés relativement faibles, ce qui indique potentiellement une importante sensibilité du projet vis-à-vis du risque bruit atténuée par l'isolement du site vis-à-vis de l'habitat.

Les points de mesure sont répartis ainsi (conformément à la figure 1) :

- Point 2 Habitation à 200 m au Sud du projet, lieu-dit Les Prades,
- Point 3 Habitation à 800 m au Nord du projet, Route de Gelles (RD204), lieu-dit La Miouze
- Point 4 Habitation à 450 m à l'Ouest du projet, lieu-dit la Vendeix.

Ces habitations sont les plus proches du projet (distance depuis l'extrémité la plus au sud-ouest de la parcelle) et font partie de la zone d'étude rapprochée à considérer pour le projet. La zone d'habitation repérée en 1 est plus éloignée et n'a donc pas été retenue comme point dimensionnant.

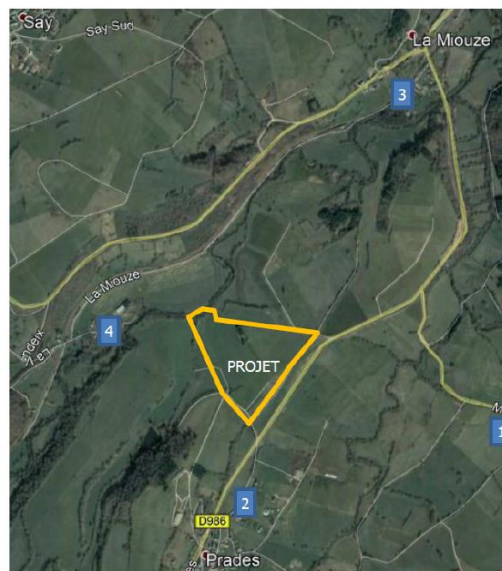


Figure 1 : Localisation des points de mesure acoustique (Étude AIROPTA)

La modélisation acoustique a été réalisée à partir de cet état des lieux des données acoustiques émises par une machine de forage du même type que BENTEC 350 (machine la plus bruyante qui pourrait effectuer le forage) bien que le choix de la machine ne soit pas encore arrêté. La présentation de cette machine est consultable sur le site <http://www.smp-drilling.com/media/fiches/smp-en-tech-data-sheet-smp106.pdf>

La réglementation ne prévoit pas de seuils acoustiques absolus à respecter par tous les chantiers.

Les obligations du Maître d'Ouvrage sont d'être attentif à réduire la quantité de bruit généré par ses chantiers et concernent également la conformité des équipements de travaux utilisés ; en termes de gêne acoustique, les textes de références sont :

- Le décret n° 2006-1099 du 31 août 2006 relatif à la lutte contre les bruits de voisinage et modifiant le code de la santé publique.
- Arrêté du 14 octobre 2016 relatif aux travaux de recherches par forages et d'exploitation par puits de substances minières.

Par ailleurs, bien que l'installation de forage ne soit pas une ICPE, les exigences de l'arrêté du 23 janvier 1997 sont prises en référence pour l'étude acoustique.

Cette évaluation des nuisances sonores conclue dans un premier temps que les points ZER n°3 et ZER n°4 ne présentent pas de non-conformité (au regard du décret du bruit de voisinage ou de l'arrêté

ICPE). En ce qui concerne le point ZER n°2, il présente en revanche un très fort dépassement du niveau maximal autorisé (+17,4 dBA).

La deuxième partie de cette étude propose des préconisations d'atténuation acoustique que le projet GEOPULSE va étudier en fonction de leur faisabilité technique et des exigences des fournisseurs.

Le projet GEOPULSE étudie également les options suivantes :

- le choix d'un Rig moins bruyant qu'un Bentec 350,
- le branchement du Rig sur le réseau électrique afin de s'affranchir des moteurs diesels pris en compte dans l'étude,
- la suppression du treuil traditionnel avec un passage sur un modèle de Rig hydraulique.

Conformément à l'Article 27 de l'arrêté du 14 octobre 2016 relatif aux travaux de recherches par forage et d'exploitation par puits de substances minières le projet GEOPULSE mettra en place les moyens nécessaires afin d'atteindre le niveau sonore le plus bas qu'il est raisonnablement possible d'atteindre.

1.4. LE RISQUE LIE AU VENT FORT

Pendant les travaux, en cas de vents forts, le phénomène redouté est la chute du mât du RIG.

Il est à noter, que compte-tenu de la localisation du chantier, aucun voisinage n'est directement concerné par ce risque. Seul le personnel du chantier y est soumis.

Les équipements de la machine de forage seront munis d'un appareil de mesure du vent, autre que la manche à air.

Cette disposition permettra notamment l'arrêt du chantier en cas de vents jugés trop forts pour une utilisation sécurisée des machines. Au-delà de la limite de vent établi par le constructeur de la machine, celle-ci est mise en stand-by, les opérations sont interrompues et le personnel est évacué jusqu'à retrouver des vitesses de vent compatibles avec les interventions opérationnelles.

1.5. LE RISQUE D'INCENDIE OU D'EXPLOSION

En cas d'incendie ou d'explosion, le risque redouté est la non-maîtrise et propagation du feu et les blessures que cela pourraient engendrer. Des mesures organisationnelles et matérielles seront définies et mises en place permettant notamment de donner l'alerte et une évacuation en sécurité du personnel présent sur le chantier.

Du matériel destiné à la lutte contre incendie sera à disposition (matériel entretenu par une entreprise agréée ou par un agent spécialisé du Service Sécurité de l'Entrepreneur de forage) pour pouvoir maîtriser un départ de feu : extincteurs à poudre polyvalente, extincteurs à poudre de carbone, une couverture anti-feu. Les services du SDIS seront associés à l'organisation des secours en amont du chantier.

Le RIG disposera d'une réserve d'eau de 120 m³ mise à disposition pour les équipes de secours pendant toute la durée du chantier.

Enfin, les eaux collectées sur le plancher de forage seront dirigées vers les caves de puits en béton armé et ne pourront être évacuées que par pompe de relevage, comme mentionné précédemment. Le dimensionnement des capacités de rétention de la plateforme sera précisé après la réalisation des études techniques et des choix d'équipement et répondra aux exigences de l'article 22 de l'arrêté du 14 octobre 2016. Les produits récupérés en cas d'incident seront réutilisés après traitement si nécessaire, ou éliminés comme déchets en filière adaptée.

1.6. LE RISQUE DE DEVERSEMENT ACCIDENTEL DE PRODUITS

Le phénomène redouté est l'infiltration de polluant par accident dans le sol et les nappes superficielles.

La zone au droit de la zone de fabrication et de stockage des fluides de forage et produits sera imperméabilisée. Les boues utilisées pour le forage seront exemptes de tout produit polluant : il s'agit d'un mélange d'eau douce et de bentonite additionné de polymères biodégradables, non toxiques pour l'environnement et la santé. Les boues de forage seront recueillies dans un bac tampon. Les boues seront ensuite pompées par camion-citerne sous vide, puis acheminées vers un centre de traitement agréé conformément à la réglementation.

Par ailleurs, l'ensemble des produits potentiellement polluants tels que huiles et carburants seront stockés dans des bacs étanches de rétention, permettant de recueillir la totalité du volume des contenants en cas de fuite. Ces conditions de stockages permettront d'éviter une pollution en cas de fuite ou d'inondation. Les produits de vidange seront évacués dans un site de traitement adéquat par camion-citerne selon les besoins du chantier, dans le respect des normes de sécurité (sonde de trop-plein, raccords antistatiques et antidéflagrants, bac de rétention...). En cas de pollution accidentelle sur le chantier, des kits antipollution seront utilisés.

Dans le cas de figure où il y aurait recours à l'acidification par utilisation d'acide chlorhydrique, les risques identifiés sont les brûlures, l'irritation, l'épandage de produit sur le sol ou dégagement de gaz. La fiche toxicologique est présentée en annexe. Le port des EPI spécifiques à adapter suivant les étapes de l'opération seront:

- les gants (nitrile)
- une combinaison de protection chimique
- un masque de protection respiratoire (ex : cartouche filtrante à gaz A2B2E2K2)
- un écran facial de protection des yeux
- des protections auditives, bottes, casque, port d'un détecteur portable multi-gaz

L'acide chlorhydrique sera stocké dans une citerne double enveloppe. Par ailleurs, lors de la manipulation de ce produit, la zone d'intervention sera balisée et le puits sera sécurisé par BOP. Un circuit fermé sera mis en place via une vanne de connexion sur pompes du RIG et une vanne de connexion sur les pompes de l'opérateur d'acidification. Un mode opératoire spécifique à cette opération sera défini avant le début des travaux.

1.7. LE RISQUE DE FUITE D'EAU GEOTHERMALE SALEE

Le phénomène redouté est l'infiltration d'eau géothermale par accident dans le sol et les nappes superficielles.

Chaque tête de puits sera équipée en permanence pendant les phases de forage des niveaux potentiellement éruptifs, de bloc d'obturation de puits – BOP (obturateurs de sécurité) permettant une fermeture d'urgence.

Les paramètres de forages et de boue sont constamment surveillés non seulement par les opérateurs mais également par le personnel en charge du mudlogging, permettant une identification rapide d'une venue ou d'une éruption. Le personnel qui intervient pendant le forage et qui pilote les opérations est habilité et qualifié (certificat IWCF, témoin d'une formation concernant la prévention contre les

éruptions de puits). Il est formé à repérer et à agir sur les paramètres de forage de façon à contrôler la situation, pour maintenir la pression et éviter l'éruption de tous fluides en surface.

1.8. LE RISQUE DE RADIOACTIVITE NATURELLE RESULTANT DE LA CIRCULATION DE FLUIDE DANS LE GRANITE

Le caractère exploratoire du projet est à prendre en compte dans l'évaluation des risques potentiels vis-à-vis de la sécurité publique. Les propriétés pétrophysiques du contexte géothermique feront l'objet d'analyse et d'essais qui seront réalisés au moment du forage.

Le phénomène redouté est une exposition au rayonnement radioactif des travailleurs.

L'eau souterraine peut présenter une radioactivité naturelle. Elle est due à la présence de certains radionucléides naturels et dépend de la nature géologique des terrains traversés, du temps de contact, de la température et de la solubilité des éléments rencontrés. Le granite contient des radionucléides qui sont lessivés par la saumure.

Toutefois, la radioactivité des fluides géothermaux reste généralement très faible en particulier lorsqu'ils circulent, du fait de la faible solubilité et la faible concentration de ces particules dans le fluide. En revanche, ce risque peut s'intensifier lorsque ces particules s'accumulent, se concentrent et se fixent en formant des précipités au niveaux des installations de surfaces ce qui est possible en phase d'exploitation mais peu probable en phase de forage.

La concentration sera mesurée au moment des essais via la mesure de « débits de dose » sur l'eau géothermale, unité référence pour la réglementation en matière de radioprotection (1mSv par an) à l'aide d'un radiamètre.

A titre de référence, le tableau suivant présente les différentes doses radioactives communes.

Origine de la radiation	Dose reçue
Radiations cosmiques	0,31 mSv/an (moyenne en France)
Radiations telluriques	0,60 mSv/an (moyenne en France)
Exposition au radon	1,5 mSv/an (moyenne en France)
Radiographie thoracique	0,05 mSv
Scanner thoracique	5,7 mSv
Scanner abdominal	12 mSv

Tableau 5 : Cuenot et al.,2013

Conformément à la réglementation, des mesures de la radioactivité des fluides de forage pendant les phases de forage dans les granites seront réalisées. En fonction des résultats des EPI spécifiques seront mis à disposition.

Néanmoins, le risque d'exposition pendant les phases de forage est absolument nul et paraît très faible pendant les essais puisqu'il n'y aura pas de concentration massive sur un filtre ou autre, avec des volumes de fluide produits somme toute limités.

1.9. LE RISQUE SANITAIRE DE PRODUCTION DE GAZ GEOTHERMAUX

Les phénomènes redoutés sont l'intoxication, l'asphyxie ou des dommages matériels liés à l'émanation de gaz géothermaux qui nécessitent des modes opératoires adaptés.

1.9.1. LE SULFURE D'HYDROGENE (H₂S)

La présence d'H₂S associé au fluide géothermal, n'est à priori que peu probable, car ce gaz est généralement associé à des milieux sédimentaires ou au volcanisme de subduction ce qui n'est pas le cas ici. Toutefois, l'H₂S peut également être produit par réduction des sulfates de l'eau par des microorganismes sulfato-réducteur.

Néanmoins, bien que peu probable, il reste primordial de monitorer ce composant durant le forage et par la suite.

Le sulfure d'hydrogène (H₂S) présente deux risques pour l'homme (se référer à la fiche toxicologique en annexe) :

- Pathologie : les effets observés sont principalement liés à ses propriétés irritantes et anoxiantes.
- Explosif en milieu confiné avec des concentrations très élevées : les chantiers de forage sont en milieu ouvert, ce qui écarte ce risque.

La nocivité du sulfure d'hydrogène pour l'homme dépend du temps d'exposition de l'individu et de sa concentration dans l'air. L'intoxication humaine a lieu essentiellement par voie respiratoire.

Pendant la durée du chantier de forage, deux phases sont à considérer vis-à-vis d'émanations potentielles de sulfure d'hydrogène :

- Les périodes de forage (de roches) qui sont réalisées en utilisant un fluide, la boue, qui remplit le puits en permanence ;
- Les essais de production en fin d'opération qui permettent de qualifier la ressource. La production des eaux souterraines pendant les essais est organisée suivant des chroniques de débit, avec des périodes d'arrêt. Les périodes de production sont des périodes ponctuelles. Ces essais permettent de caractériser la ressource géothermale, dimensionner les installations de la boucle primaire de la centrale de géothermie, de façon à optimiser la récupération de la chaleur du sous-sol. Les mises en production d'eau géothermale correspondent à des périodes limitées à quelques heures en fin d'opération de forage. Elles sont particulièrement surveillées et contrôlées (capteurs) par le personnel qui est formé à la gestion de ce risque et informé.

Pendant le forage, pour éviter les émanations d'H₂S dans l'air, plusieurs actions sont mises en œuvre :

- L'eau géothermale pendant le forage est maintenue sous pression (pression exercée par le poids de la boue sur les formations) au-dessus du point de bulle. Ce gaz étant soluble dans l'eau, le travail à la boue limite ses émanations lorsqu'il est en faible concentration ;
- L'utilisation d'une boue avec un pH basique de façon à neutraliser et inhiber la formation d'H₂S à partir du soufre dissous dans l'eau.

Pendant les essais qui représentent des courtes périodes pour éviter les émanations de H₂S dans l'air, plusieurs actions de prévention sont mises en œuvre : des détecteurs H₂S seront couplés à des alarmes sonores et visuelles à 10 ppm (Valeur VLCT30), et localisés à proximité de l'appareil de forage et sur la plateforme et à des endroits clef notamment en bordure de plateforme aux quatre coins de façon à surveiller la concentration dans l'air aux limites du chantier. Ils permettront notamment d'assurer un contrôle continu des concentrations en H₂S dans l'air ambiant pendant la durée du forage et des essais. Le personnel sera formé au début des travaux, aux risques liés au sulfure d'hydrogène et à la conduite à tenir en cas de teneur élevée de sulfure d'hydrogène et d'alarme. Une manche à air sera mise en place en un lieu visible de tous les points du chantier.

Pour rappel, chaque tête de puits sera équipée en permanence pendant les phases de forage des niveaux potentiellement éruptifs, de bloc d'obturation de puits – BOP (obturbateurs de sécurité) permettant une fermeture d'urgence en toutes circonstances.

En cas de concentration supérieure à 1 ppm (en sortie de puits), la boue sera traitée afin de conserver un pH élevé pour limiter les risques de corrosion et inhiber la production d'H₂S. En supplément, des additifs pour neutraliser l'H₂S seront ajoutés à la boue si nécessaire. Ces produits seront stockés à l'abris conformément aux standards de stockage de la compagnie de service mais aussi du RGIE.

Les règles de sécurité seront obligatoirement diffusées à tout le personnel intervenant sur le chantier.

Au moins cinq masques de fuite à gaz individuels, munis de cartouches filtres pour le sulfure d'hydrogène et deux appareils respiratoires autonomes avec bouteille de recharge seront mis à disposition du personnel en permanence.

Un protocole d'urgence sera mis en place avec le personnel du chantier de forage au moment des travaux.

Les riverains et les éventuels chantiers avoisinants recevront une information sur les gênes éventuelles (bruit d'alarme, odeur d'œuf pourri, ...) avant le démarrage du chantier.

1.9.2. LES AUTRES GAZ

La géochimie des phases gazeuses d'un système géothermique peut être déduite du contexte géologique.

Dans le Massif-Central, il faut s'attendre à trouver principalement du dioxyde de carbone (CO₂) jusqu'à 90% de la phase gazeuse, non seulement car c'est le gaz quasi incontournable des systèmes géothermaux, mais aussi parce que dans un tel système sa présence est due au drainage par de failles profondes (profondeur du réservoir à 3000m dans le socle du Massif Central) de gaz d'origine mantélique. Cette hypothèse est par exemple vérifiée sur les sources au Mont-Dore, qui présente du CO₂ avec une composition isotopique typiquement mantélique de $\delta^{13}\text{C}$ comprise entre -4,2‰ et -6,1‰, Pauwell et al 1997¹ à titre comparatif une valeur de CO₂ d'origine de carbonates sédimentaire est de comprise entre $\delta^{13}\text{C}$ entre -2‰ et +2‰ et une valeur de CO₂ d'origine organique serait inférieur à -20‰

Le CO₂ n'est pas dangereux pour la santé, néanmoins, son dégazage entraîne des complications tels que le colmatage, un dispositif de réinjection et un débit de production d'exploitation limitant la baisse de pression sont à déterminer pour limiter ce dégagement. Toutefois des mesures de sécurité permettant d'éviter le risque d'émanations importantes de CO₂ dans l'air seront mis en place. Des dispositifs, de type Venturi à mettre en sortie des vannes de dégazage pour provoquer une dilution importante du CO₂ avec de l'air, seront envisagés si nécessaire. En cas de dégazage très important, une évacuation du site sera déclenchée et une alerte sera faite au niveau du hameau de la Miouze localisé en aval du site.

Le CO₂ sera accompagné de méthane (CH₄) et de diazote (N₂), néanmoins les concentrations de ces composants ne devraient pas dépasser les 10%. Une présence de dihydrogène est possible et elle ne dépassera pas les 5%.

¹ H.Pauwels, C.Fouillac ; F.Goff, F.-D.Vuataz , *The isotopic and chemical composition of CO₂-rich thermal waters in the Mont-Dore region (Massif-Central, France) Applied Geochemistry ; V12, Issue 4, July 1997, Pages 411-427*

Dans la phase gazeuse on contrôlera l'absence de dioxygène (O₂) et d'argon (Ar), qui confirme que le gaz n'a pas subi de contamination secondaire.

En ce qui concerne les composés traces, les forages visant à atteindre des failles mantéliques, on s'attend à obtenir une présence significative de l'hélium liée au couplage mantélique des failles.

Le CH₄ pouvant présenter des risques, l'organisation des forages sera conforme aux exigences réglementaires avec l'installation de détecteurs spécifiques. Toutes les installations de chantier (moteurs, éclairage) seront protégées contre tout risque de déflagration si des gaz explosifs venaient à s'échapper. Les moyens de détection et de mesure des venues seront conformes à l'article 28 du décret n° 2016-1303 du 4 octobre 2016. Les volumes des bacs à boue seront contrôlés en permanence.

Conformément à la législation, des détecteurs de gaz seront installés, par la société de forage et de mudlogging, sur le circuit de boue, à la sortie du puits, pour identifier immédiatement toute émanation anormale de gaz. Une manche à air sera mise en place en un lieu visible de tous les points du chantier. Les zones ATEX seront identifiées et signalées avec des règles d'interventions strictes, pour éviter le scénario d'inflammation du gaz au droit des zones où circule la boue de forage.

Le rig sélectionné comportera obligatoirement les équipements suivants :

- Système de dégazage de type Poor Boy Degaser, qui permet le dégazage de la boue ou autre type de fluide en sortie de puits et la mise à l'évent du gaz ainsi séparé ;
- Dégazeur sous vide (vacuum degaser) ;
- Détecteurs de gaz situés au niveau des zones sensibles (typiquement vibrateurs, bacs à boue) afin d'identifier immédiatement toute émanation ;
- Une manche à air sera mise en place en un lieu visible de tous les points du chantier.

Le choke manifold sera également connecté à des lignes amenant les éventuels effluents à une torchère dont la disposition et son utilisation respecteront les exigences de l'article 26 de l'arrêté du 14 octobre 2016. Les lignes seront sécurisées, ne comporteront pas de point bas et seront aussi rectilignes que possible.

Pendant le forage, la densité de la boue de forage permet d'éviter la remontée directement à la surface de ces gaz. L'eau géothermale pendant le forage est maintenue sous pression au-dessus du point de bulle. Les petites quantités qui pourraient remonter seront séparées du fluide de forage. Chaque tête de puits sera équipée pendant les phases de forage des niveaux potentiellement éruptifs, de bloc d'obturation de puits – BOP (obturateurs de sécurité) permettant une fermeture d'urgence..

Le personnel de STORENGY qui pilotera le chantier est formé aux contrôles de venues de gaz ou d'eau, (quelle qu'en soit la nature) avec le certificat IWCF qui est également requis pour le personnel qui est au pilotage du forage sur le chantier.

1.10. LE RISQUE ENVIRONNEMENTAL DE SISMICITE INDUITE

Les phénomènes redoutés sont liés aux opérations d'injection d'eau lors des essais de puits. L'augmentation de la pression des fluides dans une faille du fait de l'injection d'eau est susceptible d'augmenter localement sa capacité de glissement sous l'effet des contraintes tectoniques existantes. Le glissement de ces failles pourrait induire des microséismes voire des séismes de faible magnitude.

D'après les données publiques sur le risque sismique en France, le périmètre Sioule-Miouze se répartit entre un risque sismique modéré sur le tiers Nord-Est et un risque sismique faible sur le reste. La plateforme et tous les puits se trouvent en zone à risque faible, les puits SIM2 et SIM4, respectivement vers le Nord et vers l'Est, se rapprochent de la zone à risque modéré sans l'atteindre. Les risques sont

donnés pour des communes entières, si bien que le risque peut être qualifié de faible à modéré pour l'ensemble des puits, avec une tendance plus marquée vers faible.

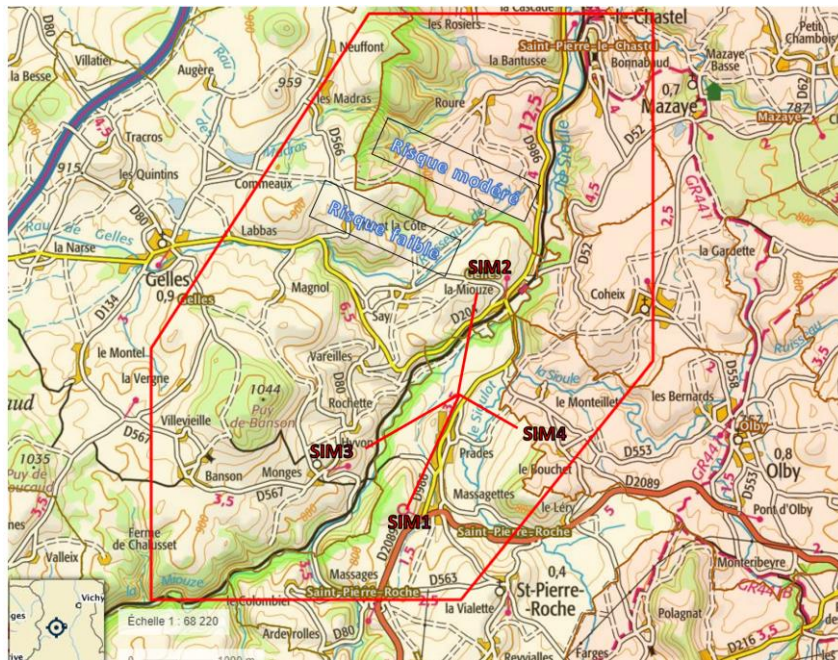


Figure 2 : Localisation des cibles au regard du risque sismique (cartographie – Géoportail)

La sismicité de 1961 à 2010 (« Prendre en compte le risque sismique en Auvergne », 2011, document DREAL/BRGM) montre une faible concentration d'événements de Magnitude inférieure à 3 sur le PER Sioule-Miouze.

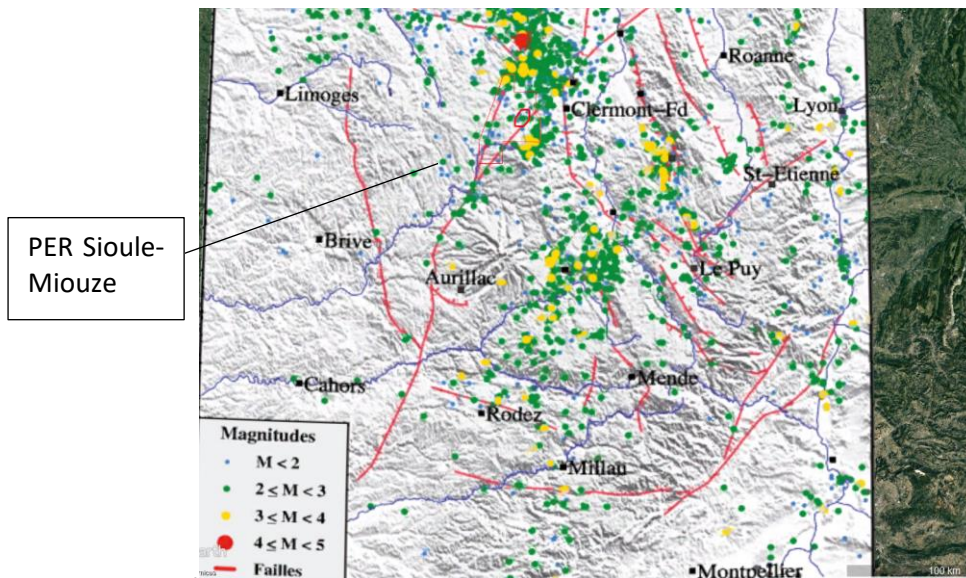


Figure 3 : Sismicité dans le Massif central de 1961 à 2010, géolocalisée sous Google Earth avec les PER Sioule et Sioule-Miouze. Source : Prendre en compte le risque sismique en Auvergne, 2011, DREAL Auvergne et BRGM, http://www.obs.univ-bpclermont.fr/SO/sismo/risque_sismique_auvergne.pdf

Le projet déploiera avant les forages, pendant les forages, pendant les essais de puits sur les forages et par la suite pendant l'exploitation des doublets alimentant la centrale électrique un réseau de surveillance sismologique.

Le dispositif de suivi sera composé de 7 sismomètres de courte période (2 Hz) comme indiqué sur la carte ci-dessous :

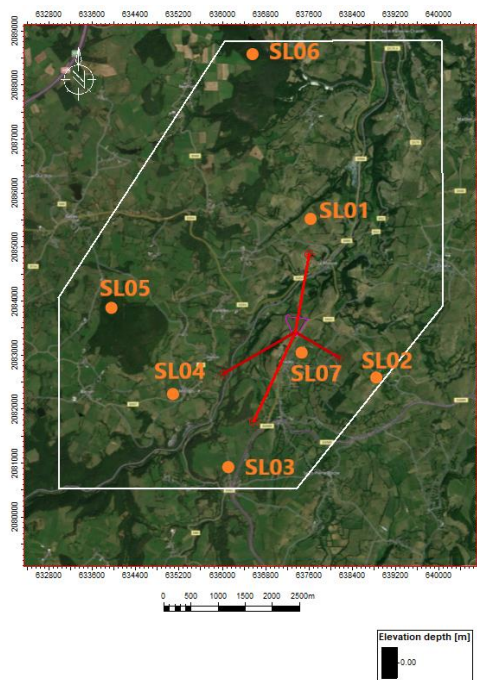


Figure 4 : Design préliminaire pour le dispositif de suivi microsismique sur le site de Sioule Sioule-Miouze

Chacun des sismomètres sera installé :

- Soit dans la fondation d'un bâtiment existant raccordé au réseau électrique.
- Soit au sein d'une excavation de 1 m de profondeur environ, muni en surface d'un panneau solaire et d'un boîtier électronique, le tout protégé par une clôture. L'emprise au sol est inférieure à 3m².



Figure 5 : Exemple d'installation d'un sismomètre sur le site de Castelnuovo (Italie)
Source : Graziella Green Power

Le dispositif de suivi devra être installé au moins 6 mois avant le début des forages afin d'enregistrer la sismicité naturelle. Par conséquent, les caractéristiques du réseau de surveillance seront transmises à la DREAL Auvergne-Rhône-Alpes en amont pour validation préalable, 11 mois avant le début de forage.

Une campagne de sensibilisation de la population locale à l'enjeu de la micro-sismicité induite sera menée à minima 6 mois avant le début des travaux.

À partir des données enregistrées par ce réseau, un rapport concernant l'activité sismologique naturelle ou induite dans le secteur de la centrale géothermique sera rédigé régulièrement et transmis à la DREAL. Par ailleurs, en cas d'évènements dépassant l'activité normale observée, ceux-ci feront l'objet d'un re-pointage systématique et d'un rapport spécifique.

Par ailleurs, les volumes de fluides déplacés étant limités pendant les essais, on ne s'attend pas à une activité microsismique importante.

Néanmoins, un protocole de gestion du risque microsismique sera mis en place en cas d'évènement localisé dans la zone d'opération (ou d'influence) des puits (à localiser en 3D incluant la profondeur de l'évènement) et mis en corrélation avec un nuage d'évènements de plus faible amplitude reliés à ces mêmes zones et imputables à des opérations récentes (moins de deux mois).

Ce protocole est résumé dans le schéma ci-dessous. Le seuil d'alerte maximal, basé sur un évènement d'une magnitude de 2 sur l'échelle de Richter, se traduira par la suspension des opérations.

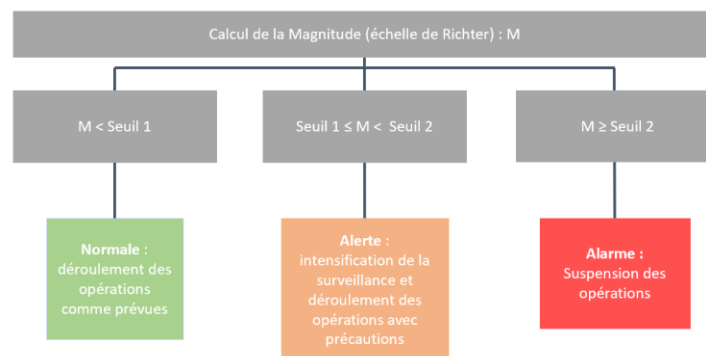


Schéma 1 : Protocole de gestion du risque microsismique

2. IDENTIFICATIONS DES RISQUES ET NUISANCES INDUSTRIELS DU PROJET, PREVENTIONS ET DISPOSITIONS CORRECTIVES ASSOCIEES EN PHASE D'EXPLOITATION

A l'issue du chantier, le site sera remis en état permettant en cas de succès de l'exploration l'implantation de la future centrale de production électrique. Le site sera inaccessible au public.

Comme spécifié dans le dossier, la boucle géothermale fera l'objet de contrôle, de surveillance et de maintenance afin de garantir l'exploitation pérenne des ouvrages en toute sécurité.

Ce chapitre pourra être développé, lorsque les conditions d'exploitation finales seront connues, dans le dossier de demande de concession.

2.1. LE RISQUE ENVIRONNEMENTAL GENERE EN CAS DE FUITE DANS LE PUIITS

Le phénomène redouté est une mise en communication des aquifères via un écoulement de l'eau géothermale dans les nappes superficielles pouvant entraîner :

- Une dégradation de la qualité de l'eau dans un des aquifères si l'autre est pollué ou se caractérise par une eau d'une chimie différente ;

- La baisse du niveau piézométrique dans un aquifère pouvant entraîner des assèchements de captages voisins, voire des désordres géotechniques ;
- L'augmentation du niveau piézométrique d'un aquifère superficiel pouvant entraîner une remontée d'eau à la surface.

Afin de prévenir tout risque de percement d'un cuvelage des forages des puits, les architectures des forages des puits présentent un double voire un triple cuvelage de la surface jusque 500m de profondeur, cimentés jusqu'en surface. Ces cuvelages représentent des barrières de protection préventives. De plus, il sera procédé à la surveillance de la corrosion interne des tubages pendant la phase d'exploitation à l'aide de diagraphies de contrôle. L'état des tubages sera également contrôlé à l'issue du forage du puits grâce à des diagraphies.

La cimentation des tubages en fin de chaque section de forage prévient tout risque de contamination par le fluide géothermique en isolant les zones perméables. En fonction du diamètre des tubages, cette étape est contrôlée soit par monitoring des volumes injectés, soit par diagraphie et monitoring des volumes injectés.

Le suivi des paramètres de test puits en production et en injection par l'exploitant permettra d'identifier tout signe d'apparition d'une fuite, notamment :

- Variation de température de production ;
- Variation de débit de production ;
- Variation de pression d'injection ;
- Variation de fréquence de fonctionnement des pompes.

Si toutefois un incident était constaté, la réparation du puits pourrait être effectuée de plusieurs manières (en fonction de la configuration) à l'aide de la mise en œuvre des techniques suivantes :

- Un casing patch si la configuration de l'ouvrage le permet (profondeur, diamètre, état des tubages),
- Un rechemisage de la partie endommagée (chambre de pompage, tubage producteur sous-jacent, tubage injecteur en totalité ou partiellement).

2.2. LE RISQUE ENVIRONNEMENTAL GENERE EN CAS D'ERUPTIVITE DU PUIT

Le phénomène redouté est l'infiltration d'eau géothermique par accident pouvant polluer le sol et les nappes superficielles et à des blessures éventuelles subies par le personnel à proximité.

La pression de l'aquifère du socle Viséen n'est pas encore connue. Il est possible que les puits ne soient pas éruptifs et dans cette situation, le risque d'éruptivité sera écarté. Ce point sera connu à l'issue des essais.

Chaque tête de puits sera équipée d'un double système de fermeture, à savoir une vanne maîtresse manuelle et une vanne motorisée avec commande à distance depuis la centrale / salle de commandes permettant une fermeture d'urgence en toutes circonstances.

Dans le cas d'un percement au-dessus de la vanne maîtresse, la fermeture des vannes permet d'intervenir. L'artésianisme du puits pourra ensuite être contrôlé par injection de boue sous pression, ou de saumure de densité appropriée, par un piquage latéral de la tête de puits.

2.3. LE RISQUE ENVIRONNEMENTAL GENERE EN CAS D'ERUPTIVITE SUITE A UN PERCEMENT DE LA TETE DE PUIITS

Le phénomène redouté est l'infiltration d'eau géothermale par accident pouvant polluer le sol et les nappes superficielles et d'un jet d'eau en pression au droit de la tête de puits. Les têtes de puits seront étanches.

Les têtes de puits seront enterrées (sous le niveau du sol) dans une cave un ouvrage bétonné qui permet un contrôle visuel de la tête de puits et de son état (indirectement son étanchéité).

Dans le cas où le puits est éruptif, plusieurs cas sont à distinguer :

- Un percement sous la vanne maîtresse

Un percement des tubages à faible profondeur

Avant que la fuite soit maîtrisée l'eau s'écoulera naturellement vers la cave de puits. Un groupe de pompage auto-amorçant dimensionné assisté d'un flexible d'évacuation permettra de vidanger la cave de tête de puits en cas de fuite. Le fluide géothermal sera stocké dans un bassin adjacent puis traité en filière adaptée ou réinjecté dans le milieu d'origine.

- Un arrachement complet de la tête de puits producteur ou injecteur

Le débit maximum de fuite pourrait s'élever à quelques m³/h pour un puits (débit de quelques dizaines de m³/h, inférieur au débit maximal obtenu avec pompage). Ce seuil serait à réviser à l'issue des essais de fin de forage. Ce scénario est considéré comme très improbable en raison de l'inspection régulière des têtes de puits et du fait que les têtes de puits seront partiellement enterrées. En cas d'éruption sur les têtes de puits, un groupe de pompage auto-amorçant dimensionné assisté d'un flexible d'évacuation permettra de vidanger la cave de tête de puits en cas de fuite. Le fluide géothermal sera stocké dans un bassin puis réinjecté dans le milieu d'origine.

En fonction de la localisation du percement, les dispositions de coiffage du percement localisé sur la tête de puits (mamelon, piquage) adjoint d'un flexible pour évacuer le débit de fuite seraient mis en place pour canaliser/évacuer le débit de fuite et pouvoir injecter éventuellement une saumure pour intervenir sur la tête de puits et la réparer.

En cas de percement/fuite de tubage dans la cave, il sera procédé au pompage/dilution d'eau froide au moyen d'une unité de pompage dimensionnée au minimum au débit artésien nominal à cote sol de l'ouvrage de façon à permettre le démontage de la tête de puits, l'adaptation d'un sas d'intervention d'urgence, la canalisation du débit vers la ligne de traitement sans borbier pour stockage, après refroidissement, dans le bassin adjacent, et, enfin, le relevage, puits en éruption, des équipements de pompage immergé.

Ces dispositions générales seront précisées au travers d'un plan d'intervention et de secours.

2.4. LE RISQUE ENVIRONNEMENTAL ET SANITAIRE GENERE PAR LA GEOCHIMIE DE L'EAU

Le phénomène redouté est une exposition au rayonnement radioactif des travailleurs au travers du potentiel dépôts de radionucléides dans les filtres.

Le granite contient des radionucléides qui seront lessivés par la saumure. Le rayonnement naturel est dû à la précipitation de phases minérales néoformées de type sulfates et sulfures. Le colmatage pourrait alors se former dans les installations de surface en raison de la baisse de température comme

cela est observé sur le site de Rittershoffen en Alsace². L'expérience en Alsace témoigne d'une faible radioactivité des dépôts sur les parois de divers équipements.

Dans un délai de six mois suivant le démarrage des travaux d'exploitation, il sera réalisé une caractérisation des substances susceptibles de contenir des radionucléides conformément à la réglementation (rayonnement gamma, ⁴⁰K, ²³⁸U et ²³²TH). Cette caractérisation radiologique sera réalisée par des organismes accrédités par le Comité français d'accréditation (COFRAC). Le résultat de cette caractérisation sera comparée aux valeurs limites d'exemption pour les radionucléides naturels fixées dans le tableau 1 de l'annexe 13-8 du code de la santé publique afin de conclure sur le caractère SRON (Substances radioactive d'Origine Naturelle).

Si une ou plusieurs des concentrations d'activité en radionucléides naturels dépassent la valeur limite d'exemption, la substance concernée est une substance radioactive d'origine naturelle.

Si des dépôts radioactifs sont identifiés, des règles de protection spécifiques pour les travailleurs et pour l'élimination seront mises en place : ces dépôts seront alors classés NORM (Matières radioactives naturelles) et nécessiteront l'intervention de l'ANDRA (Agence nationale de gestion des déchets radioactifs). L'évacuation sera assurée par un organisme accrédité conformément à la réglementation.

Conformément à la réglementation, les dépôts de minerais ou de déchets qui contiennent des substances radioactives au sens de l'article L. 542-1-1 du code de l'environnement, mais ne relèvent pas de la nomenclature des installations classées, feront l'objet d'une surveillance par l'exploitant. Les règles et procédures de protection spécifiques pour les travailleurs sont décrites dans la pièce 7 du présent dossier.

Un plan de gestion de ces dépôts sera établi et précisera les dispositions prises pour limiter, pendant la période de l'exploitation et après son arrêt définitif, les transferts de radionucléides vers l'environnement.

Par ailleurs, en cas de dépôt radioactif avéré et afin de réduire au maximum la formation de dépôts contenant des éléments ionisants, il sera envisagé si besoin l'injection en continu d'inhibiteurs. Ces inhibiteurs contenant plusieurs agents tensio-actifs permettent d'empêcher la croissance des minéraux ou empêche ceux-ci de se fixer sur les parois des tuyauteries.

2.5. LE RISQUE ENVIRONNEMENTAL DE SISMICITE INDUITE

Les phénomènes redoutés sont liés aux opérations d'injection d'eau lors de l'exploitation. L'augmentation de la pression des fluides dans une faille du fait de l'injection d'eau est susceptible d'augmenter localement sa capacité de glissement sous l'effet des contraintes tectoniques existantes. Le glissement de ces failles pourrait induire des microséismes voire des séismes de faible magnitude.

Le projet déploiera avant les forages, pendant les forages, pendant les essais de puits sur les forages et par la suite pendant l'exploitation des doublets alimentant la centrale électrique un réseau de surveillance sismologique.

À partir des données enregistrées par ce réseau, un rapport concernant l'activité sismologique naturelle ou induite dans le secteur de la centrale géothermique sera rédigé régulièrement et transmis à la DREAL. Par ailleurs, en cas d'événements dépassant l'activité normale observée, ceux-ci feront l'objet d'un re-pointage systématique et d'un rapport spécifique.

² Justine Mouchot, Albert Genter, Nicolas Cueno1, Julia Scheiber, Olivier Seibel, Clio Bosia, Guillaume Ravie1, First Year of Operation from EGS geothermal Plants in Alsace, France: Scaling Issues, P ROCEEDINGS, 43rd Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, Stanford, California, February12-14, 2018SGP-TR-213

Le même protocole de gestion du risque microsismique que celui présenté au 1.8 de la présente pièce pourra être mis en place. Le seuil d'alerte maximal, basé sur un événement d'une magnitude de 2 sur l'échelle de Richter, se traduira par la suspension des opérations.

3. CONCLUSION

La majorité des nuisances potentielles ne constitue pas un risque pour les riverains mais pour les travailleurs. Les travaux de forages sont soumis à des règles de sécurité établies par le code minier et le RGIE ainsi qu'aux règles de sécurité spécifiques au chantier et définies notamment lors de la réalisation du plan général de coordination. En phase d'exploitation, les mesures de prévention au travers des inspections régulières des équipements, du suivi des paramètres du puits, du suivi de la sismologie et de la concentration de radionucléides ainsi que le choix des équipements adaptés au contexte permettront d'identifier tout signe d'apparition de dysfonctionnement. Toutes les précautions seront prises au cours de ces deux phases pour réduire, voire supprimer les risques identifiés, et ainsi éviter les accidents. Le personnel intervenant sur les sites sera sensibilisé aux risques auxquels il est exposé ainsi qu'aux mesures de sécurité associées à appliquer et à respecter. Ce point est détaillé en pièce 7 du présent dossier.

ANNEXE

Annexe 1- Fiche toxicologique du chlorure d'hydrogène (ou acide chlorhydrique) et solutions aqueuses



Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES

Chlorure d'hydrogène (ou acide chlorhydrique) et solutions aqueuses

Fiche toxicologique n°13

Généralités

Edition _____ Février 2019

Formule :
HCl

Substance(s)

Nom	Détails	
Chlorure d'hydrogène	Numéro CAS	7647-01-0
	Numéro CE	231-595-7
	Numéro index	017-002-00-2
Acide chlorhydrique (solutions aqueuses)	Numéro CAS	7647-01-0
	Numéro CE	231-595-7
	Numéro index	017-002-01-X

Etiquette



CHLORURE D'HYDROGÈNE

Danger

- H331 - Toxique par inhalation
- H314 - Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves

Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008. 231-595-7

017-002-01-X - Acide chlorhydrique... (≥ 25 %)	Etiquetage selon le règlement CLP (CE n° 1272/2008)
	 <p>Danger, H314, H335.</p>

Selon l'annexe VI du règlement CLP.

ATTENTION : pour la mention de danger H331, se reporter à la section "Réglementation".

Caractéristiques

Utilisations

[1 à 4]

Le chlorure d'hydrogène anhydre et ses solutions aqueuses sont utilisés dans diverses industries (pharmaceutique, phytopharmaceutique, alimentaire, chimique, électronique, métallurgique, minière, pétrolière, industrie des polymères, des matières colorantes, du cuir, du textile...). Ils interviennent dans de nombreuses réactions en chimie organique et en chimie minérale.

Le chlorure d'hydrogène anhydre est, en particulier, un produit de base pour la fabrication de chlorures d'alkyles, de chlorure de vinyle, trichlorosilane, acide chlorosulfonique, produits pharmaceutiques, engrais et produits phytopharmaceutiques.

Le chlorure d'hydrogène en solution aqueuse (ou solution aqueuse d'acide chlorhydrique) est utilisé principalement dans les opérations de nettoyage et décapage des métaux, la production de chlorures minéraux, l'extraction et la purification de certains minéraux, mais aussi comme agent de neutralisation, pour la récupération de métaux semi-précieux dans des catalyseurs usagés, le traitement de l'eau (régénération des résines échangeuses d'ions, fabrication de floculants).

Propriétés physiques

[1 à 5]

Le chlorure d'hydrogène anhydre est un gaz incolore, d'odeur âcre et irritante, facilement liquéfiable (sous pression atmosphérique, il se liquéfie entre - 94 et - 85 °C).

Il est très soluble dans l'eau : pour 100 g d'eau, 82,3 g de chlorure d'hydrogène à 0 °C, 67,3 g HCl à 30 °C ou 56,1 g HCl à 60 °C. La dissolution s'accompagne d'un très grand dégagement de chaleur.

Il est également soluble dans de nombreux solvants organiques (méthanol, éthanol, propanol, oxyde de diéthyle, diméthylformamide, dioxane, tétrahydrofurane, acétate d'éthyle...).

Quelques caractéristiques physiques du chlorure d'hydrogène anhydre sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

Les solutions aqueuses de chlorure d'hydrogène ou d'acide chlorhydrique sont commercialement disponibles à différentes concentrations.

Nom Substance	Détails	
Chlorure d'hydrogène anhydre	N° CAS	7647-01-0
	Etat Physique	Gaz
	Masse molaire	36,46
	Point de fusion	- 114,2 °C
	Point d'ébullition	- 84,9 °C
	Densité	1,045 g/cm ³ à - 55 °C
	Densité gaz / vapeur	1,268
	Pression de vapeur	4 220 kPa à 20 °C
	Point critique	Pression : 8,3. 10 ³ kPa Température : 51,5 °C

À 25 °C et 101,3 kPa, 1 ppm = 1,49 mg/m³.

Propriétés chimiques

[2, 4]

Le chlorure d'hydrogène anhydre est un gaz stable thermiquement. Il ne se dissocie en hydrogène et chlore qu'à température élevée : 0,10 % est dissocié à 600 °C, environ 5 % à 2 000 °C [2]. En contact avec l'air, il émet des fumées corrosives.

Le chlorure d'hydrogène (ou l'acide chlorhydrique) est un acide fort totalement dissocié en protons et ions chlorures dans l'eau.

Le chlorure d'hydrogène et ses solutions aqueuses peuvent être à l'origine de réactions dangereuses. Ils réagissent vigoureusement avec les oxydants en libérant du chlore ; la réaction avec les bases, exothermique, peut être violente.

Le chlorure d'hydrogène anhydre n'attaque pas les métaux usuels. Mais en présence d'humidité, il est corrosif pour la plupart des métaux avec dégagement d'hydrogène, gaz très inflammable et explosible.

Les solutions aqueuses de chlorure d'hydrogène sont stables. Les métaux, à l'exception de l'argent, de l'or, du platine, du tantale ou de certains alliages, sont attaqués par les solutions aqueuses de chlorure d'hydrogène avec formation d'hydrogène ; la réaction s'accompagne généralement d'un grand dégagement de chaleur.

VLEP et mesurages

Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle

[17, 18]

Des valeurs limites d'exposition professionnelle dans l'air des lieux de travail ont été établies pour le chlorure d'hydrogène.

Substance	Pays	VME (ppm)	VME (mg/m ³)	VLCT (ppm)	VLCT (mg/m ³)	Valeur Plafond /ppm
Chlorure d'hydrogène	France (VLEP contraignante - 2006)	-	-	5	7,6	-

www.inrs.fr/fichetox

Chlorure d'hydrogène (ou acide chlorhydrique) et solutions aqueuses - Edition : Février 2019 Page 2 / 10



Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES

Chlorure d'hydrogène	Union européenne (2000)	5	8	10	15	-
Chlorure d'hydrogène	États-Unis (ACGIH)	-	-	-	-	2
Chlorure d'hydrogène	Allemagne (valeurs MAK)	2	3	-	-	-

Méthodes de détection et de détermination dans l'air

- Prélèvement à l'aide d'une cassette contenant un préfiltre-membrane en PTFE (de porosité <math><1 \mu\text{m}</math>) pour piéger les aérosols particulaires solubles et un ou deux filtre(s) en fibre de quartz imprégné(s) de carbonate de sodium, pour retenir l'acide chlorhydrique gazeux ; Désorption de la membrane et du filtre dans l'eau ultra-pure ou l'éluant [37 à 40] ;

ou

- Prélèvement à l'aide d'une cassette contenant un préfiltre en fibre de quartz monté en série, mais séparé par un tampon en matériau inerte, avec un filtre en fibre de quartz imprégné de carbonate de sodium. Désorption à l'aide d'une solution aqueuse de carbonate et hydrogencarbonate de sodium [41].
- Dosage de l'acide chlorhydrique par chromatographie ionique ou par électrophorèse capillaire.

Nota : Ces méthodes ne permettent pas de discerner l'acide chlorhydrique, retenu sur le préfiltre sous forme d'un aérosol de gouttelettes, des autres composés chlorés particulaires solubles présents dans l'air. [37 à 41] Des interférences sont également possibles avec ces composés chlorés ou d'autres espèces particulaires, l'oxyde de zinc par exemple. [41]

Incendie - Explosion

[34 à 36]

Le chlorure d'hydrogène est un composé non combustible.

Cependant, en présence d'eau, son action corrosive sur les principaux métaux usuels s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, source d'incendies ou d'explosions. En cas d'incendie, différents agents d'extinction peuvent être utilisés : dioxyde de carbone, poudres sèches, eau pulvérisée avec ou sans additifs. Refroidir à l'aide d'eau pulvérisée les récipients exposés ou ayant été exposés au feu.

Les intervenants qualifiés et entraînés seront équipés d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants et de combinaisons de protection spéciales.

Pathologie - Toxicologie

Toxicocinétique - Métabolisme

[3, 6]

L'absorption, la distribution et l'excrétion du chlorure d'hydrogène sont identiques chez l'homme et l'animal. Après inhalation ou ingestion, il est rapidement dissocié en ions H^+ et Cl^- ; ces derniers entrent dans le pool corporel, l'excédent est éliminé dans l'urine.

Chez l'animal

Les vapeurs de chlorure d'hydrogène ou les gouttelettes (aérosol/brouillard) de ses solutions aqueuses peuvent être inhalées et provoquer des effets locaux sur le tractus respiratoire supérieur ; une pénétration plus profonde peut se produire lors d'une ventilation plus importante. Le chlorure d'hydrogène se dissocie rapidement et l'anion Cl^- entre dans le pool corporel des électrolytes. L'acidité de la paroi muqueuse du tractus respiratoire peut être partiellement neutralisée par l'ammoniaque corporelle.

Les effets locaux des solutions aqueuses sont surtout dus à l'ion H^+ (dépôt local de protons, modification du pH) plus qu'à l'anion Cl^- . L'acide chlorhydrique est un constituant normal du suc gastrique où il joue un rôle physiologique important ; l'estomac est adapté aux variations d'acidité. Après ingestion, seule la membrane muqueuse du tractus gastro-intestinal est lésée. Des défenses naturelles immédiates contre les modifications de pH sont apportées par des solutions tampons ; la régulation du pH dépend, en dernier recours, des poumons (excrétion de CO_2) et des reins (régénération de bicarbonate par une excrétion de protons dans l'urine) ; les ions Cl^- excédentaires sont éliminés dans l'urine.

Toxicité expérimentale

Toxicité aiguë

[3]

Le chlorure d'hydrogène, ou ses solutions aqueuses, sont corrosifs ou irritants selon la concentration ; ils induisent des effets locaux sur la peau, les yeux et le tractus gastro-intestinal, après exposition directe à une dose suffisamment élevée.

Voie	Espèce	DL50/CL50
Orale	Rat	238 - 277 mg/kg (sol à 3,3 %)
		700 mg/kg
	Lapin	900 mg/kg
Inhalation (gaz)	Rat	23,7 - 60,9 mg/L/5 min
		5,7 - 7,0 mg/L/30 min
		4,2 - 4,7 mg/L/60 min

	Souris	20,9 mg/L/5 min 3,9 mg/L/30 min 1,7 mg/L/60 min
	Lapin Cobaye	6,5 mg/L/30 min [6]
Inhalation (aérosol)	Rat	45 mg/L/5 min 5,7 - 8,3 mg/L/30 min
	Souris	16,5 mg/L/5 min 2,1 - 3,2 mg/L/30 min
Cutanée	Lapin	> 5 010 mg/kg

Tableau 1 : Toxicité aiguë du chlorure d'hydrogène.

Les signes cliniques d'une exposition au gaz ou à l'aérosol sont une baisse de la fréquence respiratoire (chez la souris à partir de 99 ppm, soit 148 mg/m³ [6]), une irritation et/ou une corrosion des yeux (opacification et érosion de la cornée) et de la peau (en particulier, ulcération du scrotum) ; les animaux meurent, rapidement après l'exposition, par arrêt respiratoire (emphysème alvéolaire, atelectasie et œdème des poumons).

Administré par voie orale, l'acide chlorhydrique provoque, chez le rat, une ulcération de l'estomac, une inflammation aiguë de l'intestin, une décoloration du foie et une hyperémie des poumons. Des lésions sévères et une perméabilité aux ions H⁺ augmentée ont été observées dans l'œsophage de lapins après perfusion avec des solutions d'acide chlorhydrique (40 à 80 mmol/l). Une œsophagite est observée chez le chat traité par cet acide (pH 1 à 1,3) pendant 1 heure.

Des souris, exposées à 304 ppm (453 mg/m³) 6 h/j pendant 3 jours, sont moribondes et présentent une exfoliation de l'épithélium respiratoire et érosion, ulcération et nécrose de l'épithélium olfactif. Aucune modification pathologique des paramètres respiratoires n'est provoquée chez le cobaye par une exposition à 15 mg/m³, 2 h/j, 5 j/sem pendant 7 semaines.

Irritation

Des concentrations comprises entre 3,3 % et 17 % sont irritantes pour la peau ; au-delà, elles sont corrosives.

Sur l'œil, des concentrations supérieures à 3,3 % provoquent une irritation grave ; les symptômes peuvent inclure rougeurs, gonflements, douleurs et larmes. Une exposition prolongée, ou à concentration bien plus forte, induit une opacité cornéenne, une ulcération et une diminution de la vision avec risque d'altération permanente. La sévérité de l'irritation est liée à la durée du traitement (les larmes ont un effet tampon et diluant). Chez le lapin, 0,1 ml d'une solution aqueuse à 10 % provoque une altération permanente de la vision ; la concentration non irritante est 0,33 %.

L'acide chlorhydrique est un irritant respiratoire pour la souris ; la RD50 est de 309 ppm (460 mg/m³), 6 h/j pendant 3 jours.

Sensibilisation

Le test de maximisation chez le cobaye (induction et déclenchement : solution à 1 %) et le test de gonflement de l'oreille de la souris (induction 1 %, déclenchement 5 %) donnent des résultats négatifs.

Toxicité subchronique, chronique

[3]

Une exposition à long terme confirme les effets irritants de l'acide chlorhydrique ou de ses solutions aqueuses.

Des rats et des souris sont exposés à 0-10-20 et 50 ppm, 6 h/j, 5 j/sem pendant 90 jours ; les souris exposées à 50 ppm présentent une baisse de la prise de poids et de nourriture ainsi qu'une baisse du poids du foie (mâle) ; les rats diminuent la prise de nourriture à 20 et 50 ppm et perdent du poids (mâles, 50 ppm). Aucune modification des paramètres sanguins ou urinaux n'a été notée. Des modifications inflammatoires des lèvres et des cavités nasales ont été observées (rats > 10 ppm, souris > 20 ppm). La NOAEL est de 20 ppm chez le rat et la souris si on excepte l'irritation locale.

Une exposition à 10 ppm, 6 h/j, 5 j/semaine pendant toute la durée de la vie induit chez le rat des effets sur le tractus respiratoire supérieur : rhinite, hyperplasie épithéliale ou squameuse et métaplasie squameuse de la muqueuse nasale, hyperplasie du larynx et de la trachée [8].

Des rats ont été exposés à 280-1250 mmol/kg de nourriture (10,2-45,6 mg/kg de nourriture) pendant 7 à 12 semaines. À la plus forte dose, les animaux présentent une baisse de poids, de prise de nourriture, du pH sanguin, de la longueur du fémur et du taux de cendres dans les os.

L'acidification de l'eau de boisson par l'acide chlorhydrique jusqu'à pH 2 provoque, chez le rat exposé pendant 21 semaines, une baisse du volume de l'urine et du taux de protéines urinaires [9].

Effets génotoxiques

[3, 6]

L'acide chlorhydrique n'est pas mutagène in vitro. In vivo, il donne des résultats positifs dans un test.

In vitro, les tests bactériens (test d'Ames *S. typhimurium*, recombinaison mitotique *S. cerevisiae* et *E. coli*, mutation reverse *E. coli*) donnent des résultats négatifs. Les tests non bactériens donnent des résultats positifs à forte dose (aberrations chromosomiques et échanges entre chromatides sœurs cellulaires ovariennes de hamster chinois, avec ou sans activateurs métaboliques, pH = 5,3 - 5,5 ; mutations géniques cellules de lymphome de souris, dose cytotoxique) et négatifs à plus faible dose et pH plus élevé (= 6,3). Les résultats positifs sont considérés comme un artefact dû au pH faible.

In vivo, des résultats positifs sont obtenus dans un test de létalité récessive liée au sexe chez la drosophile par inhalation de vapeurs ou en nourrissant les larves avec la solution aqueuse.

Effets cancérogènes

[3, 6]

L'acide chlorhydrique n'est pas cancérogène pour l'animal.

L'exposition de rats par inhalation à 10 ppm de chlorure d'hydrogène gazeux, 6 h/j, 6 j/sem, pendant 128 semaines, n'augmente ni la mortalité ni l'incidence des tumeurs malignes chez les animaux traités, malgré l'augmentation de l'hyperplasie dans le larynx et la trachée.

L'exposition de souris par voie cutanée (3 - 5 % acide chlorhydrique, 25 à 46 semaines) n'induit pas l'apparition de tumeur maligne.

En exposition combinée (6 h/j, 5 j/sem, 128 semaines), le chlorure d'hydrogène (9,9 ppm, soit 14,8 mg/m³) mélangé avec du formaldéhyde (15,2 ppm, soit 18,7 mg/m³) induit, chez le rat, des carcinomes de la muqueuse nasale de façon identique au formaldéhyde seul. Le taux de tumeurs totales est légèrement plus élevé chez les animaux exposés au mélange réalisé avant la chambre d'inhalation que chez ceux exposés au mélange dans la chambre d'inhalation ou au formaldéhyde seul. Les auteurs suggèrent la formation d'agents alkylants par réaction entre les deux composés [8].

Effets sur la reproduction

[6]

Les effets de l'acide chlorhydrique sur la reproduction ne se manifestent qu'à des concentrations toxiques pour les mères.

Des rates, exposées au chlorure d'hydrogène (450 mg/m³ pendant 1 heure), soit 12 jours avant l'accouplement, soit au 9^{ème} jour de gestation, présentent une létalité importante (30 %) et, chez les survivantes, une perturbation de la fonction pulmonaire (baisse de la saturation en oxygène) et rénale (augmentation de l'excrétion de protéines et de chlorures). La mortalité postnatale est augmentée et la fonction rénale des petits de sexe masculin perturbée (augmentation de la diurèse et baisse de l'excrétion de protéines) si l'exposition est faite pendant la gestation ; le poids des petits est plus faible quand la mère a été exposée avant l'accouplement. Dans les deux cas, on observe une augmentation de la sensibilité pulmonaire.

Toxicité sur l'Homme

Le chlorure d'hydrogène et ses solutions aqueuses sont caustiques et peuvent provoquer, en cas d'exposition à une concentration suffisante, des brûlures chimiques de la peau, des yeux et des muqueuses respiratoire et digestive. Les effets d'une exposition chronique sont également de type irritatif. Dans une évaluation récente (2012), le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a classé les brouillards d'acides inorganiques forts dans le groupe 1 des substances cancérogènes pour l'homme.

Toxicité aiguë

[10 à 14]

En milieu professionnel, les principales voies d'exposition sont les voies respiratoire et cutanée.

La contamination cutanée ou oculaire (projection de solutions d'acide chlorhydrique ou exposition au chlorure d'hydrogène gazeux, à des vapeurs ou des aérosols d'acide) entraîne localement des brûlures chimiques dont la gravité est fonction de la concentration de la solution, de l'importance de la contamination et de la durée du contact. Selon la profondeur de l'atteinte cutanée, on peut observer un érythème chaud et douloureux, la présence de phlyctènes ou une nécrose. L'évolution peut se compliquer de surinfection, de séquelles esthétiques ou fonctionnelles. Au niveau oculaire, la symptomatologie associe une douleur immédiate, un larmoiement, une hyperhémie conjonctivale et souvent un blépharospasme. Des lésions séquellaires sont possibles : adhérences conjonctivales, opacités cornéennes, cataracte, glaucome, voire cécité.

L'exposition par inhalation au chlorure d'hydrogène gazeux, à des vapeurs ou des aérosols de solutions aqueuses d'acide chlorhydrique provoque immédiatement des signes d'irritation des voies respiratoires. Dans un rapport compilant les signes subjectifs d'irritation en fonction du niveau d'exposition au chlorure d'hydrogène chez des ouvriers effectuant du décapage d'acier, les auteurs ont observé l'absence d'effet irritatif à des concentrations de 3 à 4,5 mg/m³, un début d'irritation rapidement régressive à 5,2 mg/m³ et une irritation faible des voies aériennes pour des expositions de l'ordre de 7 à 11 mg/m³. Le chlorure d'hydrogène gazeux étant très hydrosoluble, il est rapidement dissous et provoque des lésions des voies aériennes supérieures. Quant à la pénétration dans l'arbre respiratoire des brouillards d'acide et la localisation initiale des lésions, elles dépendent notamment de la taille de l'aérosol. La symptomatologie observée comprend : rhinorrhée, éternuements, sensation de brûlure nasale et pharyngée, toux, dyspnée, douleur thoracique. La survenue d'un œdème laryngé ou d'un bronchospasme peut d'emblée engager le pronostic vital. À l'arrêt de l'exposition, la symptomatologie régresse le plus souvent, mais un œdème pulmonaire lésionnel peut survenir de façon retardée, jusqu'à 48 heures après l'exposition. Secondairement, la surinfection bactérienne est la complication la plus fréquente. L'hypersecretion bronchique et la desquamation de la muqueuse bronchique en cas de brûlure étendue sont responsables d'obstructions tronculaires et d'atélectasies. À terme, des séquelles respiratoires sont possibles : asthme induit par les irritants (en particulier, syndrome de dysfonctionnement réactif des voies aériennes ou syndrome de Brooks), sténoses bronchiques, bronchectasies, fibrose pulmonaire.

L'ingestion d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique est suivie de douleurs buccales, rétrosternales et épigastriques associées à une hypersialorrhée et des vomissements fréquemment sanglants. L'examen de la cavité bucco-pharyngée et la fibroscopie œsogastroduodénale permettent de faire le bilan des lésions caustiques du tractus digestif supérieur. Le bilan biologique révèle une acidose métabolique et une élévation des enzymes tissulaires, témoins de la nécrose tissulaire, une hyperleucocytose, une hémolyse et une hyperchlorémie. Des complications peuvent survenir à court terme : perforation œsophagienne ou gastrique, hémorragie digestive, fistulisation (fistule œsotrachéale ou aorto-œsophagienne), détresse respiratoire (révélant un œdème laryngé, une destruction du carrefour aérodigestif, une pneumopathie d'inhalation ou une fistule œsotrachéale), état de choc (hémorragique, septique...), coagulation intravasculaire disséminée (évoquant une nécrose étendue ou une perforation). L'évolution à long terme est dominée par le risque de constitution de sténoses digestives, en particulier œsophagiennes ; il existe également un risque de cancérisation des lésions cicatricielles du tractus digestif.

Toxicité chronique

[3, 7, 14, 15]

L'exposition répétée au chlorure d'hydrogène gazeux, à des vapeurs ou des aérosols de solutions aqueuses peut entraîner des effets irritatifs :

- dermatite d'irritation et conjonctivite ;
- ulcérations de la muqueuse nasale et orale, épistaxis, gingivorragies ;
- érosions dentaires (des érosions dentaires ont été observées chez 34 des 38 ouvriers, décapeurs dans une usine de galvanisation ; l'évaluation de l'exposition montrait qu'ils étaient exposés à l'acide chlorhydrique à une concentration supérieure à 5 ppm pendant plus d'un quart de leur temps de travail [16] ; on peut noter l'absence de groupe témoin et le faible effectif des salariés ne permettant pas d'analyser une éventuelle relation dose-effet) ;
- bronchite chronique.

Effets cancérogènes

[7]

Dans une récente évaluation, le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a considéré que les données étaient suffisantes concernant le lien entre exposition aux aérosols d'acides inorganiques forts et risque de cancer du larynx mais limitées pour pouvoir affirmer une association causale avec le cancer bronchique. Même s'il semble plausible que la diminution locale du pH en rapport avec l'inhalation d'acides inorganiques forts puisse provoquer des dommages cellulaires et une prolifération réactionnelle, aucun mécanisme n'est formellement identifié comme étant à l'origine des cancers observés.

Effets sur la reproduction

Il n'y a pas de donnée humaine permettant d'évaluer les effets de l'exposition au chlorure d'hydrogène sur la reproduction (fertilité, développement). De tels effets ne semblent pas plausibles dans les conditions d'exposition professionnelle [15].

Réglementation

Rappel : La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : Février 2019

Les textes cités se rapportent essentiellement à la prévention du risque en milieu professionnel et sont issus du Code du travail et du Code de la sécurité sociale. Les rubriques "Protection de la population", "Protection de l'environnement" et "Transport" ne sont que très partiellement renseignées.

Sécurité et santé au travail

Mesures de prévention des risques chimiques (agents chimiques dangereux)

- Articles R. 4412-1 à R. 4412-57 du Code du travail.
- Circulaire DRT du ministère du travail n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au JO).

Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 4222-1 à R. 4222-26 du Code du travail.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au JO).
- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (JO du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (JO du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

Valeurs limites d'exposition professionnelle (Françaises)

- Article R. 4412-149 du Code du travail : Décret n° 2006-133 du 9 février 2006.

Maladies à caractère professionnel

- Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

Travaux interdits

- Jeunes travailleurs de moins de 18 ans : article D. 4153-17 du Code du travail. Des dérogations sont possibles sous conditions : articles R. 4153-38 à R. 4153-49 du Code du travail.

Entreprises extérieures

- Article R. 4512-7 du Code du travail et arrêté du 19 mars 1993 (JO du 27 mars 1993) fixant la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

Classification et étiquetage

a) substances

Le règlement CLP (règlement (CE) n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (L 353, JOUE du 31 décembre 2008)) introduit, dans l'Union européenne, le nouveau système général harmonisé de classification et d'étiquetage. La classification et l'étiquetage du chlorure d'hydrogène et de ses solutions aqueuses figurent dans l'annexe VI du règlement CLP. Les classifications sont :

- selon le règlement (CE) n° 1272/2008 modifié

Chlorure d'hydrogène (gaz sous pression)

- Toxicité aiguë (par inhalation) catégorie 3 ; H331
- Corrosion catégorie 1A ; H314

Acide chlorhydrique en solution (> 25 %)

- Corrosion catégorie 1B ; H314
- Toxicité spécifique pour certains organes cibles - Exposition unique, catégorie 3 : Irritation des voies respiratoires ; H335.

b) mélanges (préparations) contenant du chlorure d'hydrogène ou de l'acide chlorhydrique :

- Règlement (CE) n° 1272/2008.

Des limites spécifiques de concentration ont été fixées pour l'acide chlorhydrique.

Protection de la population

- Article L. 1342-2 en application du règlement CE/1272/2008 (CLP) :
 - détention dans des conditions déterminées (art. R. 5132-66) (pour le chlorure d'hydrogène anhydre) ;
 - étiquetage (cf. n°5 Classif & étiquetage ;
 - cession réglementée (art. R. 5132-58 et R. 5132-59) (pour le chlorure d'hydrogène anhydre).

Protection de l'environnement

Les installations ayant des activités, ou utilisant des substances, présentant un risque pour l'environnement peuvent être soumises au régime ICPE (Installations classées pour la protection de l'environnement). Pour savoir si une installation est concernée, se référer à la nomenclature ICPE en vigueur ; le ministère chargé de l'environnement édite une brochure téléchargeable et mise à jour à chaque modification (www.installationsclassées.developpement-durable.gouv.fr/La-nomenclature-des-installations.html). Pour plus d'information, consulter le ministère ou ses services (DREAL (Directions Régionales de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement) ou les CCI (Chambres de Commerce et d'Industrie)).

Transport

Se reporter entre autre à l'Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route (dit " Accord ADR ") en vigueur au 1er janvier 2017 (www.unece.org/fr/trans/danger/publi/adr/adr2017/17contentsf.html). Pour plus d'information, consulter les services du ministère chargé du transport.

Recommandations

Le stockage et la manipulation du chlorure d'hydrogène diffèrent selon qu'il s'agit du gaz anhydre ou de solutions aqueuses plus ou moins concentrées d'acide chlorhydrique.

Au point de vue technique

Information et formation des travailleurs

- **Instruire le personnel** des risques présentés par le chlorure d'hydrogène (gaz liquéfié sous pression) et les solutions aqueuses de chlorure d'hydrogène ou d'acide chlorhydrique, des précautions à observer, des mesures d'hygiène à mettre en place ainsi que des mesures d'urgence à prendre en cas d'accident.
- **Former les opérateurs** à la manipulation des moyens d'extinction (extincteurs, robinet d'incendie armé...).
- Observer une **hygiène corporelle et vestimentaire** très stricte : Lavage soigneux des mains (savon et eau) après manipulation et changement de vêtements de travail. Ces vêtements de travail sont fournis gratuitement, nettoyés et remplacés si besoin par l'entreprise. Ceux-ci sont rangés séparément des vêtements de ville. En aucun cas les salariés ne doivent quitter l'établissement avec leurs vêtements et leurs chaussures de travail.
- Ne pas **fumer, vapoter, boire** ou **manger** sur les lieux de travail.

Manipulation

- N'entreposer dans les ateliers que **des quantités réduites de substance** et ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.
- Pour la manipulation des récipients de chlorure d'hydrogène, gaz sous pression, se conformer strictement aux instructions du fournisseur. Éviter tout choc ou manipulation brutale.
- Effectuer les vidanges, transvasements, dilutions, dissolutions de manière à éviter les surchauffes locales, les projections de liquide et la formation de vapeurs/brouillards/aérosols.
- Pour les dilutions avec l'eau (réaction exothermique), verser lentement l'acide concentré dans l'eau par petites quantités et en agitant. Ne jamais verser l'eau dans l'acide.
- **Éviter tout contact** de produit avec la **peau** et les **yeux**. **Éviter l'inhalation** de vapeurs, aérosols. Effectuer en **système clos** toute opération industrielle qui s'y prête. Dans tous les cas, prévoir une **aspiration** des aérosols et vapeurs à leur source d'émission, ainsi qu'une **ventilation** des lieux de travail conformément à la réglementation en vigueur [19].
- **Réduire** le nombre de personnes exposées au chlorure d'hydrogène et à ses solutions aqueuses.
- Éviter tout rejet atmosphérique.
- Faire contrôler **annuellement** l'exposition atmosphérique des salariés au chlorure d'hydrogène par un **organisme accrédité, sauf dans le cas où** l'évaluation des risques a conclu à un **risque faible** (§ Méthodes de détection et de détermination dans l'air).
- Au besoin, les espaces dans lesquels le chlorure d'hydrogène et ses solutions aqueuses sont stockés et/ou manipulés doivent faire l'objet d'une **signalisation** [20].
- Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du chlorure d'hydrogène ou ses solutions aqueuses sans prendre les précautions d'usage [21].
- Supprimer toute autre source d'exposition par contamination accidentelle (remise en suspension dans l'air, transfert vers l'extérieur ou contact cutané) en procédant à un **nettoyage régulier** des locaux et postes de travail.

Équipements de Protection Individuelle (EPI)

Le choix des EPI dépend des conditions au poste de travail et de l'évaluation des risques professionnels. Ils ne doivent pas être source d'**électricité statique** (chaussures antistatiques, vêtements de protection et de travail dissipateurs de charges) [22, 23]. Une attention particulière sera apportée lors du **retrait des équipements** afin d'éviter toute contamination involontaire. Ces équipements seront éliminés en tant que déchets dangereux [24 à 27].

- Appareils de protection respiratoire : Leurs choix dépendent des conditions de travail ; si un appareil filtrant peut être utilisé, il doit être muni d'un filtre de type BE2P3 lors de la manipulation de chlorure d'hydrogène et de ses solutions aqueuses [28]. Choisir de préférence un masque complet.
- Gants : les matériaux préconisés pour un **contact prolongé** avec l'acide chlorhydrique sont par exemple le caoutchouc naturel, le caoutchouc nitrile, le caoutchouc butyle, le polychloroprène, le polychlorure de vinyle, Viton[®], Barrier[®]. Certains matériaux sont à éviter : le polyéthylène et le polyalcool vinylique [29, 30].
- Vêtements de protection : quand leur utilisation est nécessaire (en complément du vêtement de travail), leurs choix dépendent de l'**état physique** de la substance. **Seul le fabricant** peut confirmer la protection effective d'un vêtement contre la substance. Dans le cas de vêtements réutilisables, il convient de **se conformer strictement à la notice du fabricant** [31].
- Lunettes de sécurité : La rubrique 8 « Contrôles de l'exposition / protection individuelle » de la FDS peut renseigner quant à la nature des protections oculaires pouvant être utilisées lors de la manipulation de la substance [32].
- Bottes et chaussures fermées.

Stockage

- Stocker le chlorure d'hydrogène (gaz liquéfié sous pression) dans des locaux **frais, secs et sous ventilation mécanique permanente**. Tenir à l'écart de la chaleur, des surfaces chaudes, de toute source d'inflammation (étincelles, flammes nues, rayons solaires...), à l'écart des produits incompatibles tels que les oxydants et les bases.
- Stocker les solutions aqueuses de chlorure d'hydrogène dans des locaux **frais et sous ventilation mécanique permanente**. Tenir à l'écart des produits incompatibles tels que les oxydants et les bases.
- Bannir de la construction et du local tout métal ou objet métallique susceptible de réagir avec dégagement d'hydrogène au contact du chlorure d'hydrogène.
- Prendre toutes les dispositions pour s'assurer de la compatibilité des matériaux des récipients de stockage avec le chlorure d'hydrogène et ses solutions aqueuses (en contactant par exemple les fournisseurs de ces substances ou celui du matériau envisagé).
- **Former soigneusement** les récipients et les étiqueter conformément à la réglementation. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement.
- Le sol des locaux sera **Imperméable** et formera **une cuvette de rétention** afin qu'en cas de déversement, les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique ne puissent se répandre au dehors.
- Mettre le matériel **électrique et non-électrique**, y compris l'**éclairage** et la **ventilation**, en conformité avec la réglementation concernant les atmosphères explosives.
- Mettre à disposition dans ou à proximité immédiate du local/zone de stockage des moyens d'extinction adaptés à l'ensemble des produits stockés.
- Prévoir, à proximité du local de stockage, des équipements de protection individuelle, notamment des appareils de protection respiratoire autonomes isolants, un poste d'eau à débit abondant, des douches et fontaines oculaires.

Déchets

- Le stockage des déchets doit suivre les mêmes règles que le stockage des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique à son arrivée (§ stockage).
- Ne pas rejeter à l'égout ou dans le milieu naturel les eaux polluées par l'acide chlorhydrique.
- Conserver les déchets et les produits souillés dans des récipients spécialement prévus à cet effet, **clos et étanches**. Les éliminer dans les conditions autorisées par la réglementation en vigueur.

En cas d'urgence

- En cas de déversement accidentel de solutions aqueuses d'acide chlorhydrique de faible importance, récupérer le produit en l'épongeant avec un **matériau absorbant inerte (boudin, feuilles ou granules hydrophiles (polypropylène en mélange ou non avec des fibres minérales ou végétales et des additifs spéciaux))**. Laver à grande eau la surface ayant été souillée [33].
- Si le déversement est important, **aérer** la zone et **évacuer** le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs **entraînés et munis d'un équipement de protection approprié**. Supprimer toute source d'inflammation potentielle.
- Des appareils de protection respiratoires isolants autonomes sont à prévoir à **proximité et à l'extérieur** des locaux pour les interventions d'urgence.
- Prévoir l'installation de **fontaines oculaires** et de **douches de sécurité**.
- Si ces mesures ne peuvent pas être réalisées sans risque de sur-accident ou si elles ne sont pas suffisantes, contacter les équipes de secours interne ou externe au site.

Au point de vue médical

- **Éviter d'exposer** à des postes comportant un risque d'exposition importante et répétée, les sujets atteints d'affections cutanées, oculaires, cardiaques ou respiratoires chroniques.
- **Lors des visites initiales et périodiques :**
 - **Examen clinique :** Rechercher particulièrement des signes d'irritation cutanée, oculaire, des voies aéro-digestives supérieures et broncho-pulmonaire.
 - **Examens complémentaires :** L'examen clinique initial peut être complété par une radiographie pulmonaire et des épreuves fonctionnelles respiratoires qui serviront d'examen de référence. La fréquence des examens médicaux périodiques et la nécessité ou non d'effectuer des examens complémentaires (radiographie pulmonaire, épreuves fonctionnelles respiratoires...) seront déterminées par le médecin du travail en fonction des données de l'examen clinique et de l'appréciation de l'importance de l'exposition.
- **Autres :** Déconseiller le port de lentilles de contact souples hydrophiles lors de travaux pouvant potentiellement exposer à des vapeurs ou aérosols de cette substance.

Conduites à tenir en cas d'urgence :

- **Contact cutané :** appeler immédiatement un SAMU. Retirer les vêtements souillés (avec des gants adaptés) et laver la peau immédiatement et abondamment à grande eau pendant au moins 15 minutes. Dans tous les cas consulter un médecin.
- **Projection oculaire :** appeler immédiatement un SAMU. Rincer immédiatement et abondamment les yeux à l'eau courante pendant au moins 15 minutes, paupières bien écartées ; En cas de port de lentilles de contact, les retirer avant le rinçage. Dans tous les cas consulter un ophtalmologiste, et le cas échéant signaler le port de lentilles.
- **Inhalation :** appeler immédiatement un SAMU ou un centre antipoison, faire transférer la victime en milieu hospitalier dans les plus brefs délais. Prévenir du risque de survenue d'un œdème pulmonaire lésionnel dans les 48 heures suivant l'exposition même en l'absence de symptôme. Transporter la victime en dehors de la zone polluée en prenant toutes les précautions nécessaires pour les sauveteurs. Si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité et mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. Si la victime est consciente, la maintenir au maximum au repos. Si nécessaire, retirer les vêtements souillés (avec des gants adaptés) et commencer une décontamination cutanée et oculaire (laver immédiatement et abondamment à grande eau pendant au moins 15 minutes).
- **Ingestion :**
 - En cas d'ingestion d'une solution concentrée dont le pH est inférieur à 2, ou d'une grande quantité d'une solution dont le pH n'est pas connu : appeler immédiatement un SAMU, faire transférer la victime par ambulance médicalisée en milieu hospitalier dans les plus brefs délais. Si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité et mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. Si la victime est consciente, faire rincer la bouche avec de l'eau, ne pas faire boire, ne pas tenter de provoquer des vomissements.
 - En cas d'ingestion de quelques gouttes d'une solution diluée (pH supérieur à 2) : appeler rapidement un centre anti poison. Si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité et mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. Si la victime est consciente, faire rincer la bouche avec de l'eau, ne pas faire boire, ne pas tenter de provoquer des vomissements. En cas de symptômes, consulter un médecin.
- **Autres :** préciser, si possible, le pH de la solution responsable. Les risques sont particulièrement graves lorsque le pH est inférieur à 2.

Bibliographie

- 1 | Hydrogen chloride. The Merck index. An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals. 14th edition. Whitehouse Station : Merck and Co ; 2006.
- 2 | Hydrogen chloride. In : Kirk-Othmer - Encyclopedia of chemical technology. 5th edition. Vol. 13. Hoboken : Wiley-Interscience ; 2005 : 808-837.
- 3 | Hydrogen chloride. OECD SIDS Initial Assessment Report for SIAM 15. UNEP, 2002. (<http://www.inchem.org/documents/sids/sids/7647010.pdf>).
- 4 | Hydrogen chloride. Update 2009. In : HSDB. NLM, 2015.(<https://toxnet.nlm.nih.gov/>)
- 5 | Hydrogen chloride. 2009. In : Documentation of the threshold limit values and biological exposures indices. Cincinnati : ACGIH ; 2017 : CD-ROM.
- 6 | Hydrochloric Acid. In : Occupational Exposures to Mists and Vapours from Strong Inorganic Acids and Other Industrial Chemicals. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 54. Lyon : IARC ; 1992 : 189-211, 336 p.(monographs.iarc.fr/).
- 7 | Strong inorganic acids. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risks to Humans. Vol. 100F. IARC ;2012 (www.iarc.fr).
- 8 | Sellakumar AR, Snyder CA, Solomon J et al - Carcinogenicity of formaldehyde and hydrogen chloride in rats. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 1985, 81 : 401-406.
- 9 | Clausing P et Gottschalk M - Effects of drinking water acidification, restriction of water supply and individual caging on parameters of toxicological studies in rats. *Z. Versuchstierkd.* 1989 ; 32 (3) : 129-34.
- 10 | Pontal PG, Brun JG, Lormier G - Brûlures caustiques du tractus digestif supérieur. *Rev Med.* 1983 ; 4-5 : 191-195.
- 11 | Brooks SM, Hammad Y, Richards I et al - The spectrum of irritant-induced asthma. Sudden and not-so-sudden onset and the role of allergy. *Chest.* 1998 ; 113 : 42-49.
- 12 | Garnier R - Acides et anhydrides. In : Bismuth C, Baud PJ, Conso F et al. - Toxicologie Clinique. 5^e édition. Paris, Flammarion Médecine-Sciences ; 2000 : 699-713, 1092 p.
- 13 | Acides et bases minérales fortes. In : Testud F - Pathologie toxique professionnelle et environnementale. 3^e édition. Paris, éditions ESKA ; 2005 : 69-76, 672 p.
- 14 | Bingham E, Cohrssen B, Powell CH (Eds) - Patty's toxicology. 5th ed. Vol. 3. New York : John Wiley and Sons ; 2001 : 862 p.
- 15 | Van der Hagen M, Jarnberg J - 140. Sulphuric, hydrochloric, nitric and phosphoric acids. The Nordic Expert Group for Criteria Documentation of Health Risks from Chemicals. 2009 ; 43 (7) : 122 p. (gupea.ub.gu.se/handle/2077/21106).
- 16 | Remijn B, Koster P, Houthuijs D, Boleij J et al - Zinc chloride, zinc oxide, hydrochloric acid exposure and dental erosion in a zinc galvanizing plant in the Netherlands. *Ann Occup Hyg.* 1982 ; 25 : 299-307.
- 17 | Courtois B, Cadou S - Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France. 4^{ème} édition. Aide-mémoire technique. Edition ED 984. INRS, 2016 (www.inrs.fr/media.html?ref=INRS=ED%20984).
- 18 | Hydrogen chloride. In : Guide to Occupational Exposure Values. Cincinnati : ACGIH ; 2018.
- 19 | Principes généraux de ventilation. Guide pratique de ventilation ED 695. INRS, 2015 (<http://www.inrs.fr>).
- 20 | Signalisation de santé et de sécurité au travail - Réglementation. Brochure ED 6293. INRS, juillet 2017 (<http://www.inrs.fr>).
- 21 | Cuves et réservoirs. Interventions à l'extérieur ou à l'intérieur des équipements fixes utilisés pour contenir ou véhiculer des produits gazeux, liquides ou solides. Recommandation CNAM R 435. Assurance Maladie, 2008 (https://www.ameli.fr/entreprise/tableau_recommandations).
- 22 | Vêtements de travail et équipements de protection individuelle - Propriétés antistatiques et critère d'acceptabilité en zone ATEX. Note documentaire ND 2358. INRS, juin 2012 (<http://www.inrs.fr>).
- 23 | EPI et vêtements de travail : mieux comprendre leurs caractéristiques antistatiques pour prévenir les risques d'explosion. Notes techniques NT33. INRS, décembre 2015 (<http://www.inrs.fr>).
- 24 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer sa tenue de protection en toute sécurité. Cas n°1 : Décontamination sous la douche. Dépliant ED 6165. INRS, décembre 2013 (<http://www.inrs.fr>).
- 25 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer sa tenue de protection en toute sécurité. Cas n°3 : Sans décontamination de la tenue. Dépliant ED 6167. INRS, décembre 2013 (<http://www.inrs.fr>).
- 26 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer ses gants en toute sécurité. Gants à usage unique. Dépliant ED 6168. INRS, décembre 2013 (<http://www.inrs.fr>).
- 27 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer ses gants en toute sécurité. Gants réutilisables. Dépliant ED 6169. INRS, décembre 2013 (<http://www.inrs.fr>).
- 28 | Les appareils de protection respiratoire - Choix et utilisation. Brochure ED 6106. INRS, juillet 2017 (<http://www.inrs.fr>).
- 29 | Des gants contre le risque chimique. Fiche pratique de sécurité ED 112. INRS, janvier 2003 (<http://www.inrs.fr>).
- 30 | Forsberg K, Den Borre AV, Henry III N, Zeigler JP - Quick selection guide to chemical protective clothing. 6th ed. Hoboken : John Wiley & Sons ; 260 p
- 31 | Quels vêtements de protection contre les risques chimiques. Fiche pratique de sécurité ED 127. INRS, mars 2015 (<http://www.inrs.fr>).
- 32 | Les équipements de protection individuelle des yeux et du visage - Choix et utilisation. Brochure ED 798. INRS, décembre 2009 (<http://www.inrs.fr>).
- 33 | Les absorbants industriels. Aide-mémoire technique ED 6032. INRS, juin 2008 (<http://www.inrs.fr>).
- 34 | Mise en oeuvre de la réglementation relative aux atmosphères explosives (ATEX). Guide méthodologique ED 945. INRS ; 2011 (<http://www.inrs.fr>).
- 35 | Evaluation du risque incendie dans l'entreprise. Guide méthodologique ED 970. INRS ; 2012 (<http://www.inrs.fr>).
- 36 | Les extincteurs d'incendie portatifs, mobiles et fixes. Brochure ED 6054. INRS ; 2014 (<http://www.inrs.fr>).
- 37 | Air des lieux de travail. Détermination des acides inorganiques par chromatographie ionique - Partie 2 : Acides volatils, sauf acide fluorhydrique (acide chlorhydrique, acide bromhydrique et acide nitrique). Norme NF ISO 21438-2. Indice de classement X43-211-2. La Plaine Saint-Denis : AFNOR ; Novembre 2010.
- 38 | Anions minéraux M-53. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2018 (www.inrs.fr/metro-pol/).



Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES

39 | Anions minéraux M-144. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2017 (www.inrs.fr/metropol/).

40 | Anions minéraux M-137. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2018 (www.inrs.fr/metropol/).

41 | VOLATILE ACIDS, by Ion Chromatography (Hydrogen chloride, Hydrogen Bromide, Nitric Acid). Method 7907. In : NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th edition. NIOSH, 2014 (www.cdc.gov/niosh/nmam).

Auteurs

D. Jargot, F. Marc, N. Nikolova-Pavageau, F. Pillière, S. Robert, O. Schneider, P. Serre.

Historique des révisions

1 ^{re} édition	1965
2 ^e édition (mise à jour complète)	1987
3 ^e édition (mise à jour partielle) ■ Réglementation	1997
4 ^e édition (mise à jour partielle) ■ Etiquette ■ Réglementation	2010
5 ^e édition (mise à jour partielle) ■ Etiquette ■ Utilisations ■ Propriétés physiques ■ Propriétés chimiques ■ Valeurs limites d'exposition professionnelle ■ Méthodes de détection et de détermination dans l'air ■ Réglementation ■ Recommandations ■ Bibliographie	Février 2019

Annexe 2- Fiche toxicologique du sulfure d'hydrogène



Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES

Sulfure d'hydrogène

Fiche toxicologique n°32

Généralités

Edition _____ 2014

Formule :

H₂S

Substance(s)

Formule Chimique	Détails	
H ₂ S	Nom	Sulfure d'hydrogène
	Numéro CAS	7783-06-4
	Numéro CE	231-977-3
	Numéro index	016-001-00-4
	Synonymes	Hydrogène sulfuré

Etiquette



SULFURE D'HYDROGÈNE

Danger

- H220 - Gaz extrêmement inflammable
- H330 - Mortel par inhalation
- H400 - Très toxique pour les organismes aquatiques

Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.
231-977-3

Selon l'annexe VI du règlement CLP.

ATTENTION : pour la mention de danger H 330, se reporter à la section "Réglementation".

Caractéristiques

Utilisations

Le sulfure d'hydrogène est utilisé dans l'industrie chimique pour la fabrication d'acide sulfurique, de sulfures inorganiques (en particulier le sulfure et l'hydrogénosulfure de sodium), de composés organiques sulfurés tels que des thiols et des additifs pour lubrifiants. Il sert également pour la production d'eau lourde dans l'industrie nucléaire et en métallurgie pour l'élimination, sous forme de sulfures, des impuretés présentes dans certains minerais.

Sources d'exposition

Les sources naturelles de sulfure d'hydrogène sont variées ; il est notamment présent dans le charbon, le pétrole et le gaz naturel et se forme par fermentation anaérobie des substances organiques les plus diverses. Par ailleurs, de nombreuses activités industrielles peuvent dégager du sulfure d'hydrogène résultant de réactions chimiques sur des composés soufrés.

En dehors des utilisations de ce gaz, il existe donc de nombreuses circonstances au cours desquelles les travailleurs peuvent être exposés, en particulier les suivantes :

- captage et épuration du gaz naturel ;
- raffinage et cracking de pétroles riches en soufre ;
- vulcanisation du caoutchouc ;
- fabrication de la viscosité ;
- tanneries ;
- travaux dans les fosses d'aisance, les égouts et les stations d'épuration, en particulier lors de traitements en milieu acide.

Propriétés physiques

[1 à 5]

À température ambiante et pression atmosphérique, le sulfure d'hydrogène est un gaz incolore, plus lourd que l'air, d'odeur fétide caractéristique (« œuf pourri »). La sensation olfactive n'augmente pas avec la concentration du gaz dans l'air ; il peut même arriver que l'odeur décelable à de très faibles concentrations (0,02 à 0,1 ppm) s'atténue ou même disparaisse à forte concentration (anesthésie de l'odorat au-dessus de 100 ppm).

Le sulfure d'hydrogène est soluble dans certains solvants organiques (notamment éthanol, acétone, oxyde de diéthyle, hydrocarbures, glycols) et dans l'eau (0,398 g/100 g de solution à 20 °C et 101 kPa). Les solutions obtenues sont faiblement acides et connues sous le nom d'acide sulfhydrique ; elles s'oxydent lentement en soufre et en eau sous l'action de l'oxygène dissous.

Le point triple du sulfure d'hydrogène est - 85,5 °C.

Le poids spécifique du liquide est de 0,960 g/L à 60 °C et 1737 kPa (pression saturante).

Nom Substance	Détails	
Sulfure d'hydrogène	N° CAS	7783-06-4
	Etat Physique	Gaz
	Masse molaire	34,08
	Point d'ébullition	- 60 °C
	Densité gaz / vapeur	1,19
	Pression de vapeur	1 780 kPa à 20 °C
	Point critique	100,4 °C à 9 010 kPa
	Température d'auto-inflammation	260 °C
	Limites d'explosivité ou d'inflammabilité (en volume % dans l'air)	limite inférieure : 4 % limite supérieure : 46 %

À 25 °C et 101 kPa, 1 ppm = 1,4 mg/m³.

Propriétés chimiques

[1 à 5]

À température ordinaire, le sulfure d'hydrogène est un composé stable. En l'absence de catalyseur, sa dissociation en hydrogène et soufre intervient à des températures très élevées.

Le sulfure d'hydrogène brûle dans l'air ou l'oxygène en donnant des fumées hautement toxiques d'oxydes de soufre. C'est un composé réducteur qui peut réagir dangereusement (risque d'inflammation spontanée et d'explosion) avec les agents oxydants.

Un grand nombre de métaux et d'alliages (aluminium, stellite, Inconel[®], aciers inoxydables 304 et 316) peuvent être utilisés au contact du sulfure d'hydrogène anhydre. En présence d'humidité, seuls les aciers inoxydables type 316 et 18 - 8 chrome-nickel et l'aluminium ne sont pas attaqués. La résistance des caoutchoucs et des matières plastiques au sulfure d'hydrogène est variable.

Récipients de stockage

Le sulfure d'hydrogène est stocké dans des bouteilles en acier, soit pur et liquéfié sous pression, soit à l'état gazeux dilué dans d'autres gaz.

Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle

Des valeurs limites d'exposition professionnelle **contraignantes** dans l'air des lieux de travail ont été établies en France pour le sulfure d'hydrogène (art. R. 4412-149 du Code du travail)

Substance	Pays	VME (ppm)	VME (mg/m ³)	VLCT (ppm)	VLCT (mg/m ³)
Sulfure d'hydrogène	France (VLEP contraignante)	5	7	10	14

Sulfure d'hydrogène	États-Unis (ACGIH)	1	1,4	5	7
Sulfure d'hydrogène	Allemagne (Valeur MAK)	5	7,1	-	-

Méthodes de détection et de détermination dans l'air

- Prélèvement au travers d'un échantillonneur (protégé de la lumière), constitué d'un tampon en cellulose humidifié juste avant le prélèvement (pour stabiliser l'hygrométrie) et de deux filtres en fibre de quartz imprégnés d'acétate de cadmium : désorption du sulfure de cadmium formé sur les filtres à l'aide de dichlorhydrate de N,N-diméthyl-1,4-phénylènediamine en milieu acide, en présence de chlorure ferrique. Dosage du bleu de méthylène formé par spectrophotométrie [6].
- Prélèvement au travers d'un échantillonneur spécial, comprenant un filtre (de diamètre 13 mm) en fibre de verre imprégné de carbonate de sodium (pour supprimer une possible interférence par le dioxyde de soufre) suivi d'un tube rempli de gel de silice traité au nitrate d'argent. Extraction du sulfure d'argent, formé sur le gel de silice, par un mélange de cyanure de sodium et de soude puis conversion du sulfure en sulfate à l'aide de peroxyde d'hydrogène. Analyse du sulfate par chromatographie ionique avec détection conductimétrique [7].
- Prélèvement au travers d'un échantillonneur constitué d'un préfiltre en polymère fluoré (PTFE) suivi d'un tube rempli de deux plages (400 mg/200 mg) de charbon actif. Extraction du sulfure et conversion en sulfate par un mélange d'ammoniacque et de peroxyde d'hydrogène. Analyse du sulfate par chromatographie ionique avec détection conductimétrique [19].
- L'utilisation d'un tube réactif colorimétrique (le tube passif GASTEC (Hydrogen sulphide n°4D par exemple) est possible en toute première approche, mais n'assure ni la sélectivité ni la précision nécessaires à une comparaison aux valeurs limites d'exposition professionnelle.

Incendie - Explosion

Le sulfure d'hydrogène est un gaz extrêmement inflammable, qui peut former des mélanges explosifs avec l'air. D'autre part, le contact avec les produits oxydants peut être une source d'incendie et d'explosion.

En cas d'incendie, le dioxyde de carbone et les poudres chimiques pourront être utilisés comme agent extincteur, mais seulement si on est certain de pouvoir stopper l'émission de gaz. Dans le cas contraire, il est préférable d'éloigner de la flamme tout élément combustible et de laisser brûler.

En raison de la toxicité du sulfure d'hydrogène et des fumées émises, les intervenants seront équipés d'appareils de protection respiratoire isolants autonomes et de combinaisons de protection spéciales

Pathologie - Toxicologie

Toxicocinétique - Métabolisme

[8, 12, 13]

Le sulfure d'hydrogène est bien absorbé par voie respiratoire et très peu par voie cutanée. Il est rapidement distribué dans les principaux organes, il induit une hypoxie cellulaire. Il est éliminé par les reins et le tube digestif après métabolisation notamment en thiosulfates.

Chez l'animal

Le sulfure d'hydrogène est absorbé par inhalation. L'absorption cutanée est minimale. Il est distribué chez le rat et le cobaye dans le cerveau, le foie, les reins, le pancréas et l'intestin grêle après fixation aux protéines plasmatiques, essentiellement à l'albumine.

Chez l'animal, le sulfure d'hydrogène serait métabolisé par trois voies principales :

- oxydation du sulfure en sulfate essentiellement dans le foie mais aussi dans les reins ;
- méthylation en méthanthiol et sulfure de diméthyle dans la muqueuse intestinale et le foie ; cette voie métabolique est utilisée lors de la dégradation du sulfure d'hydrogène produit par les bactéries intestinales ; son importance n'est pas connue dans le métabolisme du sulfure d'hydrogène exogène ;
- réaction avec les métalloprotéines (cytochrome oxydase, méthémoglobine, ferritine, catalase, peroxydase) et les protéines contenant un groupement disulfure (succinate-déshydrogénase).

L'élimination du sulfure d'hydrogène administré par voie intraveineuse est minimale dans l'air expiré (< 5 %) chez le chien, le lapin et le rat et s'arrête après 1 minute.

L'excrétion urinaire du sulfure d'hydrogène n'a pas été étudiée quantitativement. Toutefois, des études menées avec d'autres sulfures ont montré que l'excrétion des sulfates est essentiellement urinaire (50 % d'une dose orale de sulfure de baryum).

L'intoxication humaine a lieu essentiellement par voie respiratoire. Le sulfure d'hydrogène ne s'accumule pas dans l'organisme. Il n'est ni exhalé ni éliminé sous forme inchangée dans les urines, mais rapidement oxydé et éliminé par voies intestinale et urinaire sous forme de thiosulfates, sulfites et sulfates. Pour la surveillance biologique, les thiosulfates ont été proposés comme indicateurs d'exposition. Ils apparaissent dans l'urine après un temps de latence d'environ 17 heures. Malgré son manque de sensibilité, le dosage des ions sulfures dans le sang, effectué dans les 45 min après l'exposition, peut refléter la gravité d'une intoxication.

Mode d'action

[8, 13]

Le sulfure d'hydrogène est un puissant inhibiteur de la cytochrome-oxydase mitochondriale en se fixant au fer trivalent contenu dans l'hème. La cytochrome-oxydase est la dernière enzyme de la chaîne des cytochromes qui transfère ses électrons à l'oxygène, le combinant à l'hydrogène pour former de l'eau. En présence de sulfure d'hydrogène, le transfert d'électrons à l'oxygène ne peut pas avoir lieu. Toute la chaîne de transport d'électrons est bloquée et la respiration tissulaire, source primaire d'énergie, est arrêtée engendrant une hypoxie qui endommage les organes fortement oxygène-dépendants comme le cerveau, les reins et le cœur. L'hypoxie tissulaire est aussi associée à la peroxydation des lipides, qui est la cause directe des modifications dans les neurotransmetteurs membranaires de la cellule nerveuse et de l'inhibition de la synthèse protéique.

La réaction avec d'autres métalloprotéines (peroxydase, catalase...) ou avec des protéines contenant un groupement disulfure (succinate-déshydrogénase) conduit soit à des inhibitions enzymatiques, qui contribuent à l'action toxique, soit à une détoxification (par capture des sulfures sur le fer de la méthémoglobine ou sur le pont disulfure du glutathion oxydé).

Enfin, le sulfure d'hydrogène aqueux est un acide faible dont le produit de dissociation HS⁻ forme, en milieu alcalin au niveau des muqueuses, du sulfure de sodium caustique, responsable de l'effet irritant.

Toxicité expérimentale

Toxicité aiguë

[8 à 10]

L'intoxication par inhalation se traduit par une irritation des muqueuses oculaire et respiratoire, des effets sur le système nerveux central (coma, convulsions parfois mortels) ainsi que des troubles respiratoires et cardiaques. Il produit des lésions cellulaires au niveau de la cornée, du cortex cérébral, des poumons et du foie.

Le sulfure d'hydrogène est toxique par inhalation. Chez le rat, la CL50 est de 444 ppm pour une exposition de 4 heures ; chez la souris, elle est de 1 000 ppm pour une exposition de 30 minutes ou 100 ppm pour une exposition de 7 h 30.

Dans la majorité des espèces, l'inhalation est responsable :

- d'un effet local irritation des yeux, du nez et de la gorge à partir de 200 ppm pendant 1 heure. Des hémorragies nasales et buccales surviennent chez le chien après une exposition à 1200 ppm ;
- d'effets systémiques : neurologiques centraux (excitation, convulsions, tremblements puis, après une exposition de plusieurs heures à 700 ppm ou immédiatement à 1800 ppm, paralysie, collapsus et mort), respiratoires et cardiaques (augmentation des fréquences respiratoire et cardiaque dans les premières minutes de l'exposition puis ralentissement ; l'arrêt cardiaque suit l'arrêt respiratoire), stimulation des chimiorécepteurs carotidiens chez le chat (900 ppm, 5 min) ou le chien (1700 ppm, 5 min) entraînant une contraction splénique (d'où une augmentation du nombre d'érythrocytes circulants et une stimulation des surrénales ayant pour conséquence une hyperglycémie).

L'examen histopathologique révèle :

- des lésions de la cornée : œdème des cellules de la couche superficielle du stroma cornéen (chez le rat après 10 min à 1300 ppm ou 3 h à 54 ppm) ;
- une nécrose du cortex cérébral et une réduction du nombre de cellules de Purkinje dans le cortex cérébelleux chez le singe après 22 minutes à 500 ppm ; une réduction de la synthèse protéique cérébrale est observée chez la souris 24 et 48 heures après une exposition de 2 heures à 100 ppm ;
- une hyperémie hépatique modérée chez le singe exposé 22 minutes à 500 ppm ;
- un œdème pulmonaire dans la majorité des espèces.

Chez le lapin (exposé 5 min à 600 ppm ou 10 min à 400 ppm), le sulfure d'hydrogène provoque l'arrêt définitif des mouvements ciliaires des cellules de la trachée.

Toxicité subchronique, chronique

[8, 9]

L'exposition répétée provoque des effets variables selon les espèces. Les lésions atteignent la muqueuse nasale, le cerveau, la thyroïde et des modifications enzymatiques sont notées dans le foie, les poumons, le cœur et les reins.

L'inhalation répétée de sulfure d'hydrogène induit :

- chez le rat et la souris, une inflammation de la muqueuse nasale, une baisse de poids corporel et du cerveau (80 ppm/j, 90 j) ;
- chez le rat, une hyperplasie des cellules sécrétrices thyroïdiennes, dépendante de la dose (14 - 28 ppm, 4 h/j, 5 j/sem, 4 mois) ;
- chez le lapin, des extrasystoles ventriculaires et des troubles de la repolarisation ventriculaire (71,4 ppm, 30 min/j, 5 j) ;
- chez le cobaye, une baisse des lipides et des phospholipides intracérébraux sans modification du taux de cholestérol (20 ppm/j, 11 j) ;
- dans de nombreuses espèces, des modifications d'activités enzymatiques cérébrales, pulmonaires, cardiaques, rénales et sériques.

Effets génotoxiques

[8]

Le sulfure d'hydrogène n'a pas été correctement évalué au plan de la génotoxicité.

L'effet génotoxique du sulfure d'hydrogène gazeux n'a pas été étudié. Quelques études ont été menées avec du sulfure de sodium qui s'hydrolyse en milieu physiologique. Deux de ces études se sont révélées négatives (induction de mutation chez *Micrococcus aureus* et de micronoyaux dans la moelle osseuse de souris) et une troisième a montré un pouvoir mutagène faible pour *Salmonella typhimurium* (dans des conditions expérimentales très particulières) et pour la drosophile.

Effets cancérogènes

[8]

Le sulfure d'hydrogène n'a pas été correctement évalué au plan de la cancérogénicité.

Aucune étude de cancérogenèse n'a été menée avec le sulfure d'hydrogène. L'administration de sulfure de sodium, par gavage chez le rat (9 - 18 mg/kg, 2 fois/sem, 56 sem puis 2 à 3 fois/sem, 22 sem) ne montre pas d'effet cancérogène ; cependant, le faible taux de survie des animaux ne permet pas de conclure.

Effets sur la reproduction

[11]

Une étude montre un effet fœtotoxique sans toxicité maternelle du sulfure d'hydrogène.

Chez le rat, une exposition prénatale à une dose ne provoquant pas de toxicité maternelle (100 ppm, 6 h/j, du 6^{ème} au 20^{ème} jour de gestation) entraîne une baisse légère mais significative du poids corporel fœtal, sans anomalie externe.

Toxicité sur l'Homme

L'exposition aiguë est responsable de troubles variables selon le niveau d'exposition, les signes vont de l'irritation des muqueuses oculaire et respiratoire à l'œdème pulmonaire parfois retardé accompagné de troubles neurologiques (céphalée, coma, convulsion) et du rythme cardiaque. Ces effets, lorsqu'ils n'entraînent pas le décès, peuvent laisser des séquelles neurologiques. Les effets chroniques ne sont pas spécifiques, il s'agit d'effets irritants (conjonctivite, œdème cornéen, rhinite, bronchite, dermatite), de troubles digestifs et neurologiques plus ou moins sévères.

Toxicité aiguë

[8 à 10, 14 à 18]

Les effets observés sont essentiellement liés aux propriétés irritantes et anoxiantes de ce gaz. Aux concentrations supérieures à 1000 ppm, le décès survient de façon très rapide en quelques minutes. À partir de 500 ppm, une rapide perte de connaissance est suivie d'un coma parfois convulsif, accompagné de troubles respiratoires (dyspnée et cyanose), d'un œdème pulmonaire, de troubles du rythme cardiaque (brady- ou tachycardie, fibrillation) et de modifications tensionnelles (hypotension le plus souvent). Si l'exposition n'est pas interrompue, la mort survient rapidement.

Par contre, si le sujet peut être retiré de la zone polluée et correctement traité, la récupération est le plus souvent rapide mais peut être marquée par une encéphalopathie réversible et des séquelles neuropsychiques (trouble du comportement, amnésie, hallucinations...) ou respiratoires (fibrose).

Au cours de ces intoxications, on note une acidose métabolique intense.

Des formes plus discrètes se caractérisent, dès 100 ppm, par une irritation des muqueuses oculaires et respiratoires se traduisant par une conjonctivite, une rhinite, une dyspnée, voire un œdème pulmonaire retardé. Ces manifestations peuvent s'accompagner de céphalée, nausée, sialorrhée et perte de connaissance brève.

Dans un cas, des effets oculaires ont été rapportés ; il s'agissait d'une kératite et d'un œdème papillaire avec hémorragie rétinienne, qui furent réversibles.

Toxicité chronique

[8 à 10, 16 à 18]

Les signes observés ne sont pas spécifiques et intéressent divers organes, en particulier :

- le système nerveux : céphalée, fatigue, insomnie, perte de la libido, troubles de la mémoire, ataxie et mouvements choréo-athétosiques ;
- l'œil : quelques heures après le début d'une exposition à de faibles doses apparaissent une irritation oculaire, avec sensation de brûlure, un inconfort et une photophobie ; dans quelques cas, un œdème cornéen peut survenir se traduisant par un halo autour des objets ; ces signes régressent 24 à 72 heures après l'arrêt de l'exposition ;
- le système digestif, dont l'atteinte est caractérisée par nausée, anorexie, douleurs abdominales et éventuellement diarrhée.

Enfin l'exposition répétée au sulfure d'hydrogène peut être à l'origine de bronchites irritatives et d'une irritation cutanée qui entraîne souvent un érythème douloureux et prurigineux.

Chez les femmes exposées de façon chronique, le taux d'avortements spontanés serait un peu plus élevé que dans la population générale.

Réglementation

Rappel : La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : 3^e trimestre 2014

Les textes cités se rapportent essentiellement à la prévention du risque en milieu professionnel et sont issus du Code du travail et du Code de la sécurité sociale. Les rubriques "Protection de la population", "Protection de l'environnement" et "Transport" ne sont que très partiellement renseignées.

Sécurité et santé au travail

Mesures de prévention des risques chimiques (agents chimiques dangereux)

- Articles R. 4412-1 à R. 4412-57 du Code du travail.
- Circulaire DRT du ministère du travail n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au JO).

Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 4222-1 à R. 4222-26 du Code du travail.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au JO).
- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (JO du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (JO du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

Prévention des incendies et des explosions

- Articles R. 4227-1 à R. 4227-41 du Code du travail.
- Articles R. 4227-42 à R. 4227-57 du Code du travail.
- Articles R. 557-1-1 à R. 557-5-5 et R. 557-7-1 à R. 557-7-9 du Code de l'environnement (produits et équipements à risques).

Valeurs limites d'exposition professionnelle (Françaises)

- Article R. 4412-149 du Code du travail : Décret n° 2012-746 du 9 mai 2012.

Maladies à caractère professionnel

- Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

Entreprises extérieures

- Article R. 4512-7 du Code du travail et arrêté du 19 mars 1993 (JO du 27 mars 1993) fixant la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.



Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES

Travaux interdits

- Jeunes travailleurs de moins de 18 ans : article D. 4153-17 du Code du travail. Des dérogations sont possibles sous conditions : articles R. 4153-38 à R. 4153-49 du Code du travail.

Classification et étiquetage

a) **substance** sulfure d'hydrogène :

Le règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (JOUE L 353 du 31 décembre 2008), dit « Règlement CLP », introduit dans l'Union européenne le système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. La classification et l'étiquetage du sulfure d'hydrogène, harmonisés selon les deux systèmes (règlement et directive 67/548/CEE) figurent dans l'annexe VI du règlement. La classification est :

- selon le règlement (CE) n° 1272/2008 modifié
 - Gaz inflammables, catégorie 1 ; H 220
 - Gaz sous pression (note U)
 - Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 2 (*) ; H 330
 - Danger pour le milieu aquatique - Danger aigu, catégorie 1 ; H 400

() Cette classification est considérée comme une classification minimale ; La classification dans une catégorie plus sévère doit être appliquée si des données accessibles le justifient. Par ailleurs, il est possible d'affiner la classification minimum sur la base du tableau de conversion présenté en Annexe VII du règlement CLP quand l'état physique de la substance utilisée dans l'essai de toxicité aiguë par inhalation est connu. Dans ce cas, cette classification doit remplacer la classification minimale*

- selon la directive 67/548/CEE
 - Extrêmement inflammable ; R 12
 - Très toxique ; R 26
 - Dangereux pour l'environnement ; R 50.

b) **mélanges** (préparations) contenant du sulfure d'hydrogène :

- Règlement (CE) n° 1272/2008 modifié

Les lots de mélanges classés, étiquetés et emballés selon la directive 1999/45/CE peuvent continuer à circuler sur le marché jusqu'au 1er juin 2017 sans réétiquetage ni réemballage conforme au CLP.

Protection de la population

- Article L. 1342-2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73, articles R. 1342-1 à 1342-12 du Code de la santé publique :
 - détention dans des conditions déterminées (article R. 5132-66) ;
 - étiquetage (cf. Réglementation) ;
 - cession réglementée (articles R. 5132-58 et 5132-59).

Protection de l'environnement

- Installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) :

Les installations ayant des activités, ou utilisant des substances, présentant un risque pour l'environnement peuvent être soumises au régime ICPE. Pour savoir si une installation est concernée, se référer à la nomenclature ICPE en vigueur ; le ministère chargé de l'environnement édite une brochure téléchargeable et mise à jour à chaque modification (www.installationsclassées.developpement-durable.gouv.fr/La-nomenclature-des-installations.html). Pour plus d'information, consulter le ministère ou ses services (DREAL (Directions Régionales de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement) ou les CCI (Chambres de Commerce et d'Industrie)).

Transport

Se reporter entre autre à l'Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route (dit " Accord ADR ") en vigueur au 1er janvier 2011 (www.developpement-durable.gouv.fr/-Transport-des-marchandises-.html).

Pour plus d'information, consulter les services du ministère chargé du transport.

Recommandations

Le sulfure d'hydrogène est un gaz très toxique et très inflammable. Des mesures de prévention et de protection particulièrement strictes s'imposent lors de son utilisation et de toute opération au cours de laquelle il peut apparaître.

Au point de vue technique

Stockage

- Stocker les bouteilles de sulfure d'hydrogène à l'air libre ou dans des locaux frais, munis d'une ventilation efficace, à l'abri de l'humidité et de toute source d'ignition ou de chaleur (rayons solaires, flamme, étincelles...) et à l'écart des produits incompatibles (oxygène, tout produit oxydant).
- Fermer et étiqueter soigneusement les récipients.
- Interdire de fumer.
- Mettre le matériel électrique, y compris l'éclairage, en conformité avec la réglementation en vigueur.
- Prendre toutes dispositions pour éviter l'accumulation d'électricité statique.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux zones de stockage sont applicables aux ateliers où est utilisé le sulfure d'hydrogène. En outre :

- Instruire le personnel des risques graves d'intoxication, d'incendie et d'explosion présentés par le sulfure d'hydrogène, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident. Les procédures spéciales en cas d'accident feront l'objet d'exercices d'entraînement.
- Interdire l'accès des zones où existe un risque d'exposition aux personnes non autorisées.
- Effectuer en appareil dos ou sous hotte toute opération susceptible de dégager du sulfure d'hydrogène. Prévoir une aspiration du gaz à sa source d'émission, ainsi qu'une ventilation générale des locaux, tenant compte du fait que le gaz, plus lourd que l'air, se rassemble dans les parties basses.
- Prévoir également des appareils de protection respiratoire autonomes isolants pour certains travaux de courte durée, à caractère exceptionnel, et pour les interventions d'urgence.
- Contrôler en continu la teneur de l'atmosphère en sulfure d'hydrogène et donner l'alarme dès que la concentration dépasse le seuil compatible avec la sécurité du personnel (10 ppm dans un atelier). **Ne pas se fier à l'odeur, car le gaz provoque rapidement une anesthésie olfactive.** Si possible, maintenir la concentration à des valeurs notablement plus faibles que la valeur limite d'exposition pour assurer simultanément la salubrité du local et le confort des salariés.
- Éviter l'exposition de la peau et des yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection, des gants et des lunettes de sécurité.
- Pour la manipulation et l'utilisation des bouteilles contenant le sulfure d'hydrogène, se conformer aux instructions du fabricant.
- Soumettre les installations à un entretien préventif programmé, axé sur l'étanchéité. Ne jamais utiliser une flamme pour détecter les fuites.
- Ne jamais procéder à des travaux sur et dans des cuves et réservoirs ou tout autre endroit susceptible de contenir ou ayant contenu du sulfure d'hydrogène sans appliquer strictement les précautions d'usage [20].
- Dès que l'alarme est donnée :
 - évacuer la zone contaminée, où seuls pourront dès lors pénétrer des opérateurs entraînés, munis d'un équipement de protection ;
 - supprimer toute source d'ignition potentielle ;
 - colmater la fuite et ventiler ;
 - réduire les vapeurs par pulvérisation d'un brouillard d'eau ;
 - empêcher l'évacuation du produit vers un caniveau, un égout ou tout endroit où son accumulation pourrait être dangereuse ;
 - si la fuite provient d'une bouteille et ne peut pas être stoppée, déplacer celle-ci à l'air libre et laisser disperser le produit dans l'atmosphère.
- Éviter les rejets de sulfure d'hydrogène dans l'environnement.
- Dans tous les cas, traiter les déchets, résidus ou bouteilles endommagées dans les conditions autorisées par la réglementation (incinération sous contrôle rigoureux ou évacuation vers un site spécialisé).

Autres activités

La plupart des mesures préconisées ci-dessus sont applicables aux opérations où le sulfure d'hydrogène peut apparaître de manière inattendue, en particulier lors des interventions en espace confiné. Ces opérations devraient être réalisées uniquement par du personnel bien informé, respectant scrupuleusement les mesures de prévention, notamment :

- la présence de deux travailleurs au moins sur le lieu de travail ;
- le maintien, à proximité immédiate, d'un appareil de protection respiratoire pour chaque opérateur ;
- l'utilisation d'un système de détection du gaz.

Au point de vue médical

- À l'embauchage, éviter d'exposer les personnes présentant des affections respiratoires, neurologiques ou oculaires chroniques.
- Lors des examens ultérieurs, étudier ces diverses fonctions ; rechercher en particulier tout signe traduisant un effet irritant sur les muqueuses (oculaire et respiratoire) ou des troubles digestifs. En fonction des effets constatés, une radiographie pulmonaire ou des épreuves fonctionnelles respiratoires pourront être demandées.
- En cas d'inhalation, faire évacuer immédiatement la victime de la zone polluée : les secouristes devront se mettre eux-mêmes à l'abri de tout risque d'intoxication (possibilité d'intoxications collectives mortelles) et d'explosion. Maintenir la victime au repos et en position latérale de sécurité si elle est inconsciente. Transférer en milieu hospitalier, par ambulance médicalisée, pour surveillance et traitement symptomatique.
- En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau et consulter un ophtalmologiste.

Bibliographie

- 1 | Hydrogen sulfide - Fiche n° 313. In : base de données de sécurité CHE- MINFO. Hamilton, Centre Canadien d'Hygiène et de Sécurité (CCHS), 1994.
- 2 | Fiche de données de sécurité n° 037 - Sulfure d'hydrogène. Paris : L'Air liquide ; 1990.
- 3 | Kirk-Othmer - Encyclopedia of Chemical Technology, 3th ed. Vol. 22. New York : Wiley Interscience ; 1983 : 114-122.
- 4 | Encyclopédie des gaz - L'Air liquide. New York : Elsevier ; 1976 : 933-940.
- 5 | Matheson gas data book, 6th ed. Secausus : Matheson Gas Products ; 1980 : 408-415.
- 6 | Hydrogène sulfuré. Fiche 014. In : Métropol. Métrologie des polluants. INRS, 2004 (www.inrs.fr/metropol/).
- 7 | Hydrogen Sulfide. Method 1008. In : Sampling and Analytical Methods. OSHA, 2006 (www.osha.gov/dts/sltc/methods/index.html).
- 8 | Beauchamp RO et al. - A critical review of the literature on hydrogen sulfide toxicity. CRC Critical Reviews in Toxicology. 1984 ; 13 (1) : 25-97.
- 9 | NIOSH Criteria for a recommended standard. Occupational exposure to hydrogen sulfide. Cincinnati : DEHW (NIOSH) : 1977 : 149 p.
- 10 | Environmental Health Criteria n° 19 - Hydrogen sulfide. Genève : OMS ; 1981 : 49 p.
- 11 | Saillenfait AM, Bonnet P, De Ceaurriz J - Effects of inhalation exposure to carbon disulfide and its combination with hydrogen sulfide on embryonal and fetal development in rats. *Toxicology Letters*. 1989 ; 48 : 57-66.
- 12 | Jappinen R, Tenhunen R - Sulphide poisoning : blood sulphide concentration and changes in haem metabolism. *British Journal of Industrial Medicine*. 1990 ; 47 : 283-285.
- 13 | Savolainen H - Mécanismes de la toxicité de l'hydrogène sulfuré. Communication présentée au VII^e Symposium international sur la santé au travail dans la production de fibres artificielles organiques. Cahiers de Notes Documentaires. 1990 ; 139 : 453-455.
- 14 | Schwander D - Œdème pulmonaire toxique après inhalation d'hydrogène sulfuré. *Cahiers d'Asthéologie*. 1972 ; 20 (7) : 785-792.

- 15 | Larcen A et al. - Intoxication collective gravissime par l'hydrogène sulfuré dans une tannerie. *Archives des Maladies Professionnelles*. 1963 ; 24 (6) : 550-553.
- 16 | Ellenhorn MJ, Barceloux DG - Medical Toxicology. Diagnosis and treatments of human poisoning. New York : Elsevier ; 1988 : 836-840.
- 17 | Glass DC - A review of the health effects of hydrogen sulphide exposure. *Annals of Occupational Hygiene*. 1990 ; 34 (3) : 323-327.
- 18 | Jappinen R et al. - Exposure to hydrogen sulphide and respiratory function. *British Journal of Industrial Medicine*. 1990 ; 47 (2) : 824-828.
- 19 | Hydrogen sulfide. Method 6013. In : NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th ed. NIOSH, 1994 (www.cdc.gov/niosh/nmam)
- 20 | Cuves et réservoirs. Recommandation CNAMTS R 435. Paris : INRS ; 2008.

Auteurs

N. Bonnard, T. Clavel, M. Falcy, A. Hesbert, D. Jargot, M. Reynier, S. Robert, O. Schneider

Historique des révisions

1 ^{re} édition	1997
2 ^e édition (mise à jour partielle)	2009
3 ^e édition (mise à jour partielle) <ul style="list-style-type: none">■ Valeurs limites d'exposition professionnelle■ Réglementation	2014
4 ^e édition (mise à jour partielle) <ul style="list-style-type: none">■ Corrections valeurs limites d'exposition professionnelle	2016