

# Les perchlorates dans les eaux souterraines en France

## Exemple des engrais importés du Chili

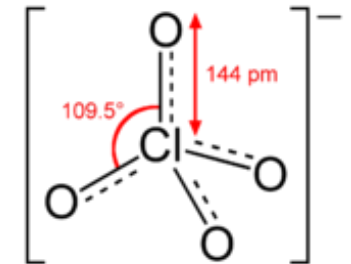
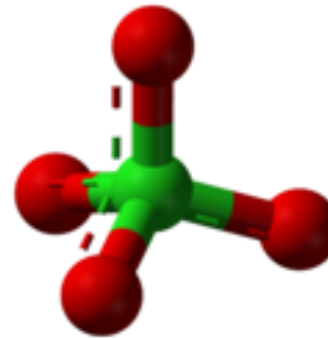
Benjamin LOPEZ

BRGM. 3 Avenue C. Guillemin, BP 36009, 45060 Orléans Cedex 2 – France

# Définition. Que sont les perchlorates ?

## > Classification du perchlorate ( $\text{ClO}_4^-$ )

- Composé chloré inorganique
- Oxyanion
- Haut degré d'oxydation (+7)
- Peu réactif, forme peu de complexes aqueux



## > Toxicité

- Troubles physiologiques graves chez de nombreux organismes vivants, y compris l'homme
- Inhibiteur de fixation d'iode => croissance, métabolisme et reproduction (nourrissons et enfants)
- Anémie hémophilique et méthéglobinémie par réduction des ions  $\text{ClO}_4^-$  en  $\text{ClO}_3^-$  et  $\text{Cl}^-$
- Diminution des cellules immunitaires (T3 et T4)



## > Valeurs seuils dans les eaux = 15 $\mu\text{g/l}$ et 4 $\mu\text{g/L}$

- Avis ANSES 2011-SA-0024 et 2012-SA-0119 (nourrissons et femmes enceintes)

## > Propriétés de transfert

- Grande barrière cinétique de réduction et faible affinité pour les surfaces
- Faiblement retenu ou sorbé par les minéraux de subsurface
- Atténuation par assimilation biologique et dégradation abiotique
- Généralement stable et non réactif dans les milieux aqueux naturels = **Persistant**

# Origine des ions perchlorate

Il existe deux origines possibles des ions perchlorates:

- > **Le perchlorate de synthèse**, produit depuis la fin du 19<sup>ème</sup> siècle par électrolyse sous haute intensité de NaCl en solution en présence de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ :  **$\text{NaCl} \rightarrow \text{NaClO}_3$  (chlorate)  $\rightarrow \text{NaClO}_4$  (perchlorate)**. **Les perchlorates renferment des chlorates (et vice versa),**
- > **Le perchlorate naturel**, contenu dans une roche formée dans des conditions hyperarides des hauts plateaux andins, au Chili : « *caliche* » constitué pour l'essentiel d'insolubles, de nitrates de sodium (« *Salpêtre du Chili* »), de sulfates et de chlorure de sodium. Mais aussi **jusqu'à 2,5 g $\text{ClO}_4$ /kg et autant en iodates et borates. Localement, ce gisement renferme de fortes teneurs en sélénium et chrome.**
- > Exploité depuis 1830 d'abord pour les nitrates, puis pour l'iode et le sélénium.

Pas d'occurrence naturelle du chlorate, mais peut apparaître lors de la chloration de l'eau.



Géosciences pour une Terre durable

**brgm**

# Historique des usages

Si les origines sont connues, les sources restent à découvrir. Hypothèses:

## → Nitrates du Chili :

- ✓ Sources agricoles, ponctuelles ou diffuses, en relation avec un usage agricole commun,
- ✓ Sources agricoles, localisées (ligne de front), en lien avec la reconstitution des sols dévastés (1918 -1920). Usage agricole d'exception,

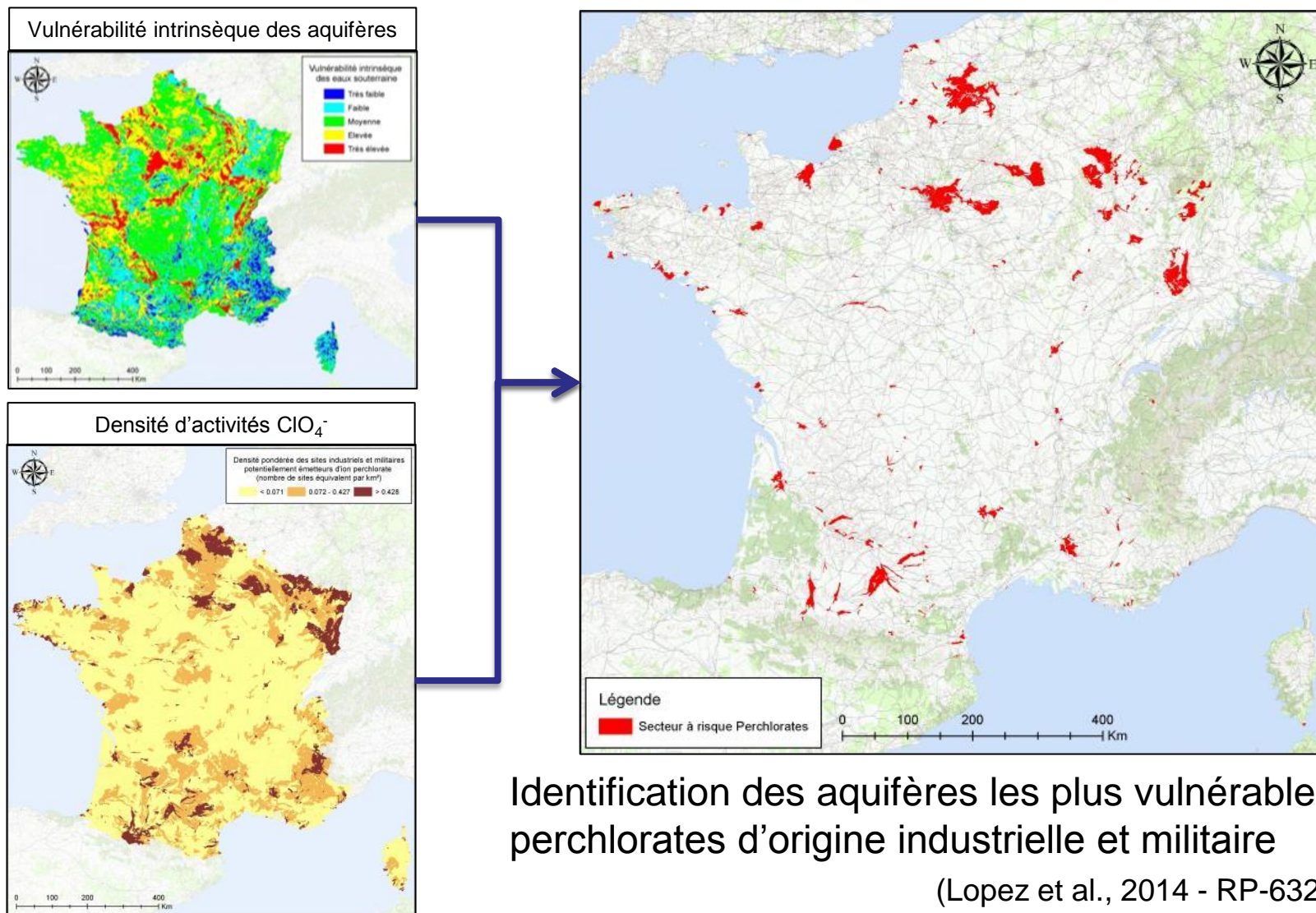
## → (per)chlorate de synthèse et/ou nitrates du Chili :

- ✓ Sources militaires diffuses (champ de bataille avec présence de fragments d'explosifs et de munitions enterrées ayant perdues leur intégrité),
- ✓ Sources militaires ponctuelles et concentrées → sites d'élimination d'un surplus de plus de 1 million de tonnes de munitions en tout genre durant l'entre-deux-guerres,
- ✓ Sources industrielles ponctuelles et concentrées.



# Vulnérabilité spécifique des ESO aux $\text{ClO}_4^-$

- Vulnérabilité spécifique = Vulnérabilité intrinsèque X Densité des activités



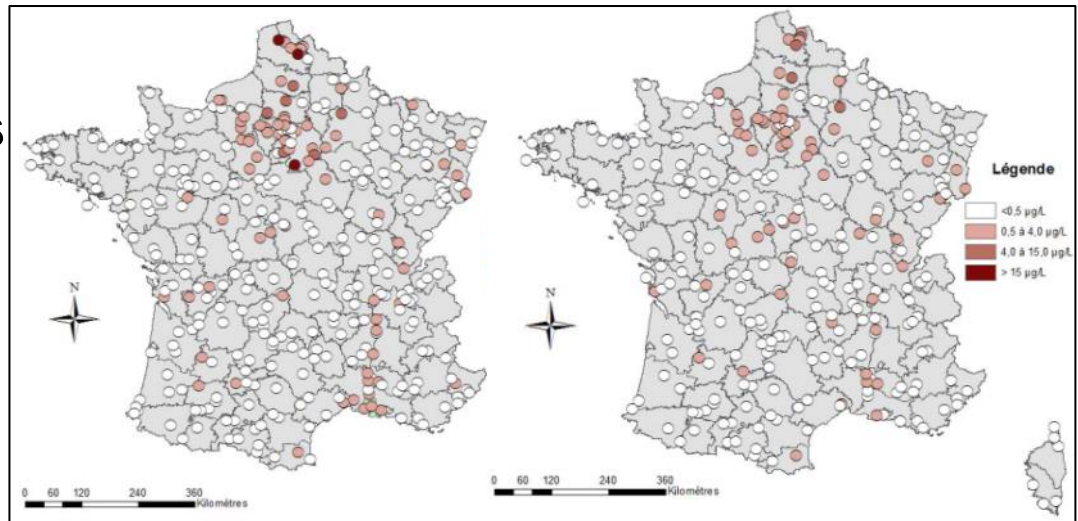
(Lopez et al., 2014 - RP-63270-FR)

# La contamination des ESO par les perchlorates

**2011-2012**

## > Campagnes nationales ANSES

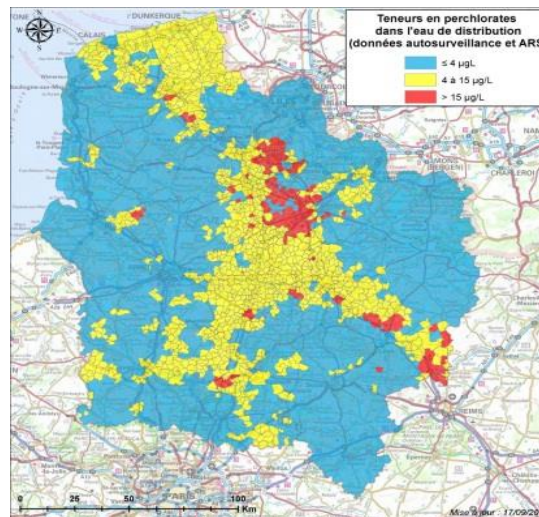
- EDCH ; 302 pts en ESO



**2012**

## > Données régionales ARS NPdC et Picardie

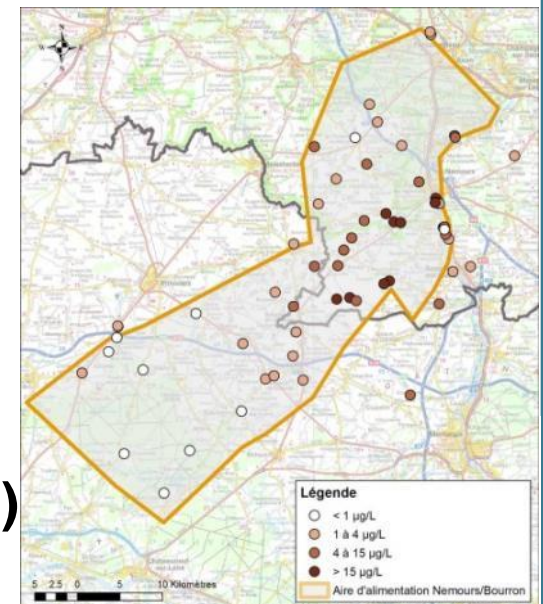
- Eaux distribuées de 3483 communes



**2013**

## > Données locales (projet BRGM/EdP)

- AAC Nemours/Bourron ; 62 pts en ESO

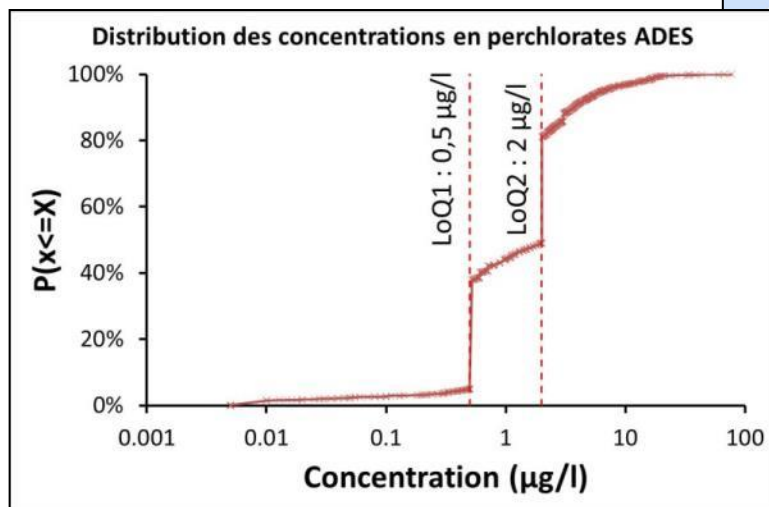
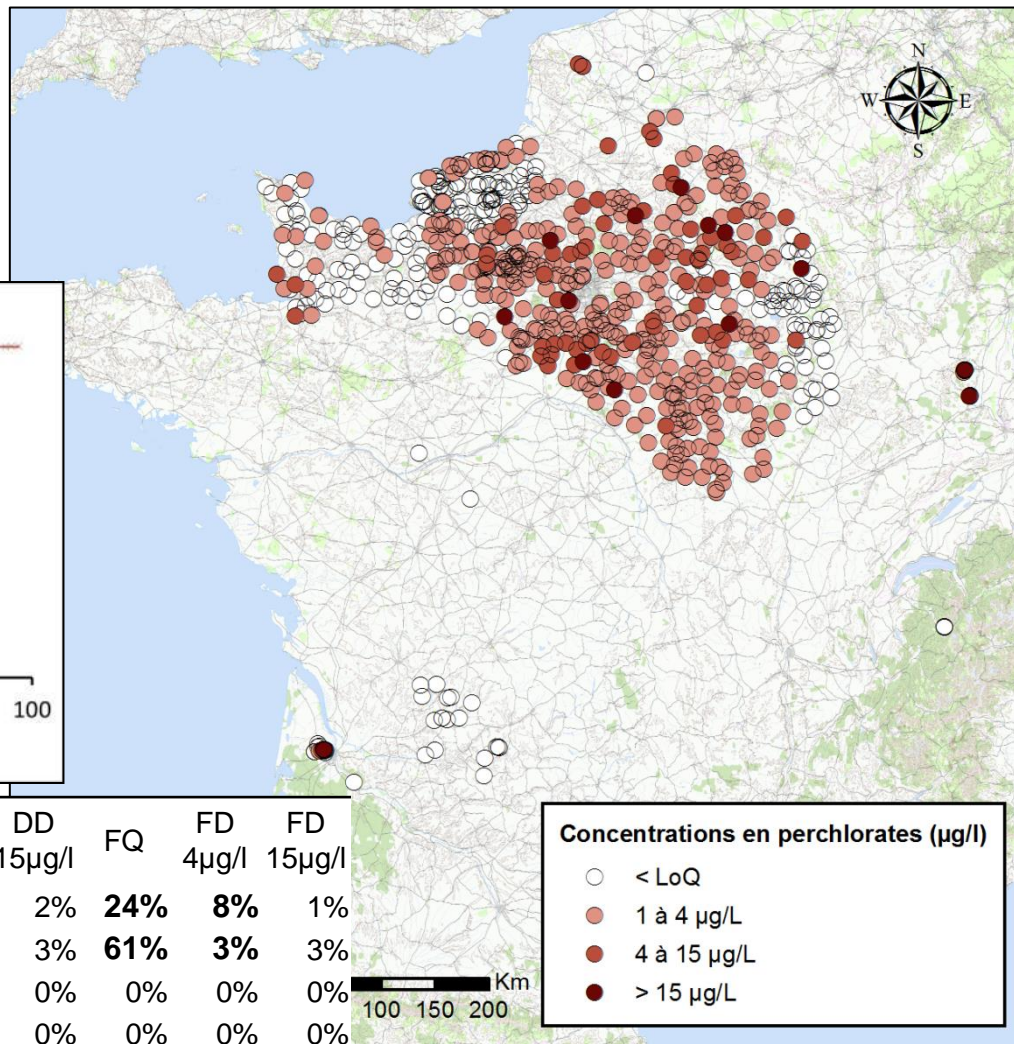




# La contamination des ESO par les perchlorates

## > Données actuellement bancarisées dans ADES (> 2300 analyses)

- Résultats nouvelle surveillance RCS photographique (AESN, 527 pts)
- DRIRE RHA (3 pts)
- SGR GUY (13 pts)
- SISEAUX (230 pts dont 20 RCS AESN)



Producteur	Date min	Date max	N analyses	DQ	DD 4µg/l	DD 15µg/l	FQ	FD 4µg/l	FD 15µg/l
AESN	avr.-13	déc.-14	1849	<b>35%</b>	<b>13%</b>	2%	<b>24%</b>	<b>8%</b>	1%
SISEAUX	août-11	nov.-14	448	<b>62%</b>	<b>9%</b>	3%	<b>61%</b>	<b>3%</b>	3%
DRIRE RHA	oct.-01	oct.-01	3	0%	0%	0%	0%	0%	0%
SGR GUY	juin-14	déc.-14	25	0%	0%	0%	0%	0%	0%

# Cas d'étude : Source de la pollution par les perchlorates d'eaux souterraines soumises à une pression agricole

## > Contexte

- Détection en 2012 de  $\text{ClO}_4$  à des concentrations  $> 7 \mu\text{g/l}$  dans les eaux utilisées pour l'eau potable sur deux secteurs du bassin de Paris
- Sources inconnues ?
- Partenariat : BRGM, Eau de Paris, AE Seine-Normandie, ARS, Saur



## > Objectifs

- Identifier et localiser le ou les origine(s) possible(s) de la pollution
- Appréhender l'évolution spatio-temporelle de la pollution
- Estimer les panaches, les stocks mis en jeu et leur vitesse de propagation



## > Méthodologie mise en œuvre

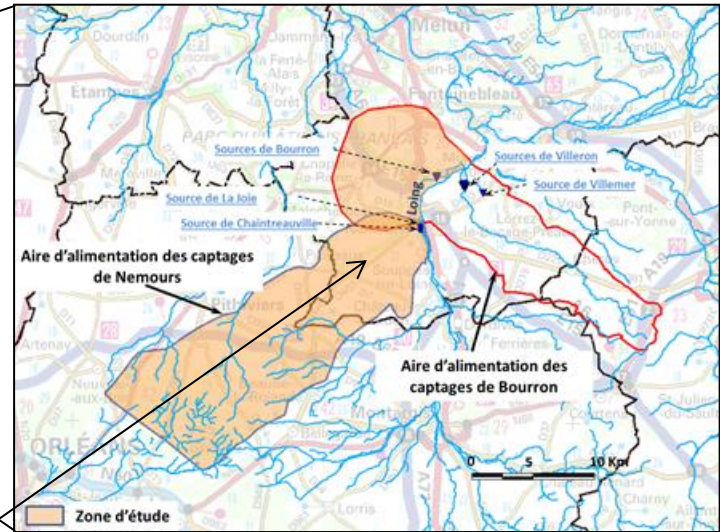
- Contexte géologique et hydrogéologique
- Bibliographie sur les sources potentielles sur site
- 2 campagnes d'analyses sur 63 points en ESO (chimie majeurs et traces, recherche de marqueurs d'activités)
- Datation des eaux sur 14 points
- Suivis temporels
- Analyses corrélatoires multicritères





## Site d'étude

- Aire d'alimentation de « Nemours-Bourron » - 1000 km<sup>2</sup> - 105 communes

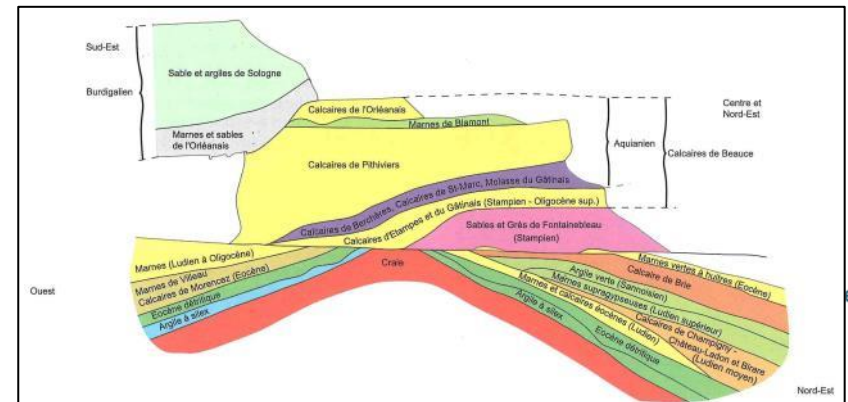


1946

Amponville (77760)

Aujourd'hui

- > Région agricole de la Beauce
- > Aquifère sédimentaire multicouche exploité pour l'AEP de Paris et localement



# Sources potentielles sur site

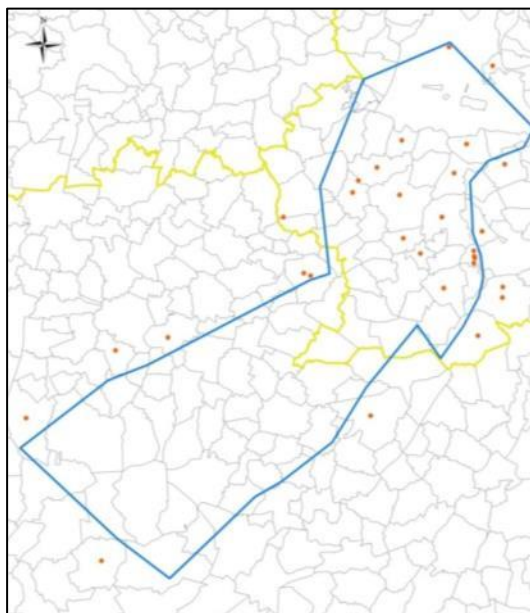
Activités	
Sources militaires et pyrotechniques	Poudres / Combustibles
	Explosifs et explosifs expérimentaux
	Matériel pyrotechnique/ Fusées éclairantes
Sources industrielles	Airbags / batteries
	Industrie métallurgique
	Industrie du plastique(PVC)
	Industrie pharmaceutique
	Industrie chimique (catalyse, agents de séchage, électrolytes)
	Production de papier/cuir
Sources «agronomiques»	Ancien amendement des sols agricoles avec nitrate chilien
	Chlorate de soude

> Peu de sites ponctuels

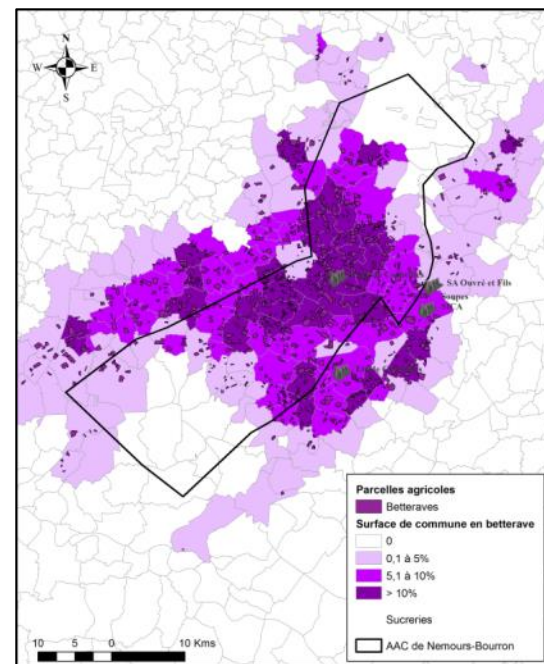
> Utilisation massive des nitrates chiliens pour l'amendement agricole 1880 – 1950

- Indices archives documentaires (INSEE, 1953 ; INA 1928)
- Pour la culture de la betterave (et blé moindre mesure)

*Sites industriels et militaires*

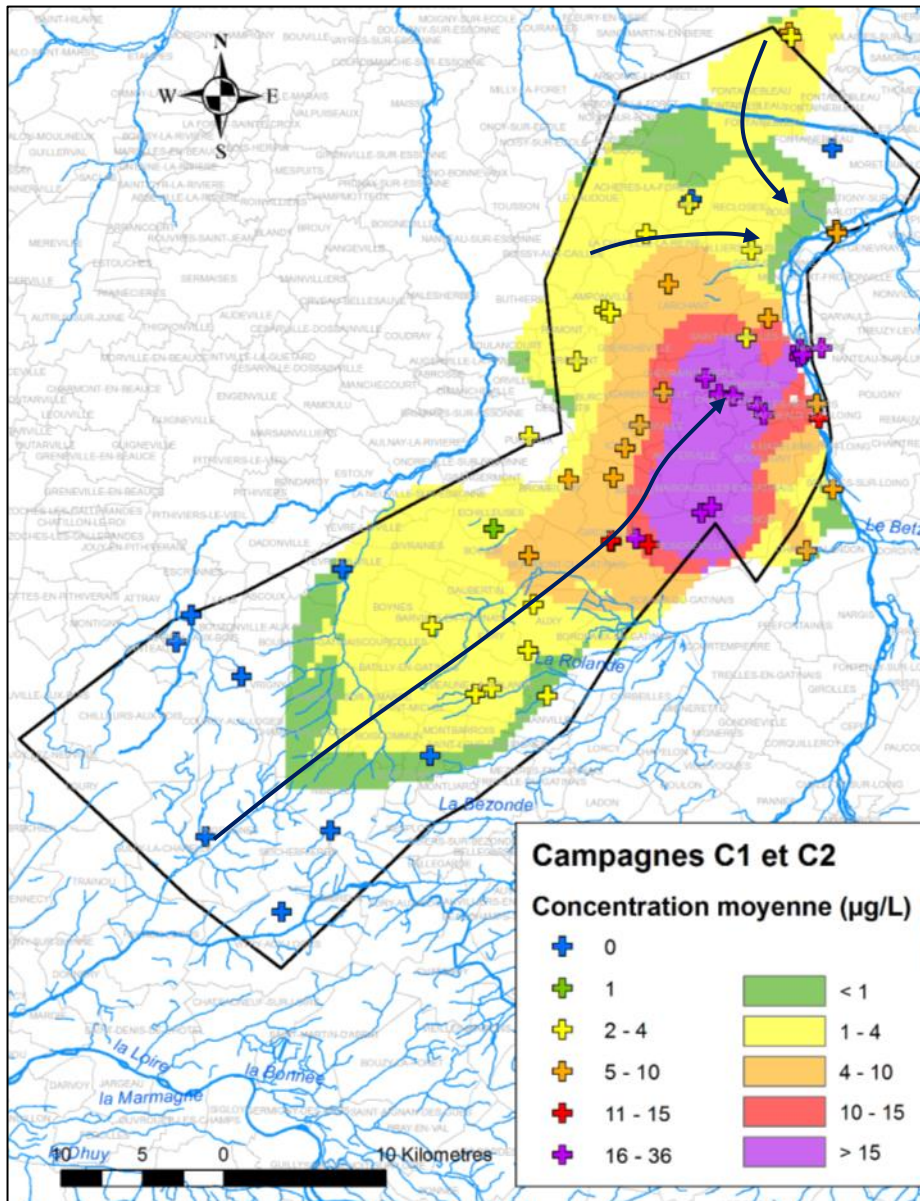


*Densité de parcelles cultivée en betteraves*





# Panache de pollution en perchlorate



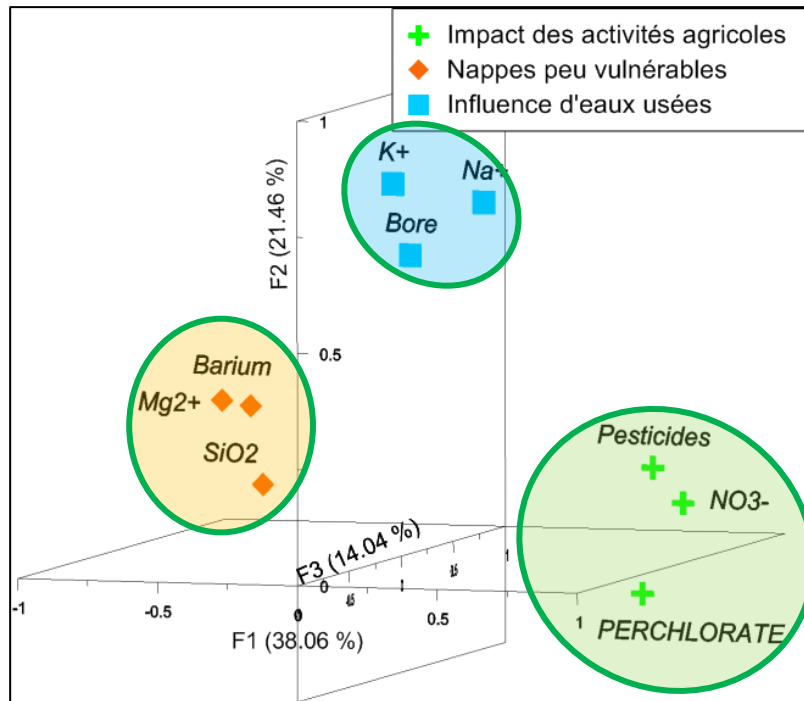
- > 2 campagnes d'analyses
  - Juillet 2013
  - Juillet 2014
- > Méthode du krigage sur les concentrations en  $\text{ClO}_4$  mesurées en ESO lors des 2 campagnes (hypothèse nappe unique)
- > Extension NNE-SSO  $\approx 45$  km
- > Extension ONO-ESE  $\approx 16$  km
- $\Rightarrow$  Surface panache  $\approx 650$  km<sup>2</sup>
- $\Rightarrow$  Zone  $> 15$  µg/L  $\approx 80$  km<sup>2</sup>
- $\Rightarrow$  Panache drainé par les sources de La Joie et Chaintreauville



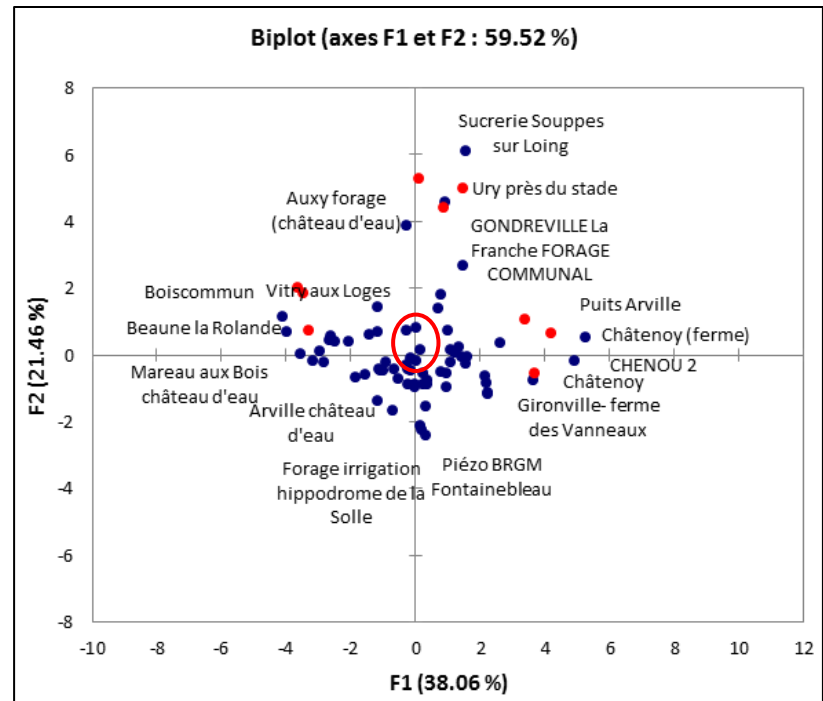
# Analyse corrélatoire des éléments chimiques

ACP Espace F1-F2-F3 sur 19 paramètres et 70 points (moyenne C1 et C2)

Espace des variables

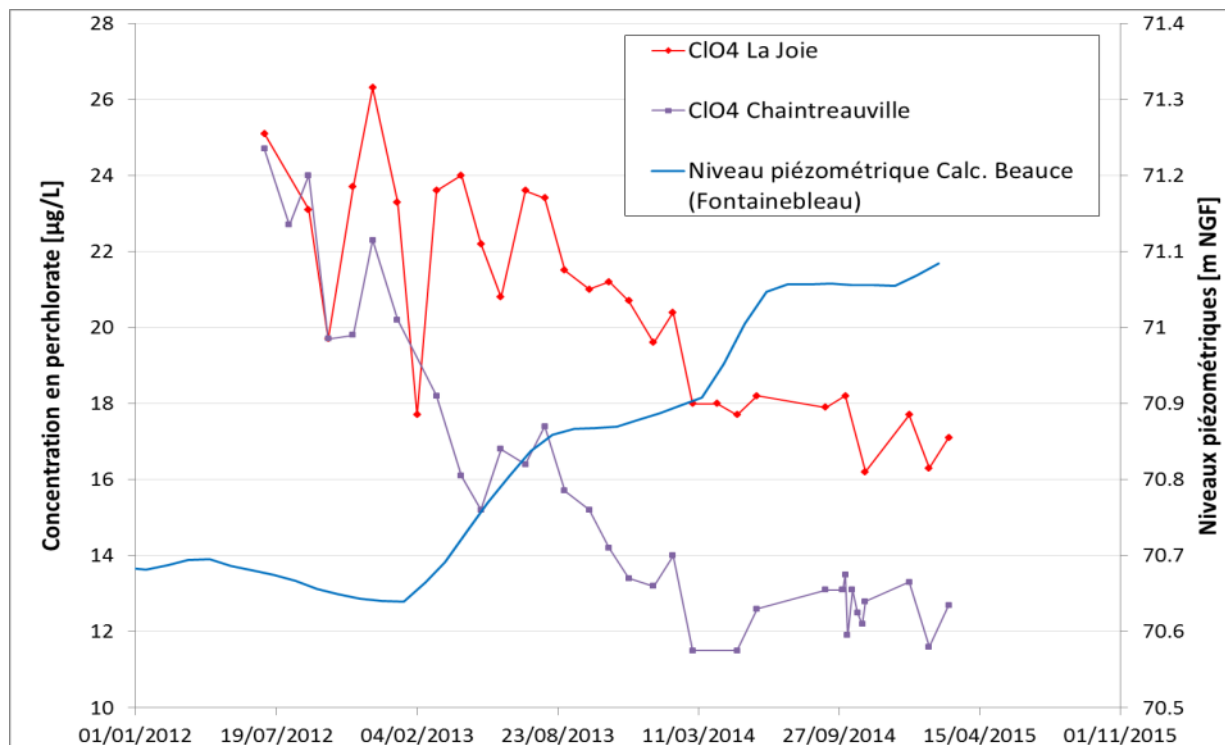


Espace des individus



- > Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> et Bore = pôle « influence d'eaux usées »
- > Mg<sup>2+</sup>, Barium et silice = pôle « nappes captives peu vulnérables »
- > Pesticides et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> = pôle « impact des activités agricoles » ⇒ perchlorates

# Suivi des concentrations aux exutoires



- > Anticorrélation avec l'évolution climatique/niveaux piézométriques
- ⇒ comportement de type pollution diffuse ( ⚠ Si future baisse des niveaux)
- > Baisse des concentrations lors de l'augmentation de la recharge - dilution
- ⇒ Signe de l'absence de stock dans la ZNS ( $\neq \text{NO}_3$ ) ? = pollution ancienne ?

**En couplant avec la datation = la période la plus probable d'émission des perchlorates sur l'aire d'alimentation de Nemours/Bourron avant 1950, durant la première moitié du XX<sup>ème</sup> siècle.**

# Synthèse

## > Démarche de tests d'hypothèses

### ➤ Sources potentielles

Sur l'AAC de Nemours

### ➤ Période d'émission

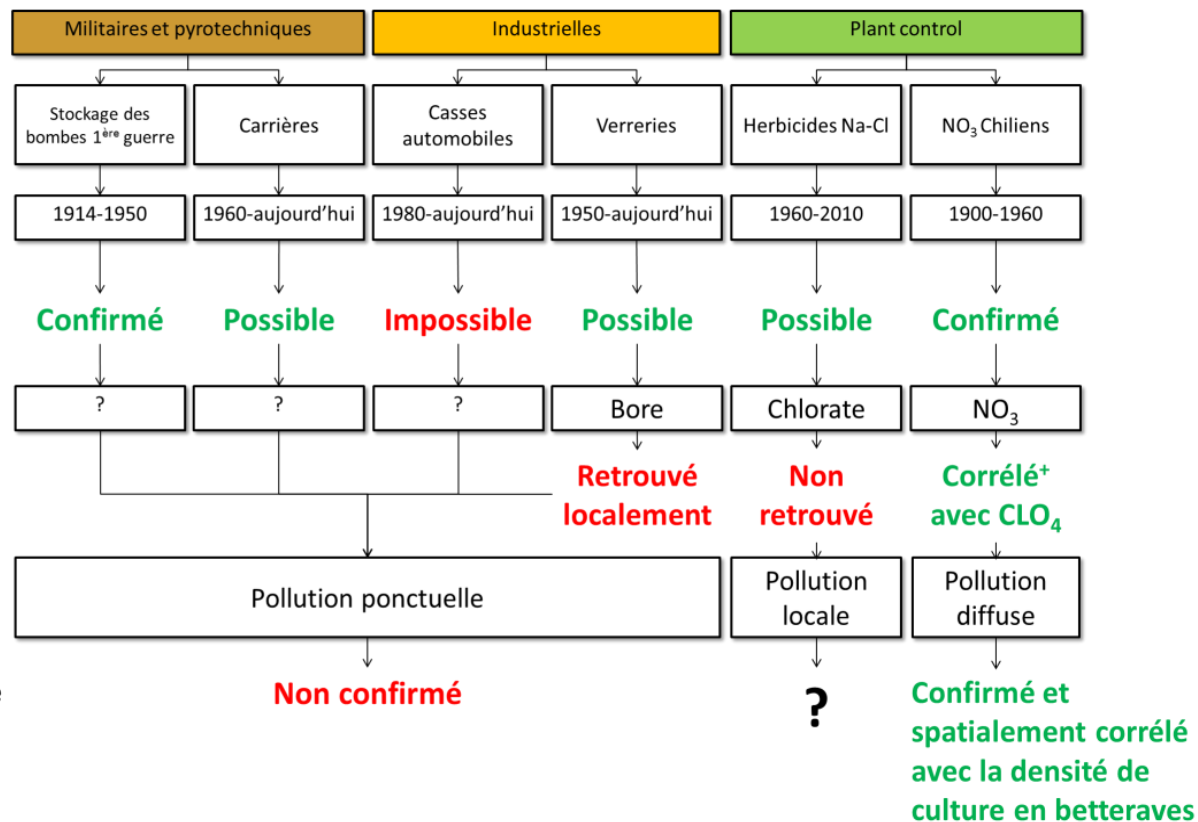
Datation CFC/SF6

### ➤ Traceurs recherchés

Analyses chimiques

### ➤ Pollution attendue

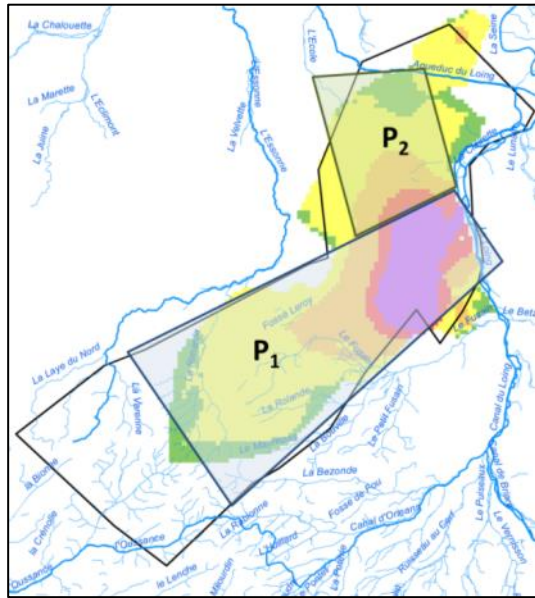
Cartographie du panache



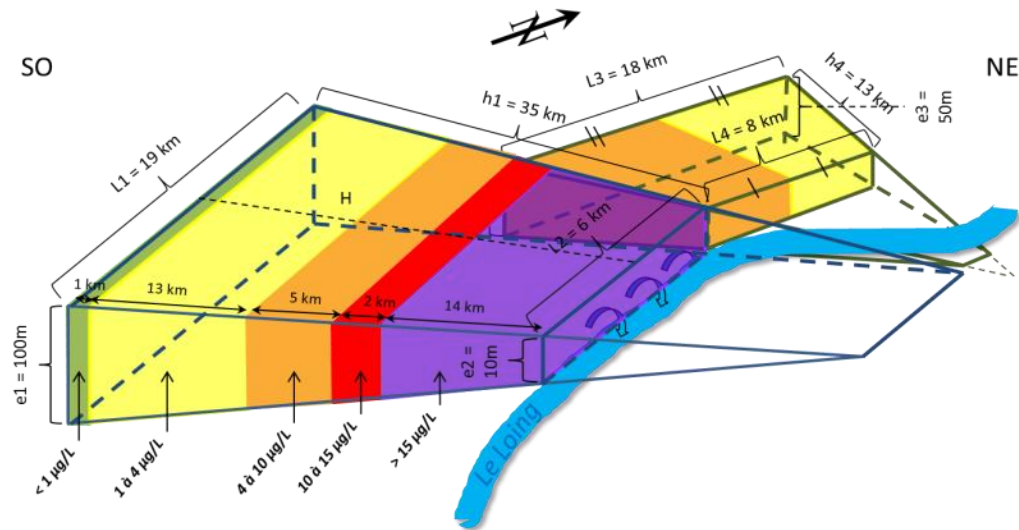
⇒ Les nitrates de soude importés du Chili pour la culture du blé et de la betterave durant la première moitié du XX<sup>ème</sup> siècle apparaissent comme l'origine la plus probable des perchlorates observés sur l'AAC de Nemours-Bourron



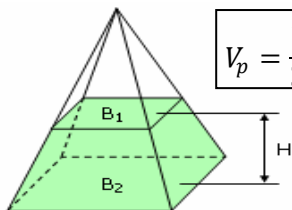
# Stock de perchlorate



## 1- Assimilation du panache à 2 pyramides tronquées



## 2- Calcul du volume de chaque sous-pyramide tronquée



$$V_p = \frac{1}{3} (B_1 + B_2 + \sqrt{B_1 \times B_2}) \times H$$

## 3- Calcul du stock chaque sous-pyramide tronquée

$$S = V_p \times C \times \phi \quad \text{Avec } \phi = \text{porosité } 3,6 \% \text{ (CCL)}$$

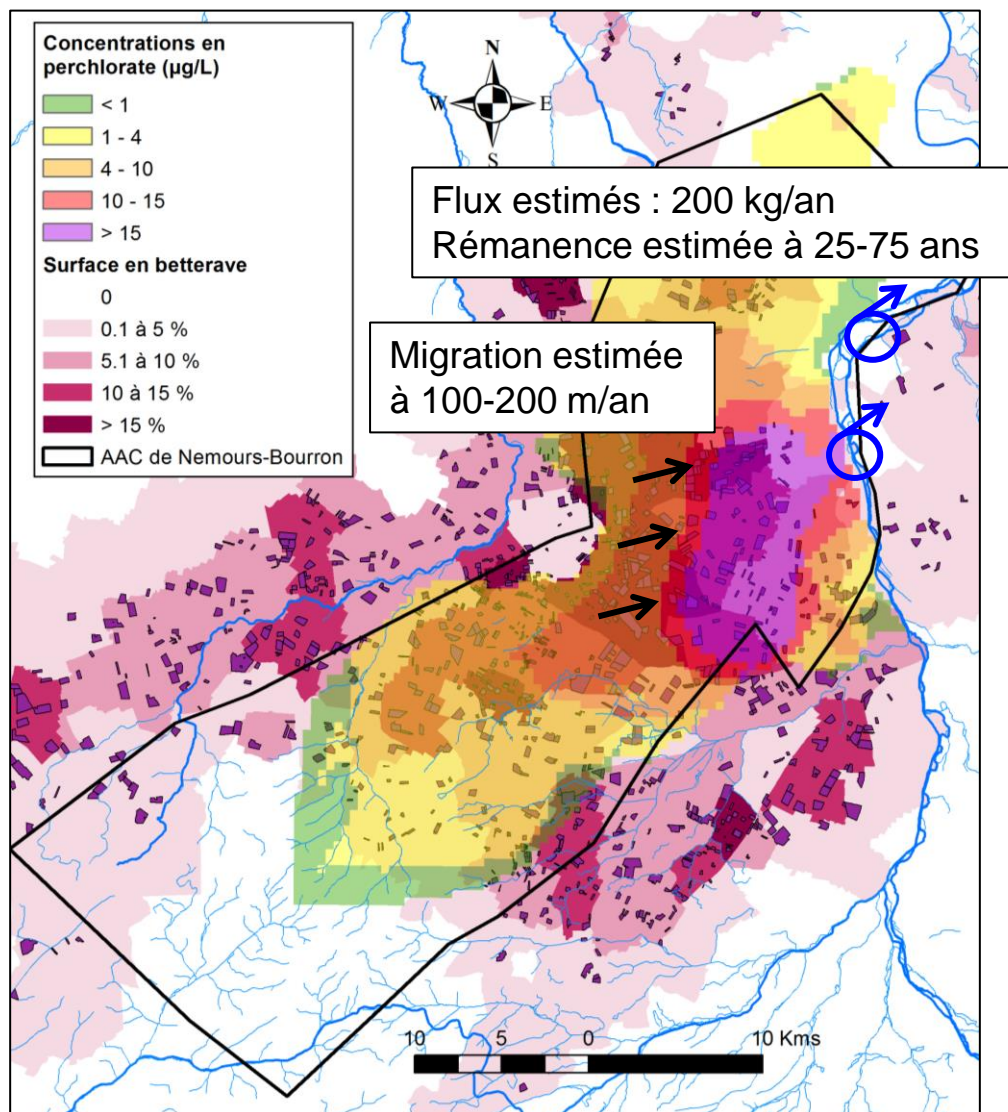
➤ Le stock de perchlorate dans la nappe de Beauce de l'AAC de Nemours-Bourron  $\approx 7,5$  tonnes.



Géosciences pour une Terre durable

**brgm**

# Schéma conceptuel de la contamination



Superposition du panache avec la carte de densité de culture de betterave en 2013

- > Les zones de plus fortes concentrations en perchlorates correspondent à celles de plus fortes densités en betterave décalées d'environ 5 km vers l'aval hydraulique de la nappe de Beauce
- > Le panache tel que dessiné grâce aux analyses faites durant les deux campagnes de juillet 2013 et 2014 corrobore donc aussi l'hypothèse des nitrates chiliens

# Perspectives

## > Recherche de marqueurs pour discriminer les origines :

- Isotopes des ions chlorates et perchlorates et des nitrates
- composés explosifs,
- autres pesticides et métabolites de pesticides, bore,...

## > Besoin de retracer l'historique et de localiser les usages agricoles

## > Sources militaires non encore investiguées en France :

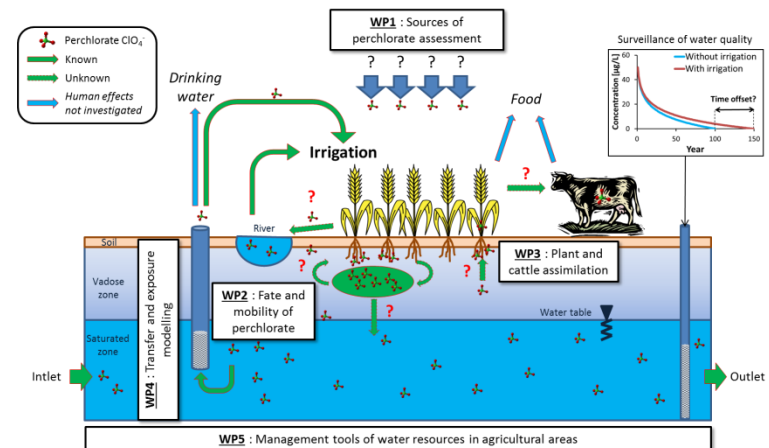
- Champs de bataille de la première guerre mondiale
- Activités de désobusage post combats

## > *Perchlorate: un explosif parmi bien d'autres, plus toxiques*

**=> est-ce l'arbre qui cache la forêt ?**

## > *Qu'en est-il du comportement des $\text{ClO}_4^-$ en contexte d'agriculture irriguée ?*

**=> PRESAGE Project Proposal**  
at WaterWorks2015 Cofunded JPI Call





Merci pour votre attention



*Affiche datant de 1920*