

BILAN TOXICOLOGIQUE & CHIMIQUE

L'EXPLORATION ET L'EXPLOITATION DES HUILES ET GAZ DE SCHISTE OU HYDROCARBURES DE ROCHE-MERE PAR FRACTURATION HYDRAULIQUE



André PICOT

Toxicochimiste

*Directeur de recherches honoraires CNRS
Expert français honoraire auprès de l'Union européenne
pour les produits chimiques en milieu de travail
Président de l'Association Toxicologie-Chimie (Paris)*

Paris, le 03 mai 2011

*Avec la collaboration de Joëlle et Pierre DAVID
et de Jérôme TSAKIRIS
(ATC)*

EXPLOITATION DES HUILES ET GAZ DE SCHISTE OU DE ROCHE-MERE ET RISQUES ASSOCIES

SOMMAIRE

INTRODUCTION

I, L'EXTRACTION DES GAZ NON CONVENTIONNELS

II, LES FLUIDES DE FRACTURATION

III, COMPOSES CHIMIQUES MINERAUX CARACTERISES DANS LES FLUIDES DE FRACTURATION

IV, COMPOSES CHIMIQUES ORGANIQUES CARACTERISES DANS LES FLUIDES DE FRACTURATION

V, LES FLUIDES DE FRACTURATION, UN MILIEU REACTIONNEL

VI, VOIES D'EXPOSITION AUX PRODUITS CHIMIQUES PRESENTS DANS LES FLUIDES DE FRACTURATION ET LES RISQUES ASSOCIES

VII, LES PRINCIPAUX PRODUITS TOXIQUES POUR L'HOMME, PRESENTS DANS LES FLUIDES DE FRACTURATION

VIII, UNE CONCLUSION QUI NE PEUT-ETRE QUE PROVISOIRE

...« Nous vivons un tournant historique. Les perspectives d'avenir sont telles que, si nous perdons la terre, c'est l'humanité que nous perdrons. Pour éviter une telle issue, qui ruinera l'avenir de nos enfants et le nôtre peut-être aussi, nous devons faire aujourd'hui des choix qui entraînent des implications monumentales. »...

...« Ce livre est un appel à une révolution. La terre est en danger. Elle ne peut plus faire face à tout ce que nous exigeons d'elle. Elle perd son équilibre, et l'humanité qui en est la cause. »...

...« Cet ouvrage nous rappelle que nous devons retrouver nos liens avec notre passé pour mieux maîtriser notre avenir. »...

...« Le système qui entretient la vie sur notre planète commence à se détraquer et notre survie même est en question. Ce que nos enfants et petits enfants se demanderont, ce n'est pas ce que nous avons dit, mais ce que nous avons fait, souvenez-vous-en. Proposons donc une réponse, une réponse dont nous puissions être fiers. »¹

¹ Extraits de « HARMONIE, Une nouvelle façon de regarder le monde » par le Prince de Galles. Editions Odile Jacob (Octobre 2010)

INTRODUCTION

Comme les réserves de gaz naturel conventionnel (méthane...) décroissent inexorablement et pourraient être épuisées dans une soixantaine d'années, l'extraction des huiles et gaz non conventionnels emprisonnés dans du schiste ou hydrocarbures de roche-mère (roches sédimentaires) ou du charbon apparaît comme une alternative très séduisante pour plusieurs pays (Etats-Unis, Canada, maintenant l'Europe et dans l'avenir la Russie et la Chine).

Le tableau 1, recense les ressources mondiales (en trillions de m³ des trois différents types de gaz).

Type de gaz	Ressources mondiales En trillions de m ³	Estimation des coûts d'extraction en milliers de m ³
Gaz de schiste	666	140 à 210 \$
Gaz de charbon	256	35 à 100 \$
Gaz conventionnel	185	-

Tableau 1 : RESSOURCES MONDIALES DE DIFFERENTS GAZ HYDROCARBONES

(Source : Investors Chronicle, avril 2010)

Les gaz non conventionnels représenteraient plus de quatre fois les ressources de gaz conventionnels.

Si on arrivait à bien exploiter ces gaz non conventionnels, cela changerait considérablement la politique énergétique mondiale, mais à quel prix pour l'environnement, tant les techniques d'extraction actuellement mises en place semblent polluantes !

I, L'EXTRACTION DES GAZ NON CONVENTIONNELS

Si les nappes de gaz conventionnels (méthane) sont bien localisées dans des poches le plus souvent hermétiques, par contre les gisements de gaz non conventionnels sont répartis de manière diffuse dans différentes couches géologiques.

Classiquement, ces gaz non conventionnels se regroupent en trois catégories :

- Les gaz de schiste ou roche-mère enfermés dans différentes formations géologiques argileuses.
- Les gaz de charbon piégés dans des lits de charbon (houille) et responsables des coups de grisou, qui frappent encore fréquemment plusieurs pays charbonniers (Chine).
- Les autres sources de gaz, confinées dans des réservoirs de très faible perméabilité (tigh gas).

L'extraction du gaz naturel de schiste ou roche-mère par fracturation hydraulique (hydraulic fracturing ou fracking) est une technologie récente, qui a débuté aux Etats-Unis à l'échelle industrielle en 2005.

Actuellement le gaz extrait par cette technologie correspond à environ 15% de la production totale de gaz aux Etats-Unis.

Classiquement, deux techniques de forage sont utilisées :

- Le forage vertical, réalisé depuis la surface du sol.
- Le forage horizontal, à partir d'un puits vertical et permettant d'opérer sur de grandes distances (1 à 3 kms).

Ces technologies de plus en plus perfectionnées, permettent d'atteindre des formations géologiques profondes (jusqu'à 4000 mètres de profondeur). A ces profondeurs, comme la perméabilité du schiste est très faible et ne peut permettre l'extraction du gaz inclus, il est obligatoire de fracturer la roche par des techniques chimiques très puissantes (eau, fluides spéciaux sous pression).

La fracturation dite hydraulique se fait par injection d'eau (2000 à 20.000m³ par cycle de fracturation) sous forte pression (plus de 76MPa) avec du sable fin et des produits chimiques qui empêchent les fractures de se refermer, comme l'indique le schéma 1 et 2, ci-après :

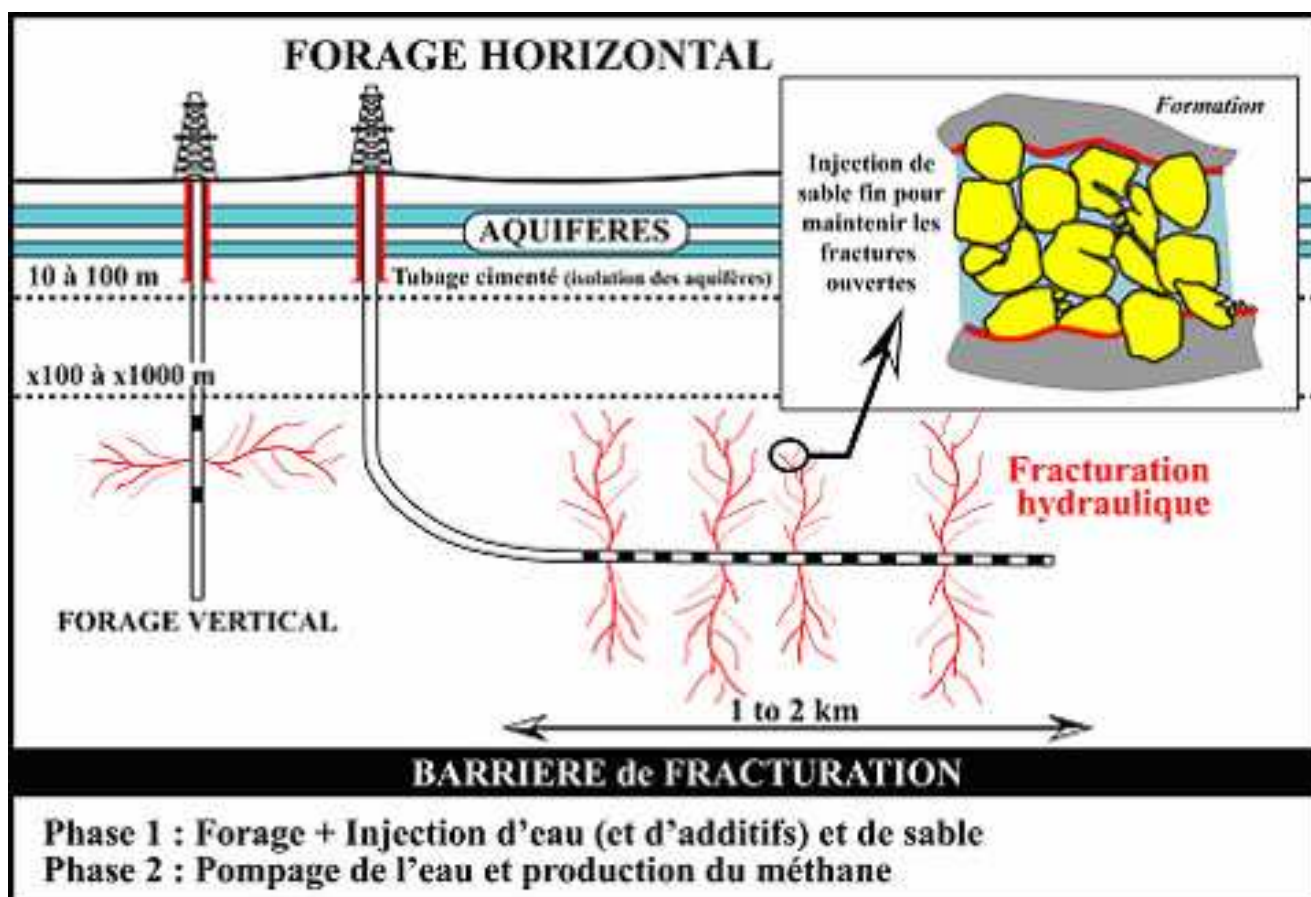


Schéma 1
**TECHNIQUES DE FORAGE UTILISEES CLASSIQUEMENT
POUR EXTRAIRE LE GAZ ET HUILES DE SCHISTE**

L'EXTRACTION DU GAZ DE SCHISTE

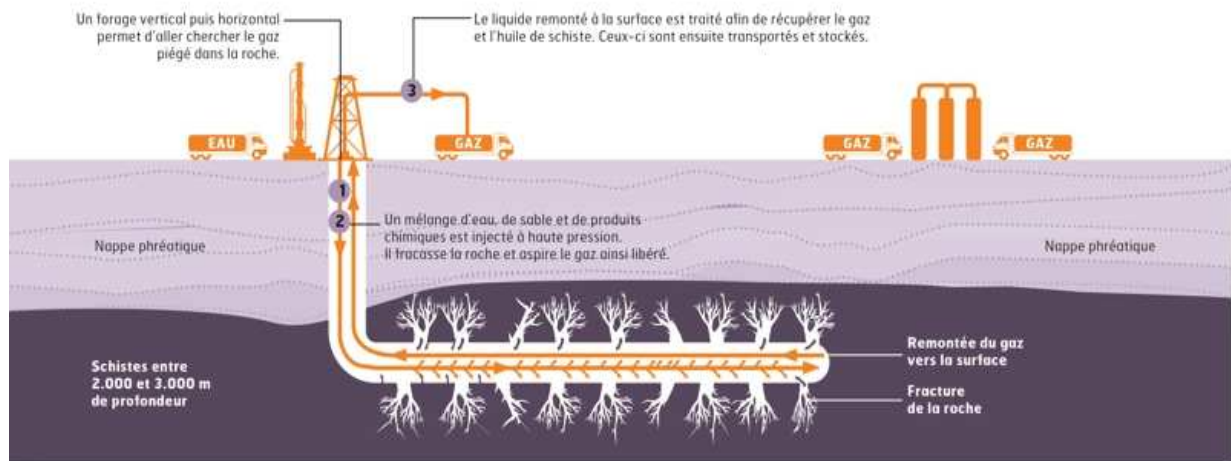


Schéma 2

PARCOURS DU FLUIDE DE FRACTURATION DANS L'EXTRACTION DU GAZ ET HUILES DE SCHISTE

A part l'eau, le fluide de fracturation peut-être de la boue ou un fluide synthétique à viscosité contrôlée, enrichi en agents durs (sable tamisé, microbilles de céramique...).

Historiquement, le premier essai de fracturation hydraulique sur un puits vertical aurait été testé aux Etats-Unis en 1947 par la compagnie « HALLIBURTON ». Quant au premier forage horizontal il aurait été réussi en juin 1980 par ELF AQUITAINE à Lacq.



Photo : Puits d'extraction de gaz de schiste

II, LES FLUIDES DE FRACTURATION

Les fluides de fracturation (fracturing fluid) sont des fluides injectés sous fortes pressions dans une formation géologique, afin de broyer des roches dures et peu perméables, dans le but de libérer les hydrocarbures (gaz, huile) qu'elles emprisonnent.

Ce fluide de fracturation a trois fonctions principales :

- a- Transporter les composés chimiques, qui vont aider à désorber de la roche le gaz à extraire. Jusqu'à présent, la composition des fluides de fracturation est tenue secrète par les exploitants, au titre du secret industriel.
- b- Ouvrir et étendre un réseau de fractures.
- c- Transporter des agents de soutènement (proppants) qui sont des particules solides en suspension dans un fluide et ceci, le long des fractures.

Devant l'inquiétude croissante des populations environnantes, l'Agence de Protection Environnementale américaine (US –EPA) a demandé en mars 2010 à neuf compagnies, qui aux Etats-Unis, exploitent les huiles et gaz de schiste de lui fournir la liste des produits chimiques, utilisés dans leurs différents procédés.

Un pré rapport² de février 2011 concernant l'impact des fluides de fracturation sur les ressources en eau, fournit des informations intéressantes, quant aux produits chimiques caractérisés dans les eaux de rejets d'extraction.

En toute logique, la composition chimique des fluides de fracturation doit varier selon la nature des roches à fragmenter, la profondeur du puits et certainement par rapport à bien d'autres critères non publiés, le secret industriel étant de mise dans cette activité.

Selon le site internet de la firme pétrolière américaine Halliburton³, le fluide de fracturation utilisé par cette entreprise contiendrait en moyenne 99,5% d'un mélange d'eau et de sable (silice cristalline), ce sable pouvant être pelliculé de résines ou être remplacé par des billes de céramique. En plus de l'eau et des agents de soutènement (sable, billes de céramique...), le fluide de fracturation peut contenir divers produits chimiques et ceci à des concentrations variables, selon les firmes et les sites d'extraction.

² EPA/600/D-II/001/February 2011/www.epa.gov/research

³ http://www.halliburton.com/public/projects/pubsdata/hydraulic_fracturing/fracturing.101html

Dans le tableau 2, à partir des données publiées concernant les fluides dits de fragmentation utilisés dans l'extraction des huiles et gaz de schiste aux Etats-Unis, sont résumés les principaux types d'agents chimiques, ainsi que leur concentration moyenne.

TYPE D'ADDITIFS		PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES	COMPOSITION % EN VOLUME
1	Eau		90
2	Agents de soutènement	Silice cristalline, billes de céramique	9,51
3	Acides forts, dissolvant les métaux	Acide chlorhydrique	0,123
4	Agents réducteurs de friction	Polyacrylamide, huiles minérales	0,088
5	Surfactants (agents diminuant la tension superficielle)	2-Butoxyéthanol, Isopropanol, Octylphénol éthoxylé	0,085
6	Stabilisants de l'argile	Chlorure de potassium Chlorure de tétraméthylammonium	0,06
7	Agents gélifiants	Bentonite, Gomme Guar, Hydroxyéthylcellulose	0,056
8	Inhibiteurs des dépôts dans les canalisations	Ethylène-glycol, Propylène-glycol	0,043
9	Agents de contrôle du pH	Carbonate de sodium, Carbonate de potassium, Chlorure d'ammonium	0,011
10	Agents de tenue des gels	Hémicellulase, Persulfate d'ammonium, Quebracho	0,01
11	Agents de maintien de la fluidité en cas d'augmentation de la température	Perborate de sodium, Borates, Anhydride acétique	0,007
12	Agents de contrôle du taux de fer	Acide citrique, EDTA*	0,004
13	Inhibiteurs de corrosion	Dérivés de la Quinoléine, Diméthylformamide (DMF), Alcool propargylique	0,002
14	Biocides (antiseptiques)	Dibromoacétonitrite, Glutaraldéhyde, DBNPA**	0,001

Tableau 2 : TYPES D'ADDITIFS ET LEUR POURCENTAGE DANS UN LIQUIDE DE FRAGMENTATION D'EXPLOITATION DU GAZ DE SCHISTE AUX ETATS-UNIS.

(Source: Ground water protection and all consulting 2009)

<http://www.netl.doe.gov/technologies/oil-gas/publications>

*EDTA: Acide éthylènediaminetétraacétique

**DBNPA : 2,2-dibromo-3-nitropropionamide

A partir des listes consultables, les composés chimiques les plus souvent cités, peuvent être classés en deux groupes principaux :

- Les composés minéraux, qui regroupent tous les éléments chimiques classés dans le tableau périodique (proposé par le chimiste russe Mendeliev) à l'exception des composés carbonés organiques.
- Les composés organiques, qui selon la définition de l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) correspondent aux composés du carbone lié à lui-même (formant la famille des carbures) ou, pour l'essentiel, à l'hydrogène, constituant la grande famille des hydrocarbures. Squelette de base de tous les composés organiques, les hydrocarbures sont les constituants très majoritaires des gaz conventionnels (méthane) ou ceux non conventionnels, mais aussi des pétroles.

Le schéma 3, résume cette classification des produits chimiques que l'on peut retenir pour séparer les principaux composés chimiques décrits dans les fluides de fracturation, car elle permet de séparer les produits chimiques minéraux qui sont les plus abondants en concentration comme dans les fluides de fracturation (eau, acide chlorhydrique, sels alcalins ...), des produits chimiques organiques, les plus nombreux en quantité.

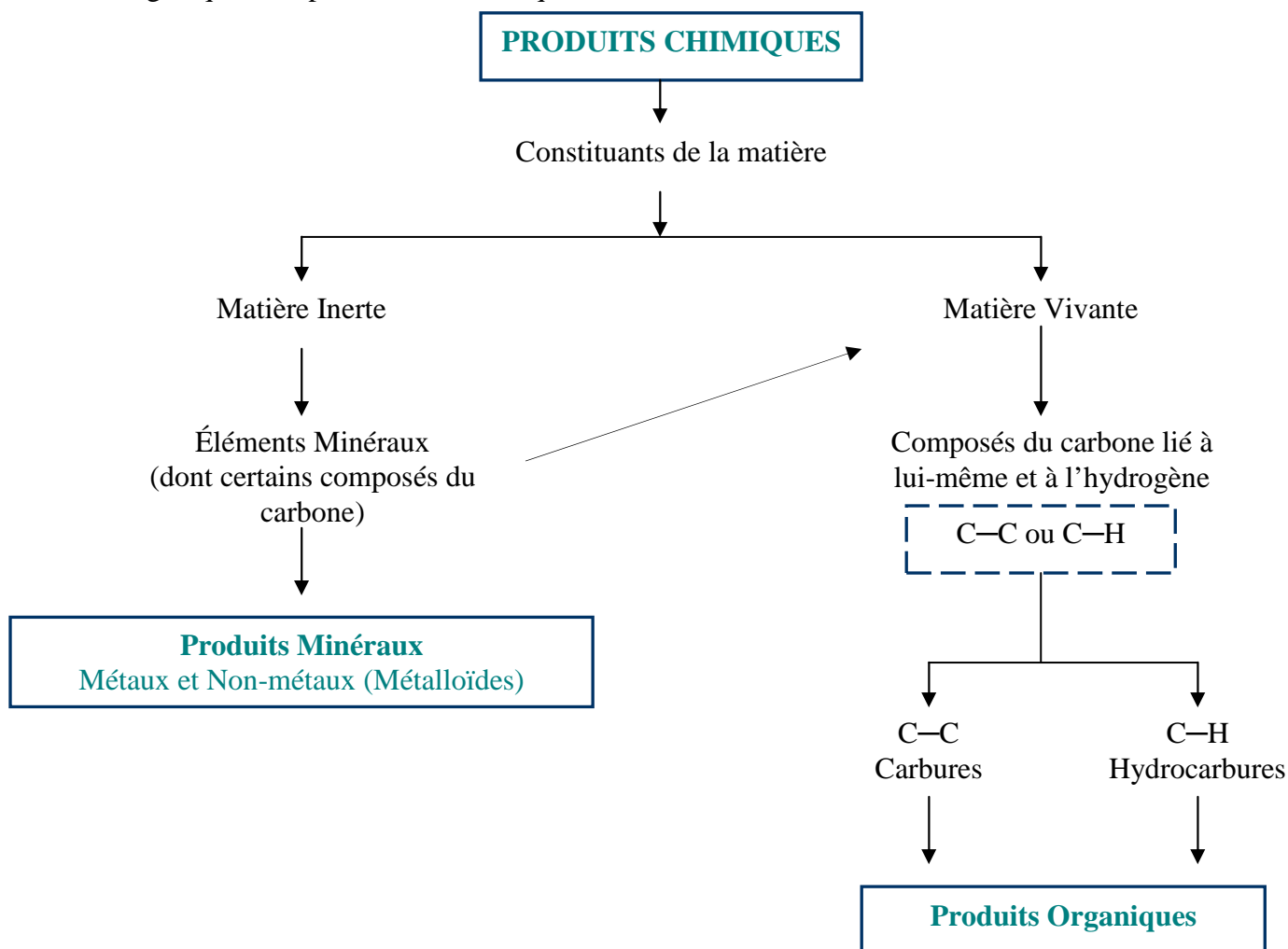


Schéma 3 :
CLASSIFICATION DES PRODUITS CHIMIQUES

III, COMPOSES CHIMIQUES MINERAUX CARACTERISES DANS LES FLUIDES DE FRACTURATION

Tableau 3 : PRINCIPALES FAMILLES DE COMPOSES MINERAUX AVEC LES PRODUITS CHIMIQUES MINERAUX LES PLUS CARACTERISTIQUES RENCONTRES DANS LES FLUIDES DE FRACTURATION

FAMILLE CHIMIQUE MINERALE	PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES MINERAUX DANS LES FLUIDES DE FRACTURATION		N° CAS	TOXICITE	
				Aiguë ou Subaiguë	A long Terme
Composés azotés	1	Diazone (Azote) N ₂	7727-37-9	Anoxie	
	2	Nitrites NO ₂ ⁻			Méthémoglobinisant
	3	Nitrates NO ₃ ⁻			Méthémoglobinisant
	4	Ammoniac NH ₃	7664-41-7	Asphyxie	Irritant respiratoire
	5	Sels d'ammonium X ⁻ NH ₄ ⁺			
	6	Urée	57-13-6		
Composés bromés	7	Bromure de sodium NaBr	7647-15-6	Hypnotique	
	8	Bromate de sodium Na O ₃ Br	7789-38-0	Méthémoglobinisant	Reprotoxique
Composés chlorés	9	Dichlore (chlore) Cl ₂	7782-50-5	Corrosif	Irritant
	10	Dioxyde de chlore ClO ₂	10049-04-4	Irritant	Atteinte bronchique
	11	Chlorure d'hydrogène (Acide chlorhydrique) HCl	7647-01-0	Corrosif	Irritant
	12	Chlorures Cl ⁻			Hypertension
	13	Hypochlorite de sodium (Eau de javel) NaOCl	7681-52-9	Irritant	
	14	Chlorite de sodium Na O ₂ Cl	7647-14-5	Irritant	

FAMILLE CHIMIQUE MINERALE	PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES MINERAUX DANS LES FLUIDES DE FRACTURATION		N° CAS	TOXICITE	
				Aiguë Subaiguë	ou A long Terme
Composés de l'Aluminium	15	Aluminium Al°	7429-90-5		
	16	Alumine Al ₂ O ₃	1344-28-1		
	17	Trichlorure d'aluminium AlCl ₃	7446-70-0	Irritant	Neurotoxique central
	18	Silicate d'Aluminium Al ₂ SiO ₅	1241-46-7		
Composés du Baryum	19	Sulfate de baryum BaSO ₄	7727-43-7		
Composés du Calcium	20	Oxyde de calcium (Chaux vive) CaO	1305-78-8	Corrosif	
	21	Hydroxyde de calcium (Chaux éteinte) Ca(OH) ₂	1305-62-0	Irritant	
	22	Chlorure de calcium CaCl ₂	10043-52-4		
	23	Carbonate de calcium CaCO ₃	471-34-1		
	24	Hypochlorite de calcium Ca(OCl) ₂	7778-54-3		
Composés du Carbone minéral	25	Dioxyde de carbone (Gaz carbonique supracritique) CO ₂	124-38-9	Anoxie, Gelure	
	26	Noir de carbone	7440-44-0		
	27	Graphite	7782-42-5		
Composés du Chrome	28	Chrome (Métal) Cr°	7440-47-3		
	29	Acétate de chrome trivalent (Acétate chromique) Cr(CH ₃ COO) ₃	1066-30-4	Allergisant	
Composés du Cuivre	30	Cuivre (métal) Cu°	7440-50-8		
	31	Chlorure cuivrique dihydraté CuCl ₂ , 2H ₂ O	7447-39-4	Irritant	
	32	Sulfate cuivrique CuSO ₄	7758-98-7	Irritant	
Composés du Fer	33	Fer (métal) Fe°	7439-89-6		
	34	Chlorure ferrique FeCl ₃	7705-08-0	Irritant	
	35	Sulfate ferreux heptahydraté Fe SO ₄ , 7H ₂ O		Irritant	
	36	Oxyde ferrique Fe ₂ O ₃	7720-78-7		

FAMILLE CHIMIQUE MINERALE	PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES MINERAUX RENCONTRES DANS LES FLUIDES DE FRACTURATION		N° CAS	TOXICITE	
				Aiguë ou Subaiguë	A long Terme
Composés du Magnésium	37	Chlorure de magnésium MgCl ₂	7786-30-3		
	38	Nitrate de magnésium Mg(NO ₃) ₂	10377-60-3		
	39	Aluminosilicate de magnésium			
Composés du Nickel	40	Sulfate de nickel NiSO ₄	7786-81-4		
Composés du Potassium	41	Hydroxyde de potassium (Potasse) KOH	1310-58-3	Corrosif	Irritant
	42	Chlorure de potassium KCl	7447-40-7		
Composés du Silicium	43	Silice cristalline (Cristobalite, Tridymite) Quartz,	14464-46-1	Irritant	Fibrose (silicose) Cancérogène (Groupe 1 du CIRC)
			15468-32-3		
	44	Talc (Silicate de magnésium, anhydre) Mg ₃ (SiO ₃) ₂	14807-96-6		
	45	Attapulgite			
	46	Bentonite	1302-78-9		
	47	Mica	12001-26-2		
Composés du Sodium	49	Hydroxyde de sodium (Soude caustique) NaOH	1310-73-2	Corrosif	Irritant
	50	Hydrogénocarbonate de sodium (Bicarbonate de sodium) NaHCO ₃	144-55-8		
	51	Carbonate de sodium Na ₂ CO ₃	497-19-8	Irritant	
	52	Nitrite de sodium NaNO ₂	7632-00-0	Méthémoglobinisant	
	53	Nitrate de sodium NaNO ₃	7631-99-4	Méthémoglobinisant	
	54	Sulfite de sodium Na ₂ SO ₃	7757-83-7	Irritant	
	55	Sulfate de sodium Na ₂ SO ₄	7757-82-6		

FAMILLE CHIMIQUE MINERALE	PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES MINERAUX RENCONTRES DANS LES FLUIDES DE FRACTURATION		N° CAS	TOXICITE	
				Aiguë Subaiguë	ou A long Terme
Composés du Soufre	56	Acide sulfurique H_2SO_4	7664-93-9	Corrosif	Irritant
	57	Acide sulfamique (acide amidosulfonique) $HOSO_2NH_2$	5329-14-6	Irritant cutané, muqueux	
	58	Sulfate d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$	7783-20-2		
	59	Thiocyanate d'ammonium $(NH_4)_2S_2O_3$	1762-95-4		
	60	Persulfate d'ammonium (Peroxydisulfate d'ammonium) $(NH_4)_2S_2O_8$	7727-54-0	Irritant oculaire, cutané, respiratoire	Allergisant
Composés du Titane	61	Titane (Métal) Ti^0	7440-32-6		
	62	Dioxyde de titane TiO_2	13463-67-7		
Composés du Zinc	63	Zinc (métal) Zn^0	7440-66-6		
	64	Carbonate de zinc $ZnCO_3$	3486-35-9		
Composés du Zirconium	65	Nitrate de zirconium $Zr(NO_3)_4$	13746-89-9		
	66	Sulfate de zirconium $Zr(SO_4)_2$	14644-61-2		
	67	Oxychlorure de zirconium (Chlorure de zirconyle) $ZrOCl_2$	7699-43-6	Corrosif	Irritant
Composés Borés	68	Acide borique H_3BO_3	10043-35-3	Irritant cutané	Reprotoxique (Repro2)
	69	Borates BO_3^{3-}		Irritant	Reprotoxique
	70	Métaborate de sodium, octahydraté $NaBO_2 \cdot 8H_2O$	7775-19-1	Irritant	
	71	Oxyde borique B_2O_3	1303-86-2	Irritant oculaire cutané	Reprotoxique
	72	Perborate de sodium, tétrahydraté $NaBO_3 \cdot 4H_2O$	10486-00-7	Irritant oculaire	Reprotoxique (Repro2/Repro3)

FAMILLE CHIMIQUE MINERALE	PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES MINERAUX RENCONTRES DANS LES FLUIDES DE FRACTURATION		N° CAS	TOXICITE	
				Aiguë Subaiguë	ou A long Terme
Composés fluorés	73	Fluorure d'hydrogène (Acide fluorhydrique) HF	7664-39-3	Corrosif	Irritant
	74	Bifluorure d'ammonium F ₂ (NH ₄) ₂	1341-49-7	Corrosif	Irritant
Composés oxygénés	75	Peroxyde d'hydrogène (Eau oxygénée) H ₂ O ₂	7722-84-1	Irritant, cutané, oculaire	
Composés phosphorés	76	Phosphate dipotassique K ₂ H(PO ₄)	7758-11-4		
	77	Phosphate trisodique Na ₃ (PO ₄)	7601-54-9		



Photo : Paysage de puits d'extraction de gaz de schiste (Marcellus shale)

IV, PRODUITS CHIMIQUES ORGANIQUES CARACTERISES DANS LES FLUIDES DE FRACTURATION

Si les produits minéraux peuvent être regroupés autour des éléments chimiques eux-mêmes, par contre les produits organiques vont être classés par famille chimique.

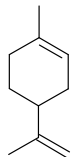
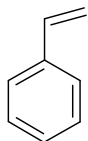
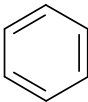
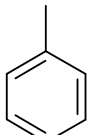
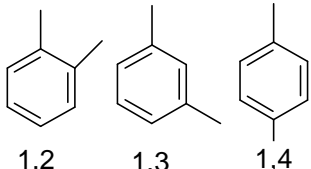
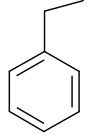
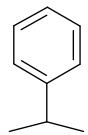
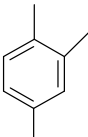
Tous les composés organiques sont à base de carbone, le plus souvent liés à de l'hydrogène constituant ainsi leur squelette hydrocarboné et sur lequel va en général se greffer une ou plusieurs fonctions chimiques responsables de la réactivité de ces molécules.

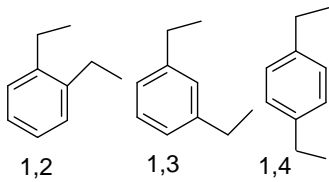
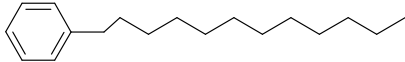
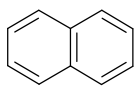
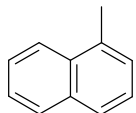
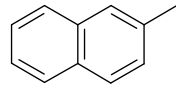
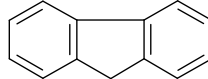
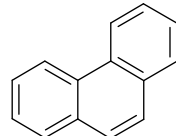
Le tableau 4, regroupe les principaux composés organiques, classés par famille et qui ont été répertoriés par l'EPA dans les fluides de fracturation.

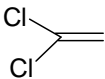
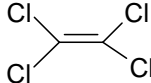
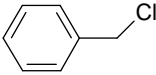
Sur ce tableau, chaque composé est identifié par son numéro CAS et à titre indicatif, est signalé lorsqu'elles sont décrites, la toxicité aiguë ou subaiguë, ainsi que la toxicité à long terme.

Tableau 4 : PRINCIPAUX COMPOSES ORGANIQUES, MIS EN EVIDENCE DANS LES FLUIDES DE FRACTURATION



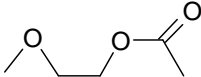
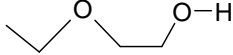
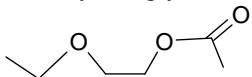
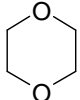
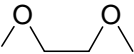
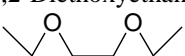
FAMILLES CHIMIQUES ORGANIQUES	N°	PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES ORGANIQUES	N° CAS	TOXICITE HUMAINE	
				Aiguë ou subaiguë	A Long terme
Hydrocarbures saturés : Alcanes	78	Méthane CH ₄	74-82-8	Asphyxiant	
	79	Ethane CH ₃ -CH ₃	74-84-0	Asphyxiant	
	80	Propane CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	74-98-6	Asphyxiant	
	81	Butane CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	106-97-8	Asphyxiant	
	82	Pentane CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₃	109-66-0	Narcotique	
	83	Hexane CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₃	110-54-3	Narcotique	Neurotoxique périphérique (polynévrites)
	84	Heptane CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH ₃	142-82-5	Narcotique	
Hydrocarbures insaturés éthyléniques : Alcènes	85	Propylène H ₂ C=CH-CH ₃	115-07-1	Asphyxiant	
	86	1- Eicosène C ₂₀ H ₄₀	3452-07-1		
	87	1-Hexadécène C ₁₇ H ₃₄	629-73-2		
	88	1-Octadécène C ₁₈ H ₃₆	112-88-9		

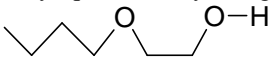
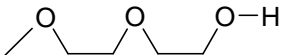
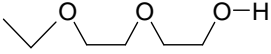
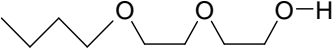
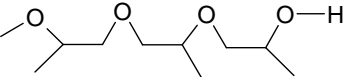
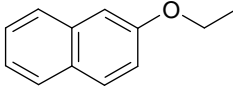
PRINCIPALES FAMILLES CHIMIQUES ORGANIQUES	N°	PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES ORGANIQUES	N° CAS	TOXICITE HUMAINE	
				Aiguë ou subaiguë	A Long terme
Hydrocarbures insaturés éthyléniques : Alcènes	89	1-Tetradécène $C_{14}H_{30}$	1120-36-1		
	90	d-Limonène 	5989-54-8	Irritant Allergisant cutané	Irritant Allergisant cutané
	91	Styrène 	100-42-5	Irritant	Neurotoxique Cancérogène possible (groupe 2 B du CIRC)
	92	Benzène 	71-43-2	Neurotoxique central	Hématotoxique, Cancérogène (leucémie) (groupe 1 du CIRC)
	93	Toluène 	108-88-3	Neurotoxique central irritant	Neurotoxique central, Ototoxique Reprotoxique (catégorie 3)
Hydrocarbures Aromatiques (Arenes)	94	Xylène (3 Isomères) 	1330-20-7	Neurotoxique central	Neurotoxique central
	95	Ethylbenzène 	100-41-4	Irritant, Neurotoxique central modéré	Irritant cutané, Neurotoxique central modéré
	96	Cumene (Isopropylbenzène) 	98-82-8		
	97	Pseudocumène (1, 2,4-triméthylbenzène) 	95-63-6	Neurotoxique central modéré	

PRINCIPALES FAMILLES CHIMIQUES ORGANIQUES	N°	PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES ORGANIQUES	N° CAS	TOXICITE HUMAINE	
				Aiguë ou subaiguë	A Long terme
Hydrocarbures Aromatiques (Arènes)	98	Diéthylbenzène (mélange d'isomères) 	25340-17-4	Irritant	
	99	Dodécylbenzène 	123-01-3		
	100	Naphtalène 	91-20-3	Irritant gastro-intestinal, Hépatotoxique, Hématotoxique	Hématotoxique (anémie hémolytique) Cataracte, Cancérogène possible (groupe 2 B du CIRC)
	101	1-Méthylnaphtalène 	90-12-0		Mutagène
	102	2-Méthylnaphtalène 	91-57-6		Mutagène
	103	9H-Fluorène 	86-73-7		Mutagène
	104	Phénanthrène 	85-01-8	Photosensibilisant	Mutagène
Mélanges Hydrocarbures	105	Hydrocarbures isoparaffiniques de pétrole			
	106	Huile de paraffine légère			
	107	Terpènes, extraits du citron			

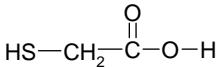
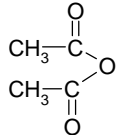
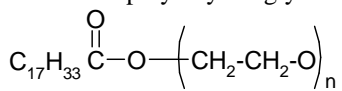
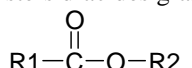
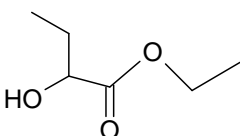
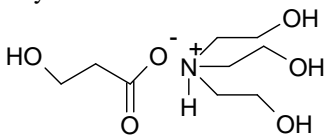
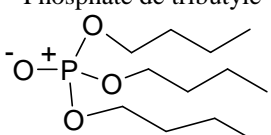
PRINCIPALES FAMILLES CHIMIQUES ORGANIQUES	N°	PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES ORGANIQUES	N° CAS	TOXICITE HUMAINE	
				Aiguë ou subaiguë	A Long terme
Mélanges Hydrocarbures	108	Essence de Térébenthine (Huile de pin)	8002-09-3		
	109	Solvants aromatiques (benzène, toluène, xylène, éthylbenzène)			Le benzène est Cancérogène (groupe 1 du CIRC)
	110	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)			Plusieurs HAP sont Cancérogènes [benzo(a) pyrène]
	111	Pétrole raffiné			
	112	Pétrole léger hydrogéné			
	113	Naphtaléniques lourds hydrogénés			
	114	Essence auto (Gasoline)	8006-20-6		Cancérogène possible (Groupe 2B du CIRC)
	115	Diesel	68334-30-5	Irritant	
	116	Naphta lourds	64741-68-0	Irritant	Cancérogène possible
	117	Kérosène	8008-20-6	Irritant	
	118	Asphalte	8052-42-4	Irritant	Peut contenir des produits cancérogènes
Composés Organo Chlorés	119	Chlorure de vinylidène (1,1-Dichloroéthylène) 	75-35-4		
	120	Tétrachloroéthylène (Perchloroéthylène) 	127-18-4		Hépatotoxique Cancérogène probable (groupe 2A du CIRC)
	121	Chlorure de benzyle 	100-44-7	Irritant oculaire, cutané, respiratoire	Mutagène Cancérogène (groupe 2A du CIRC)
Alcools	122	Méthanol CH ₃ -OH	67-56-1	Irritant oculaire cutané	Neurotoxique périphérique (nerf optique)

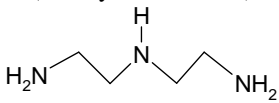
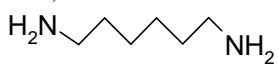
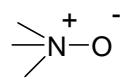
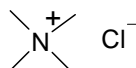
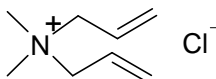
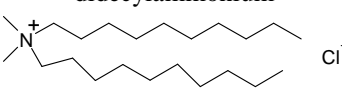
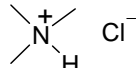
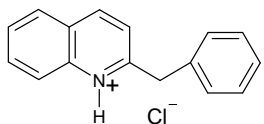
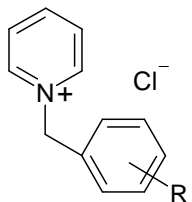
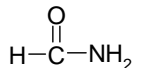
PRINCIPALES FAMILLES CHIMIQUES ORGANIQUES	N°	PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES ORGANIQUES	N° CAS	TOXICITE HUMAINE	
				Aiguë ou subaiguë	A Long Terme
Alcools	123	Ethanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	64-17-5	Irritant oculaire, cutané	Toxique par ingestion Hépatotoxique Cancérogène (groupe 1 du CIRC) Reprotoxique
	124	Propanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	71-23-6	Irritant oculaire, cutané	
	125	Isopropanol $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{OH} \end{array}$	67-63-0	Irritant oculaire, cutané	
	126	Butanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	71-36-3	Irritant oculaire, cutané	
	127	Isobutanol $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{-CH}_2\text{-OH}$	78-83-1	Irritant oculaire, cutané	
	128	Isooctanol $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_2\text{-OH}$	26952-21-6	Irritant oculaire, cutané	
	129				
	130	Ethyl hexanol $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH-CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	104-76-7	Irritant oculaire	Reprotoxique
	131	Alcool propargylique $\text{H-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-OH}$	107-19-7	Irritant	
	132	Undécanol $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-CH}_2\text{-OH}$	112-42-5	Irritant cutané	
	133	Ethylène-glycol $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$	107-21-1	Neurotoxique, Néphrotoxique	
	134	Glycérol $\text{HOCH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{OH}$	56-81-5	Irritant oculaire, cutané	
	135	Sorbitol $\text{HOCH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_2\text{OH}$	50-70-4	Irritant intestinal	
	136	Alcool polyvinylique	9002-89-5		

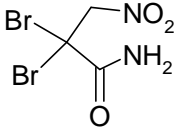
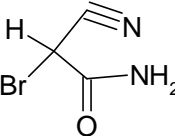
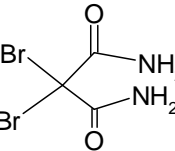
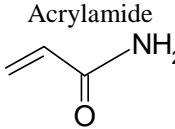
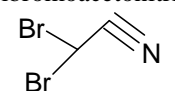
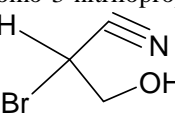
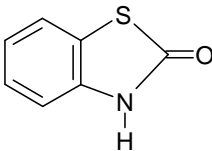
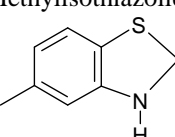
PRINCIPALES FAMILLES CHIMIQUES ORGANIQUES	N°	PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES ORGANIQUES	N° CAS	TOXICITE HUMAINE	
				Aiguë ou subaiguë	A Long Terme
Amino-Alcools	137	Ethanolamine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	141-43-5	Irritant	
	138	Diéthanolamine $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \text{H}-\text{N} \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	111-42-2	Irritant oculaire, cutané, respiratoire	Allergisant, Possibilité de formation de N-nitrisodiéthanolamine, cancérigène
Ether- Oxydes (Epoxydes Ethers de glycol, Ether-oxydes polymères)	139	Oxyde d'éthylène 	75-21-8	Irritant oculaire, cutané	Mutagène, Cancérigène (Groupe 1 du CIRC)
	140	2-Méthoxyéthanol (Ether méthylique de l'éthylène-glycol) 	109-86-4	Irritant oculaire, cutané	Reprotoxique (Repro-2)
	141	Méthoxyéthylacétate (Acétate de l'Ether méthylique de l'éthylène-glycol) 	110-49-6	Irritant oculaire, bronchique	Reprotoxique (Repro-2)
	142	2-Ethoxyéthanol (éther éthylique de l'éthylène-glycol) 	110-80-5	Irritant oculaire, cutané	Reprotoxique (Repro-2)
	143	2 Ethoxyéthylacetate (Acétate de l'éther éthylique de l'éthylène-glycol) 	111-15-9	Irritant oculaire, cutané	Reprotoxique (Repro-2)
	144	Diéthylène-glycol $\text{H}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{H}$	111-46-6	Irritant oculaire, cutané	Néphrotoxique
	145	1,4-Dioxane 	123-91-1	Irritant oculaire, cutané	Cancérigène possible (catégorie 2B du CIRC)
	146	1,2-Diméthoxyéthane 	110-71-4	Irritant	Reprotoxique (Repro-2)
	147	1,2-Diethoxyéthane 	629-14-1	Irritant oculaire	Reprotoxique (Repro-2/3)
	148	Dipropylène-glycol $\text{H}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{H}$	25265-71-8		

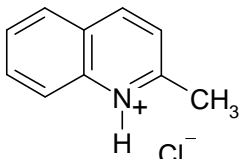
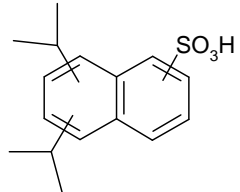
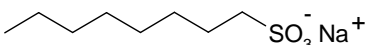
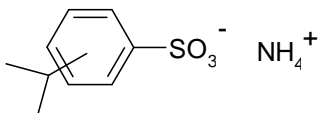
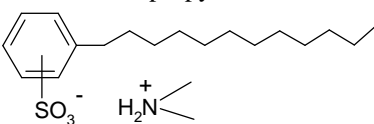
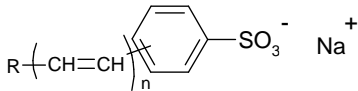
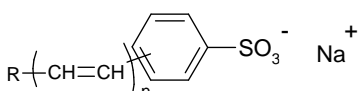
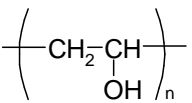
PRINCIPALES FAMILLES CHIMIQUES ORGANIQUES	N°	PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES ORGANIQUES	N° CAS	TOXICITE HUMAINE	
				Aiguë ou subaiguë	Long Terme
Ether- Oxydes (Epoxydes Ethers de glycol, Ether-oxydes polymères)	149	2-Butoxyéthanol (Ether butylique de l'éthylène-glycol) 	111-76-2	Irritant cutané	Hémato toxique Perturbateur endocrinien (ovaires, surrénales)
	150	2-(2-Méthoxyéthoxy) éthanol. Ether méthylique du diéthylène- glycol 	111-77-3	Irritant oculaire	
	151	2-(2-Ethoxyéthoxy) éthanol Ether éthylique du diéthylène-glycol 	111-90-0	Irritant oculaire, cutané	
	152	2-(2-Butoxyéthoxy) éthanol Ether butylique du diéthylène-glycol 	112-34-5	Irritant oculaire	
	153	2-(2-Méthoxypropoxy) propoxy propanol Ether méthylique du tripropylène-glycol 	10213-77-1	Irritant oculaire	
	154	2-Ethoxynaphtalène 	93-18-5	Irritant cutané	
Polymères d'Ether-oxydes	155	Alcool éthylique éthoxylé (Polyéthoxyéthanol) (C ₂ H ₄ O) _n , C ₂ H ₅ O	104780-82-7	Irritant	
	156	Alcool laurylique éthoxylé (C ₂ H ₄ O) _n , C ₁₂ H ₂₆ O		Irritant	
	157	Octyl phénol éthoxylé (C ₂ H ₄ O) _n , C ₁₄ H ₂₂ O	9036-19-5	Irritant oculaire	
	158	Nonylphénol éthoxylé (C ₂ H ₄ O) _n , C ₁₅ H ₂₄ O		Irritant	
	159	Alcanols polyéthoxylés (C ₂ H ₄ O) _n , C _n H _n O		Irritant	
	160	Polyéthylène-glycol (C ₂ H ₄ O) _n , H ₂ O	25322-68-3	Irritant oculaire, cutané	

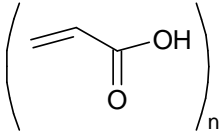
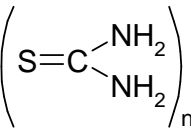
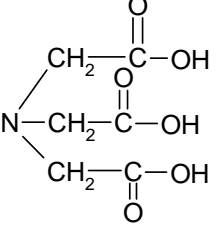
PRINCIPALES FAMILLES CHIMIQUES ORGANIQUES	N°	PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES ORGANIQUES	N° CAS	TOXICITE HUMAINE	
				Aiguë ou subaiguë	A Long Terme
Aldéhydes	161	Formaldéhyde $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	50-00-0	Irritant oculaire, cutané, respiratoire	Allergisant Cancérogène (groupe 1 du CIRC)
	162	Glutaraldéhyde $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	111-30-8	Irritant oculaire, cutané, respiratoire	Allergisant
Cétones	163	Acétone $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	67-64-1	Irritant oculaire, cutané, neurotoxique	
	164	Méthylisobutylcétone $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	108-10-1	Irritant oculaire, cutané, respiratoire, neurotoxique	
Acides Carboxyliques	165	Acide formique $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	64-18-6	Caustique	
	166	Acide acétique $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	64-19-7	Irritant oculaire, cutané	
	167	Acide fumarique $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	110-17-8	Irritant oculaire, cutané	
	168	Acide adipique $\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	124-04-9	Irritant oculaire	
	169	Acide glycolique $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	79-14-1	Irritant oculaire, cutané, respiratoire	
	170	Acide citrique $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	77-92-9		

PRINCIPALES FAMILLES CHIMIQUES ORGANIQUES	N°	PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES ORGANIQUES	N° CAS	TOXICITE HUMAINE	
				Aiguë ou subaiguë	A Long terme
Acides Carboxyliques	171	Acide thioglycolique (Acide mercaptoacétique) 	68-11-1	Irritant oculaire, cutané, respiratoire	
Anhydride d'acide carboxylique	172	Anhydride acétique 	108-24-7	Irritant oculaire, cutané	
Esters carboxylique	173	Monooléate de sorbitan $C_{24}H_{44}O_6$	1388-43-8		
	174	Oléate de polyéthylèneglycol $C_{17}H_{33}C(=O)O-(CH_2-CH_2-O)_n$ 			
	175	Esters d'acides gras $R1-C(=O)-O-R2$ 	917-44-20-6		
	176	Huiles de ricin éthoxylées	61791-12-6		
	177	Lactace d'éthyle 	97-64-3		
Sels d'acides carboxyliques	178	Glycolate de Triéthanolamine 			
Esters phosphoriques (Phosphates organiques)	179	Phosphate de tributyle 	126-73-8	Irritant	
	180	Chlorure de tributyltétradécyl-phosphonium	80741-28-8		

PRINCIPALES FAMILLES CHIMIQUES ORGANIQUES	N°	PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES ORGANIQUES	N° CAS	TOXICITE HUMAINE	
				Aiguë ou subaiguë	A Long terme
Amines	181	Aminoéthyléthanediamine (Diéthylènetriamine) 	111-40-0	Irritant oculaire, cutané	Allergisant
	182	1,6-Hexanediamine 	124-09-4	Irritant oculaire, cutané, respiratoire	
N-Oxydes d'Amines	183	N-Oxyde de triméthylamine 	1184-78-7	Irritant	
Sels d'Ammonium quaternaire	184	Chlorure de tétraméthyle-ammonium 	75-570		
	185	Chlorure de diméthyldiallyl - ammonium 		Irritant	
	186	Chlorure de diméthyl-didécylammonium 	7173-515	Irritant cutané	
	187	Chlorure de triméthylammonium 	593-81-7	Irritant	
Sels d'Immonium de bases hétérocycliques azotées insaturées	188	Chlorure de 1 (-Phenylmethyl) quinolinium 			
	189	Chlorure de N-benzyl alkyl pyridinium 			
Amides	190	Formamide 	75-12-7	Irritant oculaire	Reprotoxique (Repro 2)

PRINCIPALES FAMILLES CHIMIQUES ORGANIQUES	N°	PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES ORGANIQUES	N° CAS	TOXICITE HUMAINE	
				Aiguë ou subaiguë	A Long terme
Amides	191	Diméthylformamide (DMF) $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3 \end{array}$	68-12-12	Irritant oculaire	Reprotoxique (Repro 2)
	192	2,2-Dibromo-3-nitropropionamide (DBNPA) 	10222-01-2	Irritant oculaire, cutané, respiratoire	
	193	2-Bromo-3-nitrilopropionamide (MBNPA) 		Irritant oculaire, cutané, respiratoire	
	194	2,2-Dibromomalonamide 		Irritant oculaire, cutané, respiratoire	
	195	Acrylamide 	79-06-1	Irritant oculaire, cutané, respiratoire	Neurotoxique périphérique (Polynévrite) Cancérogène (Groupe 2B du CIRC)
Nitriles	196	Dibromoacétonitrile 	3252-43-5	Irritant oculaire, cutané, respiratoire	
	197	2-Bromo-3-nitrilopropanol 		Irritant oculaire, cutané, respiratoire	
Hétérocycles	198	1,2-Benzisothiazolinine-2-one 	2634-39-5		
	199	4-Méthylisothiazolidine 			

PRINCIPALES FAMILLES CHIMIQUES ORGANIQUES	N°	PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES ORGANIQUES	N° CAS	TOXICITE HUMAINE	
				Aiguë subaiguë	ou A Long terme
Hétérocycles	200	Chlorhydrate de 2-quinaldine 	91-63-4-20	Irritant oculaire, cutané	
Composés sulfonés	201	Acides diisopropyl-naphthalène sulfoniques 			
	202	Octanesulfonate de sodium 			
	203	Cumènesulfonate d'ammonium 			
	204	Dodécylbenzenesulfonate d'isopropylamine 			
	205	Alcénylsulfonate de sodium 			
	206	Ligninesulfonate de sodium			
	207	Sulfonate d'alkylaryle de sodium 			
Polymères	208	Alcool polyvinylique 	9003-89-5		
	209	Polyacrylamide anionique	9003-03-8		

PRINCIPALES FAMILLES CHIMIQUES ORGANIQUES	N°	PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES ORGANIQUES	N° CAS	TOXICITE HUMAINE	
				Aiguë ou subaiguë	A Long terme
Polymères	210	Copolymère de l'acrylamide	38-192-60-1		
	211	Ester oleique du polyéthylène-glycol	9004-57-3	Irritant cutané	
	212	Polyhexaméthylèneadipamide			
	213	Polymère de l'acide acrylique 			
	214	Polymère de thiourée 			
	215	Résine Guar (Polymère osidique naturel)	9000-30-0		
	216	Hémicellulase (enzyme)	9025-56-3		
Glucides et dérivés	217	Cellulose (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	9004-34-6		
	218	Ethylcellulose	9003-05-8		
	219	Saccharose (Sucrose) (C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁) _n	57-50-1		
Divers Composés simples	220	Acide éthylènediaminetétracétique (Acide édéthique, NTA) 	60-00-4	Chélatant, Irritant oculaire, cutané, respiratoire	Nephrotoxique, Chélatant du Ca ²⁺ et Zn ²⁺ Cancérogène possible de l'Homme (groupe 2B du CIRC)

V, LES FLUIDES DE FRACTURATION : UN MILIEU REACTIONNEL

Sur les 392 produits ou mélanges, répertoriés dans le document de l'EPA du 21 février 2011 (EPA /60/D-11) et qui a servi à établir les tableaux 3 et 4, seules 220 ont été retenus, les autres n'ayant pu être identifiés à partir de leur dénomination chimique, qui n'apparaît pas évidente.

Il faut noter plusieurs répétitions, comme par exemple *l'acide chlorhydrique* qui est aussi surnommé *acide muriatique*, une très ancienne dénomination.

Parmi les produits identifiés par l'EPA dans l'eau de récupération, il est étonnant d'y retrouver de nombreux *hydrocarbures halogénés* (*chlorure de méthyle, bromure de méthyle, 1,4-dichlorobutane, 2-fluorobiphényle...*) qui sans doute se seraient formés dans le milieu de fracturation à partir des *hydrocarbures initiaux*, en présence de *réactifs halogénants*, eux-mêmes présents initialement dans le milieu de fracturation.

Tout semble se passer comme si la zone de fracturation se comportait comme un réacteur chimique, dans lequel divers produits chimiques réagissent les uns sur les autres, le tout en présence de catalyseurs minéraux.

Si, dans le liquide de fracturation, l'EPA a identifié plusieurs dérivés de la *quinoleine*, un seul est retrouvé en quantité non négligeable dans l'eau de sortie. Il s'agit du *N-Oxyde de 4-Nitroquinoleine*, connu comme un modèle en expérimentation animale pour déclencher spécifiquement chez les rongeurs, des cancers sélectifs de la cavité buccale et de la langue.

La formation de *N-Oxyde* peut s'envisager comme l'indique le schéma 1, à partir de la *4-Nitroquinoleine (4-NQ)* par oxydation en présence d'agents chimiques réactifs oxydants présents dans le liquide de fragmentation comme le *peroxyde d'hydrogène* (eau oxygénée), le *perborate de sodium* ou le *peroxydisulfate d'ammonium*.

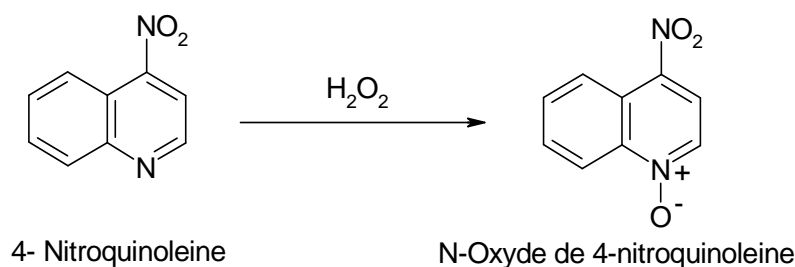


Schéma 1 : Formation du N-Oxyde de 4-nitroquinoleine par oxydation de la 4-Nitroquinoleine en présence de Peroxyde d'hydrogène.

De même, il apparaît dans l'eau de sortie de fracturation, *des composés du chrome hexavalent* : (*chromates...*) alors que dans le liquide initial l'EPA a seulement identifié un *sel de chrome trivalent, l'acétate chromique*. En milieu oxydant, ce dernier est facilement transformé en composé hexavalent, comme l'indique le schéma 2

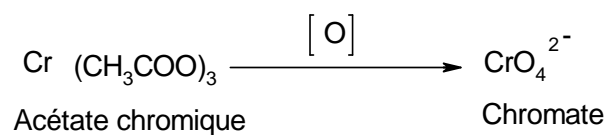


Schéma 2: Oxydation de l'acétate chromique en dianion chromate.

Par ailleurs, il apparaît très étonnant que l'on retrouve dans l'eau de sortie, des composés aussi réactifs que *l'oxyde d'éthylène*, qui ne demande qu'à s'hydrolyser en *éthylène-glycol* comme le montre le schéma 3.

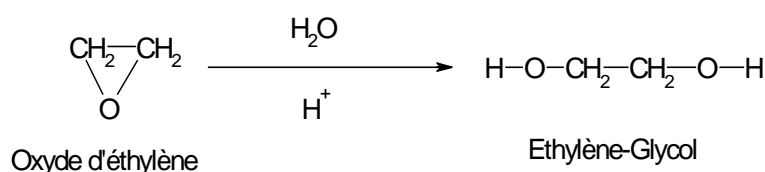


Schéma 3 : Hydrolyse de l'Oxyde d'éthylène en Ethylène-glycol.

VI, VOIES D'EXPOSITION AUX PRODUITS CHIMIQUES PRESENTS DANS LES FLUIDES DE FRACTURATION ET LES RISQUES ASSOCIES

En ce qui concerne les effets des composés chimiques, produits au cours des différents process durant l'extraction du gaz ou des huiles à partir des schistes ou roche-mère, il est nécessaire de distinguer plusieurs **étapes de l'exposition** :

1) Durant **l'étape initiale**, il faut prendre en compte la manipulation de tous les **produits de départ** que l'on mélange pour obtenir le **produit final** qui sera injecté. Durant ces manipulations, **la voie prioritaire d'exposition sera l'inhalation** des produits dont la **volatilité** sera très variable... allant du *méthane* au *naphtha lourd* !

Beaucoup des coupes pétrolières mises en œuvre peuvent être riches en **composés organiques volatils (COV)** comme le *benzène*, un **puissant cancérogène chez l'Homme**. Comme la majorité des *hydrocarbures* sont **très solubles dans les graisses**, la **pénétration par la peau ne doit pas être négligée**, car elle peut contribuer au processus toxique. En fait, les niveaux de pollution les plus élevés vont se situer à proximité des sites d'activité extractive. Il faut remarquer que la co-existence parmi les polluants aériens *d'hydrocarbures volatils* et *d'oxydes d'azote (NO)_x* peut, au niveau du sol entraîner la formation d'*Ozone (O₃)*, polluant souvent détecté sur les sites d'exploitation.

Par ailleurs, on observe dans les zones d'extraction du gaz de schiste ou roche- mère, une augmentation non négligeable des *particules*, en particulier les plus fines dont beaucoup nanométriques. Ces dernières proviennent de la combustion des *diesels*, le carburant privilégié des engins de transport, extrêmement nombreux sur les sites d'extraction (camions citerne de transport d'eau, de gaz...).



Photo : incendie sur un puits d'extraction USA



Photo : Explosion sur un chantier d'extraction. Marcellus shale

Il faut se rappeler que les **principaux accidents** susceptibles de **menacer la santé des travailleurs**, mais aussi des **populations environnantes**, sont les **explosions (voir photo ci-dessus)**, les **incendies (voir photo ci-dessous)**... du reste souvent liés à des **fuites** et à des **ruptures de pipelines** ou à des **déversements accidentels** voire **criminels de substances dangereuses**. Sans statistiques officielles, il paraît difficile d'évaluer la fréquence de ce type d'incident ou d'accident, mais aux Etats-Unis, elle pourrait ne pas être négligeable !

Bien entendu, les populations dont l'exposition aux divers **polluants atmosphériques** (*hydrocarbures, NOx, SOx, O₃, particules variées...*) est susceptible d'augmenter dans une zone d'exploitation du gaz de schiste ou roche-mère, sont celles dont les résidences et activités connexes sont situées à proximité des sites de production. Il reste que le problème est d'estimer correctement le **réel niveau de la contamination**, tant les **mélanges** peuvent être **complexes** et leur **concentration variable**. De plus, des **synergies entre composés** peuvent fortement augmenter leur agressivité.



Photo : Marcellus shale. Puits d'extraction

2) L'extraction proprement dite du gaz va débiter par un forage vertical au cours duquel de l'eau en mélange avec du sable, du sulfate de baryum ($BaSO_4$) et divers autres additifs chimiques, est injecté à partir de la tête de trépan. **Ce mélange revient en surface sous forme de boues** (100 à 125 m³ par puits), ces dernières feront l'objet de stockage dans des centres spécialisés ou d'enfouissement.

Dans une seconde étape, la **fracturation hydraulique proprement dite** va nécessiter l'utilisation de quantités très importantes d'eau, de l'ordre de 2 millions de litres d'eau par étape de fracturation.

Comme un puits vertical permet d'effectuer 6 à 10 étapes de fracturation horizontale, le volume d'eau nécessaire à toutes les étapes d'exploitation peut être estimé à près de 12 à 20 millions de litres d'eau par puits (données de l'Institut National de Santé Publique du



Québec, Novembre 2010).

Aux Etats-Unis, en Pennsylvanie, où l'on compte 71 000 forages soit un puits actif pour 1,6 km², l'utilisation sur place de l'eau souterraine en 2008, a entraîné l'assèchement de plusieurs nappes phréatiques ! On ne peut que s'interroger sur l'avenir écologique de ces régions !

Photo : Chantier d'extraction avec bassin de rétention Marcellus shale

Lors de la **phase d'exploitation d'un puits, la remontée en surface du gaz** s'accompagne parfois d'une grande quantité d'**eau saumâtre**. Cette eau très riche en *sel (chlorure de sodium)* provient d'anciennes mers, dont l'eau est restée emprisonnée dans le schiste ou roche-mère. En général si **une partie de l'eau récupérée peut être réutilisée pour de nouvelles fracturations**, la majorité de l'eau usée très riche en sel, est entreposée dans une **lagune** où elle va se dessaler lentement.

Ensuite cette eau est soit acheminée dans un centre de traitement, soit injectée dans des formations géologiques profondes, d'où des risques de pollution non négligeables, tant cette eau peut rester contaminée par de nombreux produits chimiques polluants.

Des enquêtes entreprises aux Etats-Unis, ont mis en évidence que les **eaux usées**, ainsi que les **débris ou déchets de forage**, peuvent présenter une **radioactivité non négligeable**. Selon l'EPA, en Pennsylvanie, des eaux usées ont présenté un **taux de radioactivité 100 à 300 fois supérieur aux normes appliquées aux Etats-Unis**. Parmi les radioéléments caractérisés se trouvent surtout du **radium 226 (1600 ans de demie- vie)**, mais aussi du **radon 222**, du **thorium 232** et de l'**uranium 238**. Ces éléments radioactifs, en particulier le **radon 222**, le **radium 226** et le **thorium 232** sont de redoutables **cancérogènes pulmonaires chez l'Homme (groupe 1 du CIRC)**, ces derniers ayant été détectés dans l'eau potable, distribuée aux populations locales (NYSDEC.2009).

Toujours, selon l'EPA (2009) , « L'exploitation des gaz de schiste ou roche-mère, n'est pas cohérente avec une politique d'approvisionnement en eau potable non filtrée », ceci ne fait que confirmer la grande méfiance de cette Agence Environnementale Américaine pour tout ce qui concerne l'exploitation des gaz et huiles de schiste ou roche- mère, qui a entraîné tant de désastres écologiques en Amérique du Nord et qui vont de fait, conduire à la désertification de vastes territoires, autrefois prospères.

Très globalement, parmi les **impacts environnementaux** liés à l'exploitation du gaz ou des huiles de schiste ou roche-mère, le plus important concerne, en fait, les **ressources en eau** dont la gestion doit respecter scrupuleusement trois principes généraux :

- a) La **quantité d'eau** nécessaire au forage et à la fracturation, **doit être évaluée dès le départ, en tenant compte des ressources aquifères essentielles à la vie locale**. Ceci peut paraître évident et pourtant cette donnée vitale a été totalement ignorée dans certaines régions des Etats-Unis, vouées sans aucun doute dans un avenir proche, à la désertification. Comme signalé précédemment, **la quantité d'eau nécessaire aux forages et à la fracturation hydraulique varie de 10 000 à 15 000 m³ par forage**, voire beaucoup plus !
- b) Il est extrêmement important **d'évaluer les moyens à mettre en œuvre pour le recyclage et surtout le traitement de l'eau de sortie de la fracturation**. En général, **20 à 70% de l'eau injectée est récupérée**, mais parfois beaucoup moins, **tout dépendant de la géologie locale !** **Cette eau est soit traitée sur place, soit acheminée vers un centre de traitement**. Ayant circulée sous forte pression dans les différentes couches sédimentaires, cette eau va se charger en *sel*, et en différents *éléments chimiques minéraux* rencontrés lors de son parcours plus ou moins long. **Ces éléments, de nature variable, peuvent être libérés grâce à l'action de divers constituants du liquide de fracturation (acides...) voire des microorganismes.**



Photo : colonies Desulfovibrio desulfuricans

Concernant cette dernière éventualité, diverses roches en particulier riches en *hématite* ($Fe_2 O_3$), hébergent des colonies de *bactéries quasi-anaérobies, sulfato-réductrices* comme la *Desulfovibrio desulfuricans*, qui se nourrissant de *sulfures métalliques (pyrites...)* libèrent du *sulfure de dihydrogène* ($H_2 S$) gaz très toxique rencontré de temps à autre dans les gaz remontés au cours de la fracturation. Il ne faut pas oublier que ce **gaz nauséabond** (à l'odeur d'œuf pourri), **tue plus rapidement** que le *monoxyde de carbone* (CO), et est par ailleurs doué d'un effet **anesthésiant puissant sur le nerf olfactif**. Ceci pourrait expliquer certains décès dans la population vivant à proximité des exploitations, mais également certains évènements comme les « pluies d'oiseaux » constatées aux Etats-Unis.



Photos: Pluie d'oiseaux à Beebe dans l'Arkansas fin 2010

Généralement, de nombreux *métaux (Fer, Cuivre, Manganèse, Argent, Mercure, Plomb, Cadmium,...)* et *non métaux (Arsenic, Antimoine, Sélénium...)*, présents dans les roches à l'état de *sulfures*, peuvent être **libérés sous une forme ionisée hydrosoluble**. Divers *réactifs chimiques* ajoutés au départ dans l'eau de fracturation peuvent faciliter cette libération. Ainsi à partir de leurs *sulfures*, *le mercure, le plomb et le cadmium*, mais aussi *le thallium, métaux traces toxiques*, mais aussi des *non-métaux* comme *l'arsenic et l'antimoine* vont libérer leurs *cations hydrosolubles*.

De ce fait, il n'est pas étonnant de retrouver tous ces éléments toxiques dans les eaux usées, comme l'indique le tableau 5.

TYPE DE CONTAMINANTS	EXEMPLES
Gaz	Hydrocarbures (Méthane, Ethane) Gaz carbonique (CO ₂) Sulfure de dihydrogène (H ₂ S) Diazote (N ₂) Hélium (He)
Eléments traces toxiques	Mercure (Hg) Plomb (Pb) Arsenic (As)
Radionucléides	Radium (Ra 226) Radon (Rn 222) Thorium (Th 232) Uranium (U 235)
Composés Organiques	Acides carboxyliques Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) Composés Organiques Volatils (COV)

Tableau 5 : PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES RENCONTRES DANS LES FORMATIONS GEOLOGIQUES TRAVERSEES DURANT L'EXTRACTION DES GAZ ET HUILES NON CONVENTIONNELS (EPA / 600 D – II , February 2011)

D'un point de vue quantitatif, si l'on se cantonne au document de l'EPA (EPA / 600 D – II, February 2011), le **fluide injecté lors de la fracturation hydraulique** est classiquement constitué d'un **mélange** d'eau (90% en volume) et de *sable* (8 à 9,5% selon les firmes), avec divers *additifs chimiques*. La **concentration de ces adjuvants ne semble pas excéder 2%** et se situe en **moyenne** autour de **1%**.

Selon les structures géologiques rencontrées, les **additifs chimiques**, dont le rôle essentiel est de **renforcer la fracturation hydraulique**, et **d'éviter la contamination bactérienne**, auront des **compositions très variables**. Ceci explique, qu'en plus des produits répertoriés par l'EPA, dont les principaux représentants sont regroupés dans les tableaux 3 et 4, de très nombreux autres composés sont signalés par d'autres organismes. Leur variété est très impressionnante ...allant *d'acides aminés essentiels (lysine, arginine..)* jusqu'à des *glycosides alkylés...* **En fait, toute la chimie semble s'être concentrée dans les fluides de fracturation... autant de réactions chimiques en puissance !!**

En fait, **le vrai obstacle est d'obtenir des informations sur la concentration réelle des produits** dans cette soupe chimique, dont on ne peut que s'interroger sur la nécessité de contenir tant de constituants !

Historiquement, **l'exploitation du gaz de schiste ou roche-mère, s'étale aux Etats-Unis sur environ une décennie**, mais fait inquiétant, **le nombre de puits exploités ne cesse de croître**, avec son cortège **d'atteinte à l'environnement**.

Or, ce que l'on constate, **c'est la rareté des zones d'exploitation, qui font l'objet d'une surveillance régulière de la qualité de l'eau**, ce qui ne permet pas de conclure à l'absence de risque de contamination et laisse libre cours à l'optimisme affiché par les pétroliers ! Le plus souvent, **une surveillance a lieu suite à un incident ou un accident**, mais celle-ci n'est jamais systématique.

Ainsi, le 5 mai 2004, en Pennsylvanie, une explosion est survenue dans une habitation, dans laquelle le propriétaire, en ouvrant un robinet d'eau en présence d'une flamme, a entraîné la destruction de sa maison et le décès des trois résidents. **Il est stupéfiant d'apprendre que la concentration du méthane dans l'eau de consommation est parfois de l'ordre de 1mg / litre**, ce qui constitue un facteur de

risques d'explosion et d'incendie très important, ce qui a obligé à mettre en place localement des **mesures de prévention** (dégazage de l'eau, distribution d'eaux embouteillées...).

Les additifs chimiques ajoutés à l'eau de fracturation (tableaux 3 et 4) peuvent être regroupés en trois grandes catégories :

- a) **Les produits qui favorisent la pénétration du sable ou des billes de céramique dans les fractures.** Parmi ceux-ci, *l'acide chlorhydrique* est le plus abondant (tableau 2).
- b) **Les produits qui augmentent la productivité des puits**, parmi lesquels les **agents gélifiants** (gelling agent) qui **augmentent la viscosité de la boue de forage**. Ensuite, il faut **casser le gel** avec du *persulfate d'ammonium* (produit allergisant), qui laissant le sable au fond du puits, permet de faire remonter la phase liquide. Pour **maintenir la fluidité du gel**, lorsque la température du puits augmente, il faut ajouter des **agents de liaison** (cross linker) à base de *dérivés oxygénés du bore* comme *l'acide borique et les borates*, lesquels sont classés **reprotoxiques** (repro2) par l'Union Européenne.
- c) **Des produits biocides qui réduisent la prolifération bactérienne dans le fluide de fracturation**, mais aussi dans les puits eux-mêmes.
Ces produits antiseptiques, d'un usage classique (milieu médical) sont présents dans les fluides de fracturation en très faible concentration de l'ordre de 0,001% (tableau 2) et ne semblent pas doués d'une toxicité à long terme. Néanmoins, un procédé de substitution de ces biocides, a été proposé par la société HALLIBURTON et qui utilise pour la désinfection les *rayonnements ultraviolets*!

3) La prise en considération de l'évaluation du degré de contamination des nappes aquifères d'eau potable, revêt une importance toute particulière. Si aux Etats-Unis, des milliers de puits de forage, utilisant la fracturation hydraulique horizontale sont en exploitation et en développement accéléré, par contre on ne dispose que de **très rares descriptions de contamination des nappes phréatiques, de l'eau de surface et de l'eau potable**.

Considérant l'accroissement des cas suspects et pour pallier à ce **blocage constant de l'information** par les sociétés pétrolières, l'US-EPA a été mandatée par le gouvernement américain pour réaliser une **étude exhaustive** visant à déterminer les impacts sanitaires et environnementaux des activités de fracturation hydraulique sur les sources d'approvisionnement en eau potable. Les premiers résultats devraient être accessibles fin 2012, en attendant ces données essentielles, une très grande prudence doit être de rigueur.

En définitive, la grande diversité des produits chimiques utilisés dans les fluides de fracturation et l'incertitude quant aux concentrations utilisées, ne facilite pas une analyse objective des réels impacts sur la santé des travailleurs et des populations environnantes, mais aussi sur l'environnement proprement dit (faune et flore).

Comme l'avait défini, dès 1996, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), la santé n'est pas seulement l'absence de maladies, mais également un état permettant le plein développement des individus et des communautés.

Les industries énergétiques majeures comme l'extraction des gaz et huiles de schiste ou hydrocarbures de roche-mère, entraînent sur les communautés humaines un effet dénommé outre-atlantique : « boom town ».

Cet effet « boom town » conjugue les effets positifs (développement économique) et les effets négatifs sur la population (Institut National de la Santé Publique du Québec, novembre 2010).

Aux Etats-Unis, dans ce contexte, les effets à long terme sur la qualité de la vie, la santé psychologique et sociale, sur les communautés peuplant les zones d'extraction de gaz ou huiles de schiste ou hydrocarbures de roche-mère, sont selon les rares études disponibles globalement négatifs... Ce qui n'est certainement pas encourageant pour les futurs pays exploitants !

VII, LES PRINCIPAUX PRODUITS TOXIQUES POUR L'HOMME, PRESENTS DANS LES FLUIDES DE FRACTURATION

Tout récemment, aux Etats-Unis, la Commission de l'Energie et du Commerce de la Chambre des Représentants représentée par H.A.Waxman, E. J. Markey et D. Degette ont publié le 16 avril 2011, une liste de 2500 produits divers (produits purs ou mélanges), correspondant à 750 composés chimiques bien définis. Ce document regroupe les données fournies par 14 compagnies de services, travaillant pour l'industrie pétro-gazière américaine, lesquelles s'étaient entre 2005 et 2009 (Chemicals used in hydraulic fracturing, United States House of representatives committee on energy and commerce minority staff April 2011).

Dans cette liste impressionnante, on retrouve des cancérogènes avérés pour l'Homme comme le *benzène* (*agent leucémiant*), mais aussi des produits usuels comme le *café instantané*, semble-t-il peu toxique et pour lequel on peut se poser la question sur son utilité réelle dans les fluides de fracturation !

Dans la conclusion de ce rapport, **il est rapporté que sur les 2500 mélanges chimiques, plus de 650 contiendraient des produits potentiellement nocifs**. Parmi ces derniers, 22 sont classés comme cancérogènes et sont soumis aux Etats-Unis aux lois sur *l'eau potable propre* et sur *l'air propre*.

Dans la **liste** élaborée par **Centre International de Recherche sur le Cancer** (CIRC, Lyon, janvier 2011), émanation de **l'Organisation Nationale de la Santé** (OMS), on arrive comme l'indique le tableau 6 à **comptabiliser 10 cancérogènes pour l'Homme (groupe 1 et 2A), avec en plus 9 composés cancérogènes chez l'animal et suspectés d'être cancérogènes chez l'Homme (groupe 2 B)**, mais dont l'implication dans le cancer humain n'est pas actuellement établi avec certitude.



COMPOSÉS CHIMIQUES	CLASSIFICATIONS CIRC (JANVIER 2011)		
	Cancérogènes chez l'Homme		Suspectés cancérogènes Groupe 2B
	Groupe 1	Groupe 2A	
Acétaldehyde			X
Acide nitrilotriacétique (NTA)			X
Acide sulfurique concentré (aérosols)	X		
Acrylamide		X	
Benzène	X		
Chlorure de benzyle		X	
Composés inorganiques du Plomb		X	
1,4 - Dioxane			X
Dioxyde de titane			X
Epichlorhydrine		X	
Ethylbenzène			X
Formaldéhyde	X		
Naphtalène			X
Nitrites et Nitrates		X	
Oxyde d'éthylène	X		
Oxyde de propylène			X
Silice cristalline (inhalée sous forme de Quartz ou de cristobalite)	X		
Styrène			X
Trioxyde d'antimoine			X

Tableau 6 : PRODUITS CHIMIQUES CLASSES PAR LE CIRC POUR LEUR POUVOIR CANCEROGENE CHEZ L' HOMME .

Par rapport à la liste initiale de EPA, rapportée dans les tableaux 3 et 4, quelques produits supplémentaires sont à rajouter, car pouvant poser des problèmes sanitaires. De ce fait, il faut rajouter parmi les produits minéraux, les *composés inorganiques du plomb* (Classés en 2006 par le CIRC, cancérogène probable chez l'Homme, et de plus bien connus comme neurotoxiques et reprotoxiques surtout chez les jeunes enfants en développement) et de l'*antimoine* (classé cancérogène 2 B par le CIRC).

Parmi les composés organiques, il faut rajouter l'*épichlorhydrine* (classé cancérogène probable chez l'Homme par le CIRC en groupe 2 A), et l'*hexaméthylène-trétramine*, non classée par le CIRC, mais néanmoins source potentielle en milieu légèrement acide, de *formaldéhyde* (Groupe 2A du CIRC). A partir des tableaux regroupés dans le rapport d'enquête américain qui répertorie le nombre de fois où les produits chimiques sont détectés dans les différents forages sélectionnés, il est possible de mesurer la fréquence d'utilisation des produits les plus couramment rencontrés, comme l'indique le tableau 7.

COMPOSES CHIMIQUES	NOMBRE DE FOIS RETROUVES DANS LES FORAGES
Méthanol	392
Isopropanol	279
Silice cristalline (Quartz)	207
2- Butoxyéthanol	126
Ethylène- glycol	119
Fractions de pétroles légers hydrogénés	89
Soude (Hydroxyde de sodium)	80
Composés BTEX*	60

* *BTEX : Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes.*

Tableau 7 : EXEMPLE DE PRODUITS CHIMIQUES LE PLUS SOUVENT DETECTES DANS LES FLUIDES DE FRACTURATION UTILISES AUX ETATS-UNIS ENTRE 2005 ET 2009.

Sous le couvert du secret industriel, les sociétés de forage américaines se refusent toujours de fournir des données quantitatives. Ceci constitue un handicap majeur pour évaluer les réels risques toxiques des produits chimiques utilisés. Il reste les données fournies par les associations écologiques ou par les Agences officielles comme le bureau de régulation des huiles et gaz de schiste de l'Etat de New-York, dont le rapport préliminaire NYSDEC en 2009 (804 pages) donne quelques valeurs intéressantes regroupées dans le tableau 8.

COMPOSES CHIMIQUES	NOMBRE DE DETECTION	TAUX MOYENS EN MG / L ⁻¹
N- Oxyde de 4- nitroquinoléine	24/24	13908
Cation divalent du baryum (Ba ²⁺)	34/34	662
Toluène	15/29	833
Xylène (mélange de 3 isomères)	14/22	487
Benzène	14/29	280

Tableau 8 : CONCENTRATION DE QUELQUES PRODUITS DANS LES EAUX DE FRACTURATION DE SORTIE DE FORAGE AUX ETATS-UNIS (NYSDEC, 2009)

La présence à de tels taux de tous ces composés est particulièrement inquiétante. Le benzène (agent leucémiant puissant chez l'Homme) et le N-Oxyde de 4-nitroquinoléine (cancer de la bouche très actif chez les rongeurs) sont des cancérogènes très redoutables, à bannir impérativement.

Le *cation divalent baryum* (Ba²⁺) est en milieu aqueux un **toxique puissant** surtout au niveau de tractus digestif.

Le *benzène*, le *toluène*, l'*éthylbenzène* et le *xylène*, regroupés dans la famille des BTEX, sont des hydrocarbures mono-aromatiques, d'excellents **Composés Organiques Volatils (COV)** et reconnus comme d'importants **neurotoxiques** et pour le *toluène*, reprotoxique (repro2 pour l'Union Européenne). Le *benzène*, qui est certainement apporté par les produits pétroliers extérieurs (combustibles...) constitue un réel problème de santé publique en tant que **puissant toxique de la moelle osseuse** (lieu de la synthèse de toutes les cellules sanguines) favorisant entre autre l'apparition de leucémie chez les enfants. Apparemment, le *benzène* continue de se retrouver comme contaminant des fleuves et des rivières traversant les sites d'extraction de gaz de schiste ou roche-mère. Ainsi récemment, l'EPA a mis en évidence que les résidus aqueux déversés dans la rivière « Allegheny » en Pennsylvanie renferment du benzène à une concentration 20 fois supérieure à la norme américaine en vigueur (EPA 2010).

Pour évaluer les risques réels de certains produits chimiques retrouvés fréquemment dans les fluides de fracturation, il est nécessaire dans une première approche de classer ces composés selon leur degré de dangerosité, tant pour les travailleurs de ce secteur gazopétrolier que pour les populations locales et plus globalement pour l'environnement.

1) Quels sont les produits à éliminer impérativement, car responsables d'effets irréversibles ?

- **L'ennemi numéro un** est le *benzène*, l'*hydrocarbure aromatique* le plus simple, mais aussi le plus redoutable pour la santé, **toxique sélectif de la moelle osseuse** chez l'**Homme**, en agissant sur les **cellules souches**, le *benzène* va perturber la synthèse des globules rouges, d'où l'apparition d'**anémie** plus ou moins irréversible. Son action sur les plaquettes va entraîner des **troubles de la coagulation**, mais surtout son impact sur les globules blancs peut aboutir à leur reproduction anarchique, d'où l'apparition de **leucémies**.
- D'autres produits, souvent présents dans les liquides de fracturation doivent être impérativement proscrits, comme le *formaldéhyde*, l'*oxyde d'éthylène*, l'*acrylamide*, ainsi que la *silice cristalline*.

- a) Le *formaldéhyde* en plus de puissantes **propriétés irritantes et allergisantes** est chez l'Homme un **cancérogène oro-laryngé** et serait impliqué dans l'apparition de leucémie.
- b) L'*oxyde d'éthylène*, dont on comprend mal la présence dans les fluides de fracturation, est aussi un **fort agent leucémiant**.
- c) Quant à l'*acrylamide*, en plus d'être un neurotoxique périphérique (polynévrite), il est aussi un **cancérogène chez l'Homme**, ce qui n'est pas le cas des gels de *polyacrylamide*, couramment utilisé dans les liquides de fracturation.
- d) Quant à la *silice cristalline* (SiO_2)_n qui existe sous différentes formes (*Quartz, cristobalite*), c'est un **irritant et fibrosant pulmonaire** puissant (silicose...), mais aussi un cancérogène bronchique qui intervient à l'état de poussières.
- e) L'*acide sulfurique* concentré est un **cancérogène bronchique chez l'Homme** mais seulement sous forme d'aérosol, comme lors de sa synthèse dans les « chambres de plomb ». Il serait étonnant qu'il intervienne ainsi dans les fluides de fracturation. D'une manière générale, lorsque l'on sélectionne un produit pour son impact sur la santé, il serait judicieux de prendre en compte ses conditions réelles d'exposition, ce qui éviterait de véritables polémiques.

2) Quels sont les produits préoccupants pour la santé et qu'il faudrait substituer par des composés moins toxiques ?

- Dans cette catégorie, il faut mettre les produits doués d'une toxicité sélective comme les **reprotoxiques** ou les **neurotoxiques**, et sans oublier les **hématotoxiques**, les **hépatotoxiques**, les **néphrotoxiques**, les **immunotoxiques**, et les **perturbateurs endocriniens**.
 - a) Parmi les **composés reconnus reprotoxiques chez l'Homme** (classification européenne) les *éthers de glycol* constituant un groupe d'*éthers-oxydes* bien représentés dans les liquides de fracturation. En particulier, il faudrait impérativement remplacer les *éthers méthyliques et éthyliques de l'éthylène-glycol* ainsi que leurs *acétates* et ceci par des *1-éthers du propylène-glycol* non reprotoxiques.
 - b) Les composés du *bore*, les plus **reprotoxiques** comme l'*acide borique* pourrait être remplacé par du *métaborate de sodium* non reprotoxique.
 - c) Quant aux *formamides* (*formamide* et *diméthylformamide*), et la *N-méthyl-pyrrolidone*, toutes classées **reprotoxiques 2** par l'Union européenne, elles pourraient être substituées par le *diméthylsulfoxyde* (DMSO) non reprotoxique.
 - d) Dans les **hématotoxiques**, en plus du *benzène* et de l'*oxyde d'éthylène* déjà pris en compte comme **cancérogènes avérés chez l'Homme**, il faut placer le *2-butoxyéthanol* (2-BE), un *éther de glycol* qui fait éclater les globules rouges entraînant de l'**anémie** et des **troubles rénaux**. Chez l'animal, le *2-butoxyéthanol* serait responsable de tumeurs des glandes surrénales, mais rien n'est prouvé chez l'Homme.
Il est évident que le *2-butoxyéthanol* est comme les autres *éthers de glycol*, un produit qui pénètre essentiellement par la peau et dont il faudrait particulièrement se méfier.
 - e) Bien d'autres produits sont à éviter dans les fluides de fracturation et peuvent être signalés : certains sont **des neurotoxiques** puissants (le groupe des BETEX, le *méthanol*, l'*acrylamide*, ...).
 - f) D'autres sont hépatotoxiques (*trichloroéthylène*, *perchloroéthylène*, *chlorure de benzyle*, ...) ou néphrotoxiques (*éthylène-glycol*, *diéthylène-glycol*, ...).

g) Plusieurs produits sont des **immunotoxiques allergisants** comme le *formaldéhyde* et le *glutaraldéhyde*, ainsi que le *sulfate de nickel* et le *chlorure chromique*.

- ❖ Les documents préparés par les Etats-Unis (EPA, Commission de l'Energie et du Commerce, NYSDEC) où le Québec (INSP) montrent une certaine hétérogénéité aux niveaux des données toxicologiques.
- ❖ A titre d'exemple, un composé peu connu, le *N-Oxyde de 4-nitroquinoléine*, utilisé comme **inhibiteur de corrosion** se retrouve dans le document de l'INSP du Québec et dans le NYSDEC (2009) de l'Etat de New-York, à une concentration moyenne de 13.908 mg/l⁻¹ dans 24 prélèvements sur 24, avec une concentration maximale de 48.336 mg/l⁻¹. C'est un taux considérable pour un composé, essentiellement utilisé dans les laboratoires comme **cancérogène modèle de la cavité buccale et de la langue, chez les rongeurs** (Rats, Souris). A une période identique (2005, 2009) le document de la Commission de l'Energie et du Commerce de la Chambre des Représentants Américaine, ne fait pas mention de ce produit et signale seulement la présence de bases azotées extraites de goudrons (*Tar bases*, quinoline dérivatives,...).
Aucune trace du N-Oxyde de 4-nitroquinoléine !!!



Photo: Sur le site de Chesapeake Energy, empoisonnement mortel de 19 bovins, par du liquide de fracturation

Toujours en 2009, il est signalé dans un journal local de Louisiane, « Le Shreveport times » du 29 avril 2010, que 19 vaches sont mortes après avoir été en contact avec un fluide de fracturation de l'entreprise « Chesapeake Energy ». Si l'intoxication aiguë ne fait aucun doute, le journal signale que les animaux décédés avaient de l'écume dans la bouche, et leur langue était ensanglantée...Les mêmes cibles que les Rats et les Souris intoxiqués à long terme par le *N-Oxyde de 4-nitroquinoléine* !!!



Photo: Mort de 19 vaches ayant ingéré de l'eau de fracturation en Louisiane.

Une coïncidence bien étrange, qui nécessiterait certainement que les scientifiques américains s'intéressent très sérieusement à ce composé, réputé pour son pouvoir cancérigène extrêmement puissant et d'une sélectivité étonnante...

Si des vaches ont survécu à cet empoisonnement, il serait par ailleurs judicieux de les suivre sur le long terme, ce qui pourrait réserver des surprises. Rien que par ce fait, il serait impératif qu'une vigilance accrue soit mise en place auprès des populations vivant dans ces zones d'extraction gazo-pétrolières.



Photo: Mort de 19 vaches en Louisiane.

VIII, UNE CONCLUSION QUI NE PEUT-ETRE QUE PROVISOIRE.

Depuis une dizaine d'années, l'exploitation des gaz et huiles de schiste ou hydrocarbures de roche-mère, dits non conventionnels, ont connu un essor considérable aux Etats-Unis, entraînant par ailleurs une dégradation de l'environnement, dont il est encore difficile de mesurer toutes les conséquences à long terme.

En sera-t-il de même en France, le pays européen dont les réserves seraient énormes. En effet, sous forme d'huiles de schiste, l'Ile de France posséderait 100.000 de m³ de ressources exploitables ! Quant aux gaz de schiste, les réserves entre Montélimar et Montpellier seraient de l'ordre de 500 millions de m³, de quoi couvrir 90 ans de consommation actuelle de gaz.*

* *Les hydrocarbures de roche-mère en France. Rapport provisoire d'avril 2011 du Conseil Général de l'Industrie et des Technologies (CGIET) ainsi que du Conseil Général de l'Environnement et du Développement Durable (CGEDD)*

Donc, un énorme « Eldorado » dort sous nos pieds, mais ce trésor est d'autant plus explosif, que l'exemple américain doit nous inciter à la plus grande prudence.

La position de l'Agence Américaine de l'Environnement (EPA) est dans ce sens particulièrement instructive. En effet, pour l'EPA, qui investit plusieurs millions de dollars pour évaluer avec précision les impacts environnementaux et sanitaires liés à l'exploitation des gaz de schiste, il semble parfaitement acquis que les dangers écologiques, sont bien plus considérables que les retombées économiques, pourtant très rentables pour les pétroliers et accessoirement pour les populations locales.

Aux Etats-Unis, l'exemple de la **Pennsylvanie** est particulièrement éloquent. Si 71.000 puits sont exploités actuellement (il y en avait 36.000 en 2000), des régions entières de cet état très verdoyantes sont maintenant quasi désertiques, les **nappes phréatiques étant asséchées** et le **sous-sol totalement pollué, avec en plus une eau de surface partiellement radioactive.**

Mais en fait, rien ne freine cette ruée vers l'or du XXI ème siècle... 3000 permis nouveaux ont été accordés en 2010 et ce n'est pas l'explosion d'un puits le 20 avril dernier qui va entamer ce bond en avant de l'exploitation « Marcellus »... A chacun ses perspectives d'avenir !

Si le gaz de schiste ou roche-mère est devenu récemment la seconde source énergétique des Etats-Unis, **il serait inacceptable que la France suive cet exemple, tant le désastre écologique est probant outre-atlantique.** A nous, d'en tirer les leçons... ce que du reste semble faire le Québec et l'Afrique du Sud. En s'appuyant pour l'essentiel sur le **rapport de l'EPA de février 2011** (EPA / 600 D / - 11 / 001) complété par celui du **NYSDEC (2009) de l'état de New-York**, ainsi que la **monographie de l'Institut National de Santé Publique du Québec (novembre 2010)**, il nous a été possible de dresser une **liste** (malheureusement provisoire !), **des principaux produits utilisés le plus fréquemment aux Etats-Unis dans l'extraction des huiles ou gaz de schiste ou hydrocarbures de roche-mère** (tableaux 3 et 4).

Il faut se rappeler que beaucoup de ces produits comme le *sable*, *l'acide chlorydrique*, divers *inhibiteurs de corrosion et biocides*, sont couramment utilisés dans l'industrie pétrolière et gazière conventionnelle. Si l'on met à part, les *produits corrosifs* (10) essentiellement *minéraux* (*HCl, HF, NaOH, KOH, CaO*) et quelques *produits allergisants* (*sulfate de nickel, acétate chromique, formaldéhyde, glutaraldéhyde...*), on peut regrouper dans le **tableau 9 une cinquantaine de produits qui doivent être considérés comme toxiques pour l'homme dont certains très toxiques, par exemple les produits cancérogènes ou les produits toxiques pour la reproduction, qu'il faut impérativement bannir.**

TYPE DE TOXICITE	NOMBRE DE PRODUITS PRIS EN CONSIDERATION DANS LES TABLEAUX 3 ET 4
Neurotoxiques	6
Hématotoxiques	8
Hépatotoxiques	4
Nephrotoxiques	2
Reprotoxiques (Repro2)	10
Cancérogènes chez l'Homme (Groupes 1 et 2A du CIRC)	10
Cancérogènes chez l'animal et considérés par le CIRC comme cancérogènes possibles chez l'Homme (Groupe 2 B)	9 + 1*

1* N-Oxyde de 4 – nitroquinoléine (cancers de la bouche et de la langue chez les rongeurs)

Tableau 9 : PRINCIPAUX PRODUITS TOXIQUES CHEZ L'HOMME REPERTORIES DANS LES TABLEAUX 3 ET 4

Dans les **eaux usées rejetées** lors de la fracturation apparaissent de nombreux *sels hydrosolubles*, entraînés lors de la lixivation des différentes couches géologiques traversées lors de la remontée des fluides. **Beaucoup de ces éléments sont toxiques pour l'Homme, dont certains très toxiques (As, Ba, Cd, Pb,...)**. Les espèces chimiques détectées pour ces différents éléments sont regroupées dans le tableau 10.

ELEMENTS CHIMIQUES	ESPECES CHIMIQUES DETECTEES
Antimoine	Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺
Arsenic	As ³⁻ , As ³⁺ , As ⁵⁺
Baryum	Ba ²⁺
Béryllium	Be ²⁺
Cadmium	Cd ²⁺
Chrome	Cr ³⁺ , Cr ⁶⁺
Cobalt	Co ²⁺ , Co ³⁺
Cuivre	Cu ⁺ , Cu ²⁺
Nickel	Ni ²⁺
Plomb	Pb ²⁺ , Pb ⁴⁺
Thallium	Tl ⁺ , Tl ³⁺
Thorium	Th ⁴⁺
Uranium	U ⁴⁺ , U ⁶⁺
Vanadium	V ⁵⁺
Yttrium	Y ²⁺

Tableau 10 : ELEMENTS CHIMIQUES D'ORIGINE NATURELLE ET LEURS ESPECES DETECTEES DANS LES EAUX DE SORTIE DE FRACTURATION (rapport EPA / 600 / D – 11 Février 2011. page 98)

Il est évident que ces éléments naturels qui enrichissent l'eau de sortie des puits de fracturation, sont autant de polluants, qui vont perturber les stations d'épuration, classiquement saturées dans ces zones d'extraction.

Comble de difficultés, ces eaux rejetées, peuvent aussi concentrer *des éléments radioactifs* comme le radium 222, qu'il est pratiquement impossible d'éliminer.

Tous ces risques toxiques à plus ou moins long terme, ne doivent pas faire oublier les éventuels **risques d'explosions et d'incendies**, liés à la **présence dans l'eau de sortie de gaz** en particulier du *méthane extrêmement volatil et très inflammable*.

Dans ce contexte de l'influence environnementale néfaste, des techniques de fracturation des huiles et gaz de schiste ou hydrocarbures de roche-mère, nous avons été très sensibles à l'étude récente du Professeur Robert Howarth⁴ de l'Université Cornell, qui estime que **l'impact de l'exploration des gaz de schiste sur le réchauffement climatique pourrait dépasser de 20% celui du charbon !!** Ceci serait du aux **fuites de méthane** durant la fracturation **le long des conduits cimentés, le méthane étant en moyenne 22 fois plus efficace que le CO₂, comme gaz à effet de serre !!**

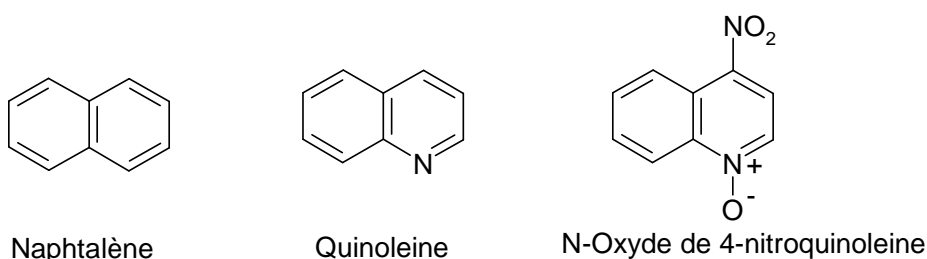
En final, un bilan écologique peu performant !

En France, l'importance de la mobilisation contre l'exploitation du gaz et des huiles de schiste ou hydrocarbures de roche-mère, que ce soit dans le Sud Est ou en Ile de France, risque de s'amplifier à l'approche des débats à l'Assemblée Nationale les 10 et 12 mai prochain.

Un **projet de loi visant à interdire l'exploration et l'exploitation des gaz et huiles de schiste** ou nommés depuis le dernier rapport du CGIET⁵ et du CGEDD⁶ « hydrocarbures de roche-mère », y sera débattu et le résultat final sera crucial pour **notre future politique énergétique**.

Dans ce contexte tourmenté, la volonté de **Madame Nathalie Kosciusko-Morizet, Ministre de l'Écologie et du Développement Durable**, est de **réadapter le code minier français aux enjeux socio-économiques actuels**, ceci revêt une importance toute particulière. **Le point crucial sera dans ce nouveau code minier, d'y inclure l'obligation d'une consultation des populations environnantes d'un site à prospecter.**

L'auteur de l'analyse que nous vous proposons étant à l'origine un chimiste du Groupe Roussel-Uclaf puis du CNRS, notre approche concernant la **dangerosité des produits chimiques** que l'EPA a détecté dans les fluides de sortie de fracturation, peut paraître quelque peu éloignée de ce qui est décrit par ailleurs. Notre propre approche est de considérer que les **événements qui se produisent au niveau du milieu de fracturation, peut-être assimilés à un « réacteur chimique »** dans lequel à des **températures plus ou moins élevées**, et sous des **pressions variées**, **des centaines de molécules interagissent les unes sur les autres**, et de ce fait le **mélange final de sortie** ne peut-être que **différent des produits initiaux injectés**. Ainsi rien ne doit interdire à des *oxydants* de modifier la structure de molécules réductrices. Ceci peut expliquer que dans des *mélanges complexes azotés*, issus de la distillation finale de fracturations pétrolières, et contenant des *composés à base de quinoléine* (un *hétérocycle* de structure proche du *naphtalène* mais possédant un atome d'*azote*) inclus au départ dans le liquide de fracturation, peuvent en présence d'**agents oxydants** comme le *peroxyde d'hydrogène* (H₂O₂) lui aussi présent dans le fluide initial, former l'énigmatique *N-Oxyde de 4-nitroquinoléine* comme l'indique le schéma 1 ci-dessous.



Mais, pourquoi se focaliser sur cette molécule, connue uniquement comme un modèle de laboratoire pour **déclencher sélectivement des cancers extrêmement puissants de la bouche et de la langue chez les rongeurs et ceci à des doses extrêmement faibles**, comme l'on démontré initialement des

⁴ Howarth R and Col. 2011. *Methers and the greenhouse-gas footprint of natural gas from shale formations. Climatic change en cours de parution*

⁵ CGIET : Conseil Général de l'Industrie et des Technologies

⁶ CGEDD : Conseil Général de l'Environnement et du Développement Durable

biologistes japonais, qui sont les scientifiques ayant le plus étudié cette molécule et ses effets génotoxiques puissants.

Nous sommes seulement intrigués par le fait, que des animaux ayant vécu dans les périodes 2005- 2009, à proximité des sites d'extraction comme ceux de Pennsylvanie ou de Louisiane, aient présenté de graves pathologies buccales.

S'agit-il d'une pure coïncidence ?

Et que penser de **l'éventuel impact de telles molécules sur les populations humaines environnantes ?**

A l'épidémiologie de nous renseigner, mais cela demandera au moins environ une dizaine d'années !

Notre contribution dans les débats qui actuellement secouent notre Société sur ces sujets, est modestement d'insister sur la **nécessité d'une approche interdisciplinaire** telle que celle proposée par la « **Toxicochimie** ». Celle-ci associe intimement une **bonne connaissance des produits chimiques**, et une volonté d'y intégrer **l'étude des cibles** touchées par ces composés chimiques, souvent étrangers aux organismes vivants et qu'on dénomme des **xénobiotiques**.

La majorité des composés chimiques repérés dans les fluides de fracturation hydraulique d'exploration et d'exploitation des huiles et gaz de schistes ou hydrocarbures de roche-mère, sont pour l'essentiel des xénobiotiques, dont plusieurs sont très toxiques.

Espérons que dans les futurs rapports qui ne manqueront pas d'apparaître, cette **dimension pluridisciplinaire** ne soit pas omise.

LA CHIMIE C'EST LA VIE !

IL NE FAUT PAS L'OUBLIER, MEME SI DE NOMBREUX MODELES ECONOMICO-POLITIQUES NE SEMBLANT PAS S'EN SOUCIER.

ESPERONS QUE CE MESSAGE SERA ENTENDU !

Paris, le 03 mai 2011

André PICOT *Président de l'Association Toxicologie (ATC Paris)*

Joëlle et Pierre DAVID *Membres de l'ATC Paris*

Jérôme TSAKIRIS *Membre de l'ATC Paris*

REMARQUE : **L'actualisation de ce document** ainsi qu'un certain nombre de **fiches de produits** évoqués dans ce document, dont celle du N - Oxyde de 4-nitroquinoléine et une brève bibliographie peuvent être consultées sur le site de l'Association Toxicologie Chimie :

[http : // atctoxicologie.free.fr](http://atctoxicologie.free.fr)

Si des inexactitudes scientifiques se sont glissées dans cette synthèse (rédigée dans un laps de temps très court), nous vous prions de nous en excuser et nous vous remercions de nous en informer...Nous y gagnerons en crédibilité... Notre motivation première!

Contact: [atctoxicologie @free.fr](mailto:atctoxicologie@free.fr)