



Question :
Where's this place?



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

André Picot

Toxicochimiste

Directeur de recherche honoraire CNRS

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

Président de l'Association Toxicologie-Chimie (Paris)



ASSOCIATION TOXICOLOGIE-CHIMIE

MDA 10, 206 Quai de Valmy 75010 PARIS

<http://atctoxicologie.free.fr>

Plan de l'Exposé

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

- 1.1 Ressources mondiales de différents Gaz hydrocarbonés
- 1.2 Techniques de Forage par Fracturation hydraulique
- 1.3 Mécanismes d'Exploitation des Gaz de Schiste

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

- 2.1 Composition des Fluides de fracturation
- 2.2 Classification des Produits chimiques
- 2.3 Spécificité des Effets Toxiques
- 2.4 Les Produits Minéraux par ordre de Toxicité
 - 2.4.1 Les Produits Corrosifs et Irritants
 - 2.4.2 Les Produits Allergisants
 - 2.4.3 Les Produits Toxiques, Cibles des Organes et des Tissus
 - 2.4.4 Les Produits Génotoxiques
 - 2.4.5 Les Produits Reprotoxiques et les Perturbateurs endocriniens
- 2.5 Les Produits Organiques, par ordre de Toxicité
 - 2.5.1 Les Produits Corrosifs et Irritants
 - 2.5.2 Les Produits Toxiques, Cibles des Organes et des Tissus
 - 2.5.3 Les Produits Mutagènes et Cancérogènes
 - 2.5.4 Les Produits Reprotoxiques et les Perturbateurs endocriniens
- 2.6 Le Nombre de Produits, selon le type de Toxicité

3. Principaux Produits chimiques à bannir des Fluides de fracturation

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

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

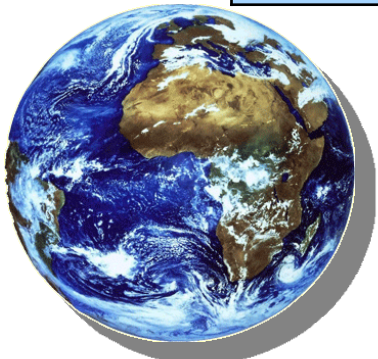
5. Une Conclusion provisoire: les Fluides de fracturation, un Milieu réactionnel efficace, mais à haut risque

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

1.1 Ressources mondiales de différents Gaz Hydrocarbonés

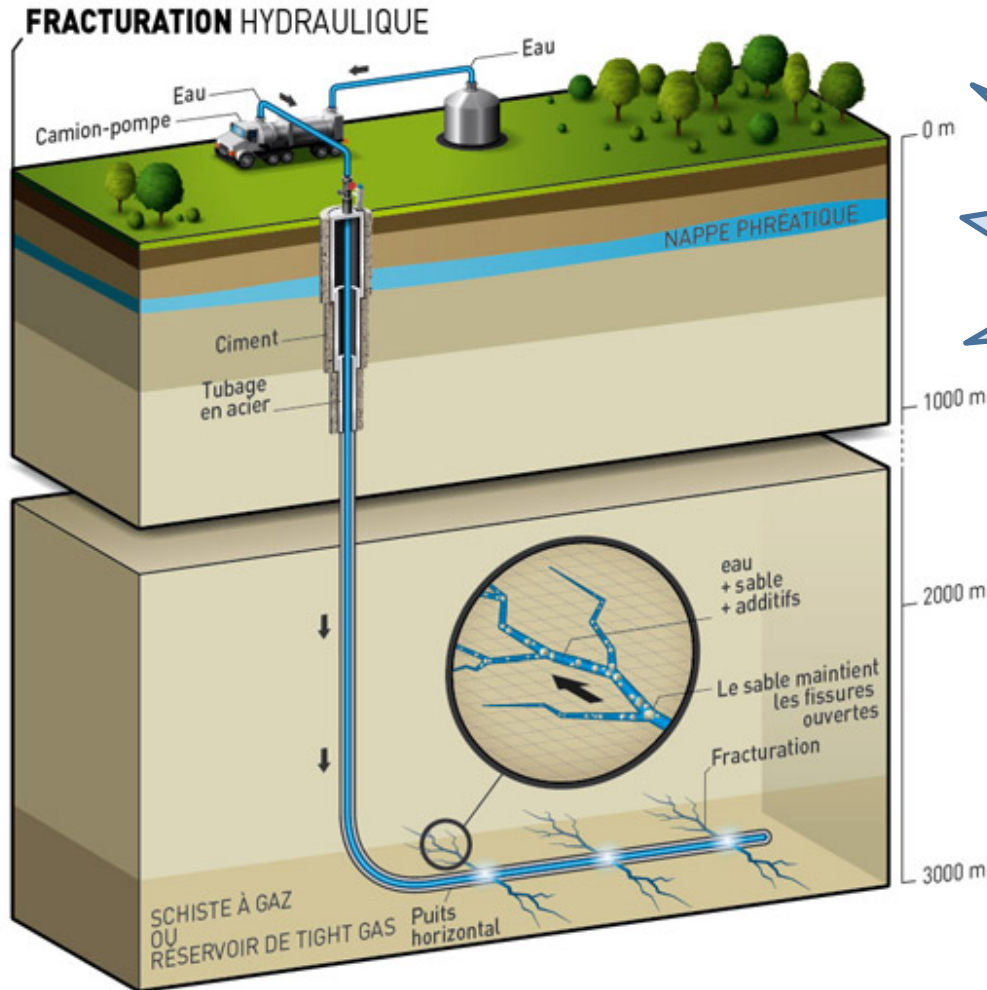
(Source: Investors Chronicle, avril 2010)

Types 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	-



1.2 Techniques de Forage par Fracturation hydraulique

(Source: www.total.com)

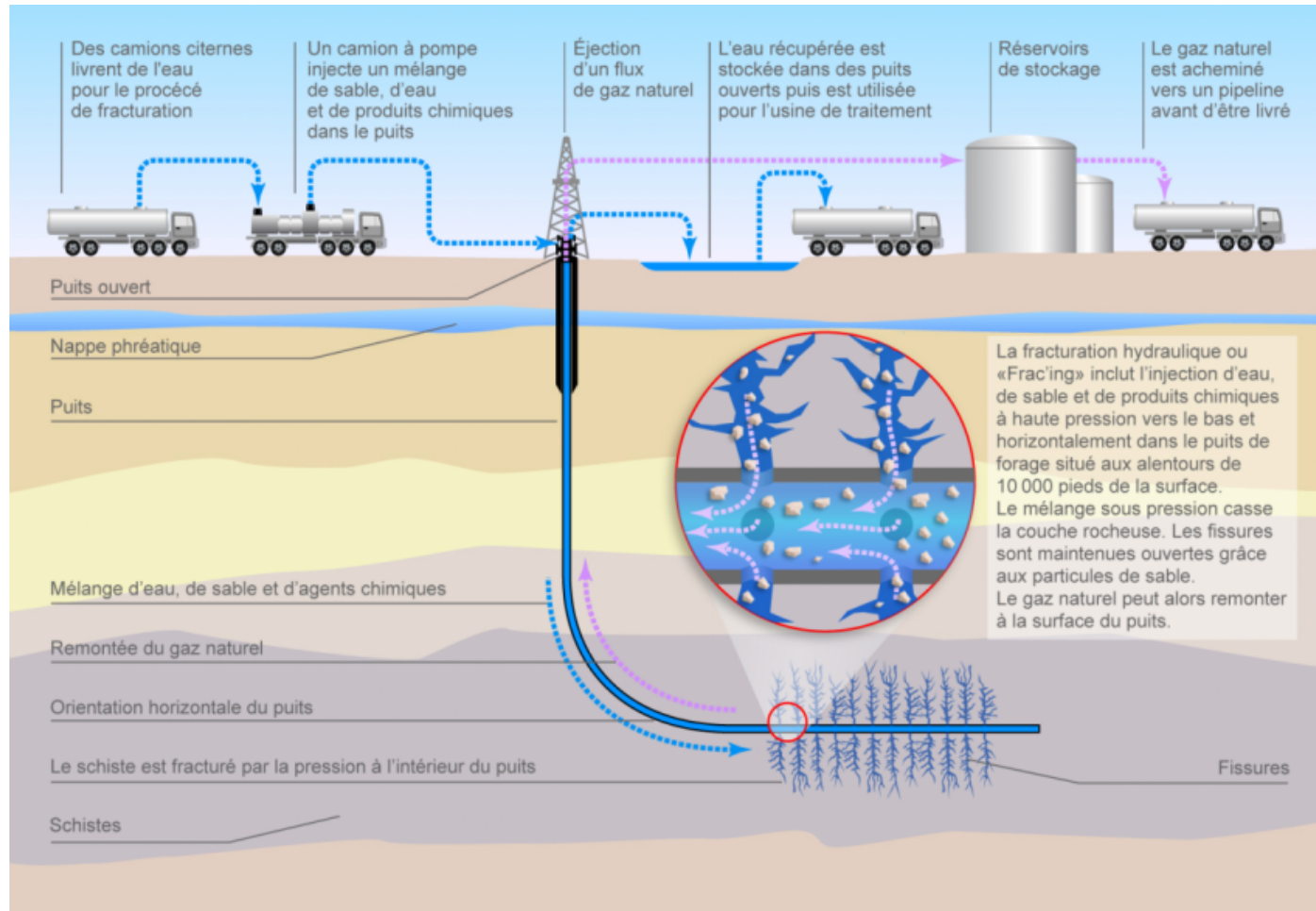


Forage vertical
jusqu'à 3 000 m

2 000 à 20 000 m³
d'eau

1.3 Mécanismes d'Exploitation des Gaz de Schiste

(Source : www.connaissancedesenergies.org)



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

2.1 Composition des Fluides de fracturation

(Source : Ground water protection and all consulting 2009)

Type d'Additifs		Principaux Composés chimiques
1	Eau	
2	Agents de soutènement	Silice cristalline, billes de céramique
3	Acides forts, dissolvant les Métaux	Acide chlorhydrique
4	Agents réducteurs de friction	Polyacrylamide, Huiles minérales
5	Surfactants (Agents diminuant la tension superficielle)	2-Butoxyéthanol, Isopropanol, Octylphénoléthoxylés
6	Stabilisants de l'Argile	Chlorure de potassium, Chlorure de tétraméthylammonium
7	Agents gélifiants	Bentonite, Gomme Guar, Hydroxyéthylcellulose
8	Inhibiteurs des dépôts dans les canalisations	Ethylène-glycol, Propylène-glycol
9	Agents de contrôle du pH	Carbonate de sodium, Carbonate de potassium, Chlorure d'ammonium
10	Agents de tenue des gels	Hémicellulase, Persulfate d'ammonium, Quebracho
11	Agents de maintien de la fluidité, en cas d'augmentation de la température	Perborate de sodium, Borates, Anhydride acétique
12	Agents de contrôle du Fer	Acide citrique, EDTA*
13	Inhibiteurs de corrosion	Dérivés de la Quinoléine Diméthylformamide (DMF) Alcool propargylique
14	Biocides (antiseptiques)	Dibromoacétonitrile, Glutaraldéhyde, DBNPA**

90%

9.51%

0.123%

0.088%



*Acide éthylènediaminetétraacétique

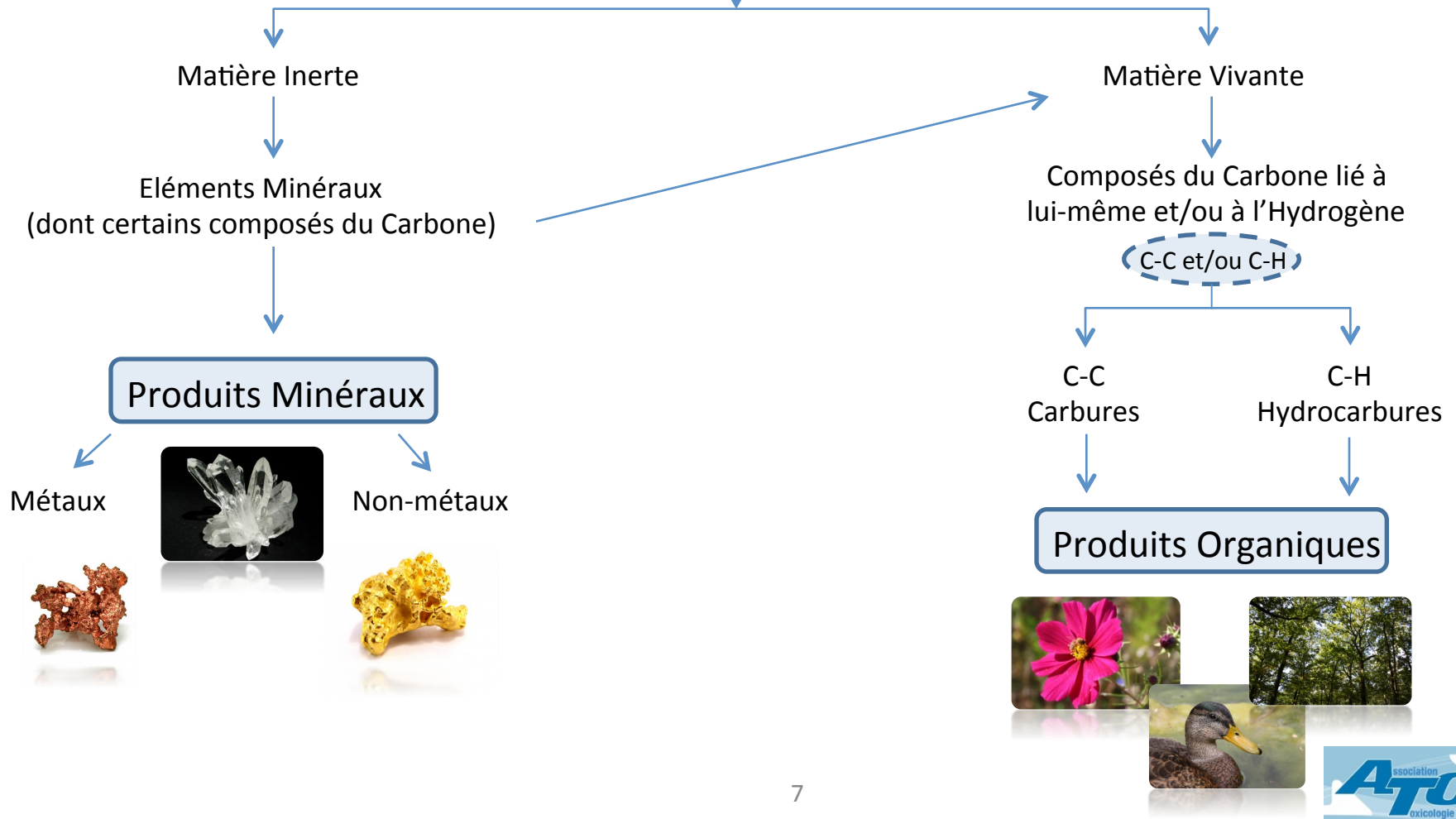
**2,2-Dibromo-3-nitropropionamide

2.2 Classification des Produits chimiques



Produits chimiques

Constituants de la Matière



2.3 Spécificité des Effets Toxiques



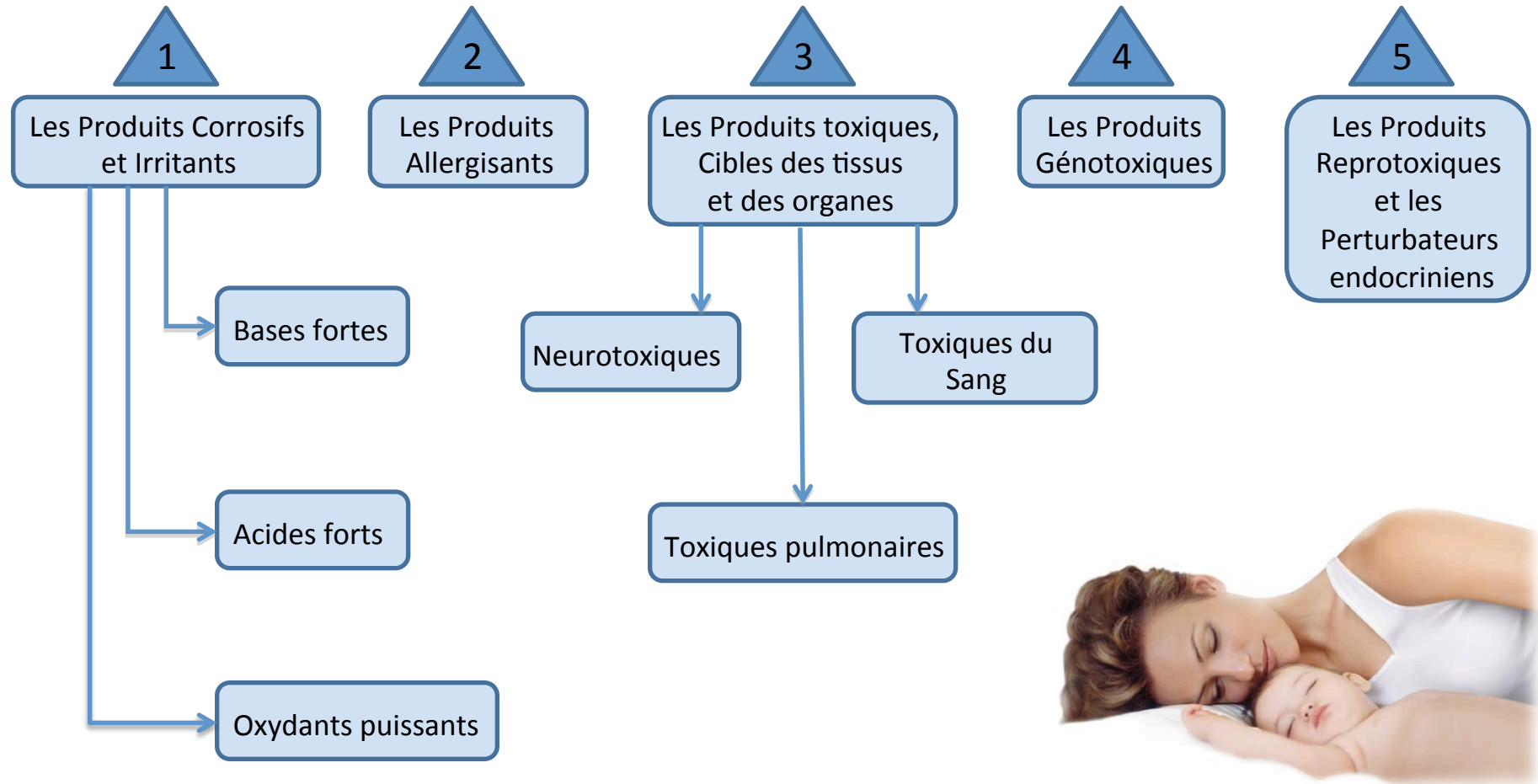
EFFETS TOXIQUES NON SPÉCIFIQUES

- Effets corrosifs
- Effets irritants
- Effets allergisants...

EFFETS TOXIQUES SPÉCIFIQUES

- Organotoxicité
- Immunotoxicité
- Cancérogénicité
- Tératogénicité
- Perturbation endocrinienne....

2.4 Les Produits Minéraux par ordre de Toxicité



2.4.1 Les Produits Corrosifs et Irritants

1



Bases Fortes

Famille Chimique minérale	Exemples de Composés chimiques minéraux	N° CAS	Toxicité Aiguë ou Subaiguë	Toxicité à Long terme
Composés du Sodium	Hydroxyde de sodium (Soude caustique) NaOH	1310-73-2	Très corrosif	Irritant
Composés du Potassium	Hydroxyde de potassium (Potasse) KOH	1310-58-3	Très corrosif	Irritant
Composés de l'Azote	Hydroxyde d'ammonium (Ammoniaque)		Corrosif	Irritant

Acides Forts

Famille Chimique minérale	Exemples de Composés chimiques minéraux	N° CAS	Toxicité Aiguë ou Subaiguë	Toxicité à Long terme
Composés Chlorés	Chlorure d'hydrogène (Acide chlorhydrique) HCl	7647-01-0	Très corrosif	Irritant
Composés Fluorés	Fluorure d'hydrogène (Acide fluorhydrique) HF	7664-39-3	Très corrosif	Irritant Ostéoporose

2.4.2 Les Produits Allergisants

2



Famille Chimique minérale	Exemples de Composés chimiques minéraux	N° CAS	Toxicité Aiguë ou Subaiguë	Toxicité à Long terme
Composés du Chrome	Acétate de chrome trivalent (Acétate chromique) $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	1066-30-4	Allergisant	Allergisant

2.4.3 Les Produits toxiques, Cibles des Organes et des Tissus

3



Les Neurotoxiques

Famille Chimique minérale	Exemples de Composés chimiques minéraux	N° CAS	Toxicité Aiguë ou Subaiguë	Toxicité à Long terme
Composés de l'Aluminium	Trichlorure d'aluminium AlCl_3	7446-70-0	Irritant	Neurotoxique central (?)

Les Toxiques pulmonaires

Famille Chimique minérale	Exemples de Composés chimiques minéraux	N° CAS	Toxicité Aiguë ou Subaiguë	Toxicité à Long terme
Composés Azotés	Ammoniac NH_3	7664-41-7	Asphyxie Corrosif	Irritant respiratoire

Les Toxiques du Sang

Famille Chimique minérale	Exemples de Composés chimiques minéraux	N° CAS	Toxicité Aiguë ou Subaiguë	Toxicité à Long terme
Composés Azotés	Nitrites NO_2^-			Méthémoglobinisants
	Nitrates NO_3^-			Méthémoglobinisants

2.4.4 Les Produits Génotoxiques

4



Famille Chimique minérale	Exemples de Composés chimiques minéraux	N° CAS	Toxicité Aiguë ou Subaiguë	Toxicité à Long terme
Composés du Silicium	Silice cristalline (Cristobalite, Quartz, Tridymite) $(\text{SiO}_2)_n$	14464-46-1	Irritant	Fibrose (silicose) Cancérogène sous forme de particules (Groupe 1 du CIRC)

2.4.5 Les Produits Reprotoxiques et les Perturbateurs endocriniens

5



Famille Chimique minérale	Exemples de Composés chimiques minéraux	N° CAS	Toxicité Aiguë ou Subaiguë	Toxicité à Long terme
Composés Bromés	Bromate de sodium NaO_3Br	7789-15-6	Méthémoglobisants	Reprotoxiques (Repro2)
Composés du Bore	Borates BO_3^{3-}		Irritants	Reprotoxiques (Repro2)
	Oxyde borique B_2O_3	1303-86-2	Irritant cutané, oculaire	Reprotoxique (Repro2)
	Perborate de sodium, tétrahydraté $\text{Na BO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$	10486-00-7	Irritant oculaire	Reprotoxique (Repro2/Repro3)



2.5 Les Produits Organiques par ordre de Toxicité

1

Les Produits Corrosifs
et Irritants

2

Les Produits Toxiques,
Cibles des Tissus
et des Organes

3

Les Produits Mutagènes
et Cancérogènes

4

Les Produits
Reprotoxiques
et les
Perturbateurs
endocriniens

Neurotoxiques

Hépatotoxiques



2.5.1 Les Produits Corrosifs et Irritants

1



Famille Chimique minérale	Exemples de Composés chimiques minéraux	N° CAS	Toxicité Aiguë ou Subaiguë	Toxicité à Long terme
Composés Fluorés	Fluorure d'hydrogène (Acide fluorhydrique) HF	7664-39-3	Très corrosif	Irritant, Fluorose, Ostéoporose
Acides Carboxyliques	Acide formique	64-18-6	Corrosif (yeux, peau, muqueuses...)	Irritant

2.5.2 Les Produits toxiques, Cibles des Organes et des Tissus

2



Les Neurotoxiques

Famille Chimique minérale	Exemples de Composés chimiques minéraux	N° CAS	Toxicité Aiguë ou Subaiguë	Toxicité à Long terme
Hydrocarbures saturés: Alcanes	Hexane	110-54-3	Narcotique	Neurotoxique périphérique (Polynévrite)
Hydrocarbures Aromatiques: Arènes	Toluène	108-88-3	Irritant, Neurotoxique central	Neurotoxique central, Ototoxique, Reprotoxique (Repro3)
	Xylène (3 Isomères)	1330-20-7	Irritant, Neurotoxique central	Neurotoxique central
	Ethylbenzène	100-41-4	Irritant, Neurotoxique central modéré	Irritant cutané, Neurotoxique central modéré, Cancérogène possible (groupe 2B du CIRC)
Alcools	Méthanol	67-56-1	Irritant oculaire, cutané	Neurotoxique périphérique (nerf optique) Acidose
	Ethylène-glycol	107-21-1	Neurotoxique, Néphrotoxique	
Amides	Acrylamide	79-06-1	Irritant oculaire, cutané, respiratoire	Neurotoxique périphérique (Polynévrite), Cancérogène probable (Groupe 2A du CIRC)

2.5.2 Les Produits toxiques, Cibles des Organes et des Tissus

2



Les Hépatotoxiques

Famille Chimique	Exemples de Composés chimiques	N° CAS	Toxicité Aiguë ou Subaiguë	Toxicité à Long terme
Composés Organochlorés	Chlorure de vinylidène (1,1-Dichloroéthylène)	75-35-4	Irritant oculaire, cutané, respiratoire	Hépatotoxique, Néphrotoxique, Cancérogène possible
	Tétrachloroéthylène (Perchloroéthylène)	127-18-4	Irritant oculaire, cutané, respiratoire	Hépatotoxique, Cancérogène probable (groupe 2A du CIRC)
Alcools	Ethanol	64-17-5	Irritant oculaire, cutané	Toxique par ingestion, Hépatotoxique, Cancérogène (groupe 1 du CIRC), Reprotoxique
Amides	Diméthylformamide (DMF)	68-12-12	Irritant oculaire, cutané, respiratoire	Dermatose, Hépatotoxique, Reprotoxique (Repro 2)



2.5.3 Les Produits Mutagènes et Cancérogènes

3



Famille Chimique	Exemples de Composés	N° CAS	Toxicité Aiguë ou Subaiguë	Toxicité à Long terme
Hydrocarbures Aromatiques: Arènes	Benzène	71-43-2	Neurotoxique central	Hématotoxique, Cancérogène (leucémie) (groupe 1 du CIRC)
Composés Organochlorés	Chlorure de benzyle	100-44-7	Irritant oculaire, cutané, respiratoire	Mutagène, Cancérogène (groupe 2A du CIRC)
Ethers- Oxydes	Oxyde d'éthylène	75-21-8	Irritant oculaire, cutané	Mutagène, Cancérogène (Groupe 1 du CIRC) Reprotoxique
	1,4-Dioxane	123-91-1	Irritant oculaire, cutané	Cancérogène possible (catégorie 2B du CIRC)
Aldéhydes	Formaldéhyde	50-00-0	Irritant oculaire, cutané, respiratoire	Allergisant, Cancérogène chez l'Homme (groupe 1 du CIRC)



2.5.4 Les Produits Reprotoxiques et les Perturbateurs endocriniens 4



Famille Chimique	Exemples de Composés	N° CAS	Toxicité Aiguë ou Subaiguë	Toxicité à Long terme
Alcools	2-Ethylhexanol	104-76-7	Irritant oculaire	Reprotoxique

2.6 Le Nombre de Produits, selon le type de Toxicité

Nombre de Produits, selon le type de Toxicité (liste de 221 substances)**	
TYPE DE TOXICITÉ	NOMBRE DE PRODUITS PRIS EN CONSIDÉRATION
Neurotoxicité	7
Hématotoxicité	3
Hépatotoxicité	1
Néphrotoxicité	3
Reprotoxicité (Repro 2 et 3)	6
Cancérogénicité chez l'Homme (Groupes 1 et 2A du CIRC)	8 +1*

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

** Nombre de produits chimiques pris en considération dans le Bilan toxicologique et Chimique sur l'Exploration et l'Exploitation des Huiles et Gaz de schiste ou Hydrocarbures de Roche-mère par Fracturation hydraulique (<http://atcttoxicologie.free.fr>).

3. Produits chimiques à bannir des Fluides de fracturation

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

Cancérogènes

Reprotoxiques

3. Produits chimiques à bannir des fluides de fracturation

Suite

N°	COMPOSES CHIMIQUES ET MELANGES	TOXICITE AIGUE	TOXICITE A LONG TERME		EFFETS NEFASTES SUR L'ENVIRONNEMENT	PRODUIT DE SUBSTITUTION
10	1,2-Diméthoxyéthane (Glyme)	Irritant		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	Neurotoxique		Neurotoxique périphérique		Heptane Cyclohexane
17	Méthanol	Acidose		Neurotoxique oculaire		Ethanol Isopropanol

Cancérogènes

Reprotoxiques

3. Produits chimiques à bannir des Fluides de fracturation

Suite

N°	COMPOSES CHIMIQUES ET MELANGES	TOXICITE AIGUE	TOXICITE A LONG TERME		EFFETS NEFASTES SUR L'ENVIRONNEMENT	PRODUIT DE SUBSTITUTION
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 génotoxiques
20	Nitrates/Nitrites		2A	Hématotoxiques (Méthémoglobinisants)	Prolifération d'Algues	?
21	Oxyde d'éthylène	Irritant	1			?
22	Sels d'aluminium			Neurotoxiques, Ostéotoxiques	Toxiques pour la Faune aquatique	?
23	Sels de baryum (hydrosolubles)			Toxiques pour l'Intestin	Toxique pour la Faune aquatique	?
24	Tétrachloroéthylène (Perchlo)	Irritant	2A	Neurotoxique, Hépatotoxique, Néphrotoxique	Toxique pour la Faune aquatique	Dichlorométhane
25	Toluène	Neurotoxique central		Repro 3 Ototoxique	Toxique pour la Faune aquatique	Cumène

Cancérogènes

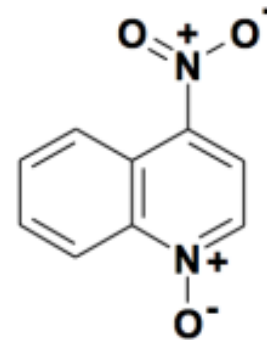
Reprotoxiques

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

Le Chrome



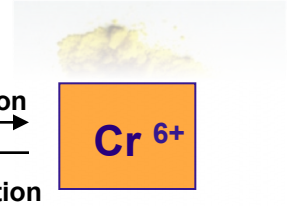
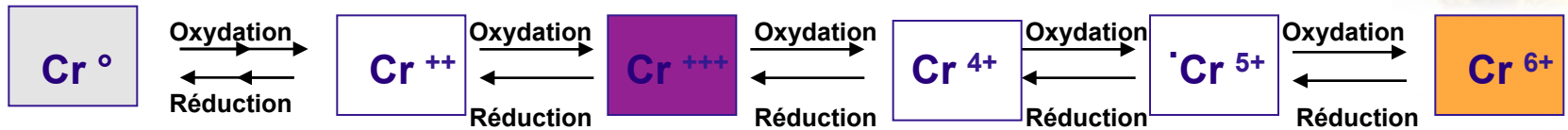
Le N-Oxyde de 4-Nitroquinoléine



4.1 Le Chrome

4.1.1 Les différentes Espèces chimiques du Chrome

La Spéciation du Chrome



Chrome
élémentaire
(Métal)

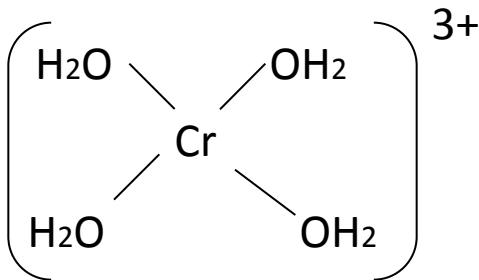
Chrome trivalent
(Sels chromiques...)

Chrome Hexavalent
(CrO_3 , Chromates,
Dichromates...)

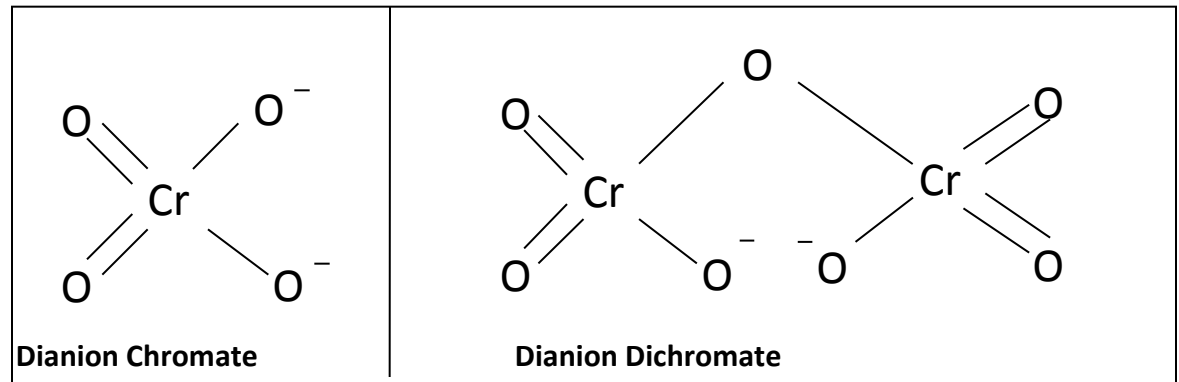
4.1.1 Les différentes Espèces chimiques du Chrome

Chrome Hexavalent

Cr ⁺⁺⁺
Chrome
Trivalent



Oligoélément essentiel,
dans la Synthèse de
l'Insuline



Hydrosolubles (Na⁺ et K⁺)

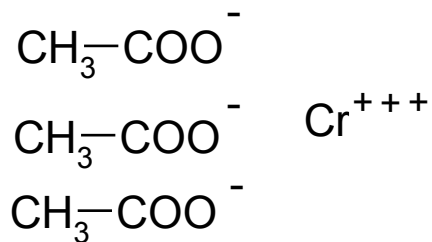
Ou

Insolubles (Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺...)

Très toxiques, mutagènes, cancérogènes...

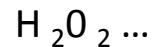
4.1.2 Formation de Chromates à partir de Sels trivalents du Chrome

**FLUIDES DE
FRACTURATION
INJECTÉS**

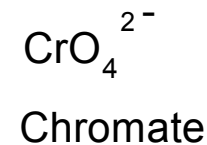


Acétate chromique

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



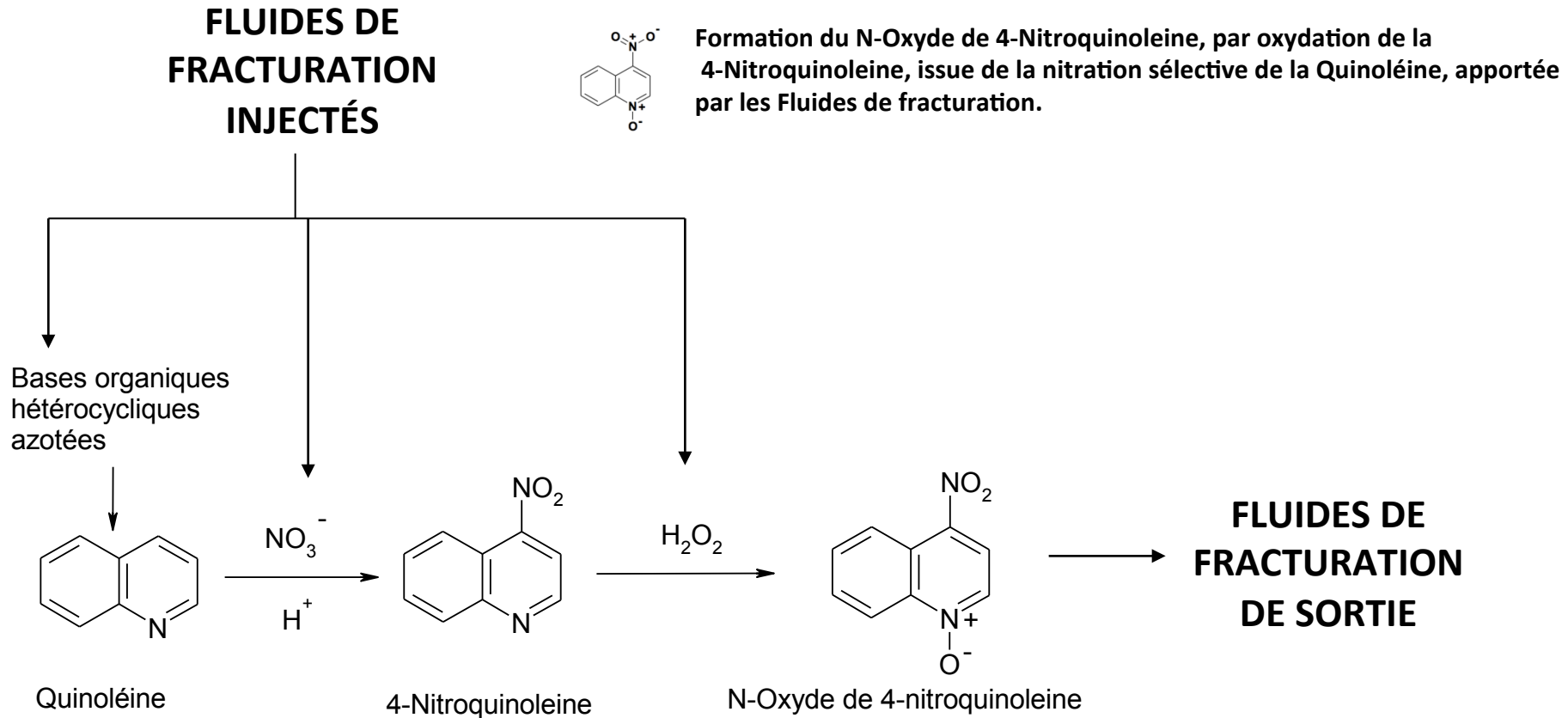
Agents Oxydants



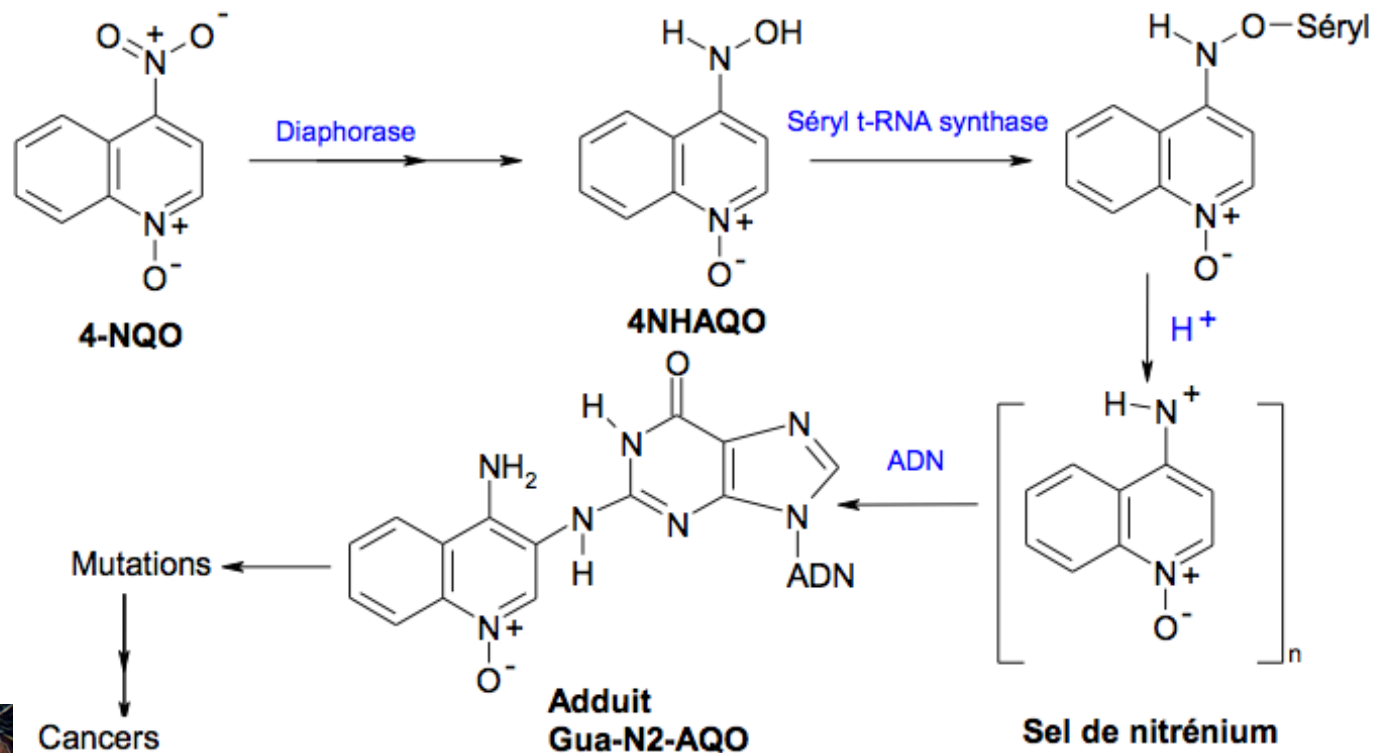
**FLUIDES DE
FRACTURATION
DE SORTIE**

4.2 Le N-Oxyde de 4-Nitroquinoléine

4.2.1 Hypothèse de formation du N-Oxyde de 4-Nitroquinoléine, dans les Fluides de fracturation



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



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

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

Notre approche est de considérer que les événements chimiques qui se produisent au niveau du Milieu de fracturation, peuvent-être assimilés à un « Réacteur chimique » dans lequel, à des températures plus ou moins élevées et sous des pressions variées, des centaines de molécules interagissent les unes sur les autres et de ce fait, le Mélange final de sortie, ne peut-être que différent des Produits initiaux injectés.

Ainsi rien ne doit interdire à des oxydants de modifier la structure de molécules réductrices (par exemple avec le Chrome), ni de faire subir à une même molécule plusieurs réactions successives comme dans le cas de la Quinoléine, injectée dans les Fluides de fracturation et qui se retrouve à la sortie, sous forme de N-oxyde de 4-Nitroquinoleine.

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

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

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



France : Bassin Parisien

Question :
Where's this place?



USA: Marcellus Shale

<= Solutions ? =>

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

André Picot

Toxicochimiste

Directeur de recherche honoraire CNRS

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

Président de l'Association Toxicologie-Chimie (Paris)



ASSOCIATION TOXICOLOGIE-CHIMIE

MDA 10, 206 Quai de Valmy 75010 PARIS

<http://atctoxicologie.free.fr>