

Colloque de réflexion

À destination des élus, Maires, Députés, Sénateurs, Conseillers généraux et régionaux

HYDROCARBURES NON CONVENTIONNELS « CONTEXTE, ENJEUX, TECHNOLOGIE ET RISQUES POTENTIELS »

Montpellier

Vendredi 10 juin 2016

BILAN TOXICOLOGIE – CHIMIE DE L'EXPLOITATION DE GAZ ET HUILES DE SCHISTE



La région Languedoc - Roussillon - Midi-Pyrénées

Université Hydrosiences de Montpellier

André Picot

Président de l'ATC-Paris

Directeur de Recherche honoraire au CNRS

Expert français honoraire auprès de l'Union Européenne pour les Produits chimiques en Milieu de travail (SCOEL, Luxembourg)

André Picot :

GSM int' +33 610 824 421

andré.picot@gmail.com

Jennifer Oses :

jennifer_oses.atc@orange.fr



07 68 11 31 14
atctoxicologie@gmail.com
www.atctoxicologie.fr



LANGUEDOC
ROUSSILLON
LA RÉGION MIDI
PYRÉNÉES



PLAN

1. L'Exploitation des Gaz de Schiste par Fracturation hydraulique : Généralités

- 1.1 Techniques de Forage par Fracturation hydraulique
- 1.2 Mécanismes d'Exploitation des Gaz de Schiste

2. Composés chimiques minéraux et organiques,

- 2.1 Composition des Fluides de fracturation
- 2.2 Classification des Produits chimiques
- 2.3 Spécificité des Effets Toxiques
- 2.4 Les Produits Minéraux par ordre de Toxicité
- 2.5 Les Produits Organiques, par ordre de Toxicité
 - 2.5.1. Les Produits Mutagènes et Cancérogènes
- 2.6 Le Nombre de Produits, selon le type de Toxicité

3. Principaux Produits chimiques à bannir des Fluides de fracturation

4. Exemples de Toxicité de Composés, présents dans les Fluides de fracturation

- 4.1 Le Chrome
 - 4.1.1 Les différentes Espèces chimiques du Chrome
 - 4.1.2 Formation de Chromates à partir de Sels trivalents du Chrome
- 4.2 Le N-Oxyde de 4-Nitroquinoléine
 - 4.2.1 Hypothèse de Formation du N-Oxyde de 4-Nitroquinoléine, dans les Fluides de fracturation
 - 4.2.2 Hypothèse sur le Mécanisme d'action du N-Oxyde de 4-Nitroquinoléine

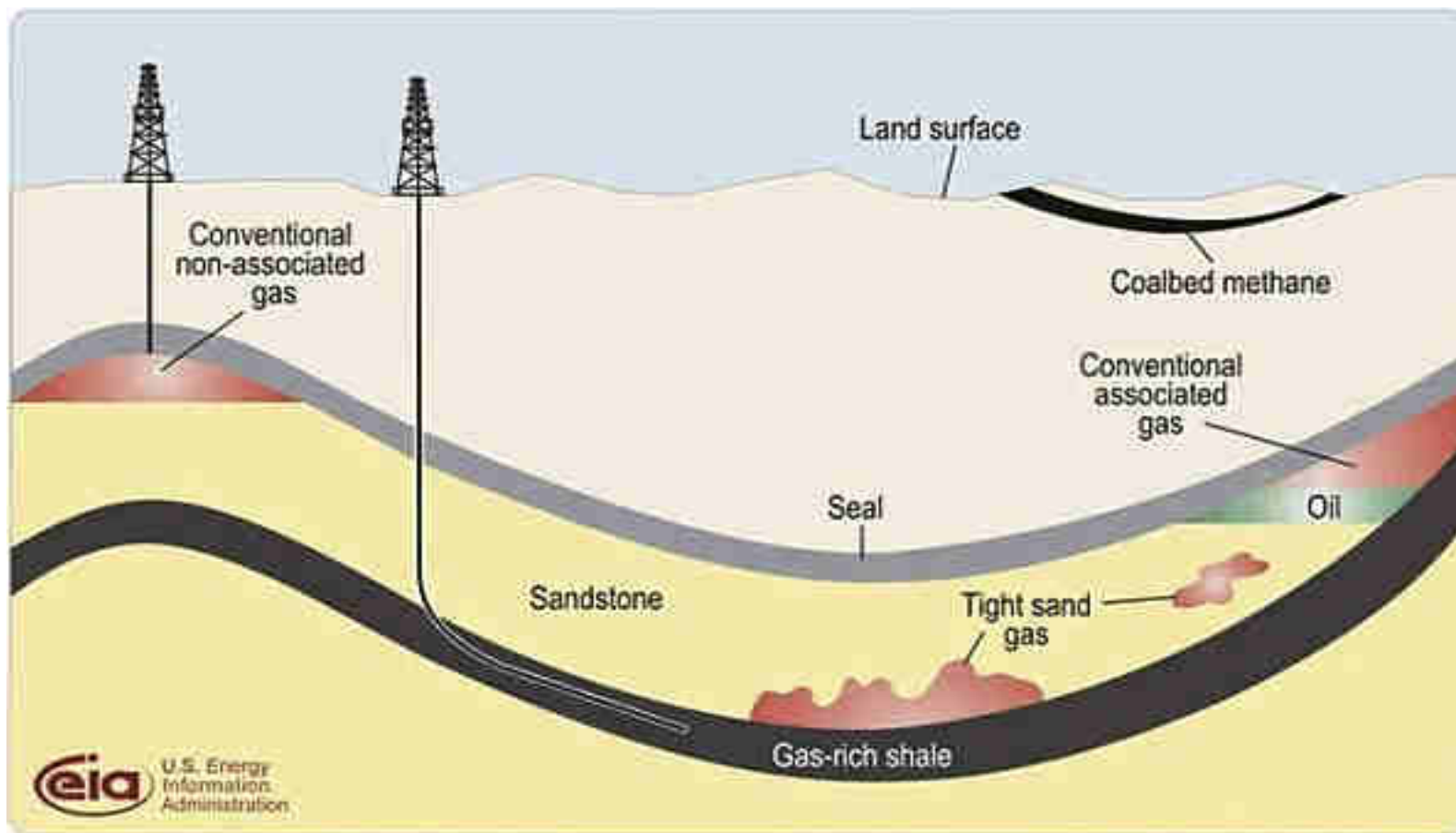
5. Une Conclusion provisoire : les Fluides de fracturation, un Milieu réactionnel efficace, mais à haut risque !



1. L'Exploitation des Gaz de Schiste par Fracturation hydraulique :

Généralités

1.1. Techniques de Forage par Fracturation hydraulique



Source : www.total.com

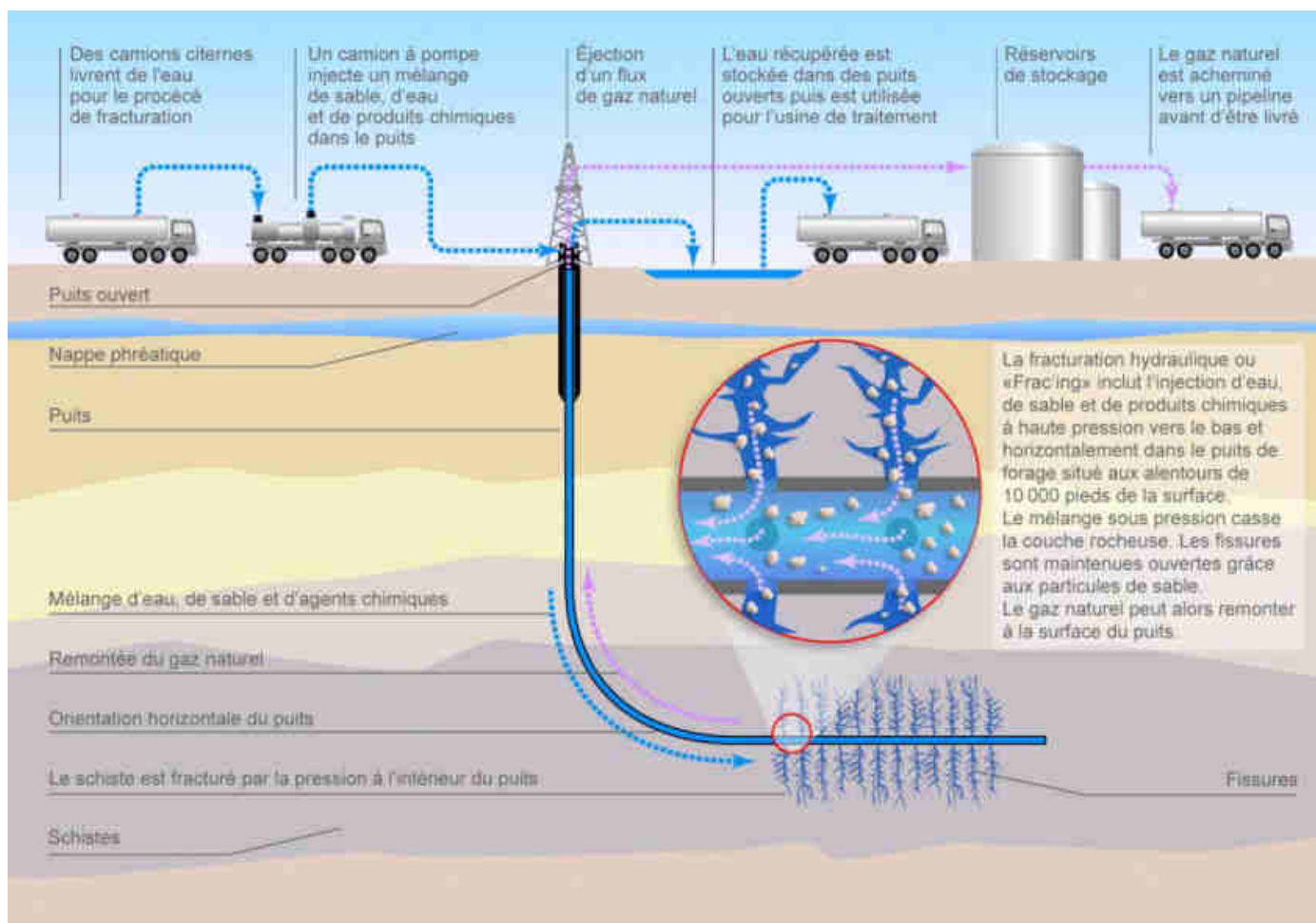


07 68 11 31 14
atctoxicologie@gmail.com
www.atctoxicologie.fr

1. L'Exploitation des Gaz de Schiste par Fracturation hydraulique :

Généralités

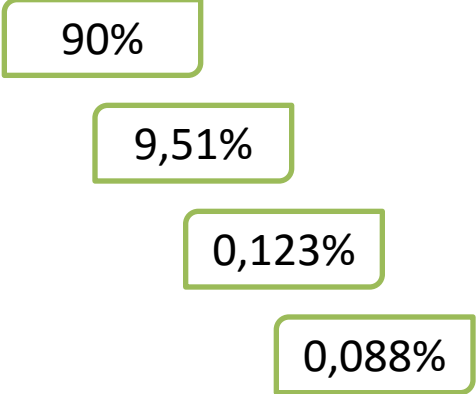
1.2. Mécanismes d'Exploitation des Gaz de Schiste



2. Composés chimiques minéraux et organiques, caractérisés dans les Fluides de fracturation

2.1. Composition des Fluides de fracturation

TYPE D'ADDITIFS	PRINCIPAUX COMPOSÉS CHIMIQUES
Eau	
Agents de soutènement	Silice cristalline, billes de céramique
Acides forts, dissolvant les Métaux	Acide chlorhydrique
Agents réducteurs de friction	Polyacrylamide, Huiles minérales
Surfactants (Agents diminuant la tension superficielle)	2-Butoxyéthanol, Isopropanol, Octylphénoléthoxylés
Stabilisants de l'Argile	Chlorure de potassium, Chlorure de tétraméthylammonium
Agents gélifiants	Bentonite, Gomme Guar, Hydroxyéthylcellulose
Inhibiteurs des dépôts dans les canalisations	Ethylène-glycol, Propylène-glycol
Agents de contrôle du pH	Carbonate de sodium, Carbonate de potassium, Chlorure d'ammonium
Agents de tenue des gels	Hémicellulase, Persulfate d'ammonium, Quebracho
Agents de maintien de la fluidité, en cas d'augmentation de la température	Perborate de sodium, Borates, Anhydride acétique
Agents de contrôle du Fer	Acide citrique, EDTA*
Inhibiteurs de corrosion	Dérivés de la Quinoléine Diméthylformamide (DMF) Alcool propargylique
Biocides (antiseptiques)	Dibromoacétonitrile, Glutaraldéhyde, DBNPA**



*Acide éthylènediaminetétracétique

**2,2-Dibromo-3-nitropropionamide

2. Composés chimiques minéraux et organiques, caractérisés dans les Fluides de fracturation

2.2. Classification des Produits chimiques



Produits chimiques



Constituants de la Matière

Matière Inerte

Matière Vivante

Éléments Minéraux
(dont certains composés du Carbone)

Composés du Carbone lié à
lui-même et/ou à l'Hydrogène

C-C et/ou C-H

C-C
Carbures

C-H
Hydrocarbures

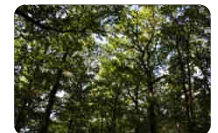
Produits Minéraux

Produits Organiques

Métaux



Non-métaux



2. Composés chimiques minéraux et organiques, caractérisés dans les Fluides de fracturation

2.3. Spécificité des Effets Toxiques



Effets Toxiques non spécifiques

Effets corrosifs
Effets irritants
Effets allergisants...

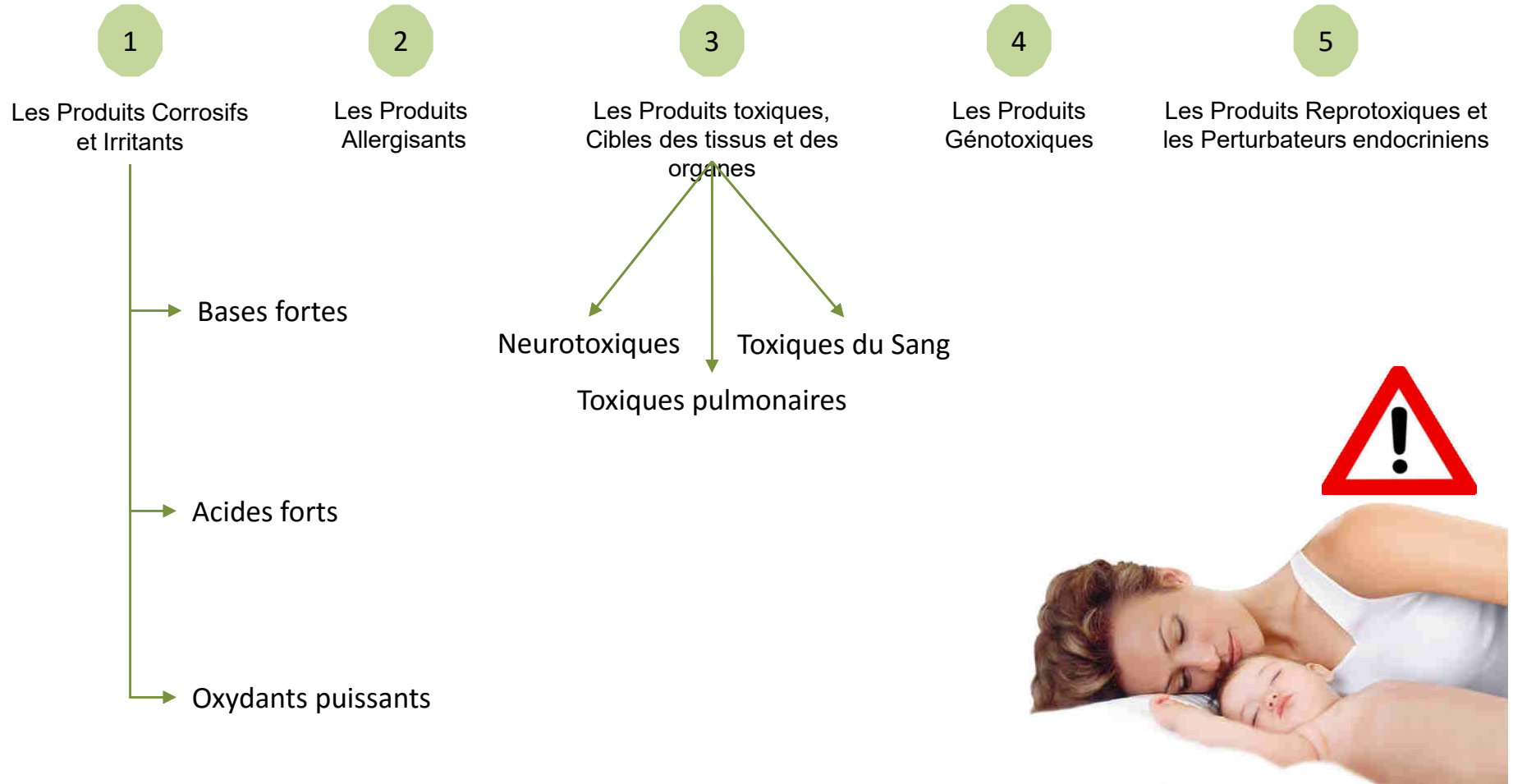
Effets Toxiques non spécifiques

Organotoxicité
Immunotoxicité
Cancérogénécité
Tératogénécité
Perturbation endocrinienne...



2. Composés chimiques minéraux et organiques, caractérisés dans les Fluides de fracturation

2.4. Les Produits Minéraux par ordre de Toxicité



2. Composés chimiques minéraux et organiques, caractérisés dans les Fluides de fracturation

2.5. Les Produits Organiques par ordre de Toxicité

1

Les Produits Corrosifs et Irritants

2

Les Produits Toxiques, Cibles des Tissus et des Organes

Neurotoxiques

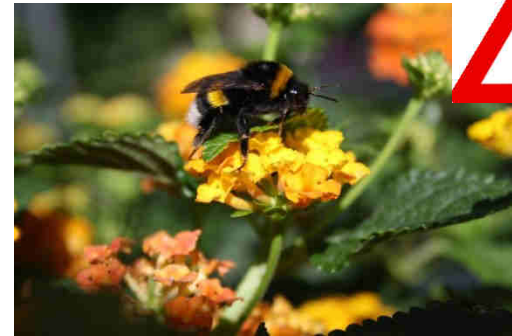
Hépatotoxiques

3

Les Produits Mutagènes et Cancérogènes

4

Les Produits Reprotoxiques et les Perturbateurs endocriniens



2. Composés chimiques minéraux et organiques, caractérisés dans les Fluides de fracturation

2.6. Les Produits Mutagènes et Cancérogènes

FAMILLE CHIMIQUE	EXEMPLES DE COMPOSÉS	N° CAS	TOXICITÉ AIGUË OU SUBAIGUË	TOXICITÉ À LONG TERME
Hydrocarbures Aromatiques: Arènes	Benzène	71-43-2	Neurotoxique central	Hématotoxique, Cancérogène (leucémie) (groupe 1 du CIRC)
Composés Organochlorés	Chlorure de benzyle	100-44-7	Irritant oculaire, cutané, respiratoire	Mutagène, Cancérogène (groupe 2A du CIRC)
Ethers- Oxydes	Oxyde d'éthylène	75-21-8	Irritant oculaire, cutané	Mutagène, Cancérogène (Groupe 1 du CIRC) Reprotoxique
	1,4-Dioxane	123-91-1	Irritant oculaire, cutané	Cancérogène possible (catégorie 2B du CIRC)
Aldéhydes	Formaldéhyde	50-00-0	Irritant oculaire, cutané, respiratoire	Allergisant, Cancérogène chez l'Homme (groupe 1 du CIRC)



2. Composés chimiques minéraux et organiques, caractérisés dans les Fluides de fracturation

2.7. Le Nombre de Produits, selon le type de Toxicité

- Liste de 221 substances ** :

TYPE DE TOXICITÉ	NOMBRE DE PRODUITS PRIS EN CONSIDÉRATION
Neurotoxicité	7
Hématotoxicité	3
Hépatotoxicité	1
Néphrotoxicité	3
Reprotoxicité (Repro 2 et 3)	6
Cancérogénicité chez l'Homme (Groupes 1 et 2A du CIRC)	8 +1*

1* Le N-Oxyde de 4–Nitroquinoléine (cancers de la bouche et de la langue chez les rongeurs), n'a pas été encore pris en compte par le CIRC.

** Nombre de produits chimiques pris en considération dans le Bilan toxicologique et Chimique sur l'Exploration et l'Exploitation des Huiles et Gaz de schiste ou Hydrocarbures de Roche-mère par Fracturation hydraulique (www.atctoxicologie.fr).



3. Produits chimiques à bannir des Fluides de fracturation

N°	COMPOSES CHIMIQUES ET MELANGES	TOXICITE AIGUE	TOXICITE A LONG TERME		EFFETS NEFASTES SUR L'ENVIRONNEMENT	PRODUIT DE SUBSTITUTION
1	Acide borique et Perborate de sodium	-	-	Reprotoxique 2	-	-
2	Acide fluorhydrique	Très corrosif	-	Fluorose Ostéoporose Irritant	Atteintes de la Faune et la Flore aquatique	-
3	Acide nitrilotriacétique (NTA)	-	-	Néphrotoxique		EDTA
4	Acrylamide	Irritant	2A	Neurotoxique périphérique, Allergisant	Dangereux pour les Poissons	Bis-acrylamide
5	Benzène	Neurotoxique central	1	Hématotoxique (anémie)	Très toxique pour la Vie aquatique	Cumène
6	2-Butoxyéthanol	-	-	Hématotoxique (hémolyse)	-	Isopropanol
7	Chlorure de benzyle	Irritant	2A		-	?
8	Dérivés de la Quinoléine (Fractions basiques de Pétrole)	Irritant	?		?	?
9	1,2-Diéthoxyéthane	Irritant	-	Reprotoxique 2	-	1-Ether méthylique du 1,2-Propylène-glycol

Reprotoxiques

Cancérogènes



3. Produits chimiques à bannir des Fluides de fracturation

N°	COMPOSES CHIMIQUES ET MELANGES	TOXICITE AIGUE	TOXICITE A LONG TERME		EFFETS NEFASTES SUR L'ENVIRONNEMENT	PRODUIT DE SUBSTITUTION
10	1,2-Diméthoxyéthane (Glyme)	Irritant	-	Reprotoxique 2	-	1-Ether méthylique du 1,2-Propylène-glycol
11	Diméthylformamide (DMF)	Irritant	-	Reprotoxique 2	-	Diméthylsulfoxyde (DMSO)
12	Epichlorhydrine	Irritant	2A	-	-	?
13	2-Ethoxyéthanol (+ Acétate)	-	-	Reprotoxique 2	-	1-Ether méthylique du 1,2-Propylène-glycol
14	Ethylène-glycol Diéthylène-glycol	-	-	Néphrotoxique	-	Propylène-glycol
15	Formaldéhyde	Irritant	1	Allergisant	-	Glutaraldéhyde
16	Hexane	Neurotoxique	-	Neurotoxique périphérique	-	Heptane Cyclohexane
17	Méthanol	Acidose	-	Neurotoxique oculaire	-	Ethanol Isopropanol

Reprotoxiques

Cancérogènes



3. Produits chimiques à bannir des Fluides de fracturation

N°	COMPOSES CHIMIQUES ET MELANGES	TOXICITE AIGUE	TOXICITE A LONG TERME		EFFETS NEFASTES SUR L'ENVIRONNEMENT	PRODUIT DE SUBSTITUTION
18	Méthoxyéthanol (+Acétate)	-	-	Reprotoxique 2	-	1-Ether méthylique du 1,2-Propylène-glycol
19	Naphta lourds	Irritant	-	-	Toxique pour la Faune aquatique	Fractions pétrolières non génotoxiques
20	Nitrates/Nitrites	-	2A	Hématotoxiques (Méthémoglobinisants)	Prolifération d'Algues	?
21	Oxyde d'éthylène	Irritant	1	-	-	?
22	Sels d'aluminium	-	-	Neurotoxiques, Ostéotoxiques	Toxiques pour la Faune aquatique	?
23	Sels de baryum (hydrosolubles)	-	-	Toxiques pour l'Intestin	Toxique pour la Faune aquatique	?
24	Tétrachloroéthylène (Perchlo)	Irritant	2A	Neurotoxique, Hépatotoxique, Nephrotoxique	Toxique pour la Faune aquatique	Dichlorométhane
25	Toluène	Neuro-toxique central	-	Reprotoxique 3 Ototoxique	Toxique pour la Faune aquatique	Cumène

Reprotoxiques

Cancérogènes

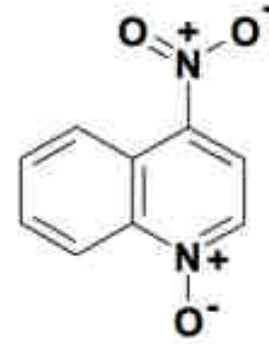


4. Exemples de Toxicité de Composés présents dans les Fluides de fracturation

Le Chrome



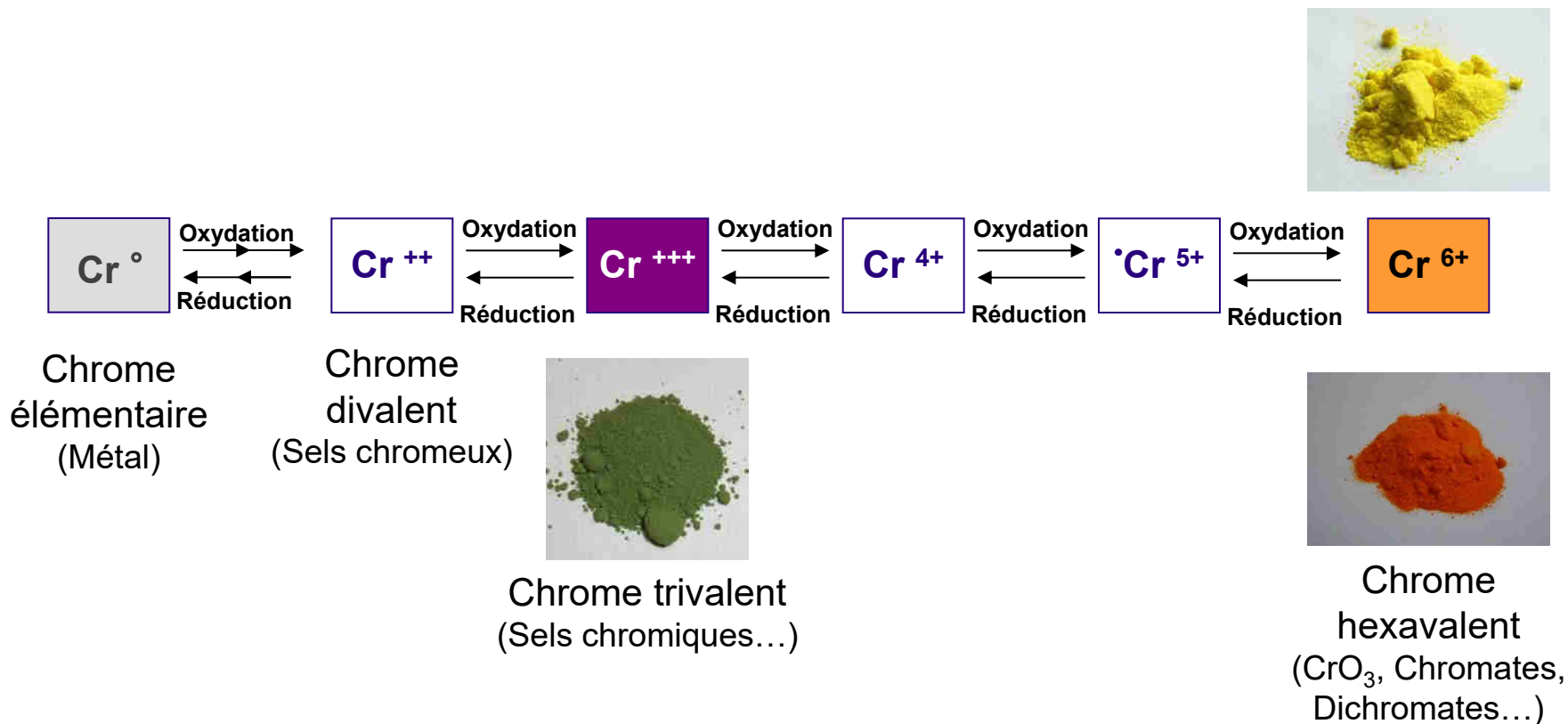
Le N-Oxyde de 4-Nitroquinoléine



4. Exemples de Toxicité de Composés présents dans les Fluides de fracturation

4.1. Le Chrome

4.1.1. Les différentes Espèces chimiques du Chrome : la spéciation du Chrome

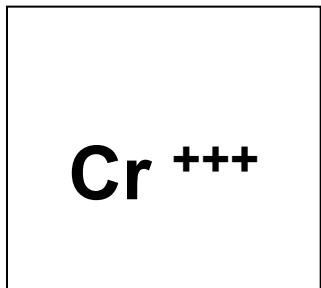
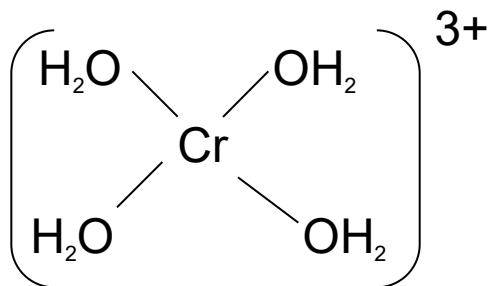


4. Exemples de Toxicité de Composés présents dans les Fluides de fracturation

4.1. Le Chrome

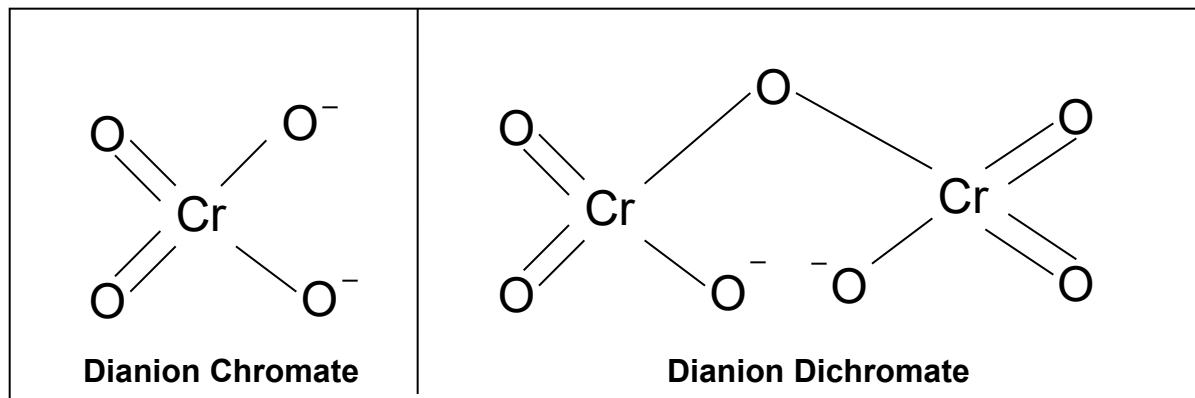
4.1.1. Les différentes Espèces chimiques du Chrome

Chrome trivalent



Oligoélément essentiel, dans la synthèse de l' Insuline

Chrome hexavalent



Hydrosolubles (Na⁺ et K⁺)
Ou
Insolubles (Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺...)

Très toxiques, mutagènes, cancérigènes...

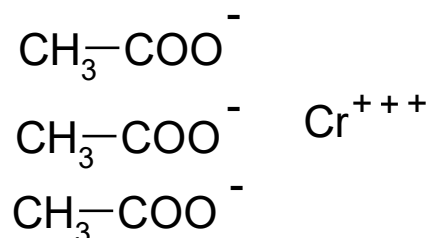


4. Exemples de Toxicité de Composés présents dans les Fluides de fracturation

4.1. Le Chrome

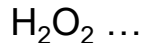
4.1.2. Formation de Chromate à partir de Sels trivalents du Chrome

Fluides de fracturation
injectés

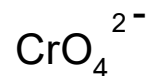


Acétate chromique

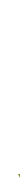
Acétate de chrome trivalent
 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$



Agents Oxydants



Chromate



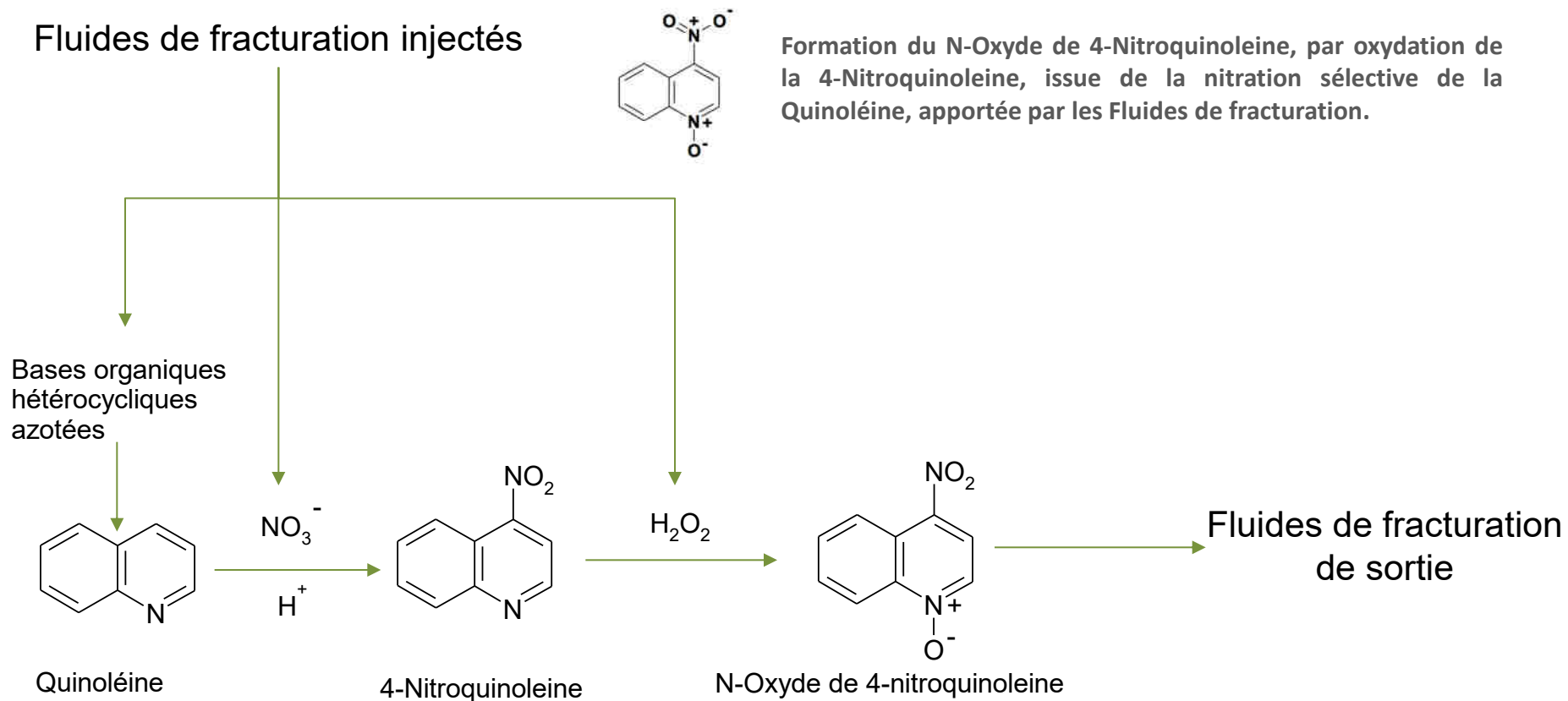
Fluides de fracturation de sortie



4. Exemples de Toxicité de Composés présents dans les Fluides de fracturation

4.2. Le N-Oxyde de 4-Nitroquinoléine

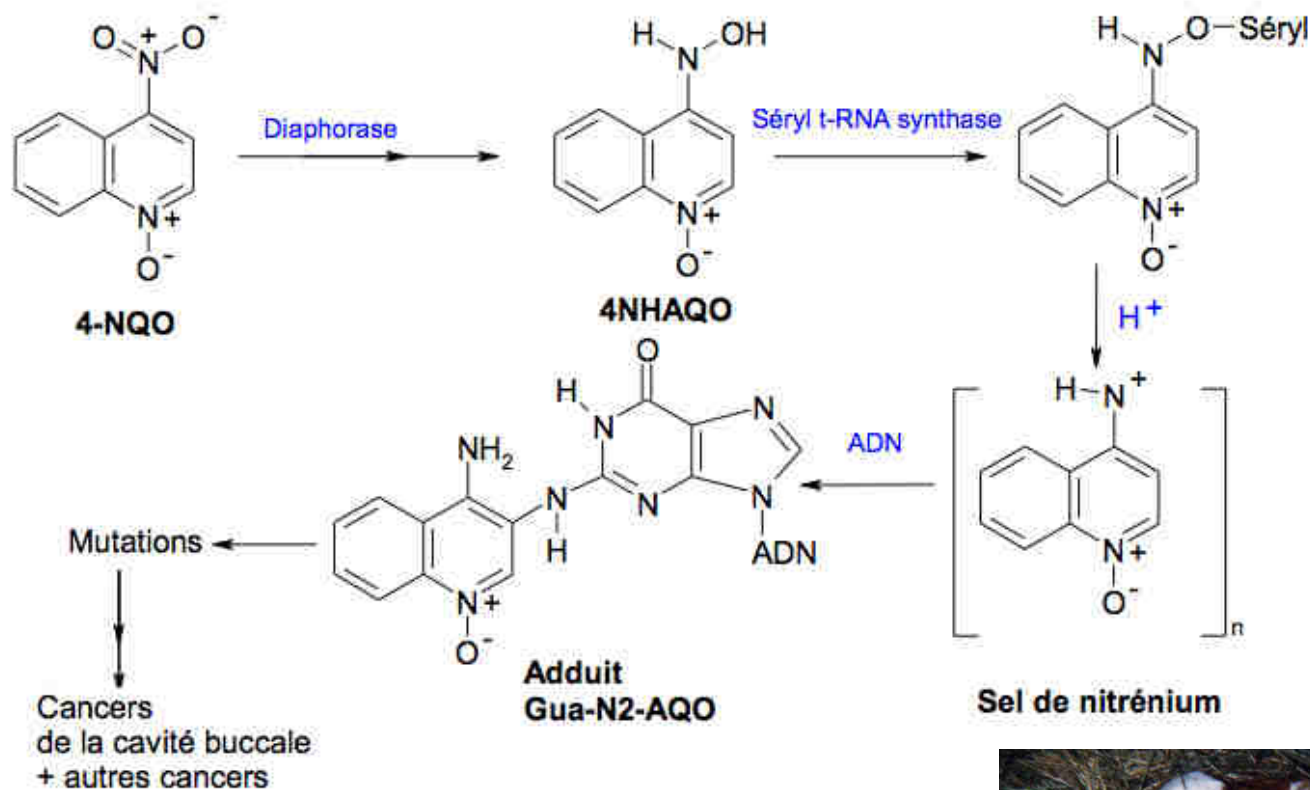
4.2.1. Hypothèse de formation du N-Oxyde de 4-Nitroquinoléine des fluides de fracturation



4. Exemples de Toxicité de Composés présents dans les Fluides de fracturation

4.2. Le N-Oxyde de 4-Nitroquinoléine

4.2.2. Hypothèse sur le mécanisme d'action du N-Oxyde de 4-Nitroquinoléine (4-NQO)



Tête d'une vache ayant succombé à l'ingestion d'eau de sortie de fracturation, sur le site de Chesapeake Energy, en Louisiane, 2010.



5. Une Conclusion provisoire : les Fluides de fracturation, un Milieu réactionnel efficace, mais à haut risques

Notre approche est de considérer que les événements chimiques qui se produisent au niveau du Milieu de fracturation, peuvent-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 (par exemple avec le Chrome), ni de faire subir à une même molécule plusieurs réactions successives comme dans le cas de la Quinoléine, injectée dans les Fluides de fracturation et qui se retrouve à la sortie, sous forme de N-oxyde de 4-Nitroquinoleine.

Dans ces deux cas, les produits finaux sont beaucoup plus toxiques que les produits initiaux.

À notre connaissance, aucune étude n'a été entreprise par les pétroliers, pour vérifier ces hypothèses et dans ce contexte, il serait indispensable de les mettre en évidence avant toute exploration par fracturation horizontale dans la recherche des huiles et gaz de schiste.

En tout état de cause la Prévention doit rester la ligne directrice à respecter devant de tels enjeux économiques et environnementaux.





Question :
Where's this place?



France : Bassin Parisien

<= Solutions ? =>

USA: Marcellus Shale

L'Exploration et l'Exploitation des Huiles et Gaz de Schiste par Fracturation hydraulique ou la Création d'un Nouveau Réacteur chimique...

André Picot

Toxicochimiste

Directeur de recherche honoraire CNRS

Expert français honoraire de l'Union Européenne pour les Produits Chimiques en Milieu de Travail

Président de l'Association Toxicologie-Chimie (Paris)



07 68 11 31 14
atctoxicologie@gmail.com
www.atctoxicologie.fr



France : **Bassin Parisien**

Where's this place ?



USA : **Marcellus Shale**

L'exploration et l'exploitation des Huiles et gaz de Schiste par
fracturation hydraulique ou la Création d'un nouveau Réacteur
chimique...

André Picot

Président de l'ATC-Paris

Directeur de Recherche honoraire au CNRS

Expert français honoraire auprès de l'Union Européenne pour les Produits chimiques en Milieu de travail (SCOEL, Luxembourg)



07 68 11 31 14
atctoxicologie@gmail.com
www.atctoxicologie.fr