

BILAN TOXICOLOGIQUE & CHIMIQUE

L'EXPLORATION ET L'EXPLOITATION DES HUILES ET GAZ DE SCHISTE OU HYDROCARBURES DE ROCHE-MERE PAR FRACTURATION HYDRAULIQUE 2^e Édition



André PICOT

Toxicochimiste

*Directeur de recherche honoraire 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 20 juillet 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 DEMEURE TOUJOURS PROVISoire

IX, ANNEXES.

...« 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, Paris (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). **Récemment des analystes économistes américains ont déclaré que les compagnies pétrogazières, surestiment la productivité et la taille des réserves de gaz de schiste aux États-Unis** (The New York Times, 25 Juin 2011).

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 dollars
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 et par ailleurs pas aussi rentables que vantées !

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 (3000 morts/an en Chine).
- Les autres sources de gaz, confinées dans des réservoirs de très faible perméabilité (tight 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, d'abord aux Etats-Unis puis localement en Europe (Allemagne, Grande-Bretagne...)

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 km).

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 20.000 m³ 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 les schémas 1 et 2, ci-après :

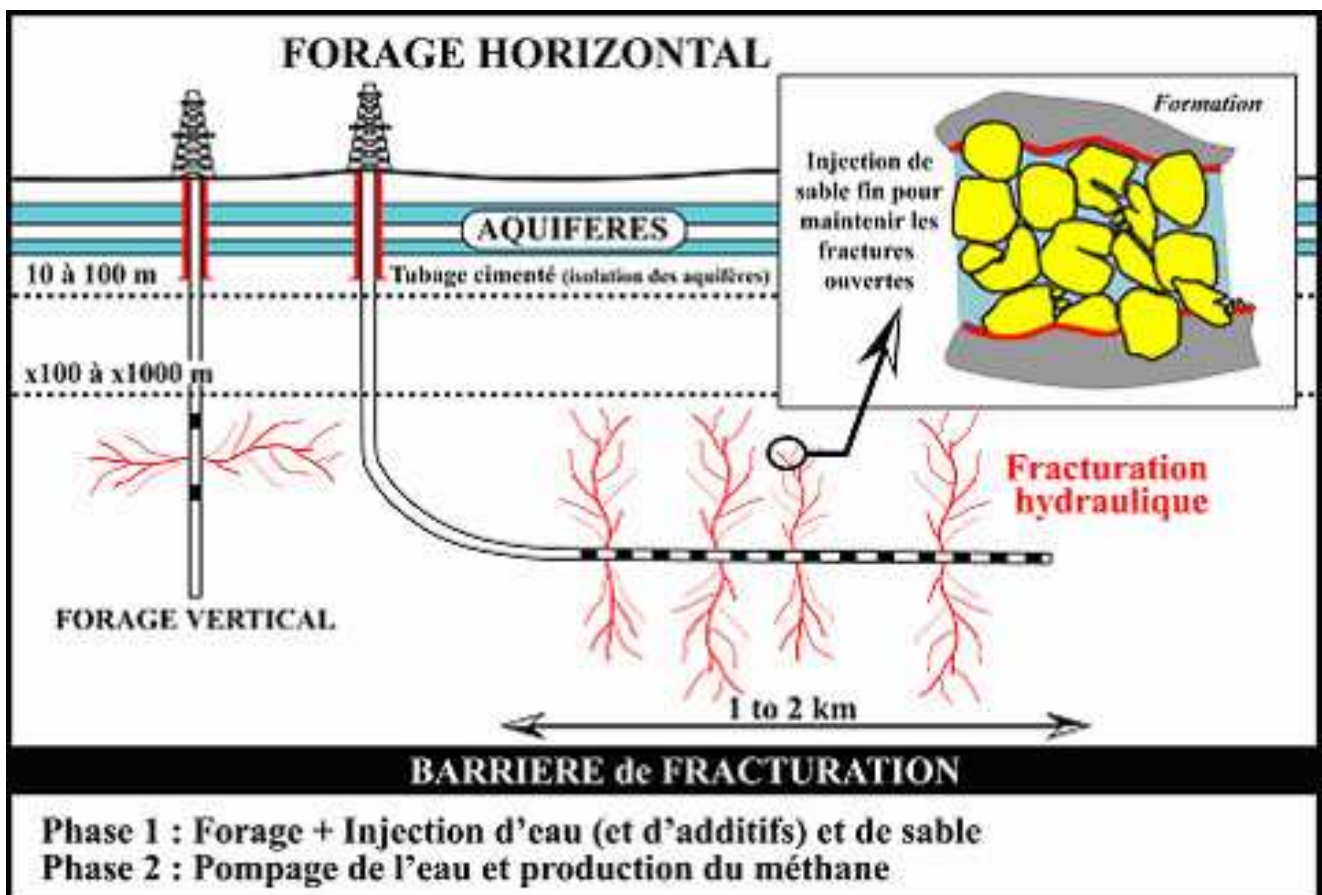


Schéma 1
**TECHNIQUES DE FORAGE UTILISEES CLASSIQUEMENT
POUR EXTRAIRE LE GAZ ET HUILES DE SCHISTE**

L'EXTRACTION DU GAZ DE SCHISTE

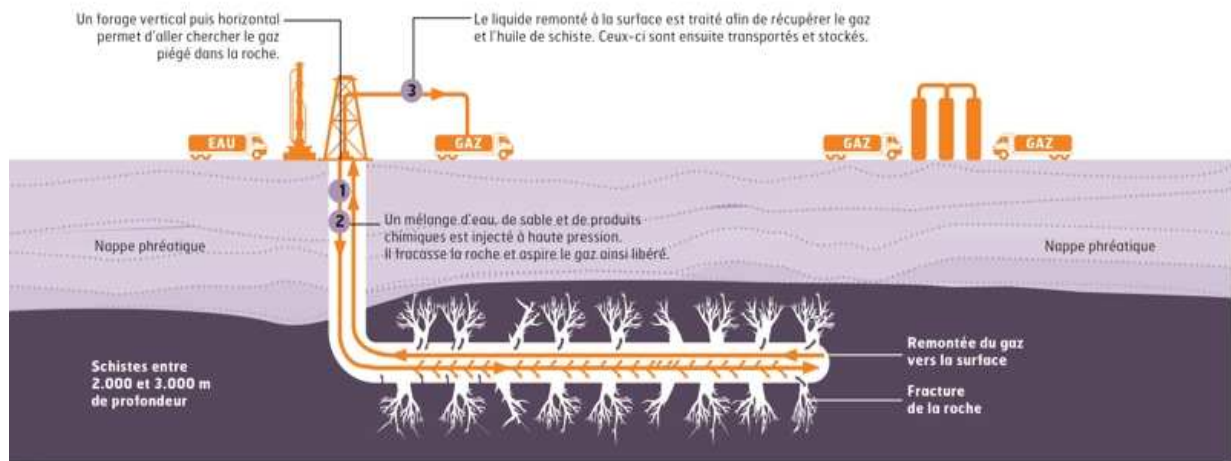


Schéma 2

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 une date récente, la composition des fluides de fracturation était 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. En fait, celle-ci, paraît assez folklorique ! (2500 produits, plus ou moins bien identifiés).

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.

Selon les compagnies pétrolières, la composition en additifs chimiques varie considérablement. Certaines sociétés affirment utiliser moins de 10 produits, négligeant même de mettre des biocides. Si cette dernière information est exacte, on peut craindre une contamination microbiologique des écosystèmes aquatiques et du sol, lors de la remontée du fluide de fracturation.

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, Octylphénoléthoxylés	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)	Dibromoacétonitrile, 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, qui sont les plus nombreux.

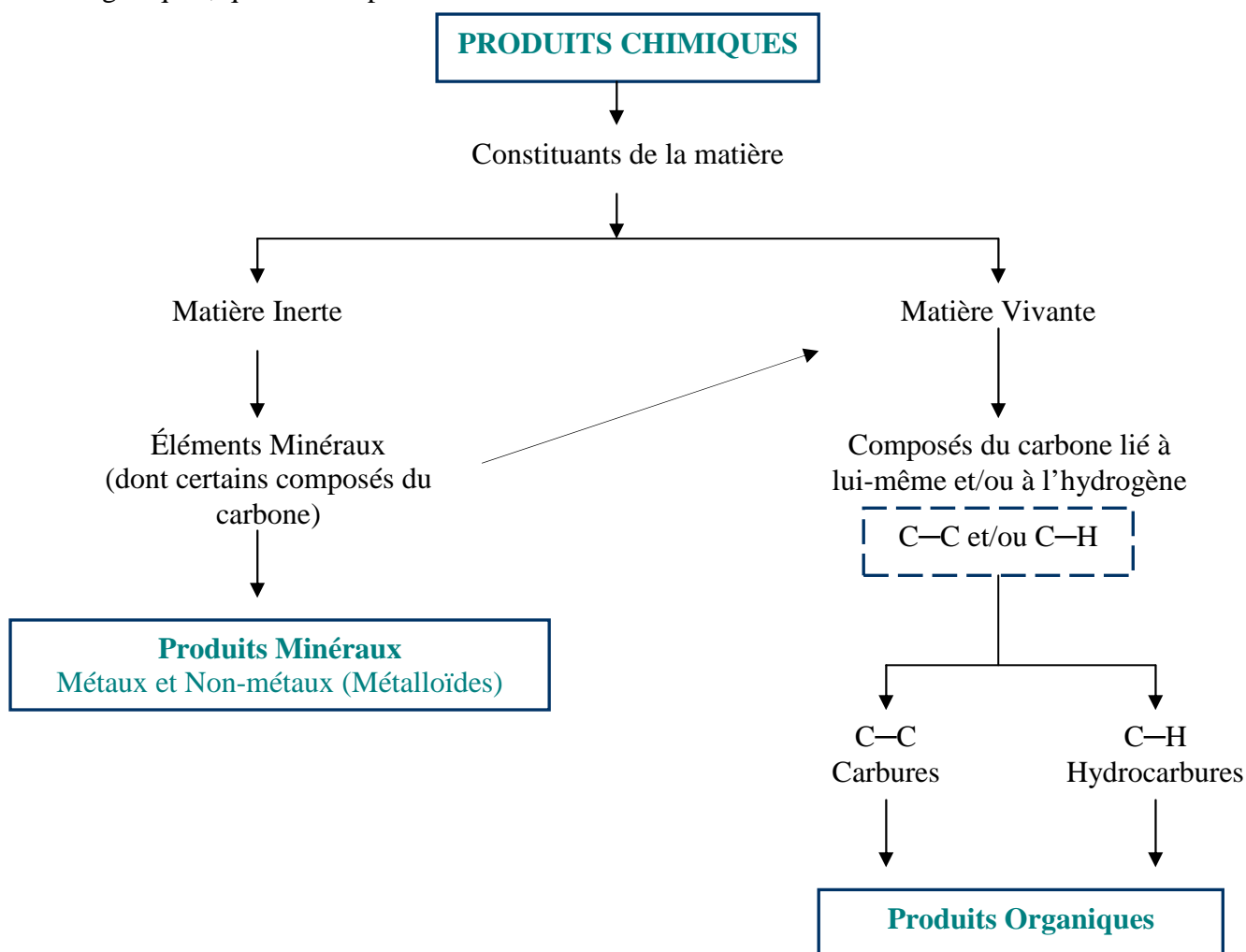


Schéma 3 :

CLASSIFICATION DES PRODUITS CHIMIQUES

Le tableau 3, ci-après, regroupe les principaux composés chimiques minéraux, identifiés aux Etats-Unis dans les fluides de fracturation. Ces produits sont identifiés par leur numéro CAS (Chemical Abstract Service de l'American Chemical Society) et leur éventuelle toxicité à court, moyen ou long terme est signalée (seulement à titre indicatif).

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	Diazote (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 $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	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 HCl (Acide chlorhydrique)	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 ⁰	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	Irritant
	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 ⁰	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 ⁰	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 ⁰	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 Subaiguë	ou 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		Allergisant
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, Quartz, Tridymite) (SiO ₂) _n	14464-46-1 15468-32-3	Irritant	Fibrose (silicose), Cancérogène sous forme de particules (Groupe 1 du CIRC)
	44	Talc (Silicate de magnésium, anhydre) Mg ₃ (SiO ₃) ₂	14807-96-6		
	45	Attapulgit (Polygorcite)	12174-11-7		
	46	Bentonite	1302-78-9		
	47	Mica	12001-26-2	Irritant pulmonaire	Si présence de quartz → fibrose
	48	Terre de diatomée		Irritant pulmonaire	Si présence de quartz → fibrose
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	Irritant
	52	Nitrite de sodium NaNO ₂	7632-00-0	Méthémoglobinisant	Méthémoglobinisant, Cancérogène (Groupe 2A du CIRC)
	53	Nitrate de sodium NaNO ₃	7631-99-4	Méthémoglobinisant	Méthémoglobinisant, Cancérogène (Groupe 2A du CIRC)
	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 ou Subaiguë	A long terme
Composés du Soufre	56	Acide sulfurique H ₂ SO ₄	7664-93-9	Corrosif	Irritant, Cancérogène sous forme d'aérosols (Groupe 1 du CIRC)
	57	Acide sulfamique (Acide amidosulfonique) HOSO ₂ NH ₂	5329-14-6	Irritant cutané, muqueux	
	58	Sulfate d'ammonium (NH ₄) ₂ SO ₄	7783-20-2		
	59	Thiocyanate d'ammonium (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	1762-95-4		
	60	Persulfate d'ammonium (Peroxydisulfate d'ammonium) (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	7727-54-0	Irritant oculaire, cutané, respiratoire	Allergisant
Composés du Titane	61	Titane (métal) Ti°	7440-32-6		
	62	Dioxyde de titane TiO ₂	13463-67-7		Cancérogène possible (Groupe 2B du CIRC)
Composés du Zinc	63	Zinc (métal) Zn°	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 ₃ BO ₃	10043-35-3	Irritant cutané	Reprotoxique (Repro2)
	69	Borates BO ₃ ³⁻		Irritant	Reprotoxique
	70	Métaborate de sodium, octahydraté Na BO ₂ , 8 H ₂ O	7775-19-1	Irritant	
	71	Oxyde borique B ₂ O ₃	1303-86-2	Irritant cutané, oculaire	Reprotoxique
	72	Perborate de sodium, tétrahydraté Na BO ₃ , 4H ₂ O	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 ou Subaiguë	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	Promoteur de cancérogenèse
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.

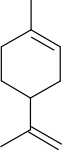
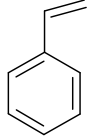

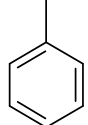
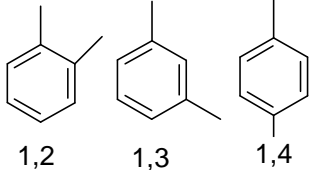
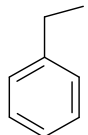
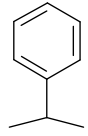
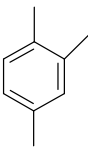
Tous les composés organiques sont à base de carbone, le plus souvent lié à de l'hydrogène, constituant ainsi leur squelette hydrocarboné et sur lequel va en général se greffer une ou plusieurs fonctions chimiques responsables de la réactivité de ces molécules.

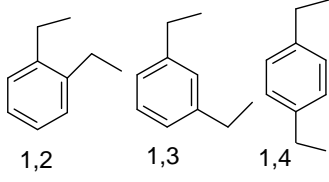
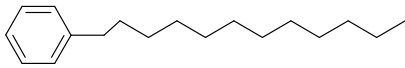
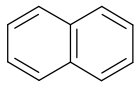
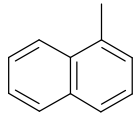
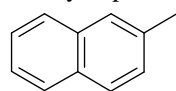
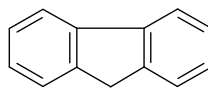
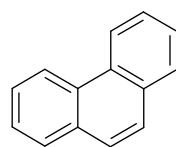
Le tableau 4, regroupe les principaux composés organiques, classés par famille et qui ont été répertoriés par l'Agence de Protection de l'Environnement (EPA) américaine, dans les fluides de fracturation.

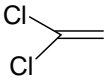
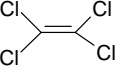
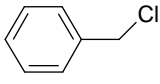
Sur ce tableau, chaque composé est identifié par son numéro CAS et à titre indicatif, est signalé lorsqu'elles sont décrites, la toxicité aiguë ou subaiguë, ainsi que la toxicité à long terme.

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


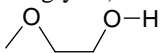
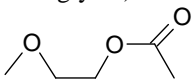
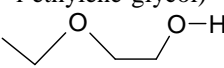
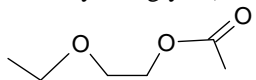
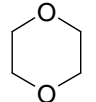
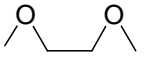
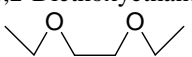
FAMILLES CHIMIQUES ORGANIQUES	N°	PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES ORGANIQUES	N° CAS	TOXICITE HUMAINE	
				Aiguë ou subaiguë	A long terme
Hydrocarbures saturés : Alcanes	78	Méthane CH ₄	74-82-8	Asphyxiant	
	79	Ethane CH ₃ -CH ₃	74-84-0	Asphyxiant	
	80	Propane CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	74-98-6	Asphyxiant	
	81	Butane 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		

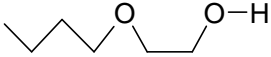
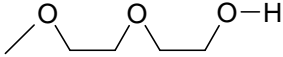
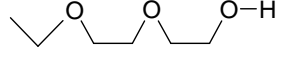
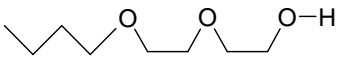
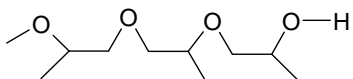
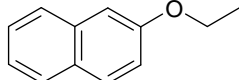
PRINCIPALES FAMILLES CHIMIQUES ORGANIQUES	N°	PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES ORGANIQUES	N° CAS	TOXICITE HUMAINE	
				Aiguë ou subaiguë	A long terme
Hydrocarbures insaturés éthyléniques : Alcènes	89	1-Tétradécène $C_{14}H_{30}$	1120-36-1		
	90	d-Limonène 	5989-54-8	Irritant, Allergisant cutané	Irritant, Allergisant cutané
	91	Styrène 	100-42-5	Irritant	Neurotoxique, Cancérogène possible (groupe 2B du CIRC)
	92	Benzène 	71-43-2	Neurotoxique central	Hématotoxique, Cancérogène (leucémie) (groupe 1 du CIRC)
	93	Toluène 	108-88-3	Irritant, Neurotoxique central	Neurotoxique central, Ototoxique, Reprotoxique (repro3)
Hydrocarbures Aromatiques (Arènes)	94	Xylène (3 Isomères) 	1330-20-7	Irritant, Neurotoxique central	Neurotoxique central
	95	Ethylbenzène 	100-41-4	Irritant, Neurotoxique central modéré	Irritant cutané, Neurotoxique central modéré, Cancérogène possible (groupe 2B du CIRC)
	96	Cumène (Isopropylbenzène) 	98-82-8	Irritant oculaire	
	97	Pseudocumène (1, 2,4-Triméthylbenzène) 	95-63-6	Irritant, 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	Photo-sensibilisant	Mutagène
	Mélanges Hydrocarbures	105	Hydrocarbures isoparaffiniques de pétrole		
106		Huile de paraffine, légère			
107		Terpènes, extraits de citron			

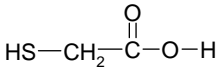
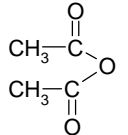
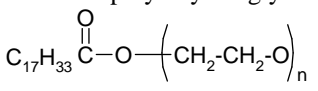
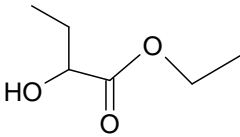
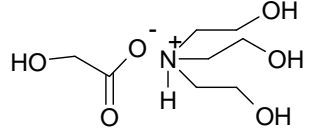
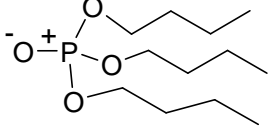
PRINCIPALES FAMILLES CHIMIQUES ORGANIQUES	N°	PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES ORGANIQUES	N° CAS	TOXICITE HUMAINE	
				Aiguë ou subaiguë	A long terme
Mélanges Hydrocarbures	108	Essence de Térébenthine (Huile de pin)	8002-09-3	Allergie possible selon la provenance	Allergisant cutané (selon l'origine)
	109	Solvants aromatiques (benzène, toluène, xylène, éthylbenzène)			Le Benzène est Cancérogène (groupe 1 du CIRC)
	110	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)			Plusieurs HAP sont Cancérogènes chez l'Homme [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 Organochlorés	119	Chlorure de vinylidène (1,1-Dichloroéthylène) 	75-35-4	Irritant oculaire, cutané, respiratoire	Hépatotoxique, Néphrotoxique, Cancérogène possible
	120	Tétrachloroéthylène (Perchloroéthylène) 	127-18-4	Irritant oculaire, cutané, respiratoire	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) Acidose

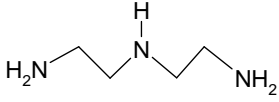
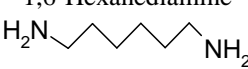

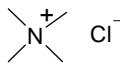
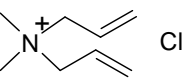
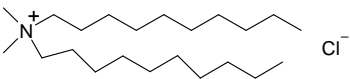
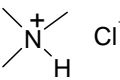
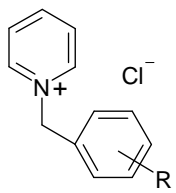
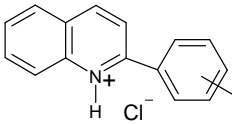
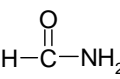
PRINCIPALES FAMILLES CHIMIQUES ORGANIQUES	N°	PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES ORGANIQUES	N° CAS	TOXICITE HUMAINE	
				Aiguë ou subaiguë	A long terme
Alcools	123	Ethanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	64-17-5	Irritant oculaire, cutané	Toxique par ingestion, Hépatotoxique, Cancérogène (groupe 1 du CIRC), Reprotoxique
	124	Propanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	71-23-6	Irritant oculaire, cutané	
	125	Isopropanol $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{OH} \end{array}$	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 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$	78-83-1	Irritant oculaire, cutané	
	128	Isooctanol $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad (\text{CH}_2)_4\text{-CH}_2\text{-OH} \end{array}$	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			

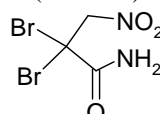
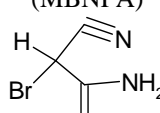
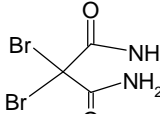
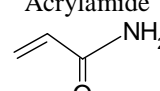
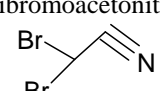
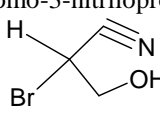
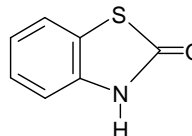
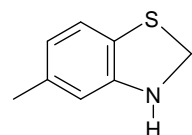
PRINCIPALES FAMILLES CHIMIQUES ORGANIQUES	N°	PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES ORGANIQUES	N° CAS	TOXICITE HUMAINE	
				Aiguë ou subaiguë	A Long terme
Amino-Alcools	137	Ethanolamine $H_2N-CH_2-CH_2-OH$	141-43-5	Irritant	
	138	Diéthanolamine $ \begin{array}{c} CH_2-CH_2-OH \\ \\ H-N \\ \\ CH_2-CH_2-OH \end{array} $	111-42-2	Irritant oculaire, cutané, respiratoire	Allergisant, Possibilité de formation de N-nitrosodiéthanola-mine, 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 Ethoxyéthylacétate (Acétate de l'éther éthylique de l'éthylène-glycol) 	111-15-9	Irritant oculaire, cutané	Reprotoxique (Repro-2)
	144	Diéthylène-glycol $H-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-H$	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 $H-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-H$	25265-71-8		

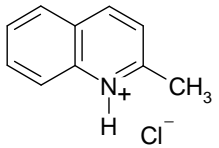
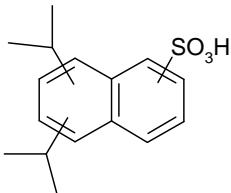
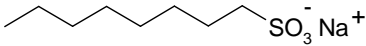
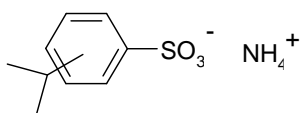
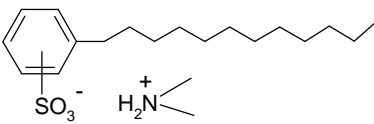
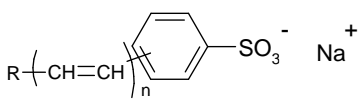
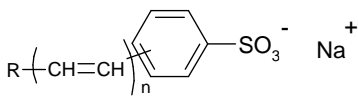
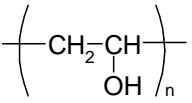
PRINCIPALES FAMILLES CHIMIQUES ORGANIQUES	N°	PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES ORGANIQUES	N° CAS	TOXICITE HUMAINE	
				Aiguë ou subaiguë	A long terme
Ether- Oxydes (Epoxydes Ethers de glycol, Ether-oxydes polymères)	149	2-Butoxyéthanol (Ether butylique de l'éthylène-glycol) 	111-76-2	Irritant cutané	Hémato 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	

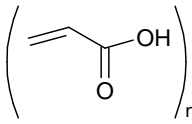
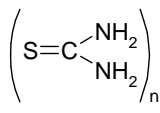
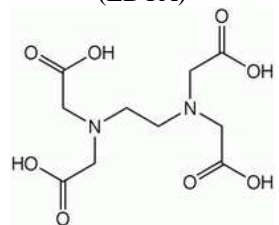
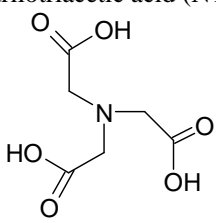
PRINCIPALES FAMILLES CHIMIQUES ORGANIQUES	N°	PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES ORGANIQUES	N° CAS	TOXICITE HUMAINE	
				Aiguë ou subaiguë	A long terme
Aldéhydes	161	Formaldéhyde $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	50-00-0	Irritant oculaire, cutané, respiratoire	Allergisant, 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	Corrosif (yeux, peau, muqueuses...)	Irritant
	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 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	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 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	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 carboxyliques	173	Monooléate de sorbitan $C_{24}H_{44}O_6$	1388-43-8		
	174	Oléate de polyéthylèneglycol 			
	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'Amine	183	N-Oxyde de triméthylamine 	1184-78-7	Irritant	
Sels d'Ammonium quaternaire	184	Chlorure de tétraméthyle-ammonium 	75-570		
	185	Chlorure de diméthylallyl-ammonium 		Irritant	
	186	Chlorure de diméthyl-dodécylammonium 	7173-515	Irritant cutané	
	187	Chlorure de triméthylammonium 	593-81-7	Irritant	
Sels d'Immonium de Bases hétérocycliques azotées insaturées	188	Chlorure de N-benzyl alkyl pyridinium 			
	189	Chlorure de 1 (-Phénylméthyl) quinolinium 			
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, cutané, respiratoire	Dermatose, Hépatotoxique, Reprotoxique (Repro 2)
	192	2,2-Dibromo-3-nitropropionamide (DBNPA) 	10222-01-2	Irritant oculaire, cutané, respiratoire	
	193	2-Bromo-3-nitropropionamide (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 probable (Groupe 2A du CIRC)
Nitriles	196	Dibromoacétonitrile 	3252-43-5	Irritant oculaire, cutané, respiratoire	
	197	2-Bromo-3-nitropropionol 		Irritant oculaire, cutané, respiratoire	
Hétérocycles	198	1,2-Benzisothiazolinone-2-one 	2634-39-5		
	199	4-Méthylisothiazolidine 			

PRINCIPALES FAMILLES CHIMIQUES ORGANIQUES	N°	PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES ORGANIQUES	N° CAS	TOXICITE HUMAINE	
				Aiguë ou subaiguë	A long terme
Hétérocycles	200	Chlorure de 2-quinaldine 	91-63-4-20	Irritant oculaire, cutané	
Composés sulfonés	201	Acides diisopropylnaphtalène sulfoniques 			
	202	Octanesulfonate de sodium 			
	203	Cumènesulfonate d'ammonium 			
	204	Dodécylbenzenesulfonate d'isopropylamine 			
	205	Alcénylsulfonate de sodium 			
	206	Ligninesulfonate de sodium			
	207	Sulfonate alkylarylique 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	Copolymères de l'acrylamide	38-192-60-1		
	211	Ester oleique du Polyéthylène-glycol	9004-57-3	Irritant cutané	
	212	Polyhexaméthylèneadipamide			
	213	Polymères de l'acide acrylique 			
	214	Polymères 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	57-50-1		
Divers Composés simples	220	Acide éthylènediaminetétracétique (EDTA) 	60-00-4	Chélatant, Irritant oculaire, cutané, respiratoire	Néphrotoxique, Chélatant du Ca ²⁺ et du Zn ²⁺
	221	Acide nitrilotriacétique Nitritriacetic acid (NTA) 	139-13-9	Chélatant, Irritant oculaire, cutané, respiratoire	Néphrotoxique, Chélatant du Ca ²⁺ et du 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, seuls 220 ont été retenus, les autres n'ayant pu être identifiés à partir de leur dénomination chimique, laquelle 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 sont 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, qui se situe à grandes profondeurs (1000 à 3000 m voire plus), soumise à de fortes pressions et à des températures assez élevées, se comportait comme un réacteur chimique dans lequel plusieurs centaines de produits, dont certains sont de puissants catalyseurs (sels métalliques...), interagissent et forment en final de nouveaux composés, résultats d'une ou de plusieurs réactions chimiques.

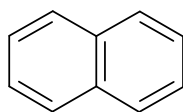
Celle qui peut paraître, la plus étonnante aboutit au *N-Oxyde de 4-nitroquinoléine (4-NQD)*, que l'on retrouve dans les eaux de sortie de la fracturation, selon les documents du NYSDEC, de l'État de New York à des concentrations qui peuvent avoisiner les 15 mg/L⁻¹.

D'où peut provenir ce composé, qui peut paraître très insolite dans des eaux de fracturation, alors qu'il est seulement utilisé par les spécialistes de la cancérogénèse expérimentale pour déclencher sélectivement chez les rongeurs (Rats, Souris) des cancers de la cavité buccale et de la langue, mais aussi par les microbiologistes, comme une efficace substance témoin de mutagenèse, par exemple pour l'*Escherichia coli* (SOS-Chromotest).

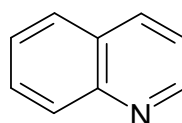
Dans un souci de rentabilité, les pétroliers injectent dans certains liquides de fracturation, des coupes pétrolières brutes, qui correspondent à des mélanges très complexes et qui n'ont par ailleurs, pas été pris en compte dans le tableau 4.

Parmi celles-ci, on injecte couramment des **mélanges de bases azotées**, facilement extractibles des pétroles bruts par traitement en milieu acide, mélanges parmi lesquels se trouve de la **quinoléine** et ses dérivés (par exemple le composé n° 200).

La *quinoléine* est une **base hétérocyclique insaturée azotée**, dont la structure peut s'assimiler à du naphthalène (la naphthaline, des produits antimites) dans laquelle, un atome de carbone est remplacé par un atome d'azote.



Naphtalène



Quinoléine

On peut imaginer qu'au départ soit injecté un mélange de bases azotées contenant de la *quinoléine* et un **réactif nitrant** tel qu'un **nitrate métallique** le tout en milieu acide (HCl...). Au niveau de la **zone de fracturation**, la *quinoléine* va facilement se **nitrer sélectivement**, donc uniquement sur le **sommet en para de l'atome d'azote**, la *4-nitroquinoléine*, ainsi formée peut facilement être oxydée, au niveau de son atome d'azote hétérocyclique par un agent peroxydant comme le *peroxyde d'hydrogène* (l'eau oxygénée) et former en final du *N-Oxyde de 4-nitroquinoléine*, comme l'indique le schéma 4.

Si, dans le liquide de fracturation, l'EPA a identifié plusieurs dérivés de la *quinoléine*, 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 4, à partir de la *4-Nitroquinoleine*, par oxydation en présence d'agents chimiques réactifs oxydants, présents dans le liquide de fragmentation comme le *peroxyde d'hydrogène* (eau oxygénée, n°75), le *perborate de sodium* (n°72) ou le *peroxydisulfate d'ammonium* (n°60).

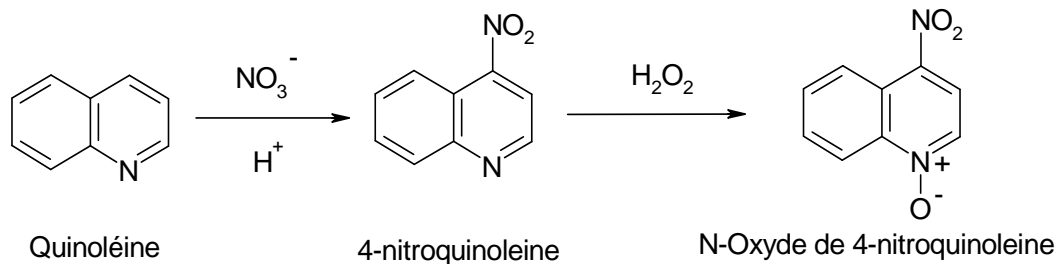


Schéma 4 : Formation du N-Oxyde de 4-nitroquinoleine par oxydation de la 4-Nitroquinoleine, issue de la nitration sélective de la Quinoléine.

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* (n°29). En milieu oxydant, ce dernier est facilement transformé en composé hexavalent, comme l'indique le schéma 5

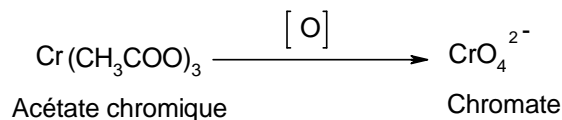


Schéma 5 : Oxydation de l'Acétate chromique en Dianion chromate.

Par ailleurs, il apparaît très étonnant que l'on retrouve dans l'eau de sortie, des composés aussi réactifs que l'*oxyde d'éthylène* (n°139), qui ne demande qu'à s'hydrolyser en *éthylène-glycol* (n°133) comme le montre le schéma 6

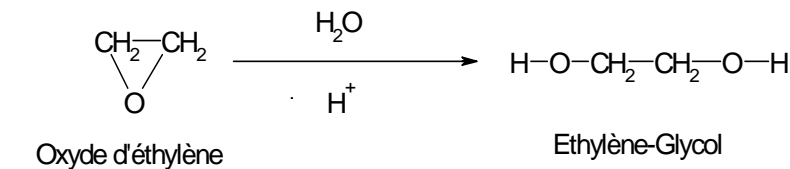


Schéma 6 : Hydrolyse de l'Oxyde d'éthylène en Ethylène-glycol.

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 *naphta lourd* !

Baucoup des coupes pétrolières mises en œuvre peuvent être riches en **composés organiques volatils (COV)** comme le *benzène* (n°92), un **puissant cancérigène 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 préférentiellement de la **combustion** de *diesel*, 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 page 30)**, les **incendies (voir photo page 30)**... 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* ($BaSO_4$) (*n°19*) et divers autres *additifs chimiques*, est injectée 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 **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 circulé 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_2O_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_2S) 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 animale vivant à proximité des exploitations, mais également certains événements comme les « pluies d'oiseaux » constatées aux Etats-Unis.

Comme le signale page 65 le rapport d'information de l'Assemblée nationale concernant la « Mission d'information sur les gaz et les huiles de schiste » du 8 juin 2011, il ne peut en effet « s'agir à tout le moins que de conjonctures hasardeuses », car des phénomènes similaires se sont produits dans d'autres régions du monde, dont la Suède.

Nous souscrivons totalement à cette lecture extrêmement attentive de notre rapport écotoxicochimique. Nous avons par ailleurs signalé ces doutes à la journaliste Audrey Chauvet (article du 11 mai 2011 dans le quotidien 20 minutes). Ceci ne retire rien à l'efficacité « létale » du H₂S, qui peut par exemple tuer un cheval en quelques secondes (plage de Saint-Michel en Grève, 28 juillet 2009) !



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

Il faut remarquer que dans les **eaux usées rejetées** lors de la fracturation apparaissent de nombreux *sels hydrosolubles*, entraînés lors de la **lixiviation des différentes couches géologiques traversées durant la remontée des fluides. Beaucoup de ces éléments sont toxiques pour l'Homme, dont certains très toxiques (As, Ba, Cd, Pb, Tl...)**. Les **espèces chimiques** détectées pour ces différents éléments sont regroupées dans le tableau 5.

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 5 : 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 difficulté, ces eaux rejetées, peuvent aussi concentrer *des éléments radioactifs* comme le *radium (Ra226)*, qu'il est pratiquement impossible d'éliminer.

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*, le *cadmium*, ainsi que le *thallium*, mais aussi des *non-métaux* comme *l'arsenic* et *l'antimoine* vont libérer leurs *cations hydrosolubles*, qui sont *extrêmement toxiques*.

De ce fait, il n'est pas étonnant de retrouver tous ces éléments toxiques dans les eaux usées, comme l'indique le tableau 6.

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 6 : 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'atteintes 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...).

Une étude récente de Robert JACKSON et coll (8) a mis en évidence qu'en Pennsylvanie, dans la zone d'activité des forages, **la concentration en méthane de l'eau de sortie de fracturation se situe en moyenne entre 10 et 28 mg/L⁻¹**. Une **concentration maximale de 66 mg/L⁻¹ a été observée**, ce qui correspond à une **atmosphère explosive très importante**.

Dans dans le film documentaire **Gasland** (janvier 2011) **John FOX** a très efficacement alerté les consciences sur **les réels dangers des exploitations pétrolières et gazières aux Etats-Unis, désastres écologiques et sociaux**, qui du reste peuvent se reproduire à travers le monde.

Suite à ce film, diffusé très largement, une polémique s'est développée, avec les pétroliers américains sur l'origine réelle du **méthane** responsable de la contamination de l'eau potable. En effet, le **méthane** peut-être **d'origine biogène**, liée principalement à la **décomposition par fermentation des matières organiques (méthane biogène)** soit provenir de la **décomposition thermique des matières organiques enfouies (méthane thermogène)** et qui se libère au cours de la fracturation des roches de schiste imprégnées de gaz. La **différenciation de l'origine du méthane**, s'appuie sur **l'analyse isotopique du ¹⁴C**.

COMMENT REGROUPER LES ADDITIFS CHIMIQUES ?

Les **additifs chimiques ajoutés à l'eau de fracturation** (tableau 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 (n°11)* est le plus abondant (tableau 2 et 3).
- 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 (n°60)* (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 (n°68)* et les *borates (n°69)*, parmi lesquels certains 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 importante. Néanmoins, un procédé de substitution de ces biocides, a été proposé par la société HALLIBURTON et qui utilise pour la désinfection les *rayonnements ultraviolets*, qui il ne faut pas l'oublier, sont **classés par le CIRC, cancérogène probable chez l'Homme** (Groupe 2A).

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 2011, mais 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).

En ce qui concerne ce dernier point, comme le fait remarquer l'**Association Québécoise de Lutte Contre la Pollution Atmosphérique (AQLPA*)**, on peut s'interroger sur le réel impact environnemental de l'exploitation intensive du gaz de schiste et ceci globalement sur l'Économie Verte.

La réponse semble avoir été émise par Fatih BIROL de l'**Agence Internationale de l'Énergie (AIE)** qui est convaincu que le **boom du gaz de schiste** a déjà entraîné une baisse de **50% des investissements dans les énergies renouvelables**, comme par exemple aux États-Unis, le solaire et l'éolien.

Il paraît inutile de commenter cette prise de position officielle !

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 !

* http://www.aqlpa.com/catalogue-de-documents/doc_download/60-exploration-et-exploitation-des-gaz-de-schiste-dans-la-vallee-du-saint-laurent.html

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'étalent 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* (n°92, *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**.

Il est probable que les compagnies pétrolières qui souhaitent extraire en France, les huiles et les gaz de schiste, ne vont pas utiliser le « cocktail délivrant » des 2500 produits répertoriés aux Etats-Unis. Mais de là, à penser, que comme le proclament certains (pétroliers. relayés par des experts officiels) qu'**à peine une demi-douzaine de produits chimiques serait suffisant pour l'extraction**, relève d'un « rêve pétrolier », des plus optimistes ! Surtout que ces pétroliers n'oublient pas que **l'huile de schiste** (N° CAS 68 308- 34- 9) est classée par le **CIRC** (donc l'**OMS**) et ceci depuis 1987 (IARC vol 35, suppl 7) **cancérogènes chez l'Homme (groupe 1) !**

Sans nous prononcer sur le chiffre réel du nombre de produits chimiques minima, nécessaire pour une exploitation rentable du gaz de schiste, **on peut néanmoins commenter la liste des produits considéré comme dangereux, par les autorités sanitaires américaines, mais, bien entendu en privilégiant nos propres critères d'évaluation !**

En effet, si on s'appuie sur la liste élaborée par le **Centre International de Recherche sur le Cancer** (CIRC, Lyon, janvier 2011), émanation de l'**Organisation Mondiale de la Santé (OMS)**, on arrive comme l'indique le tableau 7, à **comptabiliser 10 cancérogènes pour l'Homme (groupes 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.

Il est évident, que cette **classification élaborée par des groupes d'experts internationaux reconnus**, ne constitue qu'une **classification provisoire de l'OMS** et est de ce fait en constante évolution, dépendant de l'avancée des connaissances scientifiques.

COMPOSÉS CHIMIQUES	CLASSIFICATION CIRC (Janvier 2011)		
	Cancérogènes chez l'Homme		Suspectés cancérogènes Groupe 2B
	Groupe 1	Groupe 2A	
Acétaldéhyde			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 7 : 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 par le CIRC dans le groupe 2A), et l'*hexaméthylène-trétramine* (connu en France sous le nom d'Uroformine, un bactéricide

urinaire), non classée par le CIRC, mais néanmoins source potentielle en milieu légèrement acide, de *formaldéhyde* (Groupe 1 du CIRC) (n°161).

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 8.

COMPOSES CHIMIQUES	NOMBRE DE FOIS RETROUVES DANS LES FORAGES
Méthanol (n°122)	392
Isopropanol (n°125)	279
Silice cristalline (Quartz) (n° 43)	207
2- Butoxyéthanol (n° 149)	126
Ethylène- glycol (n° 133)	119
Fractions de pétrole léger hydrogéné	89
Soude (Hydroxyde de sodium) (n° 49)	80
Composés BTEX* (n° 92, 93, 95, 94)	60

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

Tableau 8: 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 9.

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 (n°93)	15/29	833
Xylène (mélange de 3 isomères) (n°94)	14/22	487
Benzène (n°92)	14/29	280

Tableau 9 : 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 cancérrogènes très redoutables, à bannir impérativement.

Le *cation divalent baryum* (Ba^{2+}) est en milieu aqueux un **toxique puissant**, surtout au niveau du **tractus digestif**.

Le *benzène* (n°92), le *toluène*(n°93), l'*éthylbenzène* (n°95) et le *xylène* (n°94), 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** (Repro 3 pour l'Union européenne).

Le *benzène* (n°92), qui est certainement **apporté par les produits pétroliers extérieurs** (carburants, coupes pétrolières légères...) **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 **leucémies myeloblastiques aigües** et ceci à des **doses** qui peuvent être **extrêmement faibles** (de l'ordre de quelques parties par million). Les **jeunes enfants** sont une **population particulièrement sensible**. Ces **effets myelotoxiques**, peuvent être **majorés** par d'autres constituants signalés dans les fluides de fracturation, comme l'**oxyde d'éthylène** (tableau 4) (n°139) et le **formaldéhyde**(tableau 4) (n°161).

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 28 fois supérieure à la norme américaine en vigueur** (EPA , Avril 2010).

Des reportages récents, relatent les **fuites d'hydrocarbures aromatiques légers**, qui lors de la remontée par les **canalisations plastiques**, des **liquides de sortie**, **laissent diffuser ces composés volatils**, qui une fois en surface, **s'évaporent dans l'atmosphère**, entraînant **d'importantes pollutions des écosystèmes** :

Ainsi aux **Etats-Unis**, mais aussi en **Allemagne**, des **riverains de plates-formes de forage de gaz de schiste** se plaignent fréquemment de **maux de tête** et de **troubles gastro-intestinaux**, certainement liés à **l'inhalation** de ces **composés hydrocarbonés**.

Pour preuve, en **Basse-Saxe** (Allemagne du Nord) sur le territoire de **Sohlingen**, ou EXXON-MOBIL réalise des forages gaziers, un riverain qui se plaignait de **maux de tête** avait dans son **sang**, un taux de **0,7 µg/ L⁻¹ de benzène**, signe d'une imprégnation conséquente, car **normalement le benzène n'est pas présent dans le sang !**

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**.

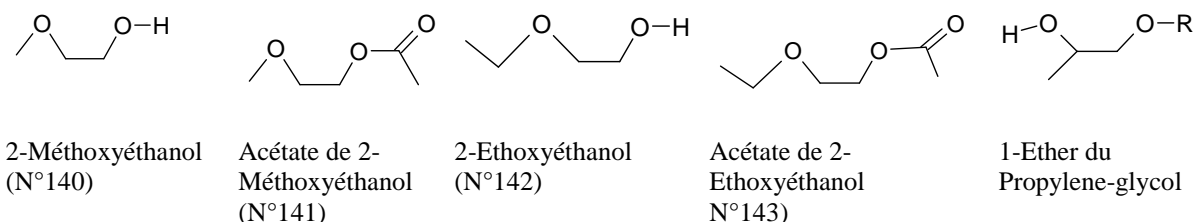
1) Quels sont les produits à éliminer impérativement, car responsables d'effets irréversibles ?

- **L'ennemi numéro un** est le *benzène* (n°92), 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**. Il est important de signaler qu'il existe une **nette relation dose-effet entre l'importance de l'exposition en ppm/mois et l'incidence des leucémies**⁴.
- **D'autres produits**, souvent présents dans les liquides de fracturation doivent être **impérativement proscrits**, comme le *formaldéhyde*(n°161), l'*oxyde d'éthylène* (n°139), l'*acrylamide* (n°195), ainsi que la *silice cristalline* (n°43).
 - a) Le *formaldéhyde* (n°161), en plus de puissantes **propriétés irritantes et allergisantes** est chez l'Homme un **cancérogène oro-laryngé** et serait impliqué dans l'apparition de **leucémies**.
 - b) L'*oxyde d'éthylène* (n°139), dont on comprend mal la présence dans les fluides de fracturation, est aussi un **fort agent leucémiant**.
 - c) En ce qui concerne l'*acrylamide* (n°195), 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 utilisés dans les liquides de fracturation.
 - d) Quant à la *silice cristalline* (SiO₂)_n (n°43), qui existe sous différentes formes (*Quartz*, *Cristobalite*), c'est un **irritant et fibrosant pulmonaire** puissant (silicose...), mais aussi un **cancérogène bronchique**, qui intervient essentiellement à l'**état de poussières**.
Ainsi son utilisation sous forme de **sable humide** (tableau 2), ne correspond pas à une situation dans laquelle la **silice cristalline**, devrait présenter une **activité génotoxique**.
 - e) L'*acide sulfurique* (n°56) **concentré** est un **cancérogène bronchique chez l'Homme**, mais seulement sous forme d'**aérosols**, comme par exemple lors de sa synthèse dans les « chambres de plomb ». Il serait étonnant qu'il intervienne ainsi dans les fluides de fracturation, Mais il faut rester prudent, car il est très **corrosif** !
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**, 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*, constituent un groupe d'*éthers-oxydes* bien représentés dans les liquides de fracturation. En particulier, **il faudrait impérativement remplacer** les *éthers méthylique et éthylique de l'éthylène-glycol* ainsi que leurs *acétates* et **ceci par des 1-éthers du propylène-glycol** qui sont **non reprotoxiques**.

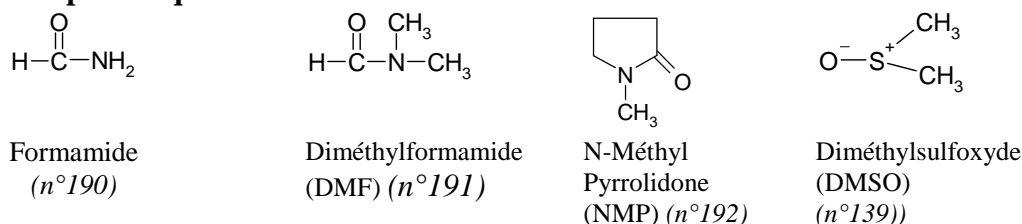
⁴ Benzène, fiche toxicologique n°49, INRS 2004



b) Les composés du *bore*, les plus **reprotoxiques** comme l'*acide borique* (n°68) pourraient être remplacés par le *métaborate de sodium* (n°70), **non reprotoxique**.

	$O=B-O^- Na^+, 8 H_2O$
Acide borique (n°68)	Métaborate de sodium, Octahydraté (n°70)

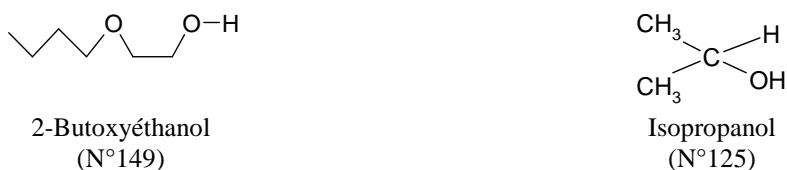
c) Quant aux *formamides* (*formamide* et *diméthylformamide*), et à la *N-méthyl-pyrrolidone*, tous classés **reprotoxiques 2** par l'Union européenne, ils pourraient être substitués par le *diméthylsulfoxyde* (DMSO) **non reprotoxique**.



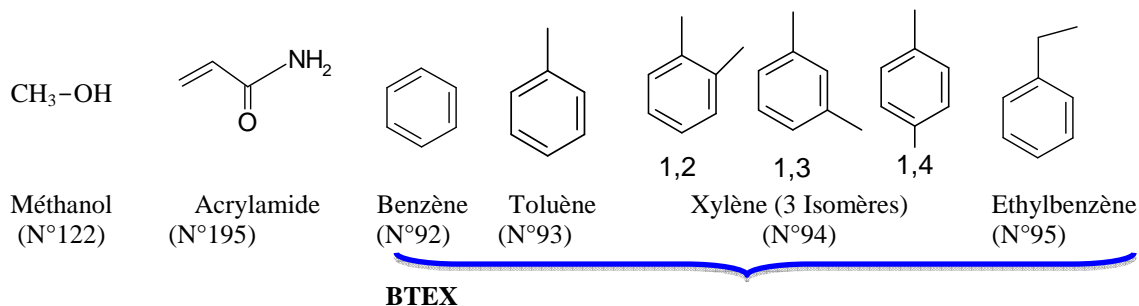
d) Parmi les **hématotoxiques**, en plus du *benzène* et de l'*oxyde d'éthylène* déjà pris en compte comme **cancérogènes avérés chez l'Homme**, il faut ajouter le *2-butoxyéthanol* (2-BE), un *éther de glycol*, qui fait **éclater les globules rouges** entraînant de l'**anémie** et des **troubles rénaux**. 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**.

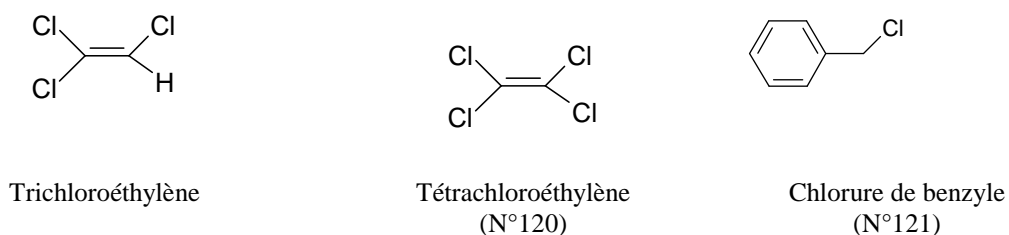
Utilisé comme surfactant dans les liquides de fracturation (tableau 2 page 6), le *2-butoxyéthanol* devrait pouvoir être facilement remplacé par un composé très peu toxique, comme l'*Isopropanol*.



- 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 BTEX, le méthanol, l'acrylamide, ...).

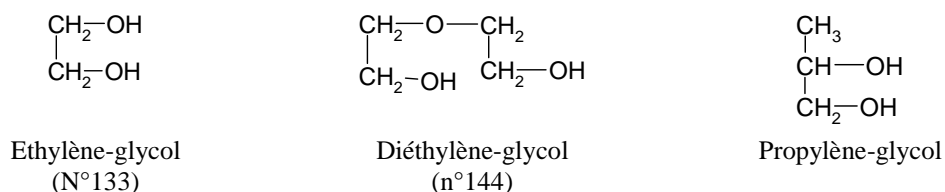


- f) D'autres composés sont hépatotoxiques comme les dérivés organochlorés : trichloroéthylène, perchloroéthylène (n°120), chlorure de benzyle (n°121), (en expérimentation animale)

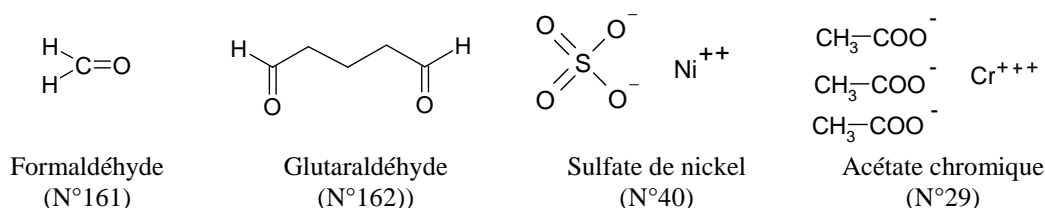


Il faut signaler que certains composés organochlorés sont aussi des néphrotoxiques et des cancérigènes probables chez l'Homme (groupe 2A du CIRC).

- g) Parmi les toxiques rénaux puissants, il faut mettre en garde contre l'éthylène-glycol (n°133) et le diéthylène-glycol (n°144) qui devraient être exclus des liquides de fracturation et par ailleurs facilement remplacés par le propylène-glycol, non néphrotoxique.



- h) Certains composés retrouvés dans les liquides de fracturation sont des produits allergisants puissants parmi lesquels on retrouve des composés organiques comme le formaldéhyde (n°161) et le glutaraldéhyde (n°162), ainsi que des composés minéraux, tel que le sulfate de nickel (n°40) et l'acétate chromique (n°29).



- ❖ Les documents préparés par les Etats-Unis (EPA, Commission de l'Energie et du Commerce, NYSDEC) où le Québec (INSP) montrent une certaine hétérogénéité au niveau des données toxicologiques, concernant les produits caractérisés dans les fluides de fracturation, ceci est dû à des approches différentes.
- ❖ A titre d'exemple, un composé peu courant, 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 !!!

Si on ne dispose pas encore de suffisamment de recul pour bien évaluer les effets du cocktail de produits chimiques utilisés aux Etats-Unis dans la période 2005-2009, par contre, les médias locaux ont relaté plusieurs intoxications aiguës mortelles chez des animaux côtoyant les sites de forage.



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



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

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 biologiques que les Rats et les Souris, intoxiqués à long terme par le *N-Oxyde de 4-nitroquinoléine !!!*

Une coïncidence bien étrange, qui nécessiterait certainement que les scientifiques américains s'intéressent très sérieusement à ce composé, réputé pour son pouvoir cancérogène extrêmement puissant et d'une sélectivité étonnante... même si les huiles de quinoléine ne seraient plus utilisées aux Etats-Unis !

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... Sinon l'épidémiologie pourra être redoutable...



Photo: tête d'une vache ayant succombé à l'ingestion d'eau de sorties de fracturation sur le site de Chesapeake Energy en Louisiane, 2010.

VIII, UNE CONCLUSION QUI DEMEURE TOUJOURS 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 pour l'Europe ?

La Pologne, qui disposerait des plus grandes réserves d'Europe (5300 milliards de m³ selon l'Agence américaine d'information énergétique, l'EIA) rêve de se libérer de sa tutelle énergétique envers son fournisseur russe. En ce qui concerne la France (dont les richesses viendraient juste après celles de la Pologne), ses réserves en hydrocarbures non conventionnels, sont estimées à 100 millions de mètres cubes, techniquement exploitables dans le Bassin parisien (surtout sous forme d'huile de schiste). Selon le rapport⁵ du 8 juin 2011 du CGIET⁶ et du CGEDD⁷, les ressources exploitables dans le sud-ouest seraient de l'ordre de 500 milliards de m³, mais ces chiffres ne correspondent qu'à une simple suspicion sur l'existence de telles réserves et ceci en l'absence de toute évaluation fiable. D'autres pays européens en sont actuellement au stade de l'exploration, comme la Grande-Bretagne sur le site de Blackpool, l'Allemagne en Basse-Saxe, mais aussi la Suisse.

Fait étrange, alors que les compagnies nord américaines aux États-Unis communiquent maintenant la composition en produits chimiques (parfois folklorique) des fluides de fracturation ces mêmes compagnies en Europe n'ont pas, sauf exception, jusqu'à présent divulgué la nature des composés qu'elles mettent en œuvre... certainement un simple oubli !

En France, le débat national sur les huiles et gaz de schiste, s'est focalisé d'une part sur les quantités considérables d'eau mise en œuvre (de 10 000 à 20 000 m³ par cycle de fracturation) et d'autre part sur la nature et les quantités d'additifs chimiques ajoutés, ce qui correspond en fait à des dizaines de tonnes de produits.

Comme l'ont indiqué François- Michel GONNOT et Philippe MARTIN, les deux rapporteurs du document sur les gaz et huiles de schiste du 8 juin 2011 (page 50) : « la communication de la composition des fluides de fracturation, constitue une condition préalable à l'ouverture d'un

⁵ Rapport n°3517 de l'Assemblée nationale sur la Mission d'information sur le gaz de schiste 8 juin 2011.

⁶ CGIET : Conseil Général de l'Industrie et des Technologies

⁷ CGEDD : Conseil Général de l'Environnement et du Développement Durable

débat sur l'opportunité de l'exploitation des gaz et huiles de schiste ». Une liste de produits autorisés, établie par exemple par l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'Alimentation, de l'Environnement et du Travail (ANSES) pourrait selon ces auteurs, constituer une garantie acceptable par l'opinion publique.

Cette acceptation sera certainement conditionnée à la composition de la commission d'experts.

Dans le même rapport (page 50) les entreprises pétro- gazières ont indiqué « travailler à l'emploi d'additifs toujours moins nocifs » tels que les composés utilisés dans l'agroalimentaire et des produits de consommation courante.

On peut espérer qu'il ne s'agit pas du café soluble des pétroliers américains (page 34 de notre document).

Il est évident, qu'en France, on ne pourra pas faire l'économie d'un débat national sur nos stratégies énergétiques, car il faut espérer que celui-ci précède un débat plus ouvert sur l'avenir de notre politique énergétique et sur l'exploitation de notre sous-sol.

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, semble t'il très rentables pour les pétroliers et accessoirement pour les populations locales.**

Aux États-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 XXIème 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 États-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 semblent faire le Québec et l'Afrique du Sud, la région de New York et le canton Suisse de Fribourg, qui tous ont décrété un moratoire.

Particulièrement important, surtout dans **le Sud-est de la France, est le risque sismique**, suite à des opérations de fracturation.

En effet **le sous-sol de ces régions méridionales riches en gaz de schiste est abondamment traversé par des failles et des fractures.** Or l'étude géologique du sous-sol profond est quasi inexistante et pourtant c'est à ce niveau que se situe l'aquifère profond, lequel représentera dans l'avenir notre **alimentation en eau.** D'où la **nécessité absolue de n'entreprendre aucune activité pétro-gazière profonde dans de telles régions, avant de disposer d'une réelle connaissance du sous-sol.** Par exemple, il a été remarqué, tant dans l'Arkansas, qu'à Blackpool en Grande Bretagne, que les **zones de prospection du gaz de schiste, peuvent être plus vulnérables aux séismes naturels.** A titre d'exemple, 700 tremblements de terre ont été enregistrés en six mois dans l'Arkansas !

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 États-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 chlorhydrique*, divers *inhibiteurs de corrosion et biocides*, sont couramment utilisés dans l'industrie pétrolière et gazière conventionnelles. 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 cancérigènes 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
Néphrotoxiques	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 10: PRINCIPAUX PRODUITS TOXIQUES CHEZ L'HOMME REPERTORIES DANS LES TABLEAUX 3 ET 4

Comme le répertorie le tableau 5, **les eaux usées, rejetées après la fracturation s'enrichissent, après la traversée des différentes couches géologiques, avec divers composés hydrosolubles inorganiques.**

Parmi ces composés, les *dérivés de métaux* correspondent soit à des *éléments traces toxiques très bioaccumulables* comme le *plomb*, le *cadmium*, le *mercure* et le *thallium*, soit à des *métaux de transition, moins toxiques et moins bioaccumulables*, comme le *cobalt*, le *nickel*, le *cuivre*...

D'autres *métaux*, sous **forme hydrosolubles** sont de **redoutables toxiques** comme le *béryllium* et le *baryum*.

Parmi les *éléments mixtes*, l'*arsenic* et l'*antimoine* sont aussi des **toxiques puissants**. Bien entendu **selon le type des couches géologiques traversées, la nature et la concentration des éléments minéraux pourront être très variables.**

Tous ces risques toxiques à plus ou moins long terme, ne doivent pas faire oublier les éventuels **risques d'explosion et d'incendie**, 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 HOWARTH⁸ 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

⁸ Howarth R and Col. 2011. *Methers and the greenhouse-gas footprint of natural gas from shale formations. Climatic change en cours de parution*

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 !**

Les **compagnies pétro-gazières**, qui ont investi en **Europe** dans l'exploitation du gaz et des huiles de schiste et ceci pour en développer l'extraction, **seraient bien inspirées de bannir d'emblée dans la composition de leurs fluides de fracturation, certains additifs chimiques, à moins qu'elles ne maîtrisent d'autres techniques de fracturations (air comprimé, propane liquide...) moins polluantes.**

Ces **additifs chimiques**, largement utilisés aux États-Unis, surtout au début de l'exploitation gazière non conventionnelle et dont on relève peu à peu les dégâts écologiques irréversibles peuvent être regroupés dans le tableau 11.

N°	COMPOSES CHIMIQUES ET MELANGE	TOXICITE A LONG TERME			EFFETS NEFASTES SUR L'ENVIRONNEMENT	PRODUIT DE SUBSTITUTION
		AIGUE (+ Corrosif, Irritant)	CANCERO* ERO*	AUTRES		
1	Acide borique et Perborate de sodium	-	-	Repro 2	-	-
2	Acide fluorhydrique	Corrosif	-	Fluorose Ostéoporose	-	-
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 du pétrole)	Irritant				
9	1,2-Diéthoxyéthane	Irritant		Repro 2		1-Ether méthylique du 1,2-Propylène-glycol
10	1,2-Diméthoxyéthane (glyme)	Irritant		Repro 2		1-Ether méthylique du 1,2-Propylène-glycol
11	Diméthylformamide (DMF)	Irritant		Repro 2		Diméthylsulfoxyde (DMSO)
12	Epichlorhydrine	Irritant	2A			
13	2-Ethoxyéthanol (+ Acétate)	-		Repro 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	Neuro- toxique		Neurotoxique périphérique		Heptane Cyclohexane
17	Méthanol	Acidose		Neurotoxique oculaire		Ethanol Isopropanol
18	Méthoxyéthanol (+Acétate)	-		Repro 2		1-Ether méthylique du 1,2-Propylène- glycol
19	Naphta lourds	Irritant	+		Toxique pour la faune aquatique	Fractions pétrolières non génétoxicques
20	Nitrates/Nitrites		2A	Hématotoxiques (Méthémoglobin isants)	Prolifération d'algues	
21	Oxyde d'éthylène	Irritant	1			
22	Sels d'aluminium			Neurotoxiques, Ostéotoxiques		
23	Sels le baryum			Toxiques intestinaux		
24	Tétrachloro- éthylène	Irritant	2A	Neurotoxique, Hépatotoxique, Néphrotoxique	Toxique pour la faune aquatique	Dichlorométhane
25	Toluène	Neuro- toxique central		Repro 3 Ototoxique	Toxique pour la faune aquatique	Cumène

Tableau 11 : LES 25 PRODUITS CHIMIQUES ET LEURS MELANGES, CONSIDERES COMME TRES TOXIQUE ET (OU) DANGEREUX POUR L'ENVIRONNEMENT ET A BANNIR DANS LES FLUIDES DE FRACTURATION.

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 CGIET et du CGEDD « **hydrocarbures de roche-mère** », a été débattu les 10 et 12 mai 2011.

La **proposition de loi relative à l'exploration et à l'exploitation des mines d'hydrocarbures non conventionnels liquides** (huiles de schiste) **ou gazeux** (méthane) a été adoptée le **21 juin par l'Assemblée nationale puis par le Sénat, le 30 juin 2011**. Cette loi qui interdit les forages verticaux, suivis de **fracturation hydraulique horizontale des roches schisteuses, riches en hydrocarbures, a été promulguée le 13 juillet, puis publiée au journal officiel le 14 juillet 2011** (11).

La France, rejoint ainsi la **Suède** qui la première avait **interdit l'exploration du gaz et des huiles de schiste dans son sous-sol**.

Incontestablement, il s'agit d'une **première avancée**, mais il **reste encore à réadapter le code minier français** (le sous-sol étant la propriété de l'État) aux **enjeux sociaux économiques actuels**

Madame Nathalie Kosciusko-Morizet, Ministre de l'Ecologie et du Développement Durable à la lourde tâche de **faire évoluer notre code minier**, qui date de l'époque napoléonienne.

En particulier il est essentiel d'y **inclure l'obligation d'une consultation de la population environnante d'un site à prospecter...** ce qui ne pourra que **faciliter le dialogue social**, dont nous avons un réel besoin, tant la **mobilisation citoyenne risque d'être importante**.

Le principal auteur de l'analyse que nous vous proposons, étant à l'origine un chimiste du Groupe Roussel-Uclaf (Romainville) puis du CNRS (Gif sur Yvette), 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. En fait notre **propre approche** est de considérer que les événements 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.

C'est par exemple ce qui doit se passer avec les sels trivalents de chrome (comme l'acétate chromique), facilement oxydables en composés hexavalents de chrome, comme les chromates (schéma 2). Rien interdit qu'une molécule donnée puisse subir une suite de réactions, comme on peut l'imaginer à partir de la quinoléine, une base hétérocyclique azotée aromatique, qui se retrouve dans les fractions basiques de pétrole, qui sont ajoutées dans certains fluides de fracturation.

En présence d'une source d'agent nitrant (nitrates...), la quinoléine est préférentiellement nitrée sur le sommet en 4 du noyau pyridinique.

La 4-nitroquinoléine, ainsi formée, peut ensuite s'oxyder sélectivement sur son atome d'azote hétérocyclique et conduit en final au N-oxyde de 4-nitroquinoleine, que l'on retrouve dans le fluide de sortie.

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 et très polluants pour l'environnement.

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 20 juillet 2011

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

Joëlle et Pierre DAVID, *Membres de l'ATC Paris*
Jérôme TSAKIRIS, *Membre de l'ATC Paris*

REMARQUES :

- 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

Si des inexactitudes scientifiques se sont encore glissées dans cette synthèse, nous vous prions de nous en excuser et nous vous remercions de nous en informer... Nous y gagnerons en crédibilité... Notre motivation première!

- l'ATC tient à remercier tous nos collègues et ami(e)s qui nous ont signalé quelques inexactitudes, dans la 1^{ère} édition.

Contact: *atctoxicologie @free.fr*

BIBLIOGRAPHIE RESUMÉE

1 - NYSDEC (2009)

Supplemental Generic Environmental Impact Statement On The Oil, Gas and Solution Mining Regulatory Program. Document de 804 pages.

Bureau of Oil & Gas Regulation

New York State, Albany,

<ftp://ftp.dec.state.ny.us/dmn/download/OGdSGEISFull.pdf>

2- Colborn T. 2010

Natural Gas operation from a Public Health Perspective.

Inter Jour.l of Human and Ecological Risk Assessment, En cours de parution.

<http://www.bctwa.org/Frk-NatGa&Health-Sept4-2010.pdf>

3- Institut National de Sante publique. Novembre 2010

État des connaissances sur la relation entre les activités liées au gaz de schiste et la santé publique.

Institut national de santé publique du Québec, 73 pages.

http://www.inspq.qc.ca/pdf/publications/1177_RelGazSchisteSantePubRapPreliminaire.pdf

4- Bishop R. January 2011

Chemical and Biological Risk Assessment for Natural Gas Extraction in New York.

Chemistry & Biochemistry Department

State University of New York, College at Oneonta.

<http://ge.tt/2VfEsZw/Risk%20Assessment%20Natural%20Gas%20Extraction.pdf?type=download>

5-EPA. February 2011

Draft plan to study the potential. impacts of hydraulic fracturing on drinking water resources

EPA/600/ D-11/001

Office of Research and Development.

http://water.epa.gov/type/groundwater/uic/class2/hydraulicfracturing/upload/HFStudyPlanDraft_SAB_020711.pdf

6-Leteurtrous J.P; Pillet D; Durville JL ; et Gazeau JC. Avril 2011.

Les hydrocarbures de roche-mère en France. Rapport provisoire

CGIET n° 2011-04-G CGEDD n° 007318-01. Paris

<http://www.economie.gouv.fr/services/rap11/110421rap-hydrocarbures-roche-mere.pdf>

7- Waxman H; Markey E, Degette D. April 2011.

Chemicals used in Hydraulic Fracturing.

UNITED STATES HOUSE OF REPRESENTATIVES COMMITTEE ON ENERGY AND
COMMERCE MINORITY STAFF.

http://lenouvelordre.com/util/dl/Liste_des_produit_chimiques_du_fraking.pdf

8- Osborn SG, Vengosh A, Warner NR, Jackson RB. 9 May 2011.

Methane contamination of drinking water accompanying gas-well drilling and hydraulic fracturing
PNAS , 108, 20 , 8172-8176.

<http://www.pnas.org/content/108/20/8172.full.pdf+html>

9- Gonnot F.M, Martin Ph. 8 juin 2011.

Mission d'information sur les gaz et les huiles de schiste.

Rapport d'information n° 3517

Assemblée Nationale, 2011, Paris

<http://www.assemblee-nationale.fr/13/rap-info/i3517.asp>

10- Marino M. Juin 2011.

Hydrocarbures de roche-mère : Vers un nouveau Gasland ?

Enquêtes de santé n°7 juin-juillet 2011, p 30-39

<http://www.enquetesdesante.com/revue/index.html>

11- LOI n° 2011-835 du 13 juillet 2011 visant à interdire l'exploration et l'exploitation des mines
d'hydrocarbures liquides ou gazeux par fracturation hydraulique et à abroger les permis exclusifs de
recherches comportant des projets ayant recours à cette technique.

JORF n°0162 du 14 juillet 2011, p 12217, texte n° 2.

<http://www.legifrance.gouv.fr/>