



Vulnérabilité des eaux souterraines de France métropolitaine vis-à-vis des ions perchlorates

Rapport final

B. Lopez, A. Brugeron, N. Devau, P. Ollivier (BRGM)

Janvier 2014

Document élaboré dans le cadre de :
Convention Onema-Brgm 2013-2015

- **AUTEURS**

Benjamin Lopez, hydrogéologue (BRGM), b.lopez@brgm.fr

Alexandre Brugeron, hydrogéologue (BRGM), a.brugeron@brgm.fr

Nicolas Devau, géochimiste (BRGM), n.devau@brgm.fr

Patrick Ollivier, géochimiste (BRGM), p.ollivier@brgm.fr

- **CORRESPONDANTS**

Onema : Pierre-François Staub, pierre-françois.staub@onema.fr

Partenaire : Laurence GOURCY, correspondante Onema (BRGM), l.gourcy@brgm.fr

Droits d'usage : Accès libre

Niveau géographique : National

Couverture géographique : Métropole

Niveau de lecture : Professionnels, experts

- **RESUME**

Les travaux menés dans le cadre de la convention ONEMA-BRGM 2013 ont permis de rendre compte de l'état actuel des connaissances sur les ions perchlorates en lien avec la problématique des impacts potentiels sur l'environnement aquatique et, en particulier, sur les eaux souterraines.

La revue bibliographique sur les propriétés des ions perchlorates a tout d'abord montré leur grande persistance en conditions physico-chimiques naturelles. Les ions perchlorates sont en effet fortement solubles dans l'eau (solubilités néanmoins différentes en fonction des formes de sels de perchlorates), et peu dégradables. Lorsqu'ils sont émis dans l'environnement, les ions perchlorates suivent ainsi vraisemblablement le cheminement des eaux naturelles. Ils peuvent de ce fait être considérés comme « traceurs » des eaux souterraines et marqueurs des émissions actuelles ou passées.

La toxicité des perchlorates est aussi démontrée. Ils agissent en effet comme inhibiteurs de la fixation d'iode sur les récepteurs thyroïdiens. Cette inhibition peut devenir problématique notamment pour les populations qui présentent déjà des déficits de fixation de l'iode comme les femmes enceintes ou les nourrissons par exemple. Une concentration limite à ne pas dépasser dans les eaux de boisson de 15 µg/L, abaissée à 4 µg/L pour les femmes enceintes et les nourrissons, a été recommandée en France par avis de l'Anses publié en 2011 sous saisine du ministère de la santé. Ces valeurs seuils sont reprises lors de l'analyse du risque sanitaire lié à l'exploitation des eaux souterraines pour l'alimentation en eau potable.

Les perchlorates émis dans l'environnement ont plusieurs origines possibles. S'ils peuvent être formés naturellement en conditions ultra arides bien spécifiques ou dans l'atmosphère, les volumes ainsi produits ne peuvent expliquer les concentrations aujourd'hui observées dans le milieu aquatique naturel. Les perchlorates mesurés ont donc une origine majoritairement anthropique. Ils sont en effet produits en masse sous forme de sels d'ammonium et de sodium en France (1^{er} producteur européen), utilisés comme tels dans de nombreux secteurs d'activités industriels et militaires et présents sous forme d'impuretés dans de nombreux autres produits d'usages industriels, agricoles et domestiques. L'ensemble des activités anthropiques potentiellement émettrices d'ions perchlorates a été recensé en fonction des connaissances actuelles. Un effort a été consenti afin de décrire les voies d'émissions potentiellement mises en jeu et pour identifier les éléments chimiques qui peuvent être émis dans l'environnement en même temps que les perchlorates. Dans le cas où ces éléments auraient le même comportement que les ions perchlorates en conditions naturelles, ils pourraient constituer des marqueurs de l'origine des pollutions observées.

Afin d'aller plus loin que la simple revue des activités potentiellement émettrices d'ions perchlorates dans l'environnement, les sites potentiellement émetteurs d'ions perchlorate ont été recherchés sur le territoire français métropolitain. Devant la persistance de l'élément, les activités aussi bien actuelles que passées ont été recherchées. La méthode mise en œuvre à l'échelle nationale a permis d'identifier et de localiser sur le territoire plus de 18 000 sites actuels ou passés potentiellement émetteurs d'ions perchlorates dans l'environnement. Ces sites appartiennent aux domaines exclusifs industriels et militaires. De ce fait, les sources potentielles agricoles et domestiques n'ont pas été prises en compte ni cartographiées.

La vulnérabilité des eaux souterraines de France métropolitaine vis-à-vis des ions perchlorates a pu être estimée à partir de ces informations et en raison du caractère persistant de l'oxyanion dans les eaux naturelles. De manière théorique en effet, les eaux souterraines les plus vulnérables vis-à-vis des ions perchlorates sont celles qui siègent au sein des aquifères intrinsèquement les plus vulnérables et soumis aux plus fortes pressions émettrices de perchlorates. A cet effet, le territoire national a été découpé en unités fonctionnelles correspondant au croisement des bassins versants hydrogéologiques avec les secteurs de vulnérabilité intrinsèque des aquifères. Les activités potentiellement émettrices d'ions perchlorates ont été dénombrées à l'échelle de ces unités fonctionnelles. Etant donné la probabilité plus ou moins importante d'émission de perchlorates dans l'environnement en fonction des activités identifiées, une pondération a été appliquée lors de leur dénombrement dans les unités fonctionnelles. A l'issue de l'exercice, le territoire national a été divisé en zones de vulnérabilité intrinsèque croissante (3 classes faible, moyenne et forte) et en zones de densités équivalentes de sites potentiellement émetteurs croissantes (3 classes faible, moyenne et forte). Des données réelles de concentrations en perchlorates dans les eaux souterraines ou dans des eaux distribuées, acquises à des échelles nationales, régionale et locales, ont permis de valider la démarche proposée. Il ressort clairement que ce sont dans les zones les plus vulnérables et soumises aux plus fortes émissions potentielles de perchlorates que les concentrations en eaux souterraines sont significativement les plus élevées.

Ces résultats aboutissent à l'édition, par grand bassin hydrographique, de cartes des secteurs à risques élevés de contamination des eaux souterraines par les ions perchlorates d'origine industrielle et militaire. Cet « outil de gestion » permet de localiser les secteurs potentiellement contaminés par les perchlorates et pour lesquels aucune analyse en eau souterraine n'est recensée à l'heure actuelle. C'est en effet dans ces secteurs spécifiquement qu'il conviendrait de vérifier en priorité l'absence de contamination.

- **MOTS-CLES : PERCHLORATE, QUALITE, EAUX SOUTERRAINES, VULNERABILITE, INDUSTRIE**

• SYNTHÈSE POUR L'ACTION OPERATIONNELLE

CONTEXTE GENERAL:

Ce rapport est destiné à la fois aux scientifiques qui travaillent aujourd'hui sur la thématique de la contamination de l'environnement par les ions perchlorates mais aussi aux gestionnaires de la ressource en eaux souterraines soucieux i) de prévoir les potentiels problèmes de qualité à venir et ii) de mettre en place les réseaux de suivis adaptés à ces thématiques émergentes.

La présente action a été réalisée dans le cadre de la convention partenariale qui lie le BRGM à l'ONEMA sur le cycle 2013-2015 et plus particulièrement dans le cadre de la thématique « Protection des ressources en eau contre les pollutions » inscrite dans la convention. L'action fait suite à la découverte récente d'ions perchlorates dans plusieurs aquifères en France métropolitaine et notamment dans les régions de Bordeaux, Toulouse, en Ile de France et dans le bassin Artois Picardie. Les concentrations atteintes dans certaines de ces ressources dépassent des valeurs définies par l'Anses au niveau français comme potentiellement toxiques pour la santé humaine. Les effets écotoxicologiques liés à la présence de cet oxyanion dans l'environnement sont quant à eux moins connus. L'action proposée s'intègre pleinement dans le troisième axe du plan national micropolluant 2010-2013 relatif au renforcement de la veille prospective relative aux contaminations émergentes. Elle permet en effet, dans le cadre de la « surveillance des ressources en eau », d'alerter les gestionnaires locaux quant aux possibles secteurs « à risque perchlorate » présents sur leur domaine d'action.

Les objectifs précis de l'étude étaient : (i) de faire l'inventaire des sources possibles d'émission d'ions perchlorates dans l'environnement ; (ii) de rendre compte des propriétés de transfert des perchlorates vers les eaux souterraines ; (iii) de proposer une méthode d'estimation de la vulnérabilité des aquifères vis-à-vis de la contamination potentielle par les perchlorates ; (iv) de valider, dans la mesure du possible, la méthode proposée et (v) d'identifier, à l'échelle de la France métropolitaine, les secteurs à risque élevé de contamination des eaux souterraines par les perchlorates et notamment ceux non surveillés à l'heure actuelle.

PRINCIPAUX ACQUIS:

La revue bibliographique réalisée en début de projet a montré que la persistance de l'ion perchlorate dans l'eau souterraine peut être expliquée de par ses propriétés chimiques et physiques et sa réactivité chimique. Bien qu'il soit un agent oxydant puissant, son manque notoire de réactivité peut être compris du fait de la nécessité que la réduction implique le transfert d'atome d'oxygène. Le perchlorate est ainsi relativement non réactif dans les environnements naturels de subsurface.

La revue bibliographique a aussi montré les origines potentiellement multiples des perchlorates présents dans l'environnement. Au-delà des mécanismes naturels de production – qui ne peuvent expliquer seuls les concentrations observées – en France, les perchlorates sont (i) produits en masse sous forme de sels d'ammonium et de sodium (1^{er} producteur européen), (ii) utilisés comme tels dans de nombreux secteurs d'activités industriels et militaires et (iii) présents sous forme d'impuretés dans de nombreux autres produits d'usages industriels, agricoles et domestiques. L'ensemble des activités anthropiques potentiellement émettrices d'ions perchlorates est reporté dans le tableau ci-dessous.

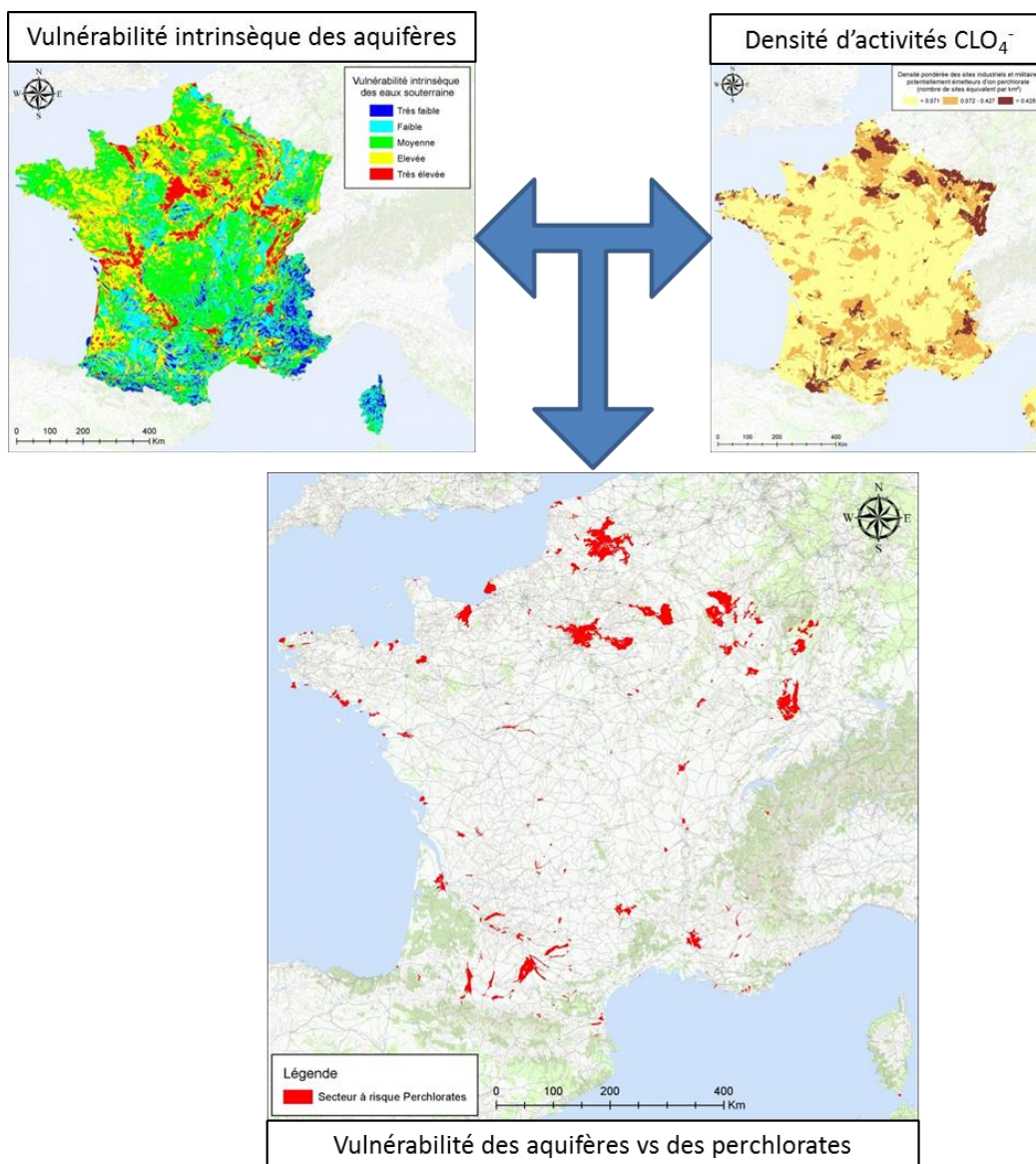
Activités	Types de sel de perchlorates	Origine potentielle d'émission
Poudres explosives et poudres expérimentales	NH ₄ ClO ₄ Ba(ClO ₄) ₂ Ba(ClO ₄)•3H ₂ O LiClO ₄ •3H ₂ O	Sites de production Sites d'essai de propulseurs Industrie de l'armement (sites militaires, sites d'utilisation, site d'essai et de stockage) Sites de lancements aérospatiaux
Explosifs et explosifs expérimentaux	KClO ₄ AgClO ₄ NaClO ₄	Sites de production Industries de l'armement (sites militaires, sites d'utilisation, sites d'essai et de stockage) Anciens champs de batailles Anciens dépôts de munitions Mines/carrières Anciens sites miniers et exhaures
Produits pyrotechniques/ Fusées d'alarmes	NH ₄ ClO ₄ Ba(ClO ₄) ₂ Mg(ClO ₄) ₂ KClO ₄ Sr(ClO ₄) ₂	Sites de production Sites d'utilisation (aires de tirs) Sites de stockage
Générateurs à oxygène	LiClO ₄ KClO ₄	Sites de production
Airbags	NH ₄ ClO ₄ KClO ₄ NaClO ₄	Sites de production / Casses automobiles
Métallurgie	HClO ₄	Sites de production Industries métallurgiques
Batterie	LiClO ₄ Mg(ClO ₄) ₂	Sites de production / Casses automobiles

Activités	Types de sel de perchlorates	Origine potentielle d'émission
Industries de plasturgie (fabrication de PVC)	NH ₄ ClO ₄ LiClO ₄	Sites de production Réseau de distribution
Activité pharmaceutique	KClO ₄ RbClO ₄	Sites de production
Industrie chimique (catalyseurs, agents déshydratants, électrolytes)	Ca(ClO ₄) ₂ Mg(ClO ₄) ₂ HClO ₄ KClO ₄ NaClO ₄	Sites de production
Herbicides (Impuretés)	NaClO ₄	Sites de production Exploitations agricoles
Production de papier/ Production de cuir (Impuretés)	HClO ₄ NaClO ₄	Sites de production
Engrais (Impuretés)	NaClO ₄	Sites de production

Ces activités ont été recherchées dans les bases de données nationales et localisées sur le territoire métropolitain. La méthode mise en œuvre a permis de localiser plus de 18 000 sites potentiellement émetteurs de perchlorates dans l'environnement actuellement ou par le passé. Ce recensement ne concerne toutefois que les sites industriels et militaires, les sources potentielles agricoles et domestiques ne pouvant être localisées à l'échelle de travail nationale.

Sur la base de ce recensement, le présent rapport met à disposition **des cartographies par grands bassins hydrographiques de sites potentiellement émetteurs de perchlorates** : fabrication et/ou dépôts de produits chlorés, d'armes et de munitions, de produits explosifs, construction aéronautique et spatiale, sapes de guerre, tranchées et sites bombardés.

La vulnérabilité des aquifères vis-à-vis de la contamination par les perchlorates a ensuite été estimée par croisement de la vulnérabilité intrinsèque des aquifères avec la densité équivalente d'activité potentiellement émettrice de perchlorate. Etant donné le recensement d'activités potentiellement émettrices préalablement réalisé, la méthode mise en œuvre ne permet de rendre compte que de la vulnérabilité des aquifères vis-à-vis des perchlorates d'origine industrielle et militaire. Le schéma suivant résume la méthode développée pour l'étude.



Des données réelles de concentrations en perchlorates dans les eaux souterraines ou dans des eaux distribuées, acquises à des échelles nationale, régionale et locale, ont permis de valider la démarche proposée. Il ressort clairement que ce sont dans les zones les plus vulnérables et soumises aux plus fortes émissions potentielles de perchlorates que les concentrations en eaux souterraines sont significativement les plus élevées.

Le rendu final de la vulnérabilité des aquifères vis-à-vis des perchlorates est réalisé à l'échelle de chaque grand bassin hydrographique : des cartes permettent d'identifier et de localiser les secteurs qui présentent un risque élevé de contamination des eaux souterraines par les perchlorates d'origine industrielle ou militaire. Cette information est doublée avec la localisation des secteurs qui présentent une forte vulnérabilité intrinsèque des aquifères. Ceci permet de palier en partie le manque d'informations géolocalisées sur les activités potentiellement émettrices d'ions perchlorate d'origine agricole et domestique. Connaissant le comportement de l'ion perchlorate dans l'environnement, c'est en effet au droit de ces secteurs qu'une émission aura la plus forte probabilité d'impact sur la qualité des eaux souterraines.

Vulnérabilité des eaux souterraines de France métropolitaine vis-à-vis des ions perchlorates

Rapport final

BRGM/RP-63270-FR

Janvier 2014

Étude réalisée dans le cadre de la convention Onema - Brgm 2013-2015

B. Lopez, A. Brugeron, N. Devau, P. Ollivier

Vérificateur :

Nom : Jean-François Vernoux

Date : 06/06/2014

Signature :

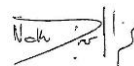


Approbateur :

Nom : Nathalie Dorfliger

Date : 31/07/2014

Signature :



En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique,
l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2008.



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Mots-clés : Perchlorates, qualité, eaux souterraines, vulnérabilité, industries

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Lopez B., Brugeron A., Devau N., Ollivier P. (2014) – Vulnérabilité des eaux souterraines de France métropolitaine vis-à-vis des ions perchlorates. Rapport final. BRGM/RP-63270-FR. p. 108, ill. 34, tabl. 9.

© BRGM, 2014, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Sommaire

1. Introduction.....	15
1.1. CONTEXTE DE L'ACTION.....	15
1.2. OBJECTIFS DE L'ETUDE	16
2. Généralités sur les ions perchlorates	17
2.1. PROPRIETES INTRINSEQUES DE L'ION PERCHLORATE	17
2.1.1. Classification	17
2.1.2. Propriétés de transfert.....	17
2.1.3. Toxicité des ions perchlorates	20
2.2. ORIGINES NATURELLES DES IONS PERCHLORATES	20
2.2.1. Origine atmosphérique des ions perchlorates.....	20
2.2.2. Engrais azotés chiliens.....	22
2.3. PROCEDES DE FABRICATION INDUSTRIELLE	23
3. Secteurs de production et d'usage des perchlorates en France.....	27
3.1. SITES DE PRODUCTION DE PERCHLORATE.....	27
3.2. SECTEURS D'ACTIVITE PRODUISANT ET/OU UTILISANT DES PRODUITS A BASE DE PERCHLORATE.....	29
3.2.1. Pyrotechnique civile et militaire	29
3.2.2. Automobile	35
3.2.3. Fabrication de batterie.....	36
3.2.4. Chimie.....	36
3.3. SECTEURS D'ACTIVITE PRODUISANT ET/OU UTILISANT DES PRODUITS CONTENANT DU PERCHLORATE SOUS FORME D'IMPURETES.....	39
3.3.1. Site de production de chlorate et d'hypochlorite	39
3.3.2. Agronomie.....	41
3.3.3. Papeterie.....	43
3.3.4. Désinfection et traitement de l'eau	44
3.3.5. Pyrotechnie militaire et civile obsolète	44
4. Atlas des activités industrielles et militaires potentiellement émettrices d'ions perchlorates	49

4.1. METHODE DE LOCALISATION A L'ECHELLE NATIONALE DES ACTIVITES POTENTIELLEMENT EMETTRICES DE PERCHLORATES.....	49
4.1.1. Les activités industrielles	49
4.1.2. Les sites d'activités militaires.....	53
4.2. LIMITES DE LA METHODE.....	56
4.3. CARTE DE LOCALISATION DES ACTIVITES POTENTIELLEMENT EMETTRICES PAR GRANDS BASSINS HYDROGRAPHIQUES	58
5. Vulnérabilité des eaux souterraines de France métropolitaine vis-à-vis des ions perchlorates d'origine industrielle et militaire	67
5.1. CARTE NATIONALE DE VULNERABILITE INTRINSEQUE DES AQUIFERES : RAPPEL SUR LA METHODOLOGIE EMPLOYEE	67
5.1.1. Notions de vulnérabilité	67
5.1.2. Méthode indirecte basée sur l'Indice de Développement et de Persistance des Réseaux (IDPR).....	68
5.2. SECTORISATION, DEFINITION DES UNITES DE TRAVAIL.....	70
5.3. DENSITE DES SOURCES POTENTIELLES D'ORIGINE INDUSTRIELLE ET MILITAIRE ET ZONES « A RISQUE »	73
5.4. RISQUE DE POLLUTION DES AQUIFERES PAR LES PERCHLORATES	76
5.4.1. Méthode de validation	77
5.4.2. Aquifères potentiellement à risque « perchlorate »	87
6. Conclusion	95
6.1. SYNTHESE DES RESULTATS	95
6.2. PROPOSITIONS POUR ALLER PLUS LOIN	96
7. Bibliographie.....	99

Liste des illustrations

Illustration 1 : Classification des différents types d'explosifs utilisés dans les activités industrielles et militaires (D'après Avkhan, 1998a,b,c).	29
Illustration 2 : Répartition des sites industriels liés à la construction aéronautique et spatiale et liés à la fabrication et/ou dépôts d'armes et de munitions, sur le territoire métropolitain (source : BASIAS 27/05/2013)	52
Illustration 3 : Répartition des sites industriels liés à la fabrication et/ou le dépôt de produits explosifs et pyrotechniques, sur le territoire métropolitain (source : BASIAS)	53
Illustration 4 : Répartition des cavités d'origine militaires recensées sur le territoire métropolitain (source : BD Cavités).....	54
Illustration 5 : Croisement des cavités d'origine militaire répertoriées dans la BD Cavités avec la carte des zones bleues, rouges et jaunes telles que décidées ou négociées après la fin de la Première Guerre mondiale.	55
Illustration 6 : Carte présentant l'état d'avancement de l'inventaire historique des sites industriels et activités de service en France métropolitaine et dans les DOM (fin 2012).	56
Illustration 7 : Répartition des sites industriels et militaires potentiellement émetteurs d'ions perchlorates dans le bassin Loire-Bretagne.....	59
Illustration 8 : Répartition des sites industriels et militaires potentiellement émetteurs d'ions perchlorates dans le bassin Seine-Normandie.	60
Illustration 9 : Répartition des sites industriels et militaires potentiellement émetteurs d'ions perchlorates dans le bassin Artois-Picardie.	61
Illustration 10 : Répartition des sites industriels et militaires potentiellement émetteurs d'ions perchlorates dans le bassin Rhin-Meuse.....	62
Illustration 11 : Répartition des sites industriels et militaires potentiellement émetteurs d'ions perchlorates dans le bassin Adour-Garonne.	63
Illustration 12 : Répartition des sites industriels et militaires potentiellement émetteurs d'ions perchlorates dans le bassin Rhône-Méditerranée.....	64
Illustration 13 : Répartition des sites industriels et militaires potentiellement émetteurs d'ions perchlorates en Corse.....	65
Illustration 14 : Schéma simplifié du fonctionnement d'un hydrosystème.	68
Illustration 15 : Cartographie nationale de la vulnérabilité intrinsèque simplifiée des eaux souterraines (2007).	69
Illustration 16 : Carte des « bassins versants souterrains théoriques » déterminés à partir de la grille nationale d'épaisseur de ZNS.....	71
Illustration 17 : Zoom sur le croisement « Unités de vulnérabilité x BV souterrains » dans le secteur du Mans.....	72
Illustration 18 : Courbe de distribution des valeurs de densités pondérées d'activités potentiellement émettrices d'ions perchlorates des unités fonctionnelles	

(les unités fonctionnelles à densité pondérée = 0 ont été regroupées en une seule unité).....	74
Illustration 19 : Cartes des densités des sources potentielles d'origine industrielle et militaires par unités fonctionnelles.	75
Illustration 20 : Répartition des teneurs en perchlorates dans les échantillons d'eaux brutes (à gauche) et d'eaux traitées (à droite) sur le territoire français (source : Anses – Laboratoire d'Hydrologie de Nancy, 2013).	78
Illustration 21 : Représentation en boîte à moustaches des concentrations en perchlorates dans les eaux souterraines issues des prélèvements organisés par l'Anses (campagnes 2011-2012) en fonction de la vulnérabilité intrinsèque des aquifères (Vuln1 : vulnérabilité faible ; Vuln2 : vulnérabilité moyenne ; Vuln3 : vulnérabilité forte). Les concentrations sont significativement différentes entre Vuln1 et Vuln2 - Vuln 3 (p-value < 0,01, test de Kruskal-Wallis, $\alpha = 5\%$).	79
Illustration 22 : Représentation en boîte à moustaches des concentrations en perchlorates dans les eaux souterraines issues des prélèvements organisés par l'Anses (campagnes 2011-2012) pour les points en vulnérabilité intrinsèque faible et en fonction de densité d'activités pondérée (Dens1 : densité faible ; Dens2 : densité moyenne ; Dens3 : densité forte). Les concentrations Dens1, Dens2 et Dens3 proviennent d'une même population (p-value = 0,86 ; test de Kruskal-Wallis ; $\alpha = 5\%$).	80
Illustration 23 : Représentation en boîte à moustaches des concentrations en perchlorates dans les eaux souterraines issues des prélèvements organisés par l'Anses (campagnes 2011-2012) pour les points en vulnérabilité intrinsèque forte et en fonction de densité d'activités pondérée (Dens1 : densité faible ; Dens2 : densité moyenne ; Dens3 : densité forte). Les concentrations Dens3 sont significativement différentes de celles de Dens1 et Dens2 (p-value < 0,01 ; test de Kruskal-Wallis ; $\alpha = 5\%$).	80
Illustration 24 : Carte des teneurs en perchlorates dans les eaux distribuées sur les communes des régions Nord-Pas-De-Calais et Picardie.	82
Illustration 25 : Représentation en boîte à moustaches des concentrations en perchlorates dans les eaux distribuées sur les communes des régions Nord-Pas-De-Calais et Picardie en fonction de la vulnérabilité intrinsèque des aquifères (Vuln1 : vulnérabilité faible ; Vuln2 : vulnérabilité moyenne ; Vuln3 : vulnérabilité forte). Les concentrations sont significativement différentes entre Vuln1, Vuln2 et Vuln 3 (p-value < 0,0001, test de Kruskal-Wallis, $\alpha = 5\%$).	83
Illustration 26 : Représentation en boîte à moustaches des concentrations en perchlorates dans les eaux distribuées sur les communes des régions Nord-Pas-De-Calais et Picardie situées vulnérabilité intrinsèque forte et en fonction des densités d'activités pondérées (Dens1 : densité faible ; Dens2 : densité moyenne ; Dens3 : densité forte). Les concentrations sont significativement différentes entre Dens1, Dens2 et Dens3 (p-value < 0,0001 ; test de Kruskal-Wallis ; $\alpha = 5\%$).	84
Illustration 27 : Répartition des teneurs en perchlorates dans les eaux souterraines sur l'aire d'alimentation des captages de Nemour/Bourron.	85

Illustration 28 : Concentrations en perchlorates dans les eaux souterraines fortement vulnérables de l'aire d'alimentation des captages de Nemour/Bourron en fonction de la densité pondérée d'activité potentiellement émettrice.....	86
Illustration 29 : Localisation des secteurs à risque de contamination des eaux souterraines par les perchlorates industriels et militaires sur le bassin Rhône-Méditerranée.	88
Illustration 30 : Localisation des secteurs à risque de contamination des eaux souterraines par les perchlorates industriels et militaires sur le bassin Rhin-Meuse.	89
Illustration 31 : Localisation des secteurs à risque de contamination des eaux souterraines par les perchlorates industriels et militaires sur le bassin Loire-Bretagne.	90
Illustration 32 : Localisation des secteurs à risque de contamination des eaux souterraines par les perchlorates industriels et militaires sur le bassin Artois-Picardie.	91
Illustration 33 : Localisation des secteurs à risque de contamination des eaux souterraines par les perchlorates industriels et militaires sur le bassin Adour-Garonne.	92
Illustration 34 : Localisation des secteurs à risque de contamination des eaux souterraines par les perchlorates industriels et militaires sur le bassin Seine-Normandie.	93

Liste des tableaux

Tableau 1 : Réactions atmosphériques aboutissant à la production de chlorate (D'après Dasgupta et al., 2005)	21
Tableau 2 : Composition et propriétés chimiques des ions perchlorates (d'après Motzer et al. 2001).....	25
Tableau 3 : Quantité de perchlorate contenue dans différents dispositifs utilisant des propulseurs au propergol contenant des perchlorates (d'après USEPA, 1993, INERIS, 2013).	31
Tableau 4 : Liste non exhaustive des principaux explosifs basés sur une réaction d'oxydoréduction contenant du perchlorate de potassium utilisés durant la première guerre mondiale (D'après Haziz et Hartzinger, 2009)	33
Tableau 5 : Liste de compositions pyrotechniques générant des effets lumineux (D'après Calzia, 1969b; Akhvan, 1998c)	35
Tableau 6 : Liste de pesticides à base de chlorate de sodium (D'après Afssa, 2011)	42
Tableau 7 : Liste non exhaustive des principaux produits pyrotechniques à base de chlorate utilisés durant la première guerre mondiale (D'après Haziz et Hatzinger, 2009)	45
Tableau 8 : Secteurs d'activités manipulant des sels de perchlorate et composés associés	47
Tableau 9 : Secteurs d'activités visés et modalités d'identification et de sélection des sites associés parmi ceux répertoriés dans la base BASIAS (extraction du 27/05/2013).	51

1. Introduction

1.1. CONTEXTE DE L'ACTION

Le perchlorate (ClO_4) est une molécule dont le pouvoir fortement oxydant la rend stratégique dans le domaine industriel et donc économique. La France en est le premier producteur européen avec une capacité de production d'environ 12 000 t/an de perchlorates de sodium et d'ammonium (8000 et 4000 tonnes en 2011 respectivement). Les perchlorates sont utilisés dans de nombreuses industries à forts enjeux comme l'aérospatiale, l'armement ou bien l'industrie pyrotechnique. Néanmoins, cet oxyanion, de par sa grande stabilité et sa forte solubilité dans l'eau, possède un fort potentiel de transfert vers les milieux aquatiques lorsqu'il est émis dans l'environnement. Il est de plus reconnu comme potentiellement toxique, même à faibles doses (4 $\mu\text{g/L}$; USEPA, 2000b). Des premières études environnementales menées aux Etats-Unis semblent confirmer la possible contamination des eaux souterraines par les perchlorates (GAO, 2010), ajoutant ainsi à l'enjeu économique des enjeux environnementaux et de santé publique.

En France, des analyses récentes (depuis 2009-2010) dans des aquifères des régions de Bordeaux, Toulouse, d'Ile de France et Artois Picardie ont également révélé la présence de perchlorates dans les eaux souterraines à des concentrations potentiellement toxiques. Ces premières études tendent à montrer que les sources de ces pollutions peuvent être de natures différentes. Dans la région de Bordeaux par exemple, les perchlorates proviennent d'un site industriel spécialisé dans la fabrication de comburants et d'explosifs militaires. La source de cette pollution est donc ponctuelle et isolée. A l'inverse, la source de pollution des aquifères crayeux de la région Artois-Picardie semble être diffuse. En effet dans cette région, la cartographie de la pollution est corrélée avec la localisation des anciennes tranchées datant de la première guerre mondiale. Ainsi, au vu de la multiplicité des sources potentielles d'émissions il est probable que des perchlorates contaminent de nombreux autres aquifères de métropole.

Pourtant, malgré sa présence potentielle dans les eaux souterraines de métropole, le perchlorate n'est actuellement pas recherché de manière systématique. De plus, le temps de résidence de ce composé dans les eaux pourrait être relativement long comme il peut être déduit de ses propriétés intrinsèques et comme tend à montrer la présence de perchlorates potentiellement issus de la première guerre mondiale dans les aquifères crayeux de la région Artois-Picardie.

A l'échelle nationale, il apparaît ainsi nécessaire d'identifier et d'estimer : (i) les sources probable d'émission, (ii) les potentialités de transfert et (iii) l'état actuel de la contamination des eaux souterraines par les perchlorates afin d'anticiper l'émergence de cette problématique dans d'autres contextes hydrogéologiques et de pressions anthropiques. Cette action est réalisée dans le cadre de la convention partenariale qui lie le BRGM à l'ONEMA sur le cycle 2013-2015 et plus particulièrement dans le cadre de la thématique « Protection des ressources en eau contre les pollutions » inscrite dans la convention. Elle s'intègre aussi pleinement dans le troisième axe du plan national micropolluant 2010-2013 relatif au renforcement de la veille prospective relative aux contaminations émergentes. Elle permet d'aider à la révision des programmes de surveillance de la qualité des eaux souterraines devant intervenir pour le prochain cycle de gestion et d'alerter les gestionnaires locaux quant aux possibles secteurs « à risque perchlorate » présents sur leur secteur d'action.

1.2. OBJECTIFS DE L'ETUDE

Les travaux réalisés dans le cadre de l'action ont pour vocation première de dresser un bilan des connaissances sur les origines possibles des ions perchlorates mesurés en concentration significative dans plusieurs aquifères de France métropolitaine. Cet objectif suppose la réalisation d'une revue bibliographique exhaustive permettant d'identifier les contextes naturels ou les activités anthropiques favorables à la production et à l'émission de perchlorates dans l'environnement.

L'approche « risque environnemental » abordée dans le projet nécessite de plus de bien connaître les propriétés intrinsèques de l'ion perchlorate. Les modalités de son transfert vers les eaux souterraines sont en effet expliquées par les propriétés liées à sa possible dégradation et sorption dans le sol et le milieu souterrain. Cette approche nécessite aussi d'identifier les potentiels effets toxiques et écotoxiques de l'ion perchlorate afin d'estimer les dommages possibles sur l'environnement aquatique et/ou la santé humaine.

Le recueil des connaissances sur les sources possibles d'émission des ions perchlorates et de leurs propriétés intrinsèques doit être le préalable à la localisation, en France métropolitaine, des secteurs les plus à même de présenter un risque de contamination des eaux souterraines. Il s'agit alors de localiser sur le territoire français les contextes et/ou les activités anthropiques identifiés en début d'étude et de croiser cette information avec les connaissances nouvellement acquises sur les capacités de transfert des perchlorates vers les eaux souterraines. Une méthode d'estimation de la vulnérabilité des aquifères vis-à-vis de la contamination par les perchlorates doit ainsi être développée au cours de l'étude. Des analyses de concentration en perchlorates dans les eaux souterraines ayant été réalisées récemment sur l'ensemble du territoire métropolitain par l'ANSES dans le cadre de l'évaluation des risques sanitaires lié à la présence d'ions perchlorate dans les EDCH¹ (ANSES Laboratoire d'Hydrologie de Nancy, 2013), le projet a pour but de valider la méthode d'estimation de la vulnérabilité des aquifères vis-à-vis de la contamination par les perchlorates par confrontation des résultats théoriques avec les observations réelles.

L'objectif final et opérationnel de l'étude est de fournir aux gestionnaires de la ressource en eaux souterraines des cartes de localisation des aquifères à risque élevé de contamination par les perchlorates. Les concentrations en perchlorates dans les eaux souterraines de ces secteurs seront à surveiller en priorité, notamment si ces ressources sont utilisées pour l'alimentation en eau potable et si aucune analyse n'y est aujourd'hui répertoriée.

¹ Eaux Destinées à la Consommation Humaine

2. Généralités sur les ions perchlorates

2.1. PROPRIETES INTRINSEQUES DE L'ION PERCHLORATE

2.1.1. Classification

Les différents composés chlorés pouvant être présents dans un aquifère sont classés selon leur nature chimique. Il est ainsi possible de distinguer les composés chlorés organiques des composés chlorés inorganiques.

Les composés chlorés organiques sont définis comme l'ensemble des hydrocarbures halogénés de formule brute $C_xH_yCl_z$. Ces composés sont non miscibles et plus denses que l'eau. Gribble (2003) précise que les organochlorés sont divisés en deux grands groupes. Le premier comprend les organochlorés possédant des groupements carbonés complexes tels que les groupements benzènes. Les organochlorés dérivés de structures carbonées simples (un à deux atomes de carbone) telles que le méthane, l'éthane ou l'éthylène sont rassemblés dans le deuxième groupe. Il semble toutefois impossible d'établir avec précision une classification des organochlorés en raison de leur grande diversité. Plus de 4000 organochlorés ont en effet été recensés à l'heure actuelle (Gribble, 2003). La plupart de ces organochlorés sont issus d'activités anthropiques.

Concernant les composés chlorés inorganiques présents dans les aquifères, ils peuvent être classés en plusieurs catégories suivant leur degré d'oxydation (Lide, 2008). La première catégorie correspond au chlorure (Cl^-) qui a un degré d'oxydation négatif (-1). La seconde est formée par le dichlore (Cl_2) ayant un degré d'oxydation nul. Les composés chlorés ayant un degré d'oxydation positif forment la dernière catégorie. Ces composés sont l'acide hypochloreux ($HClO$), la chlorite (ClO_2), le chlorate (ClO_3^-) et le perchlorate (ClO_4^-), qui ont respectivement un degré d'oxydation égal à +1, +3, +5 et +7. Dans ce dernier groupe, le premier composé est gazeux tandis que les trois derniers sont présents sous forme dissoute. Les composés inorganiques chlorés étant peu réactifs, ils ne forment que peu de complexes aqueux. Dans les zones non saturée et saturée des aquifères, les composés inorganiques chlorés sont ainsi majoritairement sous forme d'ions Cl^- mais des ions ClO_3^- et ClO_4^- peuvent être également présents notamment lorsque les conditions sont aérobies. Jusqu'à présent, les Cl^- et ClO_3^- ont été les principaux composés inorganiques chlorés étudiés lors du suivi de la qualité chimique des eaux souterraines. Les ions perchlorates ClO_4^- ont été bien moins étudiés historiquement.

2.1.2. Propriétés de transfert

Malgré le caractère fortement oxydant de l'ion perchlorate, il est connu pour être stable et non réactif dans les systèmes aqueux. Sa grande stabilité dans l'eau est due à sa grande barrière cinétique de réduction ainsi que sa faible affinité pour les surfaces (faiblement nucléophile et faible capacité de coordination). La simple diminution du

potentiel d'oxydo-réduction (Eh) de l'eau en-deçà de -200 mV ne permet pas sa réduction abiotique (Urbansky, 1998 ; Motzer, 2001). Il a été démontré que l'ion perchlorate peut être réduit par certains métaux de transition. Cependant, la concentration de ces éléments dans les eaux naturelles et les milieux géologiques est probablement trop faible pour impacter son comportement dans l'environnement. Sa réduction par le Fer(II) a été reportée dans la littérature pour de fortes températures mais elle n'a pas été mise en évidence pour une température ambiante et des conditions de pH proches de la neutralité (Gu et al, 2003; Moore et al, 2003). Néanmoins, l'ion perchlorate peut être réduit sur les surfaces de fer où les oxyhydroxydes de fer et Fe(II) coexistent (Moore et al, 2005). Cette réaction est accélérée dans les conditions de pH acide mais elle est inhibée par la présence d'ion chlorure soluble due à l'adsorption compétitive de ces éléments sur les sites actifs. Des études récentes ont également révélé que le fer sous la forme de nanoparticules (~57nm de diamètre) améliore de façon significative le taux de réduction des ions perchlorates, en particulier à des températures élevées (Cao et al, 2005). En revanche, aucune réduction mesurable des ions perchlorates n'a été observée en utilisant le fer sous forme d'agrégats grossiers, le fer microscopique, ou des ions Fe(II) seuls suggérant fortement que le rôle du fer ou des minéraux contenant du fer dans l'atténuation naturelle des ions perchlorates est susceptible d'être négligeable dans l'environnement.

L'ion perchlorate est faiblement retenu ou sorbé par les minéraux dans les environnements de subsurface, dû à sa charge négative et sa nature non complexante avec les ions métalliques. Sa grande taille ionique et sa faible densité de charge limitent son affinité pour les cations métalliques et le rendent très soluble et donc extrêmement mobile dans les systèmes aqueux naturels. En tant que tel, la sorption des ions perchlorates dans les sols et les sédiments n'a pas été largement observée, ni intensivement étudiée. Urbansky et Brown (2003) ont signalé que la mobilité et le comportement de l'ion perchlorate dans l'environnement sont fortement influencés par les facteurs hydrologiques et biologiques et non par sa rétention et libération depuis les sols et minéraux. D'autres études ont montré que l'ion perchlorate peut s'adsorber sur certains sols présentant de fortes capacités d'échange anionique. Ces sols agissent comme des échangeurs d'anion, l'ion perchlorate est sorbé par le remplacement d'autres anions tels que les chlorures, sulfates ou nitrates. Seuls des sols fortement altérés dominés par les oxyhydroxydes de fer et d'aluminium sont capables d'exhiber de telles caractéristiques. Par ailleurs, il semblerait que la capacité d'adsorption de ces sols soit dépendante du pH : la plus forte capacité de rétention étant mesurée pour les pH les plus acides (Whitehead, 1974 ; Ticknor et Cho, 1990 ; Gu et Schulz, 1991). Ainsi, à moins que la capacité d'échange anionique du substratum soit élevée, la sorption des ions perchlorates dans les sédiments de sols sont probablement négligeables.

Les principaux facteurs et/ou processus les plus susceptibles d'affecter le comportement des ions perchlorates dans les environnements de subsurface sont i) la dilution lorsque qu'ils migrent depuis la source, ii) l'assimilation biologique et, éventuellement, iii) la dégradation en conditions anaérobies. Comme beaucoup d'autres contaminants, les concentrations en ion perchlorate ont tendance à diminuer de façon significative à partir de la zone source dû au processus de dilution.

Un mécanisme largement étudié pour l'atténuation naturelle des ions perchlorates dans les environnements de subsurface est la dégradation microbienne en condition anaérobie. Ce processus est connu et étudié depuis plus de 80 ans (Aslander, 1928). Dans les environnements naturels, les communautés microbiennes forment des populations structurées basées principalement sur l'utilisation thermodynamique préférentielle d'accepteurs d'électrons spécifiques et l'affinité des groupes microbiens trophiques respectifs pour les donneurs d'électrons disponibles. Les considérations thermodynamiques indiquent que la réduction microbienne de l'ion perchlorate est énergétiquement similaire à la réduction des nitrates et plus favorable que la réduction du Fe(III), la réduction des sulfates et la méthanogenèse, et doit donc se produire en premier. Le fort potentiel de réduction des ions perchlorates ($\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$ $E^0 = 1.287 \text{ V}$) en font des accepteurs d'électrons idéaux pour les métabolismes microbiens. Par exemple, Tan et al (2004a) ont montré que la dégradation microbienne dans les sols jouait, dans l'atténuation des ions perchlorates, un rôle plus important que l'assimilation et la transformation par les plantes. Egalement, des microorganismes autochtones ont été identifiés comme responsables de la dégradation rapide des ions perchlorates en conditions saturées proche de la surface dans des sédiments de cours d'eau (Tan et al, 2005). Cette dégradation ne peut se produire qu'en présence d'organismes capables de synthétiser les enzymes « perchlorate reductase ». Par ailleurs, dans la zone non saturée, la réduction des ions perchlorates peut se produire lorsque des donneurs d'électrons sont ajoutés. Il a été démontré que l'ajout d'acétate et d'hydrogène améliore fortement la réduction des ions perchlorates (Nozawa-Inoue et al, 2005). Ces mécanismes ont été proposés pour la remédiation de sites pollués en ions perchlorates avec plus ou moins de succès.

L'absorption des ions perchlorates par les plantes, les arbres et la végétation (fourragère et comestible) représente une autre voie d'atténuation naturelle et de redistribution des ions perchlorates. Tan et al (2004b) font état d'un large potentiel pour l'accumulation des ions perchlorates dans les espèces végétales telles que la renouée, le cresson, et 40 arbres comme le frêne, le margousier, l'orme, le saule, le mûrier, et le micocoulier occidental. Les concentrations en ion perchlorate accumulé dans les tissus végétaux ont été jusqu'à 100 fois supérieures à la concentration de perchlorate mesurée dans l'eau. La bioaccumulation de l'ion perchlorate était encore plus grande dans le blé (d'un facteur 230 à 260) et la luzerne (facteur 380). En raison de sa forte solubilité et mobilité, l'ion perchlorate suit le mouvement de l'eau au sein de la plante et s'accumule préférentiellement dans les feuilles, où la transpiration se produit, plutôt que dans les fruits.

Les preuves de dégradation ou biotransformation des ions perchlorates dans les plantes sont peu nombreuses. Van Aken et Schnoor (2002) ont démontré la réduction de perchlorate dans les tissus d'un peuplier à l'aide d'ion perchlorate marqué ($^{36}\text{ClO}_4$). Les auteurs reportent que 27% des ions perchlorates avaient été transportés vers les feuilles alors que 67% étaient restés en solution. 32% des ions perchlorates toujours présents en solution avaient été transformés en ^{36}Cl , suggérant une dégradation dans la rhizosphère. Ces études fournissent des preuves d'une éventuelle réduction et transformation des ions perchlorates à l'intérieur des tissus végétaux, bien que l'impact global sur l'atténuation naturelle de perchlorate dans l'environnement doive encore être déterminé.

En conclusion, la persistance de l'ion perchlorate dans l'eau souterraine peut être comprise de par ses propriétés chimiques et physiques et sa réactivité chimique. Bien qu'il soit un agent oxydant puissant, son manque notoire de réactivité peut être compris du fait de la nécessité que la réduction implique le transfert d'atome d'oxygène. Le perchlorate est relativement non réactif dans les environnements naturels de subsurface.

2.1.3. Toxicité des ions perchlorates

La présence de ClO_4^- dans les aquifères est un enjeu majeur de santé publique car ce composé provoque plusieurs troubles physiologiques graves chez de nombreux organismes vivants, y compris l'homme.

Premièrement, les transporteurs sodium/iodure présents sur la membrane cellulaire des cellules épithéliales de l'intestin ont une affinité trente fois plus élevée pour le ClO_4^- que pour l'iode. La présence de ClO_4^- inhibe donc le prélèvement d'iode par un organisme (Tran et al., 2008). Cette inhibition affecte plusieurs processus physiologiques tels que la croissance, le métabolisme et la reproduction (Crump et al., 2000). Chez l'homme, il est important de souligner que l'inhibition du prélèvement d'iode causée par la présence de ClO_4^- affecte particulièrement les nourrissons et les enfants.

Deuxièmement, une fraction des ions ClO_4^- assimilés par l'organisme sont réduits en ions ClO_3^- et ions Cl^- , qui sont eux-mêmes toxiques. Ces composés peuvent en effet provoquer l'apparition d'anémie hémophilique et de méthéoglobinémie (Bardiya et Bae, 2011).

Dernièrement, l'absorption de doses élevées de ClO_4^- ($\leq 100 \mu\text{g.l}^{-1}$ tous les jours pendant une période de deux mois) aboutit à une diminution du nombre de cellules immunitaires (T3 et T4) dans l'organisme (Bardiya et Bae, 2011).

Pour prévenir les effets physiologiques néfastes liés à la présence de ClO_4^- dans les aquifères, une dose journalière admissible égale à $24,5 \mu\text{g.l}^{-1}$ a été fixée dans les eaux de captage par l'agence de protection environnementale américaine (USEPA) en 2000. A la suite d'études physiologiques complémentaires, cette norme a toutefois été abaissée à $15 \mu\text{g.l}^{-1}$ par l'USEPA en 2007.

2.2. ORIGINES NATURELLES DES IONS PERCHLORATES

2.2.1. Origine atmosphérique des ions perchlorates

La synthèse d'ions perchlorates est basée sur une succession de réactions d'oxydation successive impliquant des ions chlores aboutissant à la formation d'ions hypochlorites, d'ions chlorates puis d'ions perchlorates (Dasgupta et al., 2005). Ces différentes réactions d'oxydation peuvent se mettre en place dans l'atmosphère. Winkler et al. (1991) ont ainsi identifié que l'hypochlorite, ou sa forme protonée, pouvaient être produits au niveau de l'atmosphère marine. Plus précisément, ces auteurs ont montré

que l'eau de mer en suspension peut réagir avec les NOx pour former du NOCl dont la photolyse aboutit à la production de la forme protonée de l'hypochlorite et à du dichlore. A la suite de ces premiers travaux, Oum et al. (1998) ont démontré que la photolyse de l'ozone (O₃) en présence d'eau de mer en suspension pouvait également aboutir à la formation de la forme protonée de l'hypochlorite, et dans une moindre mesure de chlorites (réactions 2-4 dans le Tableau 1) et chlorates (en présence d'un catalyseur ; réaction 1 dans Tableau 1). Selon ces auteurs, la concentration en hypochlorite dans l'atmosphère est faible, entre 0,025 et 25 µg/dm.

L'hypochlorite ainsi formé peut réagir avec l'ozone, l'oxygène, un radical d'oxygène ou un autre hypochlorite pour former un chlorite, un dioxyde de dichlorine ou un chlorate (réactions 5-9 dans le Tableau 1). Les réactifs nécessaires aux réactions de transformation de l'hypochlorite en chlorate étant présent dans la troposphère marine, la production de chlorate est donc possible dans un tel environnement. Dans la troposphère marine, le Cl₂O₂ peut également se transformer en chlorite ou (réactions 10-11 dans le Tableau 1).

Tableau 1 : Réactions atmosphériques aboutissant à la production de chlorate (D'après Dasgupta et al., 2005)

Réactif	N°	Réactions
Cl ⁻	1	$\text{Cl}^- + \text{O}_3 + \text{M} \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{M}$
	2	$\text{Cl}^- + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{ClO}_2^- + \text{M}$
	3	$\text{Cl}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{O}^-$
	4	$\text{Cl}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO}^- + \text{O}_2$
ClO ⁻	5	$\text{ClO}^- + \text{O}^- + \text{M} \rightarrow \text{ClO}_2^-$
	6	$\text{ClO}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{O}^-$
	7	$\text{ClO}^- + \text{O}_3 + \text{M} \rightarrow \text{ClO}_2^- + \text{O}_2$
	8	$\text{ClO}^- + \text{ClO}^- + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2$
	9	$\text{ClO}^- + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{ClO}_3^-$
Cl ₂ O ₂	10	$\text{Cl}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}_2^-$
	11	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{ClO}_2^-$
ClO ₄ ⁻	12	$\text{ClO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{HClO}_4$

Une partie des chlorates formés dans la troposphère marine peut réagir avec les ions hydroxyles présents afin de former des ions perchlorates (réaction 12 dans le Tableau 1). La concentration en ions perchlorates dans l'atmosphère est relativement faible comme le montre Dasgupta et al. (2005). Ces auteurs ont en effet mesuré que la concentration en perchlorates dans les eaux de pluies collectées au-dessus du Texas est, en moyenne, égale à 0.4 µg/l.

Cette succession de réactions d'oxydoréduction dans l'atmosphère marine a été proposée de manière théorique par Simoniatis et Heicklen (1975). En se basant sur des mesures interférométriques réalisées dans l'atmosphère (troposphère et stratosphère) au moyen d'un ballon-sonde et d'expériences en laboratoire, Jaegle et al. (1996) ont proposé que du HClO_4 puisse être formé dans la troposphère et la stratosphère par l'oxydation de ClO avec des aérosols sulfatés libérés lors de l'éruption volcanique du Pinatubo. Toutefois, la présence de HClO_4 n'a pas été mesurée dans la stratosphère en raison de difficultés techniques. La présence de perchlorate dans la stratosphère en présence d'aérosols de sulfates a été confirmée par Murphy et Thomson (2000) suite à des mesures réalisées, jusqu'à 19 km d'altitude, à l'aide d'un spectromètre de masse embarqué à bord d'avions. Cependant, les concentrations étaient faibles. D'après Dasgupta et al (2005), la formation des ions perchlorates est extrêmement faible dans la stratosphère, exceptée suite à des éruptions volcaniques qui implique l'injection de composés chlorés dans la stratosphère.

2.2.2. Engrais azotés chiliens

Il semble que la principale source naturelle de perchlorate soit les dépôts naturels de salpêtre (NaNO_3) qui se sont formés dans le désert d'Atacama au Nord du Chili. Ces dépôts contiennent également de la silvite (KCl) et de l'hanksite ($\text{KNa}_{22}[\text{SO}_4]_9[\text{CO}_3]_2\text{Cl}$). Ces dépôts sont la plus importante source naturelle de perchlorate connue (Urbansky et al., 2001; Susarla et al., 1999; Geosyntec, 2005; USEPA, 1998, 2000a,b; Renner, 1999a). La présence de perchlorate dans ces dépôts est reportée depuis 1886 (Urbansky et al., 2001). L'origine de cette formation est actuellement débattue. Au début des années 70, les premières études menées par Ericksen ont proposé que l'activité biologique soit à l'origine de ces dépôts de salpêtre (Ericksen, 1983). Une étude plus récente considérant des outils isotopiques a montré que cette formation géologique résulterait de la conversion de N_2 gazeux sous forme particulière durant une période de 0.2 à 2 millions d'années. Les dépôts de salpêtre auraient donc une origine atmosphérique (Urbansky et al., 2001). Parallèlement à cette théorie, il a également été proposé que les dépôts de salpêtre se soient formés lors d'une phase finale d'assèchement d'une mer intérieure. Ces dépôts seraient ainsi des évaporites marines (Williams-Stroud, 1991).

Depuis les années 1830, les dépôts naturels de salpêtre du désert d'Atacama au Chili ont été utilisés pour fabriquer des fertilisants (riches en nitrates). L'étendue considérable des gisements (plateaux extrêmement arides qui s'étendent entre les cordillères des Andes et la mer), la grande qualité et l'épaisseur des veines de salpêtre firent de la Pampa le premier producteur au monde de nitrate naturel. Toutefois, l'exploitation industrielle de ces dépôts naturels n'a débuté qu'à partir de 1880-1890 (Geosyntec, 2005; Dasgupta et al., 2006).

Le nitrate de soude est extrait du caliche, le mélange naturel de différents sels alcalins qu'on retrouve à un mètre ou plus sous la surface du désert. La transformation en engrais s'effectue à travers un processus de mise en solution suivi par une étape de concentration de l'azote par évaporation. Il en résulte également une augmentation de la concentration en perchlorate qui est comprise entre 0,05% et 0,4% dans les fertilisants produits (Urbansky, 2000; Renner, 2001). Ces produits sont donc

potentiellement des sources importantes d'ions perchlorates dans l'environnement. Pour cette raison, les techniques utilisées pour produire les engrais à partir des dépôts de salpêtre ont été modifiées à la fin des années 1990 afin de réduire la teneur en perchlorate à 0,1 mg.g⁻¹ dans les fertilisants produits (Urbansky et al., 2001; Renner, 2001).

2.3. PROCEDES DE FABRICATION INDUSTRIELLE

La production commerciale de perchlorate a commencé au début de XX^{ème} siècle, de manière simultanée en Europe (notamment en France) et aux Etats-Unis. Cette production industrielle a été induite par la mise au point de nouveaux types de roquettes employant des propulseurs contenant du perchlorate durant cette période (Mendiratta et al., 1996).

Jusque dans les années 1930, seul du perchlorate d'ammonium était produit. Ensuite, d'autres types de perchlorate ont été produits (perchlorate de magnésium, de potassium, de sodium). Par exemple, la société américaine GFS Chemicals a commencé à produire du perchlorate de magnésium à partir de l'année 1928. Néanmoins, le perchlorate d'ammonium est toujours, actuellement, le perchlorate le plus produit dans le monde, y compris en France (USEPA, 1999a,b; USEPA, 1993).

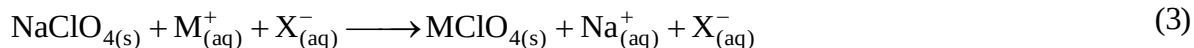
La principale méthode de production industrielle de perchlorates repose sur le passage d'une solution de chlorure de sodium dans une cellule électrophorétique permettant la formation de chlorite, puis d'ions chlorates et enfin d'ions perchlorates à travers les réactions d'oxydation suivantes (Schilt, 1979; Brown and Gu, 2002) :



Ce procédé est connu depuis plusieurs décennies. Sur cette base, plusieurs procédés ont été développés. Ces différents procédés se distinguent au niveau de l'intensité du courant électrique utilisé dans la cellule électrophorétique, la composition de l'électrode, la force ionique de la solution de chlorure de sodium ou la température. Il est également important de noter que d'autres méthodes de synthèses moins économiques telles que la décomposition thermique d'ion chlorate ou en oxydant chimiquement des ions chlorates ont été développées (Dean, 1992; Sax et Lewis, 1987).

La présence de sodium dans la solution électrolytique implique que le perchlorate produit par cette méthode électrophorétique soit exclusivement du perchlorate de sodium, qui est, parmi les sels de perchlorate les plus communs, le sel le plus soluble. L'ensemble des sels de perchlorate utilisés dans le secteur industriel et militaire sont produits en dissolvant du perchlorate de sodium puis en précipitant des formes moins solubles de perchlorates par l'introduction d'un nouveau sel (

Tableau 2). En effet, le cation présent dans ce sel se substitue au sodium à travers une réaction d'échange, aboutissant à la production d'un nouveau complexe de perchlorate, qui précipite ensuite. Cette précipitation implique que la réaction est thermodynamiquement favorable. Cette réaction peut s'écrire sous la forme suivante (Kirk-Othmer, 2004; Chemfinder, 2000; ChemIPlus, 2000) :



Le terme $\text{M}_{(aq)}^{+}$ peut correspondre aux cations suivants : Mg^{2+} , K^{+} , NH_4^{+} , Sr^{2+} , Li^{+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cs^{+} , Pb^{2+} , Rb^{+} et Ag^{+} et MClO_4 est le type de perchlorate désiré. Le terme $\text{X}_{(aq)}^{-}$ correspond généralement aux anions suivants : Cl^{-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} . La quasi-totalité du perchlorate produit dans le monde, et donc en France, est du perchlorate d'ammonium (USEPA, 1998, 2000b,c).

Le procédé de production du perchlorate étant basé sur l'utilisation d'une solution aqueuse, la totalité du perchlorate produit est hydraté. Plusieurs secteurs d'activité, par exemple le secteur pyrotechnique, ayant besoin de perchlorate anhydre, les molécules d'eau présentes dans les sels de perchlorate peuvent être éliminées au moyen de plusieurs techniques telles que : le chauffage à température contrôlée, le déplacement des molécules d'eau à l'aide d'amines volatiles (qui sont elles-mêmes retirées du sel de perchlorate en augmentant la température ou en abaissant la pression du milieu au sein duquel est stocké le sel), ou en utilisant un agent déshydratant puissant (USEPA, 1998, 200a,b; Lide et al., 1996).

Des procédés industriels spécifiques semblent avoir été développés pour produire des sels de perchlorate très purs. Ces procédés se basent sur l'utilisation de solutions électrolytiques spécifiques, qui diffèrent de la solution de chlorure de sodium classiquement utilisée. Par exemple, la production de perchlorate de lithium très pur repose sur l'oxydation directe d'une solution de chlorure de lithium au sein de la cellule électrophorétique ou par l'oxydation de carbonate de lithium à l'aide d'une solution d'acide perchlorique à 70% (USEPA, 1993). Un autre exemple est la production de perchlorate d'ammonium en induisant l'oxydation d'acide perchlorique à 70% en perchlorate en présence d'ammoniac (Mendiratta et al., 1996).

Tableau 2 : Composition et propriétés chimiques des ions perchlorates (d'après Motzer et al. 2001)

Perchlorates	Code CAS	Cation associé	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Densité (g.cm ⁻³)	Solubilité à 20°C (g.100g H ₂ O ⁻¹)
NH₄ClO₄	7790-98-9	NH ₄ ⁺	117.5	1.9	18.5-20.9
Ba(ClO₄)₂	13465-95-7	Ba ²⁺	336.2	3.2	198.0-336.0
Ca(ClO₄)₂	13477-36-6	Ca ²⁺	239.0	2.7	188.0
Cr(ClO₄)₂	13537-21-8	Cr ²⁺	249.9	-	130.0
CsClO₄	13454-84-7	Cs ⁺	232.4	3.3	16.0-20.0
Pb(ClO₄)₂•3H₂O	13637-76-8	Pb ²⁺ •3H ₂ O	460.1	2.6	440.0
LiClO₄	7791-03-9	Li ⁺	106.4	2.4	56.1
Mg(ClO₄)₂	10034-81-8	Mg ²⁺	223.2	2.2-2.6	49.6
HClO₄	7601-90-3	H ⁺	100.4	1.7-1.8	Soluble ²
KClO₄	7778-74-7	K ⁺	138.6	2.5	1.68
RbClO₄	13510-42-4	Rb ⁺	185.0	2.8-2.9	1.55
AgClO₄	7783-93-9	Ag ⁺	207.3	2.8	532.9
NaClO₄	7601-89-0	Na⁺	122.4	2.0-2.5	201.0
Sr(ClO₄)₂	13450-97-0	Sr ²⁺	286.5	3.0	306.0

² Les solutions commerciales d'acide perchlorique vont d'environ 25% à 95%. Au-dessus de 50% la dissolution de HClO₄ dans l'eau est plus problématique car la densité de l'acide diffère fortement de celle de l'eau.

3. Secteurs de production et d'usage des perchlorates en France

Si les ions perchlorates peuvent se former en conditions naturelles, leur production et leur émission dans l'environnement par ce biais restent toutefois limitées. Le perchlorate quantifié dans l'environnement est ainsi principalement produit par des activités anthropiques. Les sources potentielles de dissémination des ions perchlorates dans l'environnement correspondent premièrement aux sites au sein desquels les ions perchlorates sont synthétisés. Ensuite, les ions perchlorates sont présents dans de nombreux produits (les explosifs, les poudres propulsives, les composés pyrotechniques, les agents chimiques, etc.) utilisés par de nombreux secteurs d'activité, aussi bien industriels que militaires. Ces différents produits représentent autant de sources potentielles de dissémination des perchlorates dans l'environnement. Enfin, il est nécessaire de considérer comme sources potentielles l'ensemble des secteurs d'activité synthétisant ou employant des produits où les ions perchlorates sont présents sous forme d'impuretés (USEPA, 1998, 1999a, b ; Geosyntec, 2005).

3.1. SITES DE PRODUCTION DE PERCHLORATE

La production commerciale de perchlorate a commencé au début de XX^{ème} siècle, de manière simultanée en Europe (notamment en France) et aux Etats-Unis. Cette production industrielle a été induite par la mise au point de nouveaux types de roquettes employant des propulseurs contenant du perchlorate durant cette période (Mendiratta et al., 1996; Phillips, 1999).

Jusque dans les années 1925, seul du perchlorate d'ammonium était produit. Par la suite, d'autres types de perchlorate ont été produits (perchlorate de magnésium, de potassium, de sodium). Par exemple, la société américaine GFS Chemicals a commencé à produire du perchlorate de magnésium à partir de l'année 1928. Néanmoins, le perchlorate d'ammonium est toujours, actuellement, le perchlorate le plus produit dans le monde, y compris en France (USEPA, 2000a,b).

La production mondiale d'ions perchlorates (tous sels confondus) était inférieure à 1800 tonnes/an jusqu'en 1940. Ce volume de production est comparable à celui provenant de l'exploitation des engrais chiliens naturellement riches en perchlorates au début du XX^{ème} siècle (en considérant une production d'engrais chiliens de 400 000 tonnes en 1929 ayant une teneur de 0.4% en perchlorate). Après cette période, la consommation en perchlorate augmente drastiquement en raison de la construction importante de missiles et de roquettes utilisant cet élément lors de la seconde guerre mondiale. La production de perchlorate augmente ainsi jusqu'à atteindre 18 000 tonnes/an, puis cette production s'accroît continuellement en raison de l'utilisation de ce composé dans un nombre croissant de secteurs d'activités aussi bien militaires qu'industriels (Kirk-Othmer, 2004).

Après la seconde guerre mondiale, les Etats-Unis deviennent le premier pays producteur de perchlorate (tous sels confondus). En 1974, la production de perchlorate (essentiellement du perchlorate d'ammonium) atteint un pic de 25 000 tonnes/an. Au milieu des années 1990, la production de perchlorate est estimée à 11 000 tonnes/an (Mendiratta et al., 1996). Une estimation similaire a été réalisée par Dasgupta et al. (2006). Sur la base des données de production du bureau fédéral de production des Etats-Unis (U.S. Government Accountability Office, GAO) et de la capacité de production des usines fabriquant du perchlorate présentes aux Etats-Unis, ces auteurs ont estimé que la production moyenne de perchlorate était de 10 600 tonnes/an de 1951 à 1997.

En France, et plus largement en Europe, il est plus difficile de déterminer exactement l'évolution de la production de perchlorate depuis le début du siècle. Depuis les années 1970, la société SNPE (Société Nationale des Poudres et Explosifs)³ appartenant au groupe SAFRAN est le producteur principal de perchlorate (**perchlorate d'ammonium**). Il est fabriqué à partir de **perchlorate de sodium** produit à raison de 8000 t/an environ par la société ARKEMA sur son site de Jarrie (38) (SNPE, 2010).

La synthèse du perchlorate d'ammonium est réalisée sur le site de production de la SNPE à Toulouse (site de Toulouse, 31). La capacité de production de ce site est d'environ 4000 t/an. Sur la base des résultats fournis par la société SNPE, il semble toutefois que la production de perchlorate d'ammonium ne dépasse pas 3000 tonnes par an depuis 2008. Ces volumes de production conséquents impliquent que le perchlorate soit classé comme HPVC (High Production Volume Chemical). Ce terme est appliqué à l'ensemble des produits chimiques produits par au moins un site industriel en Europe dans des quantités supérieures ou égales à 1000 tonnes par an (Commission européenne, 2012). Malgré des capacités de production non négligeables, la SNPE importe du perchlorate. La SNPE est le plus gros importateur de perchlorate en Europe, après la société italienne FiatAvio BPD qui fabrique notamment des moteurs pour l'aérospatiale et l'aéronautique (SNPE, 2010, 2011).

Le produit brut synthétisé sur le site de Toulouse est ensuite conditionné (broyage en différentes tranches granulométriques puis homogénéisation) sur un site près de Bordeaux (site de Saint-Médard en Jalles, 33).

³ La société SNPE a été fondée en 1971. En 2002, la société SNPE a été restructurée, ce qui a abouti à la création de la SME (SNPE branche Matériaux Energétiques) et de la société SPS (Snecma Propulsion Solide). En Avril 2011, la société SME est rachetée par le groupe SAFRAN, lui-même issu de la fusion entre SNECMA (donc incluant la société SPS) et SAGEM. Au sein du groupe SAFRAN, les branches SPS et la SME sont à nouveau fusionnées en une seule société, nommée Herakles (<http://www.herakles.com/?lang=fr>). L'ancienne dénomination SNPE sera gardée dans le reste du document.

3.2. SECTEURS D'ACTIVITE PRODUISANT ET/OU UTILISANT DES PRODUITS A BASE DE PERCHLORATE

3.2.1. Pyrotechnique civile et militaire

Les ions perchlorates entrent dans la composition de la plupart des produits pyrotechniques civils et militaires. Les sites de production de ces matériaux constituent donc des sources possibles d'émission des perchlorates dans l'environnement. De plus, du fait de la combustion incomplète de ces matériaux énergétique, il est probable que du perchlorate soit libéré au moment de l'utilisation de ces composés. Les sites où se déroule cette utilisation sont donc eux aussi des sources potentielles de dissémination (Zukas, 1998; Avkhan, 1998a).

Les produits pyrotechniques peuvent être classés en deux grandes catégories : (i) les matériaux énergétiques basés sur des mélanges de composés oxydants avec des composés réducteurs impliquant une réaction explosive (produits chimiques) et les explosifs constitués de substances intrinsèquement explosives (substances explosives). Concernant les substances explosives, il est possible de distinguer les explosifs *sensu stricto*, les poudres propulsives et les compositions pyrotechniques (Illustration 1).

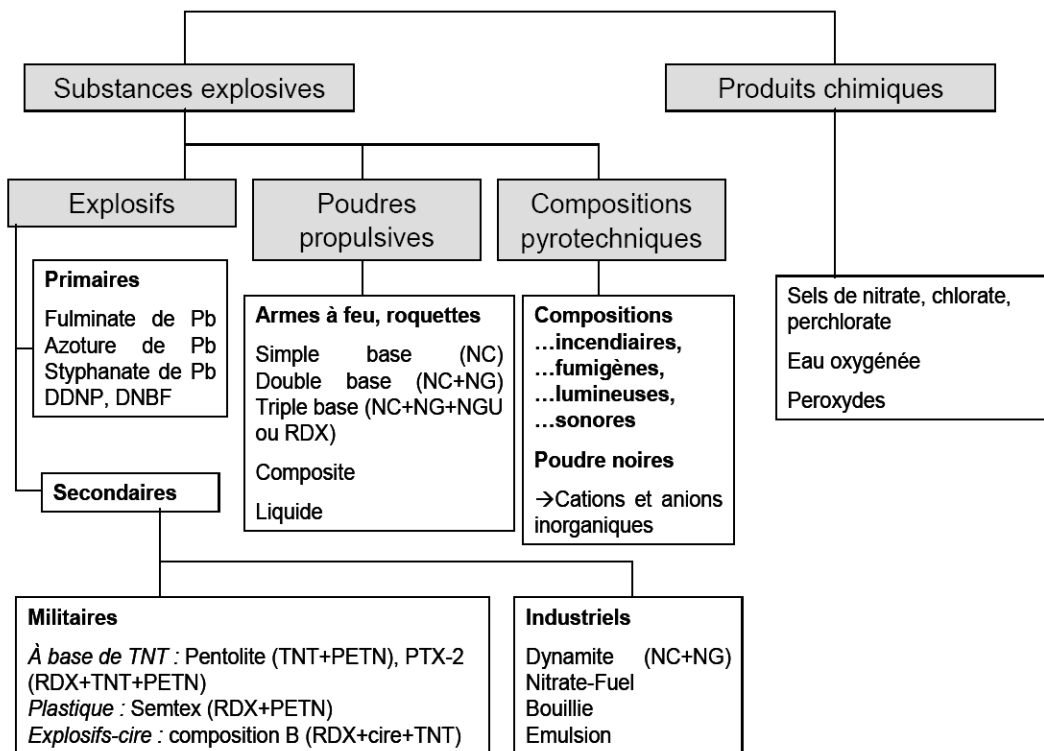


Illustration 1 : Classification des différents types d'explosifs utilisés dans les activités industrielles et militaires (D'après Avkhan, 1998a,b,c).

Poudres propulsives

Les ions perchlorates sont présents dans la plupart des poudres propulsives utilisées dans l'industrie militaire et civile. Les poudres propulsives constituent une pièce essentielle de nombreux dispositifs nécessitant une propulsion tels que les balles d'armes à feu, les roquettes, les missiles, les lanceurs d'engins spatiaux, les sièges éjectables, etc. Les poudres propulsives peuvent être subdivisées en deux grandes sous-catégories selon leur composition chimique (Avkhan, 1998a,c, USEPA, 1993) :

- les poudres propulsives qui ont une composition chimique basée sur l'utilisation, d'une part, de poudre noire et, d'autre part, de nitroglycérine et ses dérivés (nitrocellulose, par exemple). Pour certaines de ces poudres, la poudre noire utilisée était produite à partir de salpêtre chilien lequel contient de fortes concentrations en ions perchlorates.
- le propergol, mélange de polymères synthétiques, de combustible et d'un agent oxydant dont le **perchlorate d'ammonium** dans la majorité des cas car il permet, d'une part, un rendement de la réaction de combustion plus élevé que lorsque d'autres agents oxydants sont employés, y compris d'autres sels de perchlorate, et d'autre part, de limiter la quantité de résidus formés après la réaction de combustion (Renner, 1999b; SNPE, 2009).

Les propulseurs aux propergols sont largement utilisés par les lanceurs spatiaux et les projectiles tactiques et stratégiques utilisés dans le cadre des activités militaires. Le propergol peut également être présent sous forme solide, permettant la création de propulseurs plus compacts. Cette caractéristique permet son utilisation dans le cas de propulseurs à longue portée utilisé dans des endroits relativement exigus tels que les silos de lancements ou les tubes lances torpilles des sous-marins. Des propulseurs contenant du perchlorate sont également employés dans des dispositifs de tailles réduites comme les sièges éjectables, les roquettes portatives, les balles traçantes ou les munitions anti-char. La quantité exacte de perchlorate utilisé pour fabriquer ces produits est difficile à estimer en raison, d'une part, des règles de confidentialité entourant les volumes de production de ces produits et, d'autre part, de l'absence de connaissance concernant la quantité de perchlorate contenue dans les dispositifs pyrotechniques présents dans ces dispositifs (celle-ci peut varier de 10% à 70%) ainsi que sur la masse exacte du propulseur (Ineris, 2013; USEPA, 2000c).

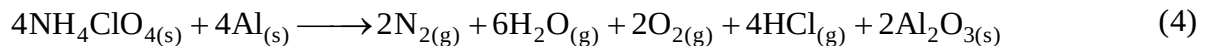
Le Tableau 3 présente différentes extrapolations réalisées en considérant les poids maximum et minimum du dispositif et la variation de la teneur en perchlorate dans le propergol (10 à 70%). Les quantités maximum et minimum de perchlorates estimées à partir de ces extrapolations sont présentées. Les seules valeurs précises sont disponibles pour les lanceurs aérospatiaux.

Tableau 3 : Quantité de perchlorate contenue dans différents dispositifs utilisant des propulseurs au propergol contenant des perchlorates (d'après USEPA, 1993, INERIS, 2013).

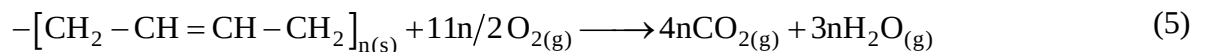
Dispositifs	Masse du dispositif (kg)	Teneur en perchlorate (%)	Masse de perchlorate (kg)
Missile balistique	7 500-29 000	10-70	800-20 300
Missile sol-air	300-500	10-70	30-300
Lance-roquette	28-100	10-70	3-70
Siège éjectable	100-200	10-70	10-140
Lanceur aérospatial de la fusée Ariane	237 000*	70	166 000

* Masse du lanceur

La réaction idéale de combustion implique, premièrement, la réaction d'oxydation de l'ammonium de perchlorate en présence du combustible (Traver et al., 1996) :



Le polymère dans lequel sont dispersés le perchlorate et l'aluminium, généralement du polybutadiène, réagit avec une partie du dioxygène formé par la première transformation chimique :



Toutefois, une partie du perchlorate présent dans le propulseur peut ne pas être consommée et peut donc se libérer après usage du propulseur. Une quantité non négligeable de perchlorate peut ainsi être libérée après la combustion d'un propulseur bien qu'elle ne représente qu'un faible pourcentage de la quantité initialement présente. La quantité de perchlorate résiduelle émise après combustion varie selon le type de propulseur considéré (Oxley et al., 2009).

Plusieurs études ont montré une augmentation très importante de la concentration en ions perchlorates dans les eaux souterraines situées autour des zones d'essai de tir de l'armée (Parker et al., 2008; Martel et al., 2009). Par exemple, Martel et al. (2009) ont mesuré une concentration en perchlorate supérieure à $6 \mu\text{g.l}^{-1}$ (le standard de potabilité défini au Canada) dans des piézomètres situés à l'aplomb d'une ancienne zone de tir de l'armée. Récemment, Oxley et al. (2009) ont essayé d'évaluer plus précisément les quantités de perchlorates pouvant être libérées dans des zones de tirs de l'armée en estimant la quantité de perchlorate non consommé lors de la combustion d'un propulseur. Ces auteurs ont mesuré que 0,014 mg de perchlorate était libéré par g de propergol consommé au sein d'un propulseur à base d'ammonium de perchlorate. Il

serait de fait intéressant de mesurer les concentrations en ions perchlorates dans les eaux souterraines autour du site de lancement de la fusée Ariane.

Il est néanmoins probable qu'une grande partie des émissions de perchlorates issus des poudres propulsives n'intervient pas lors de la combustion des propulseurs mais plutôt au moment de leur stockage ou leur enfouissement. C'est une des hypothèses avancées pour expliquer la contamination des eaux souterraines à l'aplomb des tranchées de la première guerre mondiale.

Explosifs

Les explosifs sont des composés chimiques ou des mélanges de composés chimiques pouvant libérer une grande quantité d'énergie sur un laps de temps très court en raison du passage de l'explosif de l'état solide ou liquide à l'état gazeux. Cette libération d'énergie correspond à l'explosion *sensu stricto*. Les explosifs peuvent être divisés en deux catégories : les explosifs basés sur des produits oxydants et réducteurs et des explosifs construits à partir de substances explosives (Quinchon, 1982; Avkhan, 1998b; Calzia, 1969a,b).

Dans le cas du premier type d'explosifs, les sels de perchlorate, essentiellement du **perchlorate de potassium**, sont utilisés comme composés oxydants. Les composés réducteurs employés sont : l'aluminium, le fioul, le soufre, le charbon de bois ou des sucres. Ce type d'explosifs implique la formation d'une onde de choc subsonique (10 à 400 m.s⁻¹). Ces explosifs sont employés dans l'armement, le domaine minier (mines, carrières, ect.), la démolition et le terrassement. La concentration en perchlorate d'ammonium dans ces produits est très variable. Par exemple, le perchlorate de potassium représente entre 60% et 72% du mélange chimique dans les explosifs à destination de l'activité minière. Ces explosifs ont été largement commercialisés durant et après la première guerre mondiale (Tableau 4). De nos jours, ces explosifs sont moins utilisés. Il est probable que les explosifs à base de perchlorate se retrouvent actuellement dans des zones de stockages, qui peuvent être des sources potentielles de dissémination des perchlorates dans l'environnement (Quinchon, 1982; Calzia, 1969a, b).

Concernant le deuxième type d'explosifs, il est possible de distinguer les explosifs primaires et les explosifs secondaires. Les explosifs primaires sont des explosifs d'amorçage, très sensibles, à toute action extérieure. Ces explosifs ne contiennent pas ou peu de perchlorates. Les explosifs secondaires nécessitent une énergie d'activation suffisamment élevée pour détoner. Ils peuvent être constitués soit de corps purs, comme par exemple des molécules organiques nitrés (esters nitriques, nitramines et nitroaromatiques) soit de mélanges, comme par exemple les explosifs plastiques ou les explosifs émulsifs. Les explosifs secondaires de type mélange contiennent généralement des constituants inorganiques, qui renforcent la détonation de l'explosif. Bien que le nitrate d'ammonium soit le principal agent constituant inorganique ajouté, les sels de perchlorates peuvent également être utilisés. **Le perchlorate de sodium** est le sel de perchlorate le plus abondant utilisé, et dans une moindre mesure, les sels de **perchlorates de potassium** (Avkhan, 1998b).

Tableau 4 : Liste non exhaustive des principaux explosifs basés sur une réaction d'oxydoréduction contenant du perchlorate de potassium utilisés durant la première guerre mondiale (D'après Haziz et Hartzinger, 2009)

Explosifs	% de KClO₄
Lyddite	10
Peragon	60
Perchloratite	56
Perchlorite (persalite et pyrolite)	30-40
Perdite	10

Ces explosifs secondaires contenant du perchlorate sont utilisés comme une alternative aux explosifs à base de nitroglycérine car ils ont une densité élevée, et donc un pouvoir destructeur accru. Ils sont donc généralement employés dans le domaine minier lors de l'excavation de roches denses (carrières de granit, par exemple) et la production d'armement ayant un pouvoir de destruction accru (Quinchon, 1982). Les explosifs contenant du perchlorate sont également plus stables en milieu aqueux et restent utilisables après une immersion de plusieurs semaines à plusieurs mois. Ces explosifs sont donc particulièrement utilisés lors de la réalisation de forage dans les milieux saturés en eaux. Ces explosifs sont également largement utilisés par les techniques de fracturation hydraulique. Comme dans le cas des explosifs basés sur des produits chimiques, la teneur en perchlorate (de sodium) dans les explosifs secondaires est variable selon les produits considérés (2 à 30%).

En France, seuls des explosifs contenant du perchlorate de sodium sont vraisemblablement produits (Ineris, 2013). La principale société productrice d'explosifs à destination d'activités industrielles emploie uniquement du perchlorate de sodium sur son site de fabrication de Saint Martin de Crau (EPC France, 2012). Une autre société appartenant à ce secteur d'activité, la société Maxam, indique elle aussi que les produits explosifs qu'elle utilise ou produit (site de Thenezay, 83) contiennent uniquement du perchlorate de sodium (Ineris, 2013). Il est difficile d'estimer les volumes de perchlorate de sodium employés pour produire ces explosifs en raison de l'absence de données sur la production d'explosifs. Bien que seuls des explosifs à base de perchlorate de sodium soient produits en France, il est probable que des explosifs à base de perchlorate d'ammonium et de perchlorate de potassium aient été utilisés sur le territoire national car ces explosifs sont utilisés dans de nombreux domaines industriels et militaires.

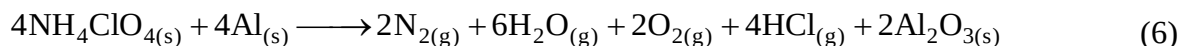
Comme dans le cas des poudres propulsives, une partie du perchlorate n'est pas réduit lors de l'utilisation des explosifs, il est donc probable que du perchlorate soit libéré dans l'environnement lors de l'utilisation des explosifs (Oxley et al., 2009). Oxley et al. 2009 ont montré que 0,012 mg de perchlorate était libéré par milligramme d'explosif utilisé dans le cas d'un explosif secondaire à base d'une émulsion de nitrate

d'ammonium contenant du perchlorate de sodium. Les sites d'utilisation d'explosifs sont donc probablement des sources potentielles de contamination.

Compositions pyrotechniques

Les compositions pyrotechniques sont des mélanges de composés chimiques oxydants et réducteurs dont le but est de produire des effets lumineux et/ou des effets sonores. Les compositions pyrotechniques incluent les fusées éclairantes, les fusées de signalisation, les générateurs de fumées blanches ou colorées, les composés photo-éclairants, les fusées traçantes, les fusées à combustion lente et les pétards (Avkhan, 1998c).

Les compositions pyrotechniques impliquent l'utilisation d'un agent oxydant, généralement du **perchlorate de potassium**, d'un composé réducteur, généralement un composé réducteur organique et d'oxydes métalliques chromophores. Soit, par exemple (Avkhan, 1998c; Calzia, 1969b) :



Les oxydes métalliques chromophores varient en fonction des effets lumineux souhaités (Tableau 5). Les produits pyrotechniques contiennent également des composés chimiques additionnels tels que des agents retardant la réaction, permettant le moulage du mélange chimique utilisé ou assurant l'imperméabilité de ces produits. Des agents favorisant la formation de fumée et/ou le colorant peuvent aussi être inclus. La réaction d'oxydoréduction permet l'émission de lumière est provoquée par l'augmentation de la température, généralement au-delà de 2700°C. En effet, la mise en place de ces conditions permet d'exciter les métaux présents dans le mélange afin qu'ils émettent des rayonnements à des longueurs d'ondes spécifiques.

Les dispositifs d'allumage des compositions pyrotechniques construits à partir de cordons de coton enrobés de poudre noire peuvent également contenir des traces de perchlorates. La présence de perchlorate au sein de ces dispositifs permet de maintenir une combustion régulière sans créer d'explosions. En revanche, à notre connaissance, aucune trace de perchlorate n'est présente dans les autres types de dispositifs d'allumage tels que les dispositifs électriques, mécaniques ou hydrostatiques.

La combustion des produits pyrotechniques n'est jamais complète. En conséquence, l'utilisation des produits pyrotechniques peut libérer des perchlorates (Oxley et al. 2009). Oxley et al. (2009) ont montré que plus de 0,094 mg de perchlorate était libéré après la combustion d'un milligramme de fusée éclairante. Il est donc probable que des perchlorates aient pu être libérés au niveau des sites où ont été utilisés des produits pyrotechniques.

Tableau 5 : Liste de compositions pyrotechniques générant des effets lumineux (D'après Calzia, 1969b; Akhvan, 1998c)

Composition	Effets recherchés
Perchlorate de potassium Antimoine Gomme Nitrate de potassium	Lumière blanche
Perchlorate de potassium Titane Dextrine	Etincelles blanches
Perchlorate de potassium - Oxalate de strontium - Liant -	Lumière rouge
Perchlorate d'ammonium Carbonate de strontium Farine de bois	Torche rouge
Perchlorate de potassium - Nitrate de baryum Liant -	Lumière verte
Perchlorate de potassium - Oxalate de sodium - Liant -	Lumière jaune
Perchlorate de potassium Oxyde de cuivre Charbon	Lumière bleue

3.2.2. Automobile

Le secteur automobile emploie du perchlorate dans la fabrication des airbags, ou coussins de protection. Le principe de fonctionnement des airbags implique la présence d'un dispositif pyrotechnique susceptible de libérer quasi-instantanément une quantité importante de gaz sans induire de phénomène de combustion comme dans le cas des explosifs. Les dispositifs pyrotechniques répondant à ce critère ont été développés au début des années 1970 et sont jusqu'à présents toujours utilisés. Ils sont basés sur la réaction de combustion d'azoture de sodium par un composé pyrotechnique, ce qui permet la libération d'un large volume de N_2 sous forme gazeuse (~10 à 20 litres) en seulement 50 millisecondes (Geosyntec, 2005).

Le composé pyrotechnique le plus couramment employé dans ce type de dispositif est le propergol et contient donc du **perchlorate d'ammonium**. Les airbags contiennent environ 75 à 100 g de propergol, soit entre 51g et 68 g de perchlorate d'ammonium en assumant une teneur de 68% de perchlorate d'ammonium dans le propergol présent dans les airbags (Struble, 1998 cités par Ulas et al. 2006). Sur la base d'un calcul simple prenant en compte le nombre de véhicules en circulation en France et de la masse de propergol contenu dans les airbags présents dans ces véhicules, un rapport de l'INERIS estime que 2200 tonnes de perchlorates sont présents dans les airbags en France (INERIS, 2013). Dans une moindre mesure, des composés pyrotechniques employant du **perchlorate de potassium et le perchlorate de strontium sont également présents**.

Bien que les ions perchlorates soient consommés au moment de l'ouverture de l'airbag, il est probable qu'une partie du perchlorate présent dans le dispositif pyrotechnique ne soit pas totalement consommée et que du perchlorate puisse ainsi être émis dans l'environnement. Similairement, il est possible qu'un transfert de perchlorate des airbags vers l'environnement se produise lors du démontage des véhicules en fin de vie au niveau des décharges ou des casses de voitures.

3.2.3. Fabrication de batterie

Le perchlorate est également un composé chimique essentiel au fonctionnement de deux types de batteries : les batteries lithium-ion et les batteries basées sur l'utilisation de d'anode de zinc (USEPA, 2000a, b).

Dans le cas des batteries lithium-ion, l'énergie produite résulte de l'échange réversible de l'ion lithium entre une cathode constituée par un oxyde de métal de transition lithié (dioxyde de cobalt ou de manganèse) et une anode en graphite ou un polymère. Ces deux électrodes étant très réactives, l'emploi d'un électrolyte peu réactif tel que le perchlorate est obligatoire afin d'éviter de les dégrader. En raison de leur longue durée de vie et de leur capacité énergétique élevée, ces batteries sont communément employées dans les cellules voltaïques, les pacemakers, les véhicules hybrides, les sondes spatiales, etc.

Concernant les batteries au zinc, le perchlorate de zinc est utilisé comme électrolyte permettant la transmission des ions entre une anode de zinc et une cathode de dioxyde de manganèse. Toutefois, ces batteries sont peu développées en raison de la tendance de l'hydroxyde de zinc formé après oxydation de l'anode de zinc à se dissoudre en solution et à ne pas totalement re-précipiter sur l'anode lors des périodes de recharge.

3.2.4. Chimie

Générateur à oxygène

Les générateurs à oxygène sont des dispositifs de secours, qui ont pour but de produire de l'oxygène lors de la défaillance des systèmes de ventilation principaux

dans des environnements clos tels que les sous-marins, les avions pressurisés, les navettes spatiales, les abris souterrains et les dispositifs de respiration artificielle tels que ceux utilisés dans les hôpitaux (SNPE, 2009).

Au sein de ces dispositifs, la libération d'oxygène est réalisée en chauffant un composé oxydé à travers une réaction d'oxydo-réduction exothermique impliquant ce composé et un composé réducteur. Cette réaction permet la production auto-entretenue de chaleur nécessaire à la production d'oxygène. L'amorce de cette réaction nécessite toutefois la réduction du composé oxydé. Dans la plupart des chandelles à oxygène, le composé oxydant utilisé est un sel de perchlorate, principalement du perchlorate de sodium ou d'ammonium, et dans une moindre mesure du perchlorate de lithium ou de potassium (SNPE, 2011).

Dopant de polymères

Le perchlorate d'ammonium et de magnésium est utilisé comme agent dopant au sein des plastiques et polymères en raison, d'une part, de sa solubilité au sein de ces matériaux et, d'autre part, de sa capacité à leur conférer un point de fusion plus élevé, les rendant ainsi plus résistants en cas d'incendies. Les plastiques les plus couramment dopés avec du perchlorate de magnésium sont le chlorure de polyvinyle (PVC) et la plupart des autres polymères contenant des chlorures (Rani et al., 2013). Au sein du PVC, la proportion de perchlorate peut être comprise entre 10% et 30% de la masse du produit. En France, la production totale de PVC est d'environ 1 millions de tonnes et elle est réalisée par deux sociétés : Arkema (trois sites : Balan (01), Saint Auban (04) et Saint Fons (69)) et Solvin (Travaux (39) et Berre l'Etang (13) (Insee, 2008).

Dans une moindre mesure, le perchlorate de lithium est également un agent dopant injecté au sein de plusieurs types de polymères tels que les oxydes de polyéthylène, les polyéthylènes glycols, ou le poly(vinylpyridine) afin de transformer ces matériaux en composés donneurs d'électrons et leur conférer ainsi des propriétés de semi-conducteurs.

Acide

L'acide perchlorique est utilisé comme un électrolyte pour anodiser le métal afin de produire des surfaces non corrodables. Ce composé est également utilisé pour le décapage et la passivation du fer (mise en place d'un film oxydé afin de protéger la pièce métallique de la corrosion) ainsi que la dissolution de substances très peu solubles (résidus de titane, oxyde de cuivre-yttrium, métaux fluorés, etc.). Le perchlorate est ainsi un composé largement utilisé dans le domaine de la recherche et du développement. Les sites où ces activités se déroulent sont donc susceptibles d'être des sources potentielles (USEPA, 2000a, b).

Lasers colorés

Dans le cadre de la fabrication de certains lasers colorés expérimentaux, principalement dédiés au domaine de la recherche, des composés organiques

complexes fluorescents contenant du perchlorate sont utilisées (www.exciton.com/lasedyerefs.htm). Toutefois, le sel de perchlorate utilisé

Pharmaceutique

Jusque dans les années 1950, le perchlorate de potassium a été utilisé pour traiter l'hyperthyroïdisme, généralement causé par une suractivité de la thyroïde (par exemple, maladie de Grave). En effet, le perchlorate réduit le fonctionnement de la thyroïde, en limitant l'absorption d'iode de cet organe. Toutefois, son utilisation a conduit à l'apparition de pathologies secondaires (anémies, problèmes hématologiques, troubles du développement neural, etc.).

Aujourd'hui, le perchlorate, notamment du perchlorate de rubidium, est uniquement utilisé à faible dose dans les analyses servant à diagnostiquer un dysfonctionnement de la thyroïde. Le perchlorate ayant été ingéré, il sera libéré par le patient après l'examen. La durée de cette excrétion peut varier en fonction de la dose ingérée et du métabolisme du patient. Il est ainsi difficile d'évaluer quels sont les sites où le perchlorate utilisé dans un but pharmaceutiques est libéré (Geostynec, 2005).

Flash photographique

Jusque dans les années 1950-1960, les flashes photographiques étaient basés sur l'utilisation d'une poudre pyrotechnique, qui lors de sa combustion produit une lumière intense. Ces poudres pyrotechniques contenaient des perchlorates. Ce type de dispositif n'étant plus fabriqué ou utilisé à présent, il est probable que les flashes photographiques se retrouvent actuellement dans les décharges. Ces sites sont donc des sources potentielles d'émission de perchlorate vers l'environnement (Geosyntec, 2005).

Agent déshydratant

Le perchlorate de magnésium anhydre est un des agents déshydratant les plus couramment utilisés pour adsorber les molécules d'eau présentes sous forme gazeuse, et donc assécher les gaz, car la porosité de ce sel évolue peu au cours du temps contrairement aux autres agents déshydratant. Ce sel est généralement désigné sous le terme commercial Dehydrite et Anhydron. Il est couramment utilisé par les appareils de mesure des gaz présents dans les laboratoires de recherche et développement (USEPA, 2000c).

Electrolytes

Le perchlorate est un composé ayant une faible capacité d'adsorption. Le perchlorate, généralement le perchlorate d'ammonium, est utilisé comme un agent électrolytique dans différents procédés industriels tels que le traitement du cuir (tannage et finition, la galvanoplastie, le traitement du minerai d'aluminium, la fabrication de caoutchouc, la production de peinture, la fabrication de certain émaux et comme éluant dans les

chromatographies liquides ou comme solution électrolytique lors de titration. La concentration en perchlorate utilisé dans ces activités est peu ou pas connue (Geosyntec, 2005).

3.3. SECTEURS D'ACTIVITE PRODUISANT ET/OU UTILISANT DES PRODUITS CONTENANT DU PERCHLORATE SOUS FORME D'IMPURETES

Plusieurs secteurs d'activité synthétisent ou emploient des produits où les ions perchlorates sont présents sous forme d'impuretés. Bien que la concentration en perchlorate libérés par ces produits soit faible, l'utilisation sur une longue période et sur un large territoire de ces produits peut induire une émission non négligeable de perchlorate dans l'environnement. Il est possible de distinguer cinq grands secteurs d'activité : la production de chlorate et d'hypochlorite, l'agronomie, la papeterie, le traitement et la désinfection des eaux et la pyrotechnie militaire obsolète.

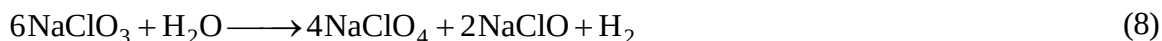
3.3.1. Site de production de chlorate et d'hypochlorite

Chlorate

Le chlorate, essentiellement du chlorate de sodium, est produit à partir de l'électrolyse partielle du chlorite de sodium (Société chimique de France, 2011a) :



Lors de la fabrication du chlorate, du perchlorate peut également être formé par dismutation, qui correspond à une réaction d'oxydoréduction aboutissant à la transformation du composé donneur d'électrons en deux composés ayant des états d'oxydoréduction différents. En effet, cette réaction est thermodynamiquement favorable ($\Delta G^0 = -73.1 \text{ kJ mol}^{-1}$) :



En conséquence, les sels de chlorates contiennent en moyenne des teneurs en perchlorate de sodium de 12% (Haziz et Hatzinger, 2009). Il a été montré que la teneur en perchlorate de sodium dans les sels de chlorate pouvait varier de 0,15% à 23% (Geosyntec, 2005).

En France, la production de chlorate de sodium, sous forme de sels ou d'électrolytes, était d'environ 140 000 tonnes/an en 2000. Cette production est assurée par deux entreprises : Eka, filiale d'AzkoNobel sur le site d'Ambès (33) et Arkema sur le site de Jarrie (38). Ces deux entreprises produisaient respectivement 50 000 tonnes/an et 85 000 tonnes/an (en 1992). Dans une moindre mesure, un site situé à Chedde (74) de la société EIF Atochem produit également 8 000 tonnes par an. Une unité de conditionnement des chlorates existe aussi à La Chambre (74). Enfin, il est important de noter que la société Arkema a possédé un site de production de chlorate de

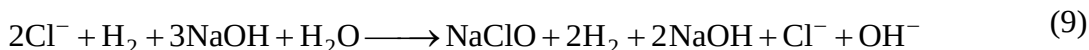
potassium à Prémont (74) jusqu'en 1991 (date de début d'exploitation 1894, Société chimique de France, 2011a).

En considérant un taux d'impuretés moyen (12%) et une production annuelle de 145 000 tonnes de chlorate de sodium, plus de 18 000 tonnes de perchlorate de sodium sont produits chaque année sous forme d'impuretés lors de la production de chlorate de potassium. Le chlorate intervient dans de nombreux secteurs d'activité tels que la papeterie, la fabrication d'allumettes, d'explosifs, les désherbants ainsi que la tannerie et la finition du cuir (Haziz et Hatzinger, 2009).

Hypochlorite

L'hypochlorite ($\text{C}^+[\text{ClO}^-]$ ou ClOH), principalement sous forme d'hypochlorite de sodium (NaClO), peut être produit de deux méthodes (Brown and Gu, 2002) :

- En soumettant une solution de NaCl à une cellule d'électrolyse, ce qui permet la mise en place de la réaction suivante :



- En dissolvant du dichlore dans de l'hydroxyde de sodium, ce qui aboutit à la réaction suivante :



En France, la production d'hypochlorite est de 24,5 millions de litres en 2006, en considérant une production de 245 millions de litres d'eau de Javel à 10% de chlore actif (hypochlorite). La production d'hypochlorite est assurée par cinq groupes entreprises : Arkema (site de Jarrie, 38), Solvay (site de Travaux, 39), Produits Chimiques de Loos, filiale du groupe Tessenderlo (Loos, 59), Société des produits chimiques d'Harbonnières (Harbonnières, 80) et Potasse et Produits Chimiques (Than, 67). Il existe également un site conditionneur d'eau de Javel situé à Rillieux-la-Pape (69), appartenant au groupe Cotelle, filiale de Colgate-Palmolive. L'hypochlorite est utilisé principalement dans le secteur d'activité impliquant la désinfection de l'eau (Société chimique de France, 2011b).

A l'instar des résultats reportés pour le chlorate, du perchlorate peut être produit spontanément lors de la synthèse d'hypochlorite (Brown and Gu, 2002). Cette réaction repose sur la transformation de l'hypochlorite en chlorate puis en perchlorate. Cette réaction est favorable uniquement en conditions alcalines ($\Delta G^0 = -159.8 \text{ kJ mol}^{-1}$) :



En 2011, la teneur en perchlorate détecté dans 32 solutions commerciales d'hypochlorite de sodium était comprise entre 10 et 83 g de perchlorates par litre de solutions (Stanford et al., 2011). Stanford et al. 2011 ont estimé que la teneur moyenne en perchlorate dans les solutions d'hypochlorite de sodium est égale à environ 45 g/l. En considérant cette valeur et en faisant l'hypothèse que le volume de production estimé en 2006 est valide pour l'ensemble des années 2000, il est possible d'extrapoler que la synthèse d'hypochlorite de sodium a produit environ 1100 tonnes de perchlorates par an au cours des années 2000.

3.3.2. Agronomie

Pesticides

Depuis les années 60 jusqu'à leurs interdiction en 2009, différents herbicides à base de chlorate de sodium (NaClO_3) ont été appliqués en France à des doses allant de quelques dizaines à une centaine de kilogrammes par hectare (Tableau 6). Le fonctionnement de ces herbicides repose sur la nature très oxydante des ions chlorates qui permettent la lyse cellulaire. Le chlorate étant très soluble, ces herbicides peuvent pénétrer dans les racines et être transportés par la sève brute jusque vers les feuilles. Ces herbicides contenaient potentiellement des quantités non négligeables d'ions perchlorates, et, par conséquent, ont été (ou sont) des sources potentielles d'ions perchlorates dans l'environnement (Miquel, 2003).

Depuis 2009, la vente et l'utilisation du chlorate de sodium comme herbicide a été interdite en France du fait de la persistance et de la toxicité de ces produits dans les sols. Le chlorate de sodium était utilisé essentiellement pour, d'une part, le désherbage de voies ferrées et des autoroutes et, d'autre part, le désherbage dans les jardins individuels et les golfs. Il a ainsi été estimé que 8,4 kilogrammes de chlorate de sodium était utilisé par hectare et par an dans les jardins français (Miquel, 2003). En considérant que la teneur en perchlorate dans les herbicides est d'environ 12%, plus de 1 kg/ha/an de perchlorate de sodium ont été appliqués durant la durée d'utilisation des pesticides chloratés.

Tableau 6 : Liste de pesticides à base de chlorate de sodium (D'après Afssa, 2011)

Agent	% de NaClO ₃	Utilisation	Forme
Adventox	68	Herbicide	Poudre
Atochem chlorate de sodium	99	Herbicide	Poudre
Atofina chlorate de sodium	99	Herbicide	Poudre
Biosol désherbant	80	Herbicide	Poudre
Caussade désherbant chlorate de soude 24%	24	Herbicide	Poudre
Caussade désherbant chlorate de soude 36%	36	Herbicide	Poudre
Caussade désherbant chlorate de soude 60%	60	Herbicide	Poudre
Chloranet 60%	60	Herbicide	Poudre
Clairland	75	Herbicide	Poudre
Clairland 60	60	Herbicide	Poudre
Lapaille antiherbe	88	Herbicide	Poudre
Necrol	98	Herbicide	Poudre
Parcour Desherplus	34	Herbicide	Liquide
Sabio Antirat	38	Rodenticide	Poudre
SEM chlorate de soude liquide	45	Herbicide	Liquide
SEM chlorate de soude poudre 1 ^{er} compo	80	Herbicide	Poudre
SEM chlorate de soude poudre 2 ^{ème} compo	99	Herbicide	Poudre
SEM chlorate de soude poudre 3 ^{ème} compo	60	Herbicide	Poudre
SEM chlorate de soude action totale poudre	80	Herbicide	Poudre

Engrais chiliens

Historiquement, les engrais issus des dépôts de salpêtre du Chili ont été produits de 1830 à 1980. Durant cette période, la production a été d'environ 23 millions de tonnes. Ces fertilisants ont été particulièrement utilisés de 1830 à 1930, notamment aux Etats-Unis qui était le principal pays importateur. En Europe, les premiers chargements de nitrate de soude naturel du Chili arrivèrent d'abord en Angleterre. En 1830, seulement quelques tonnes de ce nouveau produit ont été importées. Puis, peu à peu, l'industrie

et l'agriculture en utilisèrent des quantités de plus en plus importantes. Mais, si le nitrate de soude importé du Chili a été très apprécié des cultivateurs pour ses vertus fertilisantes et a permis une augmentation sensible de la production agricole, il a également été très recherché par l'armée pour ses propriétés explosives. Notamment, les dépôts de salpêtres chiliens ont été utilisés durant la première moitié du XX^{ème} siècle pour la production de poudre noire destinée à la fabrication d'explosifs. Avec la Première Guerre mondiale, l'exportation de nitrate de soude du Chili a vécu sa meilleure période. La demande de nitrate chilien a augmenté de façon exponentielle. La consommation française de cet engrais est passée de quelques quintaux en 1840, à 150 000 tonnes en 1889 et à 413 000 tonnes en 1929.

Après les années 1930, la production de fertilisants a chuté en raison de l'apparition de fertilisants azotés synthétiques produits à partir de la transformation du N₂ atmosphérique en ammonium à travers le procédé Haber-Bosch. Ce procédé a permis d'industrialiser complètement la production d'engrais azotés au cours du 20^{ème} siècle et de rendre les pays qui l'utilisent indépendants du Chili. De 1950 à 1980, la part des fertilisants chiliens dans la consommation en fertilisant azotés diminue progressivement aux Etats-Unis, de 15% à 0,14%. Actuellement, les fertilisants chiliens sont principalement utilisés en agriculture biologique.

A l'aide d'outils isotopiques, Bohlke et al. 2009 ont montré que les engrais azotés chiliens étaient une source non négligeable de contamination par les ions perchlorates des eaux souterraines. Plus précisément, ces auteurs ont montré que des eaux souterraines âgées de plus de 20 ans, dans la région de Long Island (New York, USA), contenaient des perchlorates provenant d'engrais chilien. La concentration en ClO_4^- ainsi que le ratio $\text{ClO}_4^-/\text{NO}_3^-$ augmentaient dans les eaux souterraines les plus âgées, ce qui serait lié à la diminution, au cours du XX^{ème} siècle, de l'application des engrais chiliens et/ou la diminution de la concentration en ClO_4^- dans les engrais chiliens. Cette étude montre également que le ratio $\text{ClO}_4^-/\text{NO}_3^-$ des engrais chiliens datant début du siècle dépasse le ratio $\text{ClO}_4^-/\text{NO}_3^-$ défini pour les eaux souterraines aux Etats-Unis, ce qui peut expliquer que les eaux souterraines possèdent des concentrations en ClO_4^- dépassant les standards de potabilité sans que les concentrations en NO_3^- ne les atteignent. Ces auteurs concluent en proposant que les mêmes tendances puissent se retrouver dans les pays, comme la France, où des engrais azotés chiliens ont été appliqués comme fertilisants au cours du XIX^{ème} et XX^{ème} siècle.

3.3.3. Papeterie

Le fort pouvoir d'oxydation du chlorate est utilisé pour induire une réaction d'estérification de la cellulose qui aboutit à la production d'acétate de cellulose, cette réaction permettant le blanchiment de la pâte à papier. L'utilisation du chlorate dans ce procédé industriel est dû au fait que le potentiel d'oxydation de ce composé chimique peut être finement contrôlé en ajustant sa concentration et/ou en jouant sur la température de la réaction.

La France compte 13 sites de production (principalement en Lorraine, Rhône-Alpes et Aquitaine) de pâte à papier qui produisent, en moyenne, 2,3 millions de tonnes de pâte dont 50% ont été obtenues à partir d'un procédé chimique impliquant du sodium de

chlorate (Insee, 2008a). En considérant que quelques pourcents de perchlorate sont présents dans les sels de chlorate utilisés pour blanchir une tonne de pâte de papier, plusieurs milliers de tonnes de perchlorate ont pu être consommés par l'industrie du papier et donc potentiellement libérés dans l'environnement.

3.3.4. Désinfection et traitement de l'eau

L'hypochlorite est utilisé principalement dans le secteur d'activité impliquant la désinfection de l'eau car il est un puissant biocide susceptible d'éliminer les bactéries, les virus, les spores de bactéries et les amibes en raison de son potentiel d'oxydation élevé. L'effet biocide de l'hypochlorite est également renforcé par l'augmentation de pH qu'induit l'ajout d'hypochlorite dans l'eau. En effet, la dissociation de l'hypochlorite dans l'eau implique une consommation de protons. Comparativement à la plupart des autres biocides, les micro-organismes ne peuvent développer de résistance contre l'hypochlorite. L'hypochlorite permet également la destruction des biofilms formés par les bactéries, renforçant encore son efficacité comme biocide. En conséquence, l'hypochlorite est l'agent actif de nombreux biocides, le plus connu étant l'eau de Javel.

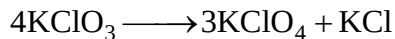
L'hypochlorite est utilisé dans le traitement de l'eau potable car c'est un composé conservatif dont la concentration reste stable sur l'ensemble du réseau de distribution et qui a des propriétés biocides. Ce traitement est généralement appliqué après élimination des matières organiques afin d'éviter la formation de composés organochlorés tels que le chloroforme. Ce traitement permet également l'élimination de l'ammoniac en permettant sa transformation en nitrate. L'hypochlorite, sous forme d'eau de Javel (une solution de 15% d'hypochlorite de sodium), est également employé dans la décontamination de matériel et de locaux, notamment dans les hôpitaux français. En effet, l'utilisation de ce produit est particulièrement recommandé pour limiter le développement de risque infectieux (hépatites, virus HIV et Ebola, prions, SRAS et grippe aviaire). Dans une moindre mesure, l'hypochlorite est utilisé dans plusieurs produits pharmaceutiques, notamment les liqueurs de Labarraque et de Dakin utilisées pour aseptiser la peau avant certains soins.

Les solutions d'hypochlorite utilisées dans la désinfection contenant du perchlorate, l'utilisation de solution de désinfection (la Javel, par exemple) abouti à la libération de perchlorate dans l'environnement (Stanford et al., 2011; Brown and Gu, 2006).

3.3.5. Pyrotechnie militaire et civile obsolète

Les chlorates ont initialement été synthétisés à des fins de pyrotechnie militaire dès la fin du XIXème siècle. Ces explosifs ont été largement mis en œuvre par les belligérants lors du premier conflit mondial (Tableau 7).

Les sels de chlorate utilisés dans la fabrication de ces explosifs contenant des perchlorates, l'utilisation de ces explosifs chlorés, notamment durant la première guerre mondiale, est une source possible de dissémination du perchlorate dans l'environnement. De plus, le chlorate de potassium peut se transformer en perchlorate lorsqu'il est chauffé (USEPA, 2000a,b ; Haziz et Hatzinger, 2009) :



(13)

Il est important de noter que les explosifs à base de chlorates sont interdits en France depuis plus de 20 ans. Ce type de dispositif n'étant plus fabriqué ou utilisé à présent, il est probable que les explosifs à base de chlorate se retrouvent actuellement dans des zones de stockages, qui peuvent être des sources potentielles de dissémination des perchlorates dans l'environnement.

Tableau 7 : Liste non exhaustive des principaux produits pyrotechniques à base de chlorate utilisés durant la première guerre mondiale (D'après Haziz et Hatzinger, 2009)

Produits pyrotechniques	% de ClO_3	Cations associés	Utilisation
Abonachite 2 et monachite	13	Na^+	Grenade allemande
Pyrodialite (Koronite) et Steelite (Albite)	80	Na^+	Munitions allemandes
Cheddite	75-85	Na^+, K^+	Grenade française
Gheddite	-	K^+	Munitions

Les activités qui produisent ou utilisent des perchlorates ou des composés pouvant contenir des perchlorates sous forme d'impuretés sont listées dans le Tableau 8. Les composés potentiellement marqueurs des activités identifiées ont aussi été recherchés et listés dans le même tableau. Ces composés sont potentiellement produits en même temps que les perchlorates. Ils n'ont en revanche pas nécessairement les mêmes propriétés intrinsèques et de transfert de sorte qu'ils ne peuvent pas être considérés, en l'état, comme des traceurs de la contamination par les perchlorates. Il conviendrait en effet de vérifier, pour chacun d'eux, s'ils sont susceptibles de suivre les mêmes modalités de transfert vers les eaux souterraines que les perchlorates. Les éléments respectant cette condition pourraient alors être recherchés dans les ressources contaminées par les perchlorates afin d'aider à identifier plus précisément l'origine des pollutions observées.

Tableau 8 : Secteurs d'activités manipulant des sels de perchlorate et composés associés

Activités	Types de sel de perchlorates	Composé associé	Origine potentielle d'émission
Poudres explosives et poudres expérimentales	NH_4ClO_4 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \bullet 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{LiClO}_4 \bullet 3\text{H}_2\text{O}$	NH_4 , Ba, Li, Al ClO_3 , Cr_2O_7 , Cl Liant (liant basé sur un ester nitrique, liant inerte à base de polybutadiène, liant à base de polypropylène glycol, etc.) Autres combustibles (nitroglycérine, nitrocellulose, HMX, etc.)	Sites de production Sites d'essai de propulseurs Industrie de l'armement (sites militaires, sites d'utilisation, site d'essai et de stockage) Sites de lancements aérospatiaux
Explosifs et explosifs expérimentaux	KClO_4 AgClO_4 NaClO_4	K, Ag, Na ClO_3 , NO_3 , Hg, Cl, H_2O_2 , Autres composés explosifs (poudre noire, TNT, PETN, RDX, cire, Nitroglycérine, nitrocellulose, fulminate de Pb, azoture de Pb, styphanate de Pb, Composé explosifs présents dans la pyrotechnique militaire ancienne (2,4/2,6 dinitrotoluènes, naphtalène, nitro-naphtalènes, etc.)	Sites de production Industries de l'armement (sites militaires, sites d'utilisation, sites d'essai et de stockage) Anciens champs de batailles Anciens dépôts de munitions Mines/carrières Anciens sites miniers et exhaures
Produits pyrotechniques/ Fusées d'alarmes	NH_4ClO_4 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ KClO_4 $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$	NH_4 , Ba, Li, Al, Sr, Sb, Na, K, Cu NO_3 , CO_3 Gomme, Oxalate, Charbon, Gomme rouge, Liant (composé nitro-aromatiques)	Sites de production Sites d'utilisation (aires de tirs) Sites de stockage
Générateurs à oxygène	LiClO_4 KClO_4	Li, K	Sites de production

Activités	Types de sel de perchlorates	Composé associé	Origine potentielle d'émission
Airbags	NH ₄ ClO ₄ KClO ₄ NaClO ₄	Li, K, Cu, Al, Na Cl, ClO ₃ , NO ₃ Azoture de sodium	Sites de production / Casses automobiles
Métallurgie	HClO ₄	Ti, Fe, Cu, Y, F, Al	Sites de production Industries métallurgiques
Batterie	LiClO ₄ Mg(ClO ₄) ₂	Li, Mg, Co, Mn, Zn (électrode)	Sites de production / Casses automobiles
Industries de plasturgie (fabrication de PVC)	NH ₄ ClO ₄ LiClO ₄	NH ₄ , Li Cl PVC, vinyle, oxydes de polyéthylène, polyéthylènes glycol, poly(vinylpyridine)	Sites de production Réseau de distribution
Activité pharmaceutique	KClO ₄ RbClO ₄	K, Rb	Sites de production
Industrie chimique (catalyseurs, agents déshydratants, électrolytes)	Ca(ClO ₄) ₂ Mg(ClO ₄) ₂ HClO ₄ KClO ₄ NaClO ₄	Ca, Mg, K, Na Composés organo-fluorés	Sites de production
Herbicides (Impuretés)	NaClO ₄	Na ⁺ ClO ₃ ⁻	Sites de production Exploitations agricoles
Production de papier/ Production de cuir (Impuretés)	HClO ₄ NaClO ₄	Na ⁺ ClO ₃ ⁻	Sites de production
Engrais (Impuretés)	NaClO ₄	-	Sites de production

4. Atlas des activités industrielles et militaires potentiellement émettrices d'ions perchlorates

Après avoir identifié les activités qui produisent ou utilisent des ions perchlorates ou des composés pouvant contenir des perchlorates sous forme d'impuretés, il convient de les quantifier et de les localiser, à une échelle nationale dans un premier temps. Cet exercice, s'il est envisageable pour ce qui concerne les émissions ponctuelles de perchlorates (activités industrielles et militaires essentiellement), est plus difficile à réaliser pour les émissions diffuses d'origine agricole. Dans le cadre de la présente étude, seules les activités industrielles et militaires ont été ciblées et localisées sur le territoire national métropolitain. Un exercice similaire axé sur les activités agricoles potentiellement sources de contamination des eaux souterraines par les perchlorates pourra être envisagé ultérieurement.

L'objectif final consiste à déterminer les zones les plus « à risque » vis-à-vis de l'émission d'ion perchlorate vers les aquifères sous-jacents. Ces zones sont définies par le croisement des deux facteurs suivants :

- une densité importante de sites « à risque » d'origine industrielle ou militaire ;
- une vulnérabilité intrinsèque de l'aquifère élevée.

4.1. METHODE DE LOCALISATION A L'ECHELLE NATIONALE DES ACTIVITES POTENTIELLEMENT EMETTRICES DE PERCHLORATES

4.1.1. Les activités industrielles

Les activités industrielles identifiées au chapitre 3 ont été recherchées et extraites de la base de données BASIAS qui recense les activités industrielles actuelles et passées sur le territoire français. Les activités sont extraites de la base en s'appuyant à la fois sur leurs codes NAF⁴ mais aussi sur des mots clefs qui accompagnent la majorité des sites répertoriés dans BASIAS (cf. Tableau 9). Dans la plupart des cas en effet, une requête basée sur le seul code NAF n'est pas suffisante pour recenser tous les sites industriels potentiels associés à cette activité. En effet, BASIAS comporte un grand nombre de sites pour lesquels l'activité n'est pas toujours codifiée selon cette nomenclature. Néanmoins elle peut être décrite dans la raison sociale ou le nom usuel de l'entreprise. C'est la raison pour laquelle il a fallu compléter les requêtes « code NAF » par des requêtes complémentaires basées sur du descriptif.

Les quatre premiers types d'activité listés dans ce tableau correspondent, d'après l'état des connaissances actuel, aux secteurs industriels les plus « à risque » vis-à-vis de l'émission d'ions perchlorates. Dans un souci d'exhaustivité concernant les sources

⁴ Nomenclature d'Activités Française

d'origine industrielle, six autres secteurs ont également été analysés. Le degré d'incertitude sur la réelle incidence de ces sites est en revanche supérieur.

Dans la mesure du possible, une vérification a été menée pour ne pas doubler les résultats des différentes requêtes. En effet, un même site peut être répertorié comme appartenant à plusieurs des secteurs d'activité listés dans le tableau.

Tableau 9 : Secteurs d'activités visés et modalités d'identification et de sélection des sites associés parmi ceux répertoriés dans la base BASIAS (extraction du 27/05/2013).

Activités ciblées	Requête principale basée sur le Code NAF	Requêtes complémentaires basées sur le descriptif	Nombre de sites répertoriés en métropole	Commentaires
Fabrication et/ou dépôt de produits chloratés	Aucun code NAF suffisamment précis	La raison sociale ou le nom usuel contiennent le terme "chlorat"	48	
Fabrication et/ou dépôt de produits explosifs ou pyrotechniques	c20.51z	La raison sociale ou le nom usuel contiennent le terme "explosif" ou "pyrotech"	2849	Les dépôts d'explosifs chloratés ne sont pas comptabilisés ici mais plutôt dans la ligne précédente
Construction aéronautique et spatiale	c30.3	La raison sociale ou le nom usuel contiennent le terme "aéronautique" ou "aérospatial"	224	Les aérodromes n'ont pas été considérés
Fabrication et/ou dépôt d'armes et de munitions	c25.40z	La raison sociale ou le nom usuel contiennent le terme "munition" ou "cartouche"	286	Les fabricants de cartouches pour l'imprimerie ont été enlevés
Fabrication de verre et d'articles en verre et atelier d'argenterie	c23.1	La raison sociale ou le nom usuel contiennent le terme "verrerie"	1157	
Sites industriels avec traitement électrolytique	c25.61z (uniquement)	La raison sociale ou le nom usuel contiennent le terme "electroly"	2898	Limitation de la requête NAF aux sites ayant c25.61z pour unique activité
Apprêt et tannage des cuirs	c15.11z	La raison sociale ou le nom usuel contiennent le terme "tannage" ou "tannerie"	4847	
Fabrication de produits azotés et d'engrais	c20.15z	La raison sociale ou le nom usuel contiennent le terme "engrais"	2376	
Fabrication de pâte à papier, de papier et de carton	c17.1	La raison sociale ou le nom usuel contiennent le terme "papeterie" ou "cartonnage"	1200	Les sites uniquement "imprimeries" ont été enlevés
Casses automobiles (problématique des airbags)	Aucun suffisamment précis	La raison sociale ou le nom usuel contiennent le terme "casse"	846	
Total			16731	

D'un point de vue localisation géographique, certaines activités ont parfois une emprise régionale marquée. Par exemple, les sites industriels référencés dans BASIAS et associés à la construction aéronautique et spatiale et à la fabrication et/ou dépôt d'armes et de munitions sont principalement localisés dans le quart Sud-Ouest du territoire métropolitain avec des tissus urbains majeurs comme Toulouse, Pau et Bordeaux (Illustration 2).

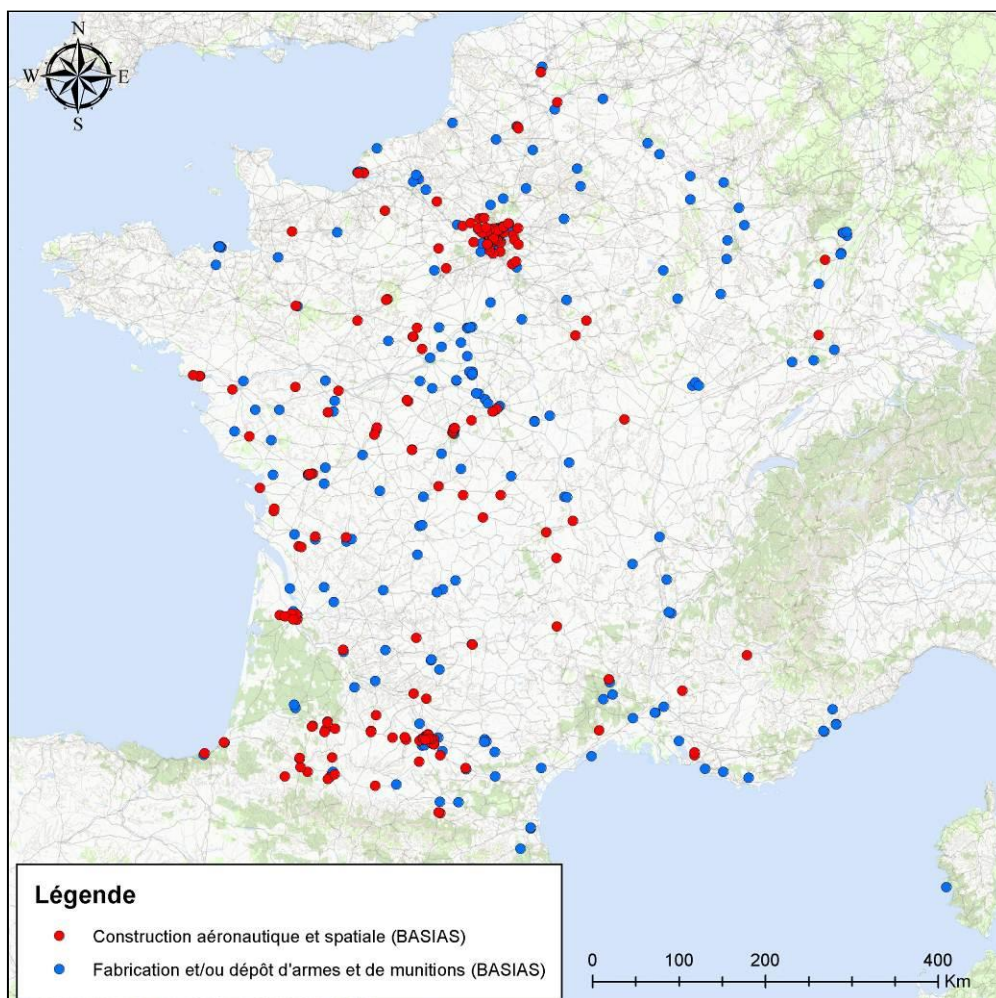


Illustration 2 : Répartition des sites industriels liés à la construction aéronautique et spatiale et liés à la fabrication et/ou dépôts d'armes et de munitions, sur le territoire métropolitain (source : BASIAS 27/05/2013)

Les sites de fabrication et/ou de dépôt de produits explosifs et pyrotechniques ont été recensés, pour une large majorité, dans les régions Midi-Pyrénées, Languedoc-Roussillon et Provence-Alpes-Côte d'azur (Illustration 3). D'autres régions comme l'Île-de-France, la Lorraine ou la Basse-Normandie possèdent également de nombreux sites dans ce domaine d'activité.

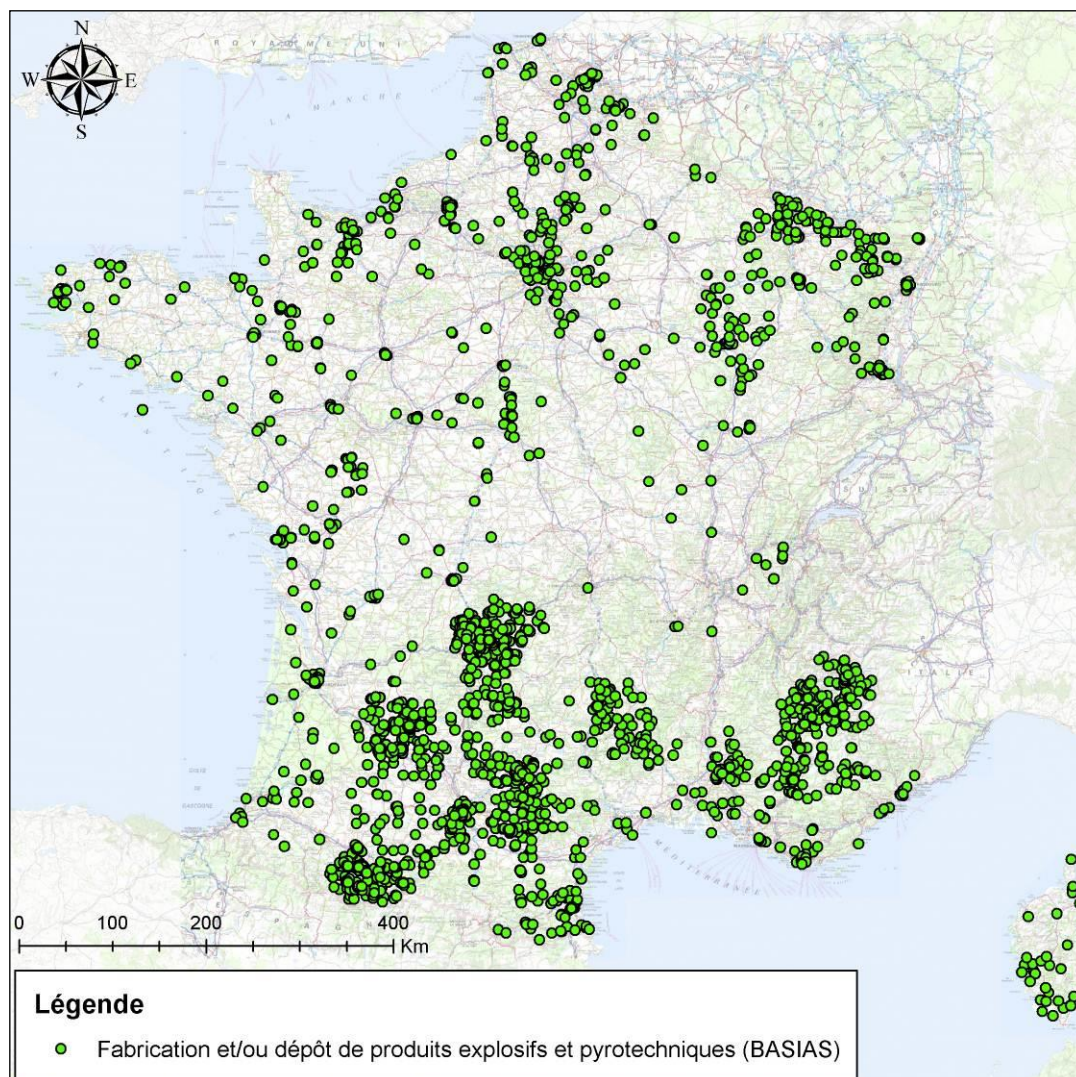


Illustration 3 : Répartition des sites industriels liés à la fabrication et/ou le dépôt de produits explosifs et pyrotechniques, sur le territoire métropolitain (source : BASIAS)

Il est bien entendu essentiel de garder en mémoire qu'il s'agit ici d'une photographie, à une date donnée, de l'état d'avancement de l'inventaire réalisé dans BASIAS. Certaines régions comme Rhône-Alpes ne semblent pas bénéficier d'un inventaire aussi exhaustif que celui réalisé dans d'autres régions.

4.1.2. Les sites d'activités militaires

En parallèle à l'origine industrielle des perchlorates et comme précisé aux chapitres 3.2.1 et 3.3.5, une autre source possible d'émission est constituée par les sites où ont été déversés, stockés et/ou enfouis des explosifs contenant des perchlorates. En France métropolitaine, la BD Cavités répertorie les sites d'activités militaires passées.

Elle recense en effet 6059 cavités d'origine militaire, sous des formes diverses (sapes de guerre, tranchées, cratères visible ou supposés d'obus...).

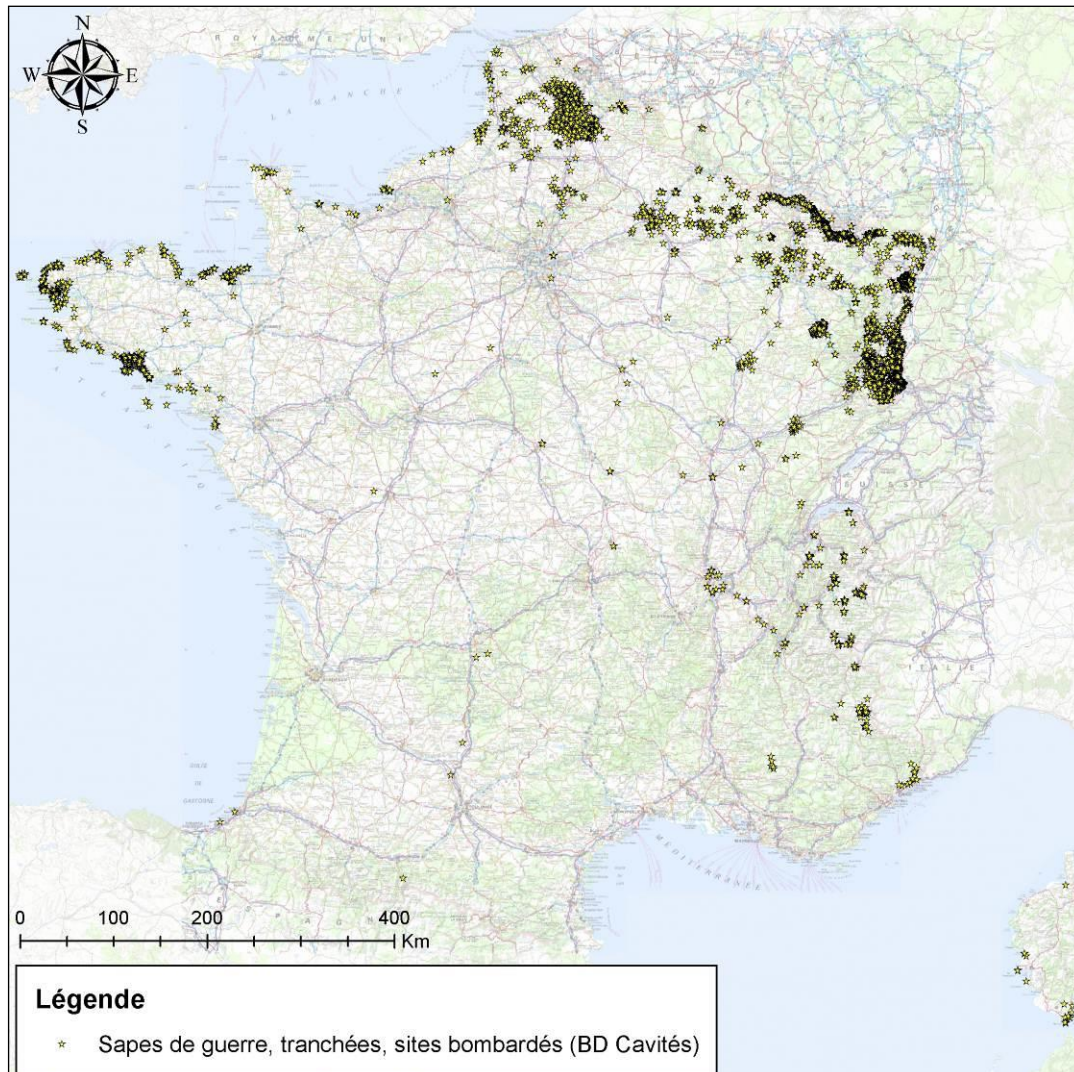


Illustration 4 : Répartition des cavités d'origine militaires recensées sur le territoire métropolitain (source : BD Cavités)

Comme le montre l'illustration 4, l'essentiel de ces cavités est situé dans les régions frontalières du Nord et du Nord-Est qui ont été durement touchées durant les grands conflits du 20^{ème} siècle. La côte bretonne est également très représentée mais elle ne concerne que des événements associés à la seconde guerre mondiale.

Après la Première Guerre mondiale, environ 120 000 hectares de champs de batailles ont été classés en « zone rouge » en France, à cause des dégâts physiques majeurs sur le milieu et en raison de la présence de milliers de cadavres et de millions de munitions non explosées. Ce statut a provoqué l'interdiction provisoire ou définitive de certaines activités dans ces zones.

En 1919, une cartographie du Nord et de l'Est de la France en trois niveaux de séquelles a été produite (Illustration 5) :

- Zones vertes : caractérisées par des dégâts moyens, ce sont les zones de passage ou de stationnement des armées, avec d'éventuels restes de dépôts de munitions, de matériels, casemates ou déchets divers.
- Zones jaunes : zones brièvement ou ponctuellement touchées par les combats, généralement derrière les lignes de front ou éloignées, où les infrastructures routières sont à peu près fonctionnelles après l'armistice, malgré les tranchées, trous d'obus, ou des sols localement criblés de projectiles « souvent non éclatés »,
- Zones rouges : zones correspondant aux lignes de front des armées, où sont concentrés les dommages majeurs. Les sols y sont bouleversés et les infrastructures routières, ferroviaires, industrielles ainsi que les ponts, ports et canaux y sont généralement totalement détruits.

Au Nord-Est de Paris, le croisement de cette cartographie avec les sites répertoriés dans la BD Cavités montre une très bonne corrélation spatiale. La densité de cavités d'origine militaire répertoriées dans la BD Cavités permet donc vraisemblablement d'apprécier de manière pertinente l'intensité des bombardements de la première guerre mondiale.

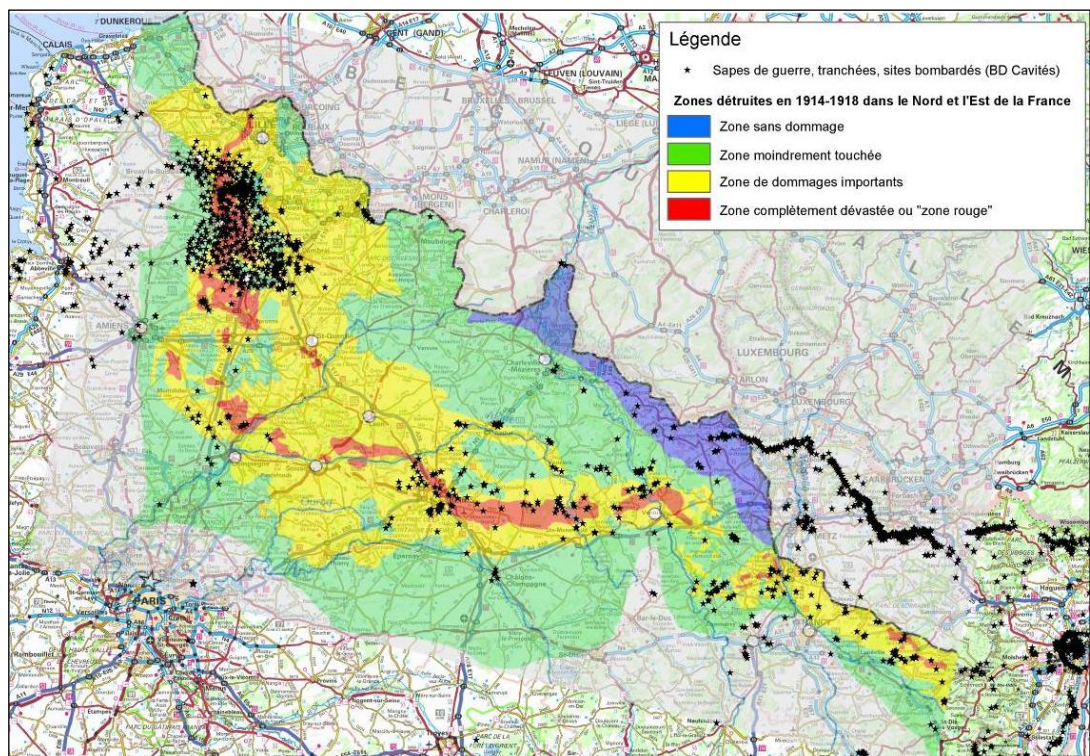


Illustration 5 : Croisement des cavités d'origine militaire répertoriées dans la BD Cavités avec la carte des zones bleues, rouges et jaunes telles que décidées ou négociées après la fin de la Première Guerre mondiale.

Ces sites sont concentrés dans les zones rouges qui sont les plus durement touchées durant la Première Guerre mondiale. La BD Cavités peut dès lors être considérée comme suffisamment exhaustive (au moins pour les secteurs Nord et Nord-Est) pour définir les secteurs d'origine militaire potentiellement émetteurs d'ions perchlorate.

4.2. LIMITES DE LA METHODE

L'exercice qui a été mené dans le cadre de cette étude a été uniquement dirigé vers :

- les activités industrielles répertoriées dans BASIAS (extraction réalisée le 27/05/2013) ;
- les sapes de guerre, tranchées et zones de bombardements répertoriés dans la BD Cavités (extraction réalisée le 11/09/2013).

D'autres sources potentielles émettrices d'ions perchlorates décrites dans le chapitre 3 n'ont pas pu être recensées. C'est le cas notamment des perchlorates dont l'origine potentielle serait agricole et donc diffuse, via l'utilisation d'engrais chiliens et de pesticides chlorés, car il est difficile de reconstituer les importations (volumes) et les épandages (zones) historiques.

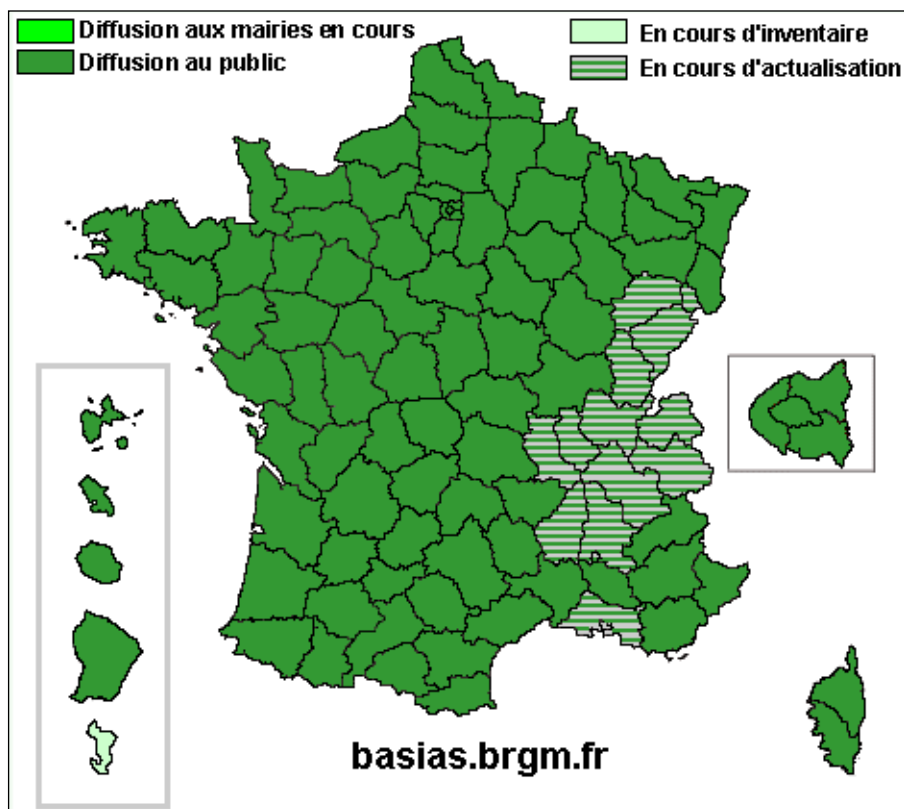


Illustration 6 : Carte présentant l'état d'avancement de l'inventaire historique des sites industriels et activités de service en France métropolitaine et dans les DOM (fin 2012).

De plus, comme toute base de données, l'exhaustivité et le caractère « à jour » des informations fournies dans BASIAS et dans la BD Cavités n'est pas garantie. L'inventaire des activités industrielles est d'ailleurs toujours en cours d'actualisation pour les régions Rhône-Alpes et Franche-Comté ainsi que le département des Bouches-du-Rhône (Illustration 6).

Des incertitudes subsistent également dans le positionnement géographique de certains sites industriels recensés. Dans BASIAS, il existe plusieurs champs relatifs aux coordonnées géographiques, selon l'état des connaissances et la date à laquelle le site a été bancarisé dans la base.

Au total, 260 016 sites possédant une information sur la localisation (coordonnées ou commune) ont été extraits de BASIAS (extraction totale avant filtre sur l'utilisation potentielle de perchlorates). Parmi eux :

- 99 995 sites sont localisés au centroïde du site industriel, calculé à partir de cartes IGN au 1/25000 ;
- 104 610 sites sont positionnés en fonction de l'adresse du site industriel, à l'aide d'un géocodeur, avec deux niveaux de détail, soit au numéro (le plus précis) soit à la rue (si plusieurs sites industriels recensés dans BASIAS sont situés sur cette rue alors ils auront les mêmes valeurs de coordonnées) ;
- 55 411 sites ne possèdent aucune coordonnée précise mais uniquement des informations sur la commune d'appartenance. Pour les besoins de l'étude, ils ont donc été positionnés au centroïde de la commune.

Un travail a été mené afin de corriger des positionnements aberrants pour plusieurs dizaines de sites d'intérêt, en les repositionnant par défaut au centroïde de leur commune d'appartenance.

En parallèle, les informations liées aux sapes de guerre et bombardements militaires qui sont répertoriées dans la BD Cavités ne bénéficient pas d'un même degré d'exhaustivité sur l'ensemble du territoire. En plus de cela, la précision sur la localisation des sites est variable. Sur les 6059 sites recensés en France métropolitaine :

- 2639 points sont positionnés de manière précise (erreur de 5 à 20 m) ;
- 2737 points sont positionnés de manière approchée (erreur de 20 à 200 m) ;
- 284 points sont mal positionnés (erreur probable de 200 à 1000 m) ;
- 399 points sont positionnés au centroïde de la commune, faute de connaître, même de manière imprécise, la localisation du site en question.

Enfin, aucun attribut de la base BD Cavités ne permet de différencier les sapes de guerres et zones bombardées en fonction des conflits (1^{ère} guerre ou 2^{nde} guerre mondiale).

4.3. CARTE DE LOCALISATION DES ACTIVITES POTENTIELLEMENT EMETTRICES PAR GRANDS BASSINS HYDROGRAPHIQUES

Les cartes suivantes (Illustration 7, Illustration 8, Illustration 9, Illustration 10, Illustration 11, Illustration 12 et Illustration 13) localisent l'ensemble des activités industrielles et militaires qui produisent ou utilisent des ions perchlorates ou des composés contenant des impuretés sous forme de perchlorates sur les grands bassins hydrographiques de Loire-Bretagne, Seine-Normandie, Artois-Picardie, Rhin-Meuse, Adour-Garonne, Rhône-Méditerranée et Corse respectivement. Ces cartes sont un premier outil de gestion destiné aux agences de l'eau qui peuvent rapidement estimer et localiser les secteurs des bassins potentiellement à risque d'émission de perchlorates via les activités actuelles et/ou passées industrielles et militaires.

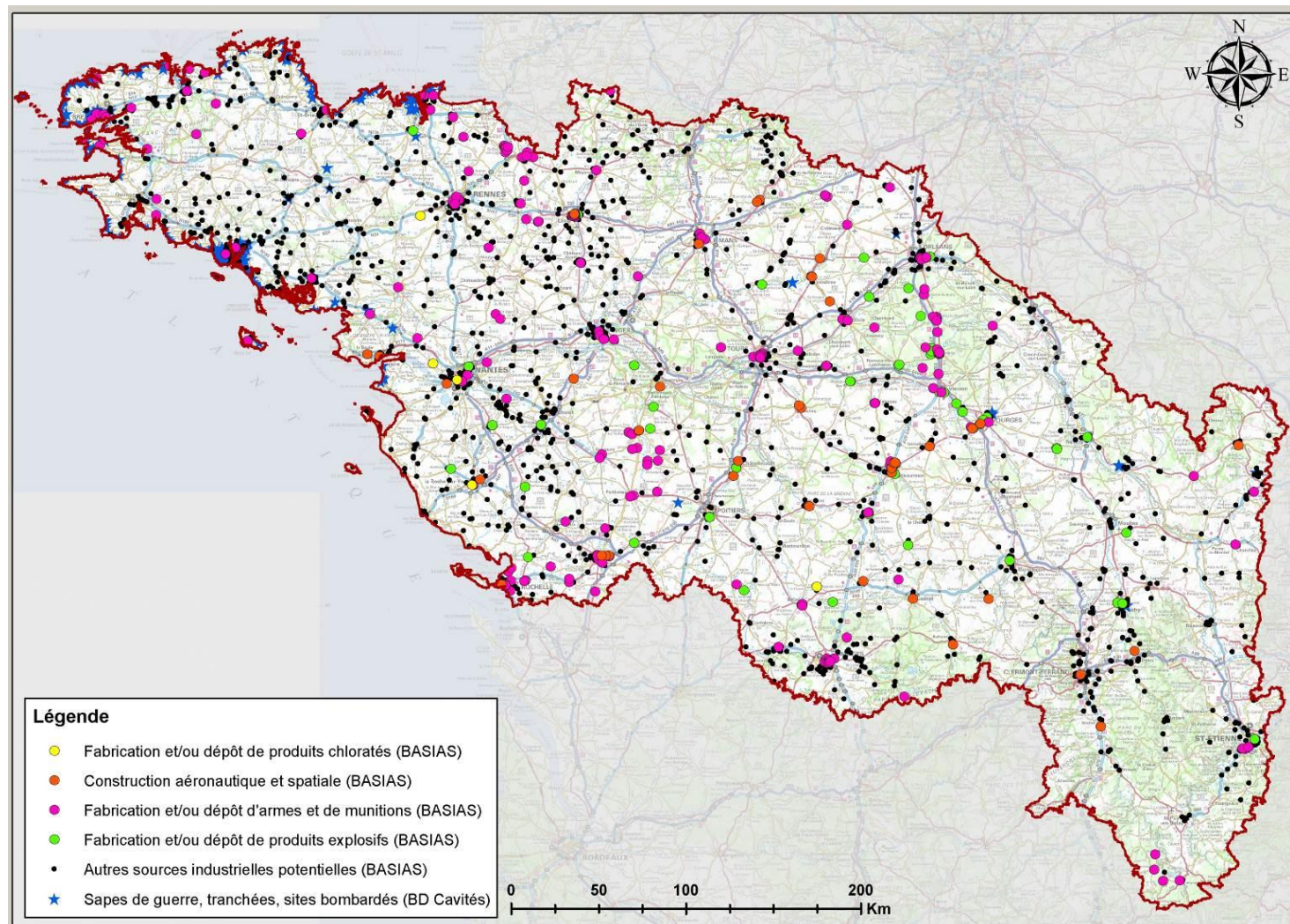


Illustration 7 : Répartition des sites industriels et militaires potentiellement émetteurs d'ions perchlorates dans le bassin Loire-Bretagne.

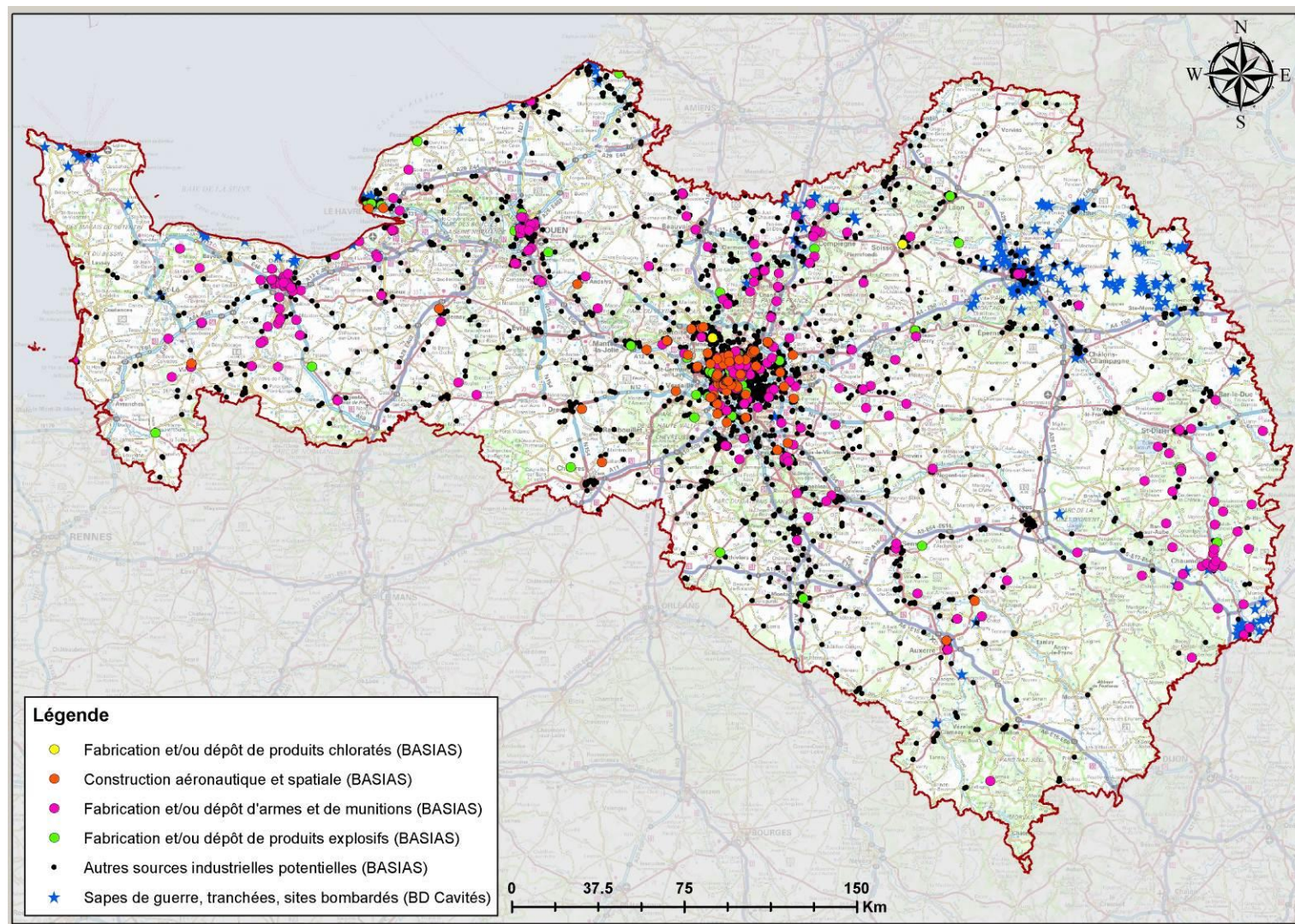


Illustration 8 : Répartition des sites industriels et militaires potentiellement émetteurs d'ions perchlorates dans le bassin Seine-Normandie.

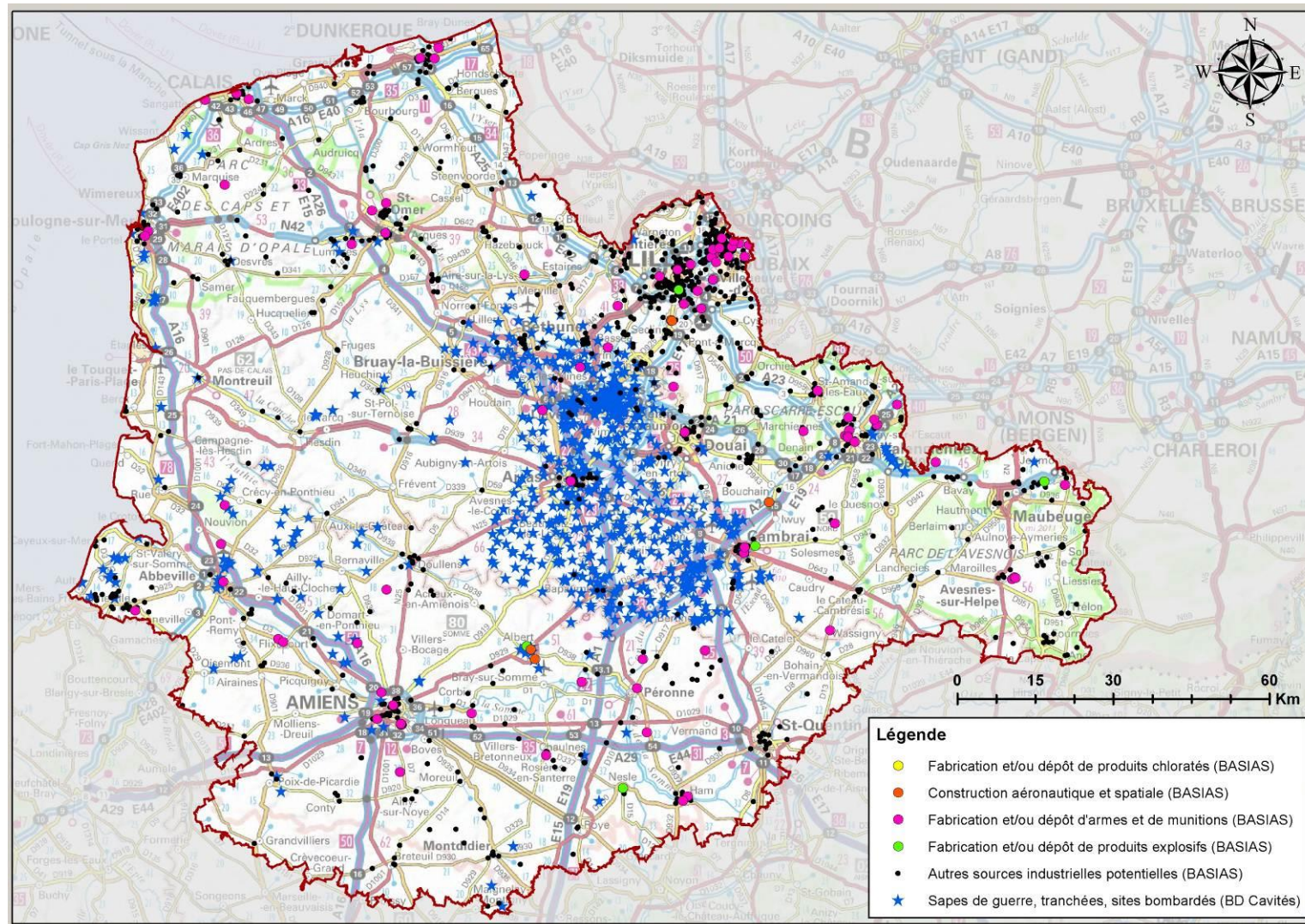


Illustration 9 : Répartition des sites industriels et militaires potentiellement émetteurs d'ions perchlorates dans le bassin Artois-Picardie.

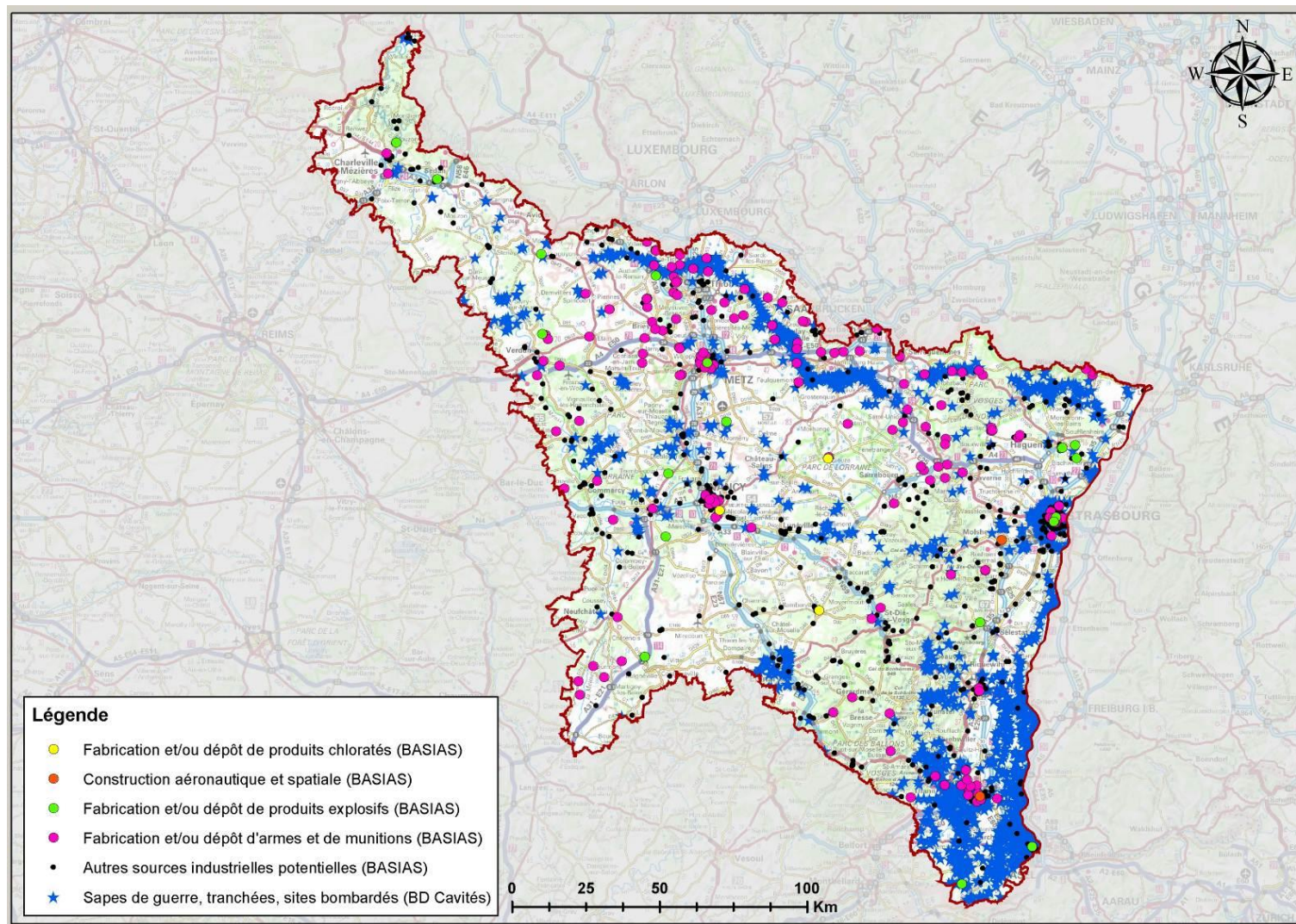


Illustration 10 : Répartition des sites industriels et militaires potentiellement émetteurs d'ions perchlorates dans le bassin Rhin-Meuse.

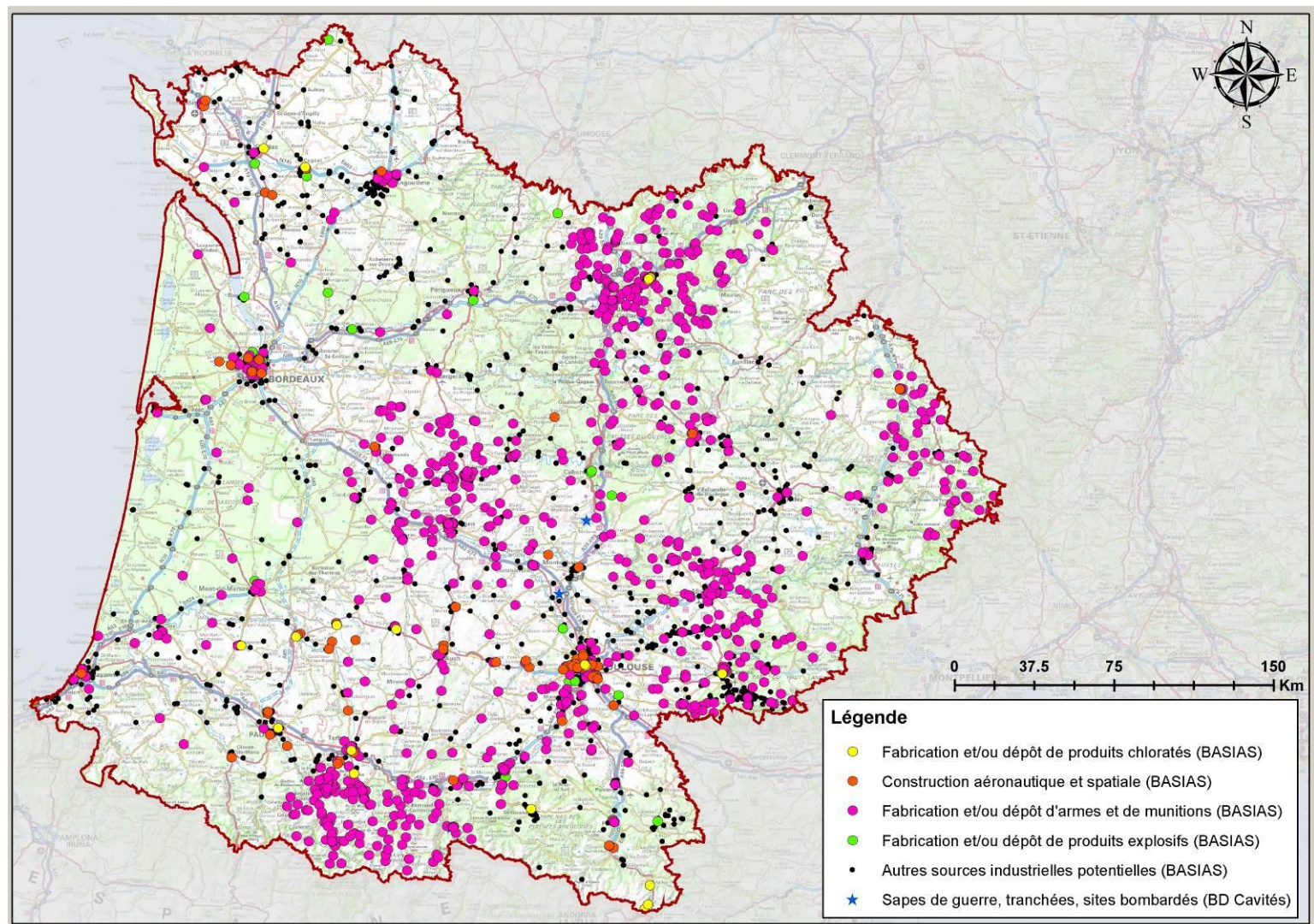


Illustration 11 : Répartition des sites industriels et militaires potentiellement émetteurs d'ions perchlorates dans le bassin Adour-Garonne.

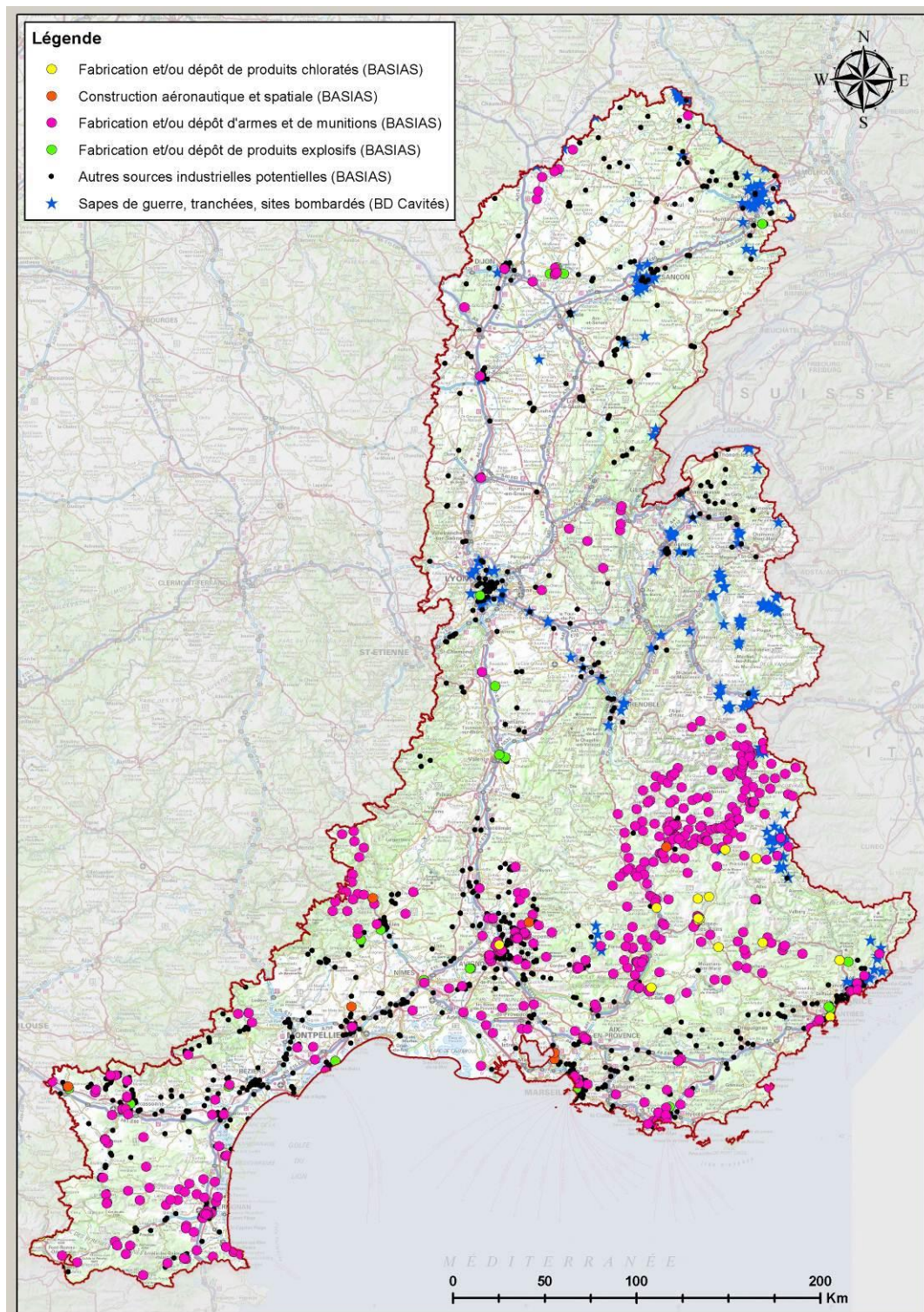


Illustration 12 : Répartition des sites industriels et militaires potentiellement émetteurs d'ions perchlorates dans le bassin Rhône-Méditerranée.



Illustration 13 : Répartition des sites industriels et militaires potentiellement émetteurs d'ions perchlorates en Corse.

5. Vulnérabilité des eaux souterraines de France métropolitaine vis-à-vis des ions perchlorates d'origine industrielle et militaire

5.1. CARTE NATIONALE DE VULNERABILITE INTRINSEQUE DES AQUIFERES : RAPPEL SUR LA METHODOLOGIE EMPLOYEE

5.1.1. Notions de vulnérabilité

Dans le domaine de la qualité des eaux, la vulnérabilité d'une ressource peut être définie, dans un sens large, comme sa plus ou moins grande capacité de défense « naturelle » face à un processus de contamination ; cette notion étant à relier avec le degré d'exposition de la ressource.

Plus généralement, le concept de vulnérabilité utilisé dans le cadre de la protection des ressources en eau repose sur la manière de décrire la sensibilité de la ressource à toute forme de stress. On peut donc parler de vulnérabilité des eaux à la sécheresse ou aux inondations par remontée de nappe, mais aussi aux contaminations chroniques ou diffuses.

L'action COST 620 (Vulnerability and risk mapping for the protection of karst aquifers) a contribué à la définition de deux concepts de vulnérabilité :

- la vulnérabilité intrinsèque est le terme utilisé pour représenter les caractéristiques topographiques, géologiques, hydrogéologiques, hydrologiques, pédologiques et les aménagements anthropiques qui déterminent les secteurs les plus contributifs à l'alimentation du captage qu'il soit souterrain ou de surface, donc susceptibles de représenter un vecteur de pollution prépondérant vis-à-vis du captage. La vulnérabilité intrinsèque reste indépendante de la nature des pollutions.
- la vulnérabilité spécifique est le terme utilisé pour définir la vulnérabilité d'une ressource captée à un contaminant particulier ou à un groupe de contaminants. Elle prend en compte les propriétés des contaminants et leurs relations avec les divers composants de la vulnérabilité intrinsèque.

En outre, la vulnérabilité intrinsèque peut être considérée comme invariante dans le temps (à notre échelle de travail) alors que la vulnérabilité spécifique (liée à l'émission de polluants éventuels) est évolutive et ne peut donc se caractériser qu'à un instant précis.

La vulnérabilité intrinsèque traduit en fait la capacité du premier réservoir souterrain à recevoir les eaux issues de la surface, qu'elles soient polluées ou non. Le transfert de ces eaux issues de la surface dans le sol s'effectue d'abord à travers la zone non saturée (ZNS) avant d'atteindre la zone saturée. La ZNS est la zone du sous-sol

comprise entre la surface du sol et la surface d'une nappe libre). Elle représente la zone d'infiltration de l'aquifère (Illustration 14).

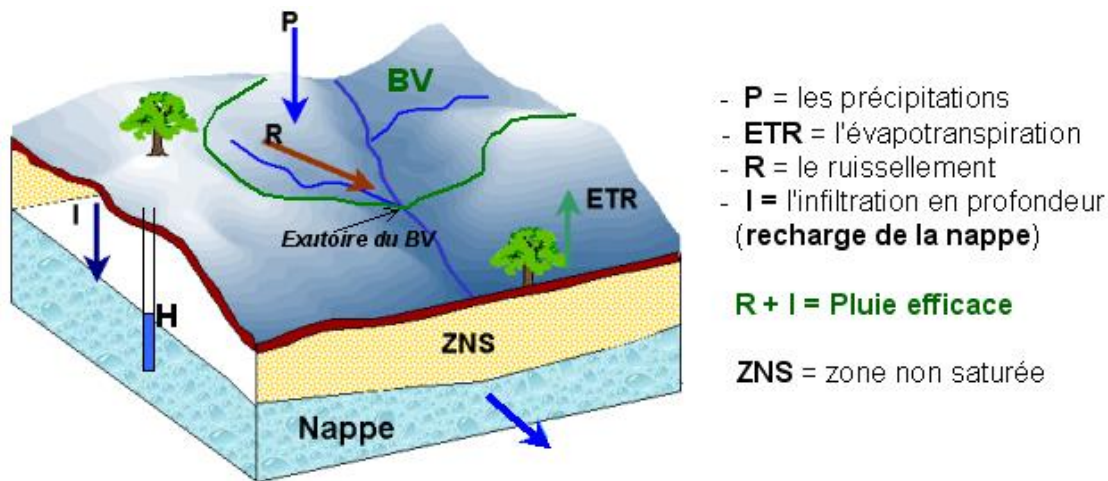


Illustration 14 : Schéma simplifié du fonctionnement d'un hydrosystème.

5.1.2. Méthode indirecte basée sur l'Indice de Développement et de Persistance des Réseaux (IDPR)

Une méthode indirecte basée sur l'IDPR a été retenue pour cartographier cette vulnérabilité à l'échelle nationale. Elle utilise les deux critères suivants :

- **L'IDPR** qui permet de rendre compte de façon indirecte de la capacité intrinsèque des formations du sous-sol à laisser infiltrer ou ruisseler les eaux de pluie. Cette notion d'infiltration est requise dans l'élaboration de toute carte de vulnérabilité et l'IDPR peut se substituer à de nombreux critères usuellement employés ;
- **L'épaisseur de la ZNS** : dans un milieu continu ou assimilé continu, la vulnérabilité de l'aquifère diminue avec la profondeur à laquelle il se trouve.

L'IDPR est calculé à partir de la BD CARTHAGE® pour la prise en compte du réseau hydrologique naturel (état et type d'écoulements, nature des axes hydrographiques) et du Modèle numérique de Terrain (MNT de la BD Alti) pour définir le réseau théorique des écoulements par l'analyse des talwegs. Sur le principe que l'organisation du réseau hydrographique est dépendant des formations géologiques (lithologie, structure) qui le supportent, la densité de drainage est révélatrice des formations et permet la substitution des données liées à la perméabilité des sols et sous-sol. Cette approche indirecte permet de s'affranchir de la détermination de critères tels que la perméabilité de l'aquifère, la nature de la ZNS et du sol, la cartographie des discontinuités.

Au niveau régional, la première carte de vulnérabilité intrinsèque produite avec l'IDPR a porté sur le territoire métropolitain de l'Agence de bassin Seine-Normandie, la

méthodologie a été validée au sein d'un groupe de travail constitué des représentants du MEDD, de l'agence de l'eau, des DIREN, des DRIRE et du BRGM (Mardhel *et al.*, 2006). D'autres territoires ont également fait l'objet d'une telle cartographie, comme le bassin Loire-Bretagne (Mardhel *et al.*, 2006) ou les régions Nord-Pas-de-Calais (Mardhel *et al.*, 2005) et Aquitaine (Mardhel, 2006). Cette méthode a également été appliquée dans plusieurs DOM pour cartographier la vulnérabilité des nappes, que ce soit en Guadeloupe (Bezalgues *et al.*, BRGM/RP-51783, 53456 et 54339), en Martinique (Allier *et al.*, 2008), à Mayotte (Malard *et al.*, 2009) ou à la Réunion (Aunay *et al.*, 2011).

La méthode indirecte basée sur l'Indice de Développement et de Persistance des Réseaux a été utilisée à l'échelle nationale sur la Slovénie (Mardhel *et al.*, 2004). Et dernièrement, cet indice a été calculé à l'échelle européenne pour le programme de recherche FOOTPRINT (<http://www.eu-footprint.org>).

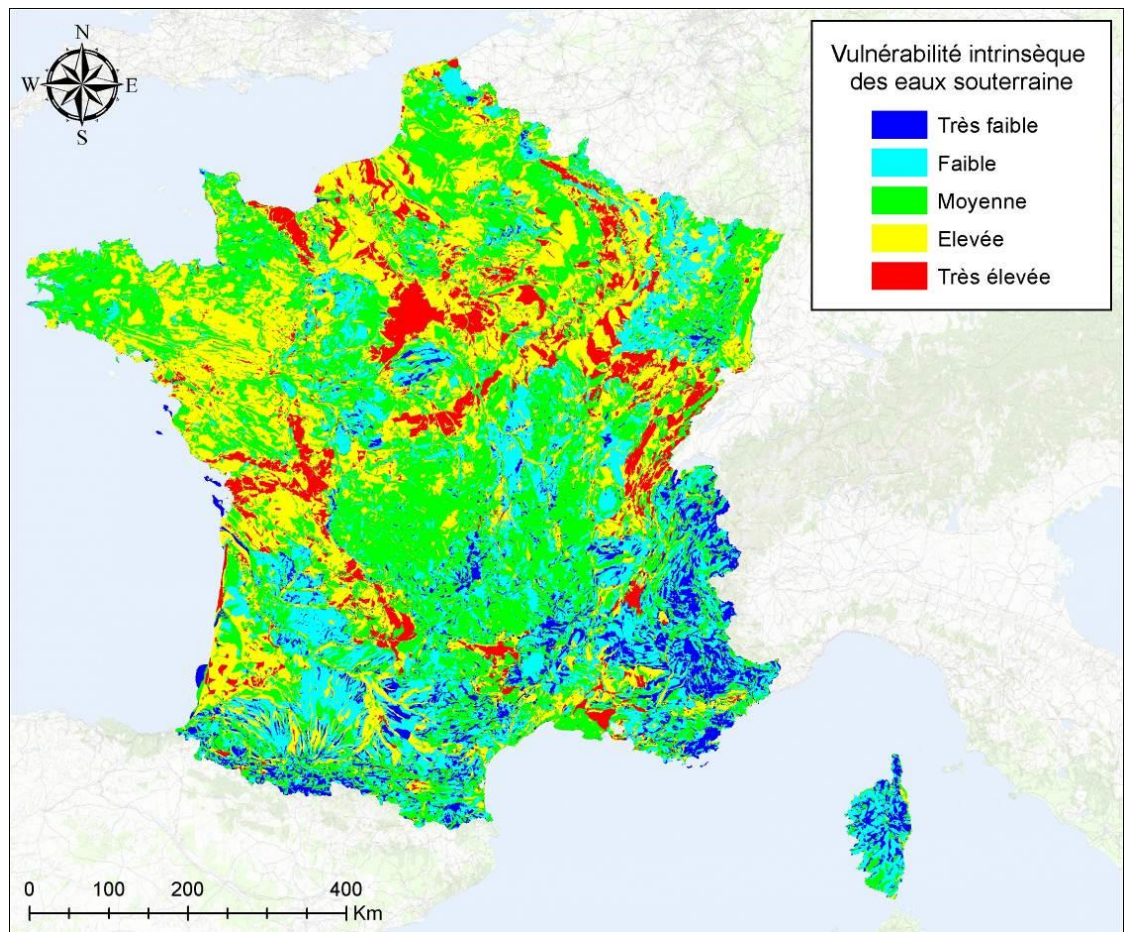


Illustration 15 : Cartographie nationale de la vulnérabilité intrinsèque simplifiée des eaux souterraines (2007).

Se basant notamment sur ces travaux, une carte à l'échelle nationale a pu être réalisée en 2007 (Illustration 15). L'adaptation des critères IDPR et ZNS à la typologie des

Masses d'Eau Souterraine (MESO) et à la présence d'écoulements karstiques, sur une échelle de travail appelée « unité fonctionnelle » (recoupement entre MESO, Référentiel Hydrogéologique Français BD RHF® version 1, géologie, bassins versants), permet la distinction de 5 classes de vulnérabilité intrinsèque simplifiée : faible à nulle, faible, moyenne, forte, et très forte. Les classes de vulnérabilité intrinsèque des aquifères sont définies « par construction ». L'application de la méthode décrite dans Mardhel et al. (2007) abouti à l'identification de 5 classes de vulnérabilité. Dans un souci de simplification de l'exercice et afin de rester cohérent avec l'échelle nationale de travail, les 2 premières et les deux dernières classes de vulnérabilité ont été fusionnées afin de former 3 classes de vulnérabilité : « faible », « moyenne » et « forte ».

La carte obtenue doit être interprétée non pas en tant que reflet d'une vulnérabilité absolue mais en tant que construction d'une hiérarchie des systèmes relativement à la vulnérabilité des premières nappes rencontrées. Cette hiérarchisation permet de cibler les zones prioritaires en matière de protection de la ressource.

5.2. SECTORISATION, DEFINITION DES UNITES DE TRAVAIL

Une fois les eaux souterraines atteintes par les perchlorates (transfert vertical au sein de la zone non saturée), ces derniers, de par leurs propriétés intrinsèques, tendent à migrer en suivant le sens d'écoulement des nappes. Il était important de prendre en compte ces considérations dans l'exercice d'estimation de la vulnérabilité spécifique des aquifères et donc, en premier lieu, dans la définition des unités spatiales de travail. Ainsi, les « unités homogènes », qui portent l'information de la carte de vulnérabilité nationale ont été redécoupées par les « bassins versants souterrains moyens théoriques ». Ces derniers, représentés sur l'illustration 16, ont été définis sur l'ensemble du territoire, à l'aide d'outils d'analyses spatiales sur ArcGIS et à partir du MNT de la BD Alti ainsi que de la grille nationale d'épaisseur de ZNS (Allier et al., 2011, Brugeron et al., 2012).

Nota : Ces bassins versants sont issus d'un calcul automatique, sans étude hydrogéologique locale. Même si des vérifications ont été menées par endroits sur le calage de leurs contours avec les cartes piézométries existantes, ces limites doivent être vérifiées à une échelle locale, surtout dans des contextes hydrogéologiques complexes.

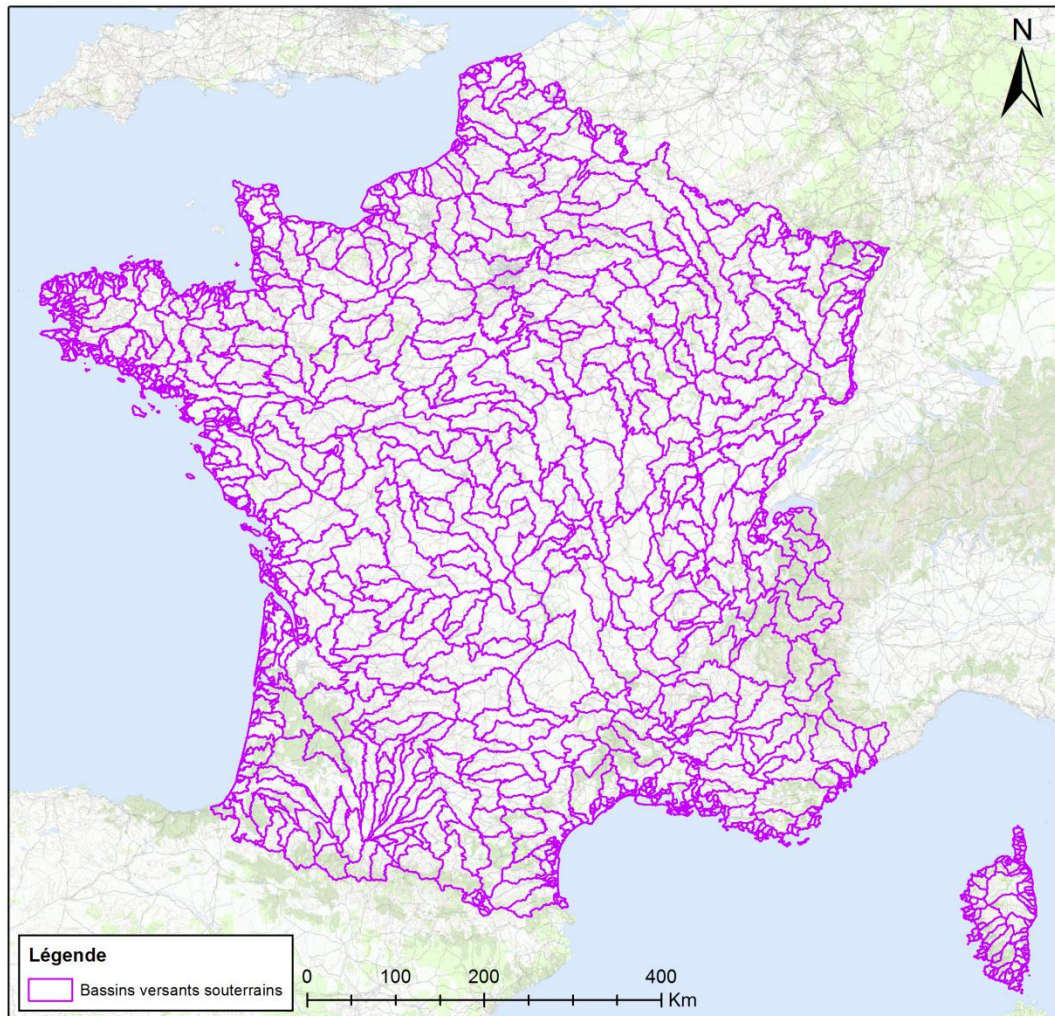


Illustration 16 : Carte des « bassins versants souterrains théoriques » déterminés à partir de la grille nationale d'épaisseur de ZNS

Par souci de simplification et pour éviter un trop grand nombre d'entités résultant du croisement entre les bassins versants souterrains et les polygones de vulnérabilité nationale, les classes de vulnérabilité « Très Faible » et « Faible » ont été regroupées, tout comme les classes « Très élevée » et « Élevée ».

Le croisement aboutit à un découpage du territoire métropolitain en environ 18 000 unités homogènes, après élimination des unités de superficie inférieure à 5 km² pour diminuer le nombre de polygones (Illustration 16). Ces unités sont nommées « unités fonctionnelles » dans la suite du rapport.

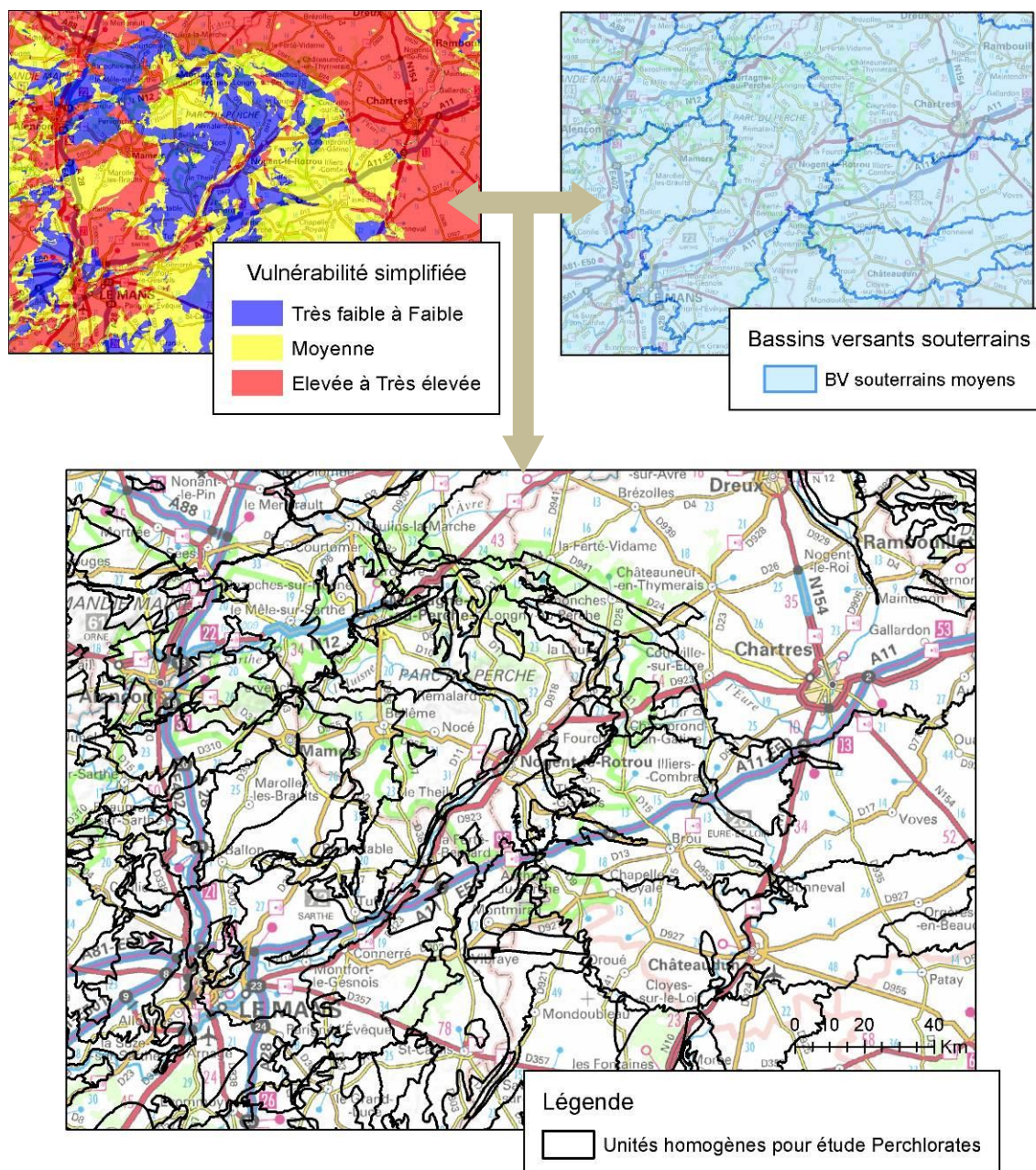


Illustration 17 : Zoom sur le croisement « Unités de vulnérabilité x BV souterrains » dans le secteur du Mans

Chacune de ces unités fonctionnelles est identifiée de manière unique et correspond à un contexte hydrologique et hydrogéologique particulier couplé à une classe de vulnérabilité particulière. Les étapes suivantes du calcul aboutissant à la caractérisation des zones « vulnérables » vis-à-vis de l'émission des ions perchlorates seront effectuées à l'échelle de ces unités fonctionnelles.

5.3. DENSITE DES SOURCES POTENTIELLES D'ORIGINE INDUSTRIELLE ET MILITAIRE ET ZONES « A RISQUE »

Les sites identifiés dans le Tableau 9 ont été dénombrés pour chaque unité fonctionnelle. Néanmoins, tous les secteurs industriels ne peuvent pas être considérés de la même manière vis-à-vis de ce risque d'émission. Le calcul de la densité simple (nombre de sites divisé par la superficie de l'unité homogène) ne paraît donc pas pertinent dans le sens où une casse automobile serait alors considérée aussi sensible qu'un site de fabrication de produits chloratés.

Dès lors, une pondération a été appliquée pour favoriser les quatre premières activités identifiées dans le Tableau 9, considérées les plus « à risque », ainsi que les zones de sapes de guerre et bombardements. Un poids de 10 leur a été attribué (un site « à haut risque d'émission » en vaut dix) tandis que les autres secteurs d'activités conservent un poids de 1.

Outre la volonté de bien cibler les secteurs industriels et militaires les plus pertinents, ce choix de pondération s'explique aussi par le fait que certains secteurs d'activité « secondaires » présentent un nombre de sites bien plus importants que les secteurs « à risque ». Le second objectif de cette pondération est donc de ne pas surestimer l'importance de ces sites secondaires dont l'influence pourrait être remise en cause, pour nombre d'entre eux, au cours d'une analyse réalisée à échelle plus grande. L'approche globale menée ici ne permettant pas d'atteindre ce degré de précision, il a été décidé de conserver ces sites en leur attribuant un poids faible.

Une « densité équivalente » a ainsi été estimée de la manière suivante : une unité homogène de 10 km² comptabilisant 2 sapes de guerre, 1 usine liée à l'aéronautique, 3 dépôts de munitions, 4 tanneries et 2 casses automobiles aura une densité équivalente de sources potentielles de $(2 \times 10 + 1 \times 10 + 3 \times 10 + 4 + 2)/10 = 6.6$ eqsites/km². Le calcul mené sur l'ensemble du territoire métropolitain aboutit à la carte présentée en Illustration 19.

Les classes de densités pondérées de sites potentiellement émetteurs d'ions perchlorates sont définies en fonction de la distribution des valeurs prises par l'ensemble des unités fonctionnelles créées pour l'étude. Toutefois, en raison de leur grand nombre (18 892) et de leur faible taille moyenne, de nombreuses unités fonctionnelles ne sont pas affectées par la présence d'activité potentiellement émettrice. Plus de 86% d'entre elles montrent une densité pondérée égale à 0. Ainsi, de manière à ne trop « tirer » la distribution des données vers 0, l'ensemble des unités fonctionnelles ne disposant pas d'activité « à risque » a été considéré comme une seule unité dans le calcul de distribution. L'Illustration 18 montre la courbe de distribution des densités pondérées d'activités potentiellement émettrices de perchlorate à l'échelle des unités fonctionnelles définies sur l'ensemble du territoire métropolitain.

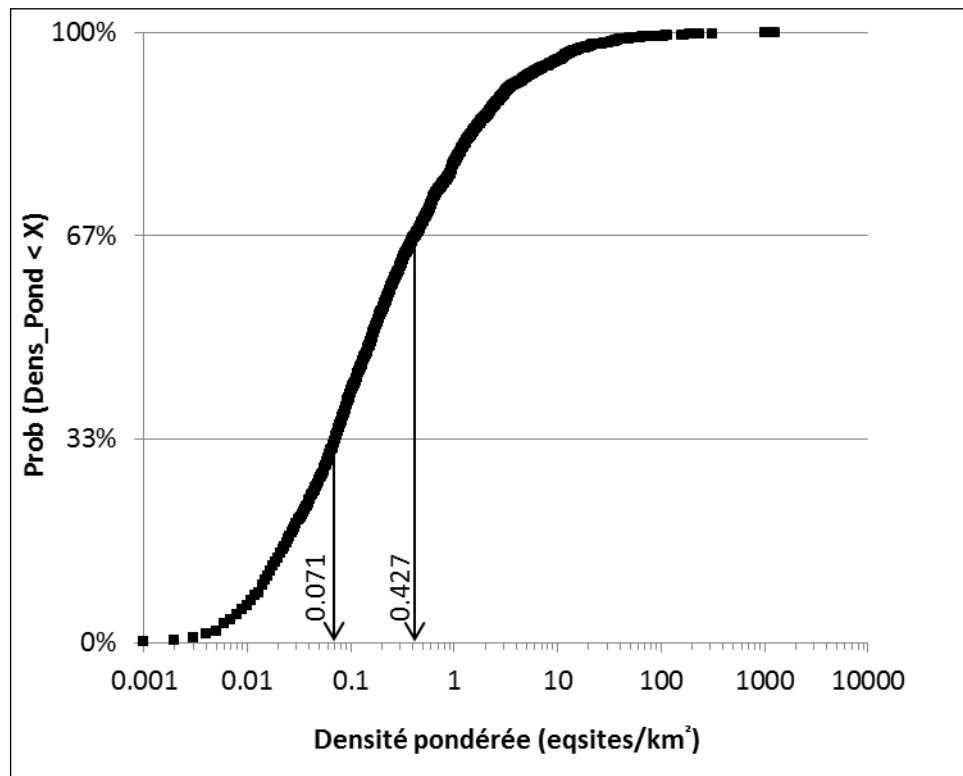


Illustration 18 : Courbe de distribution des valeurs de densités pondérées d'activités potentiellement émettrices d'ions perchlorates des unités fonctionnelles (les unités fonctionnelles à densité pondérée = 0 ont été regroupées en une seule unité).

L'analyse de la distribution de ces données permet de définir, en cohérence avec les classes de vulnérabilité intrinsèque des aquifères, 3 classes de densités pondérées d'activités potentiellement émettrices d'ions perchlorates dans l'environnement. Les bornes supérieures des 3 classes correspondent aux valeurs de densité pondérée en dessous-desquelles respectivement un tiers, deux tiers et l'intégralité de l'effectif des unités fonctionnelles potentiellement affectées par une activité émettrice sont représentés. Ainsi :

- une faible densité pondérée est une densité inférieure ou égale à 0,071 eqsites/km²,
- une forte densité pondérée est une densité supérieure ou égale à 0,427 eqsites/km²,
- une densité pondérée moyenne est comprise entre ces deux valeurs (médiane de 0,163 eqsites/km².)

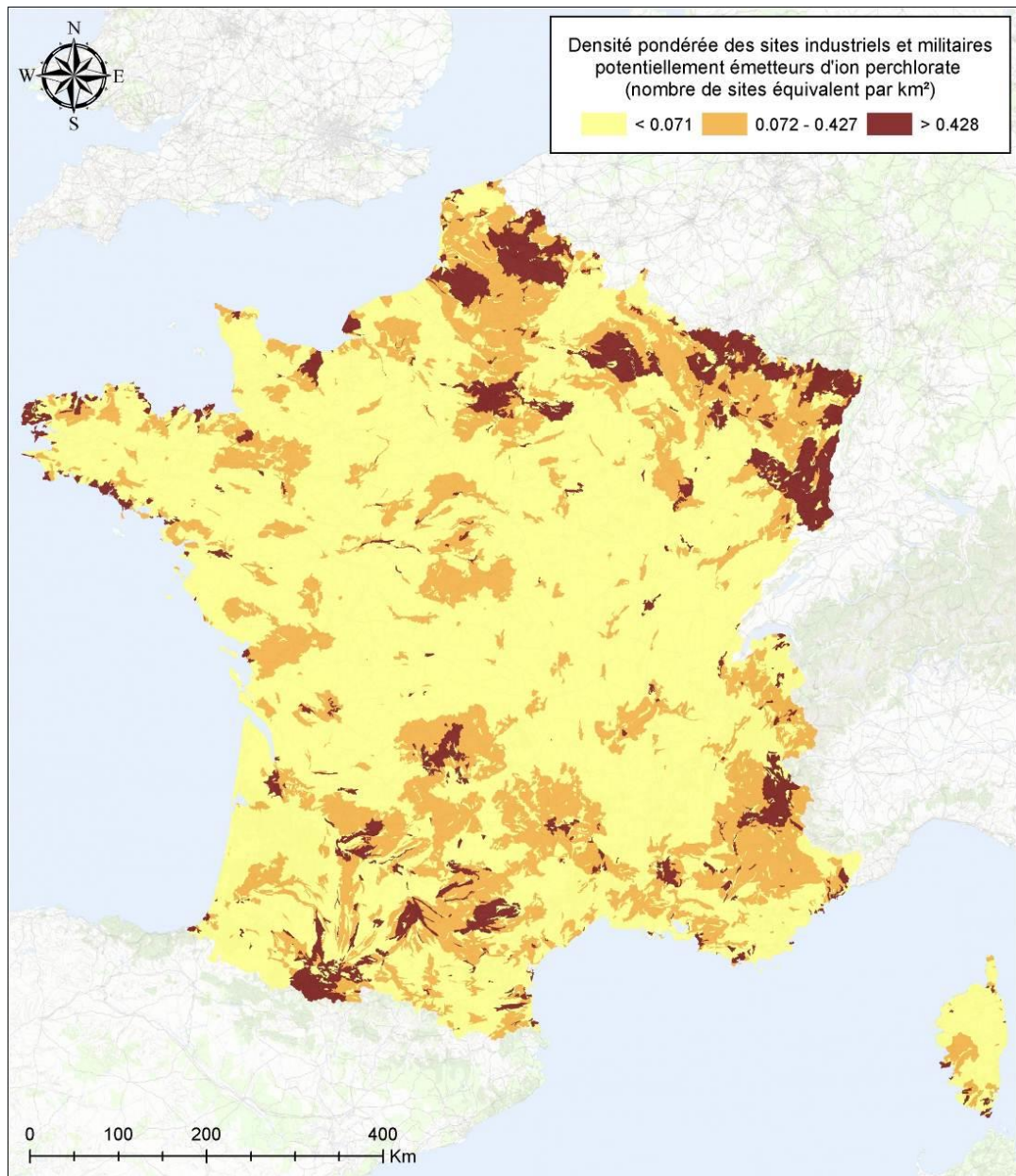


Illustration 19 : Cartes des densités des sources potentielles d'origine industrielle et militaires par unités fonctionnelles.

Les zones de sape de guerre et bombardements ressortent clairement de ce calcul, simplement parce que les événements militaires associés durant les conflits sont généralement intenses et localisés. L'Alsace, la Lorraine et le Nord-Pas de Calais sont particulièrement représentés.

D'autres zones, moins importantes en superficie, sont clairement liées à la concentration des activités « à risque » en territoire urbain (Paris, Bordeaux, Toulouse, Tarbes, Agen, Brive, Castres, Avignon, Gap...).

5.4. RISQUE DE POLLUTION DES AQUIFERES PAR LES PERCHLORATES

Le risque de pollution des eaux souterraines par les perchlorates est estimé, à l'échelle des unités de travail préalablement définies, par le croisement de la vulnérabilité intrinsèque des aquifères (Illustration 15) avec la densité équivalente de sites potentiellement émetteurs de perchlorate (Illustration 19). Cette méthode repose sur l'hypothèse d'un comportement de type « conservatif » de l'ion perchlorate dans l'eau, c'est-à-dire qu'il ne s'adsorbe ni ne se dégrade dans le milieu aquatique en conditions naturelles. En première hypothèse en effet, l'ion perchlorate, de par ses propriétés intrinsèques (§ 2.1), suit le cheminement des eaux en transit vers les eaux souterraines sans retard de transfert ni atténuation. Sa présence dans le milieu souterrain dépend alors de deux facteurs principaux que sont :

- les flux de perchlorates émis dans l'environnement, estimés à partir de la densité équivalente de sites potentiellement émetteurs ;
- la capacité des eaux à atteindre les réservoirs souterrains, estimée grâce à la vulnérabilité intrinsèque des aquifères.

Avant de calculer le risque de pollution par les ions perchlorates de l'ensemble des aquifères superficiels de métropole, il convient de tester et valider cette méthode théorique en la confrontant avec des analyses réelles de concentrations dans les eaux souterraines. Le principe est simple : est-ce bien dans les zones les plus vulnérables et où les densités d'activités potentiellement émettrices sont les plus fortes que les concentrations en perchlorates observées dans les eaux souterraines sont les plus élevées ?

Nota : Le risque de pollution tel que calculé dans l'étude correspond aux potentialités de présence dans les eaux souterraines des perchlorates émis par les activités actuelles et anciennes. Les temps de transfert des eaux de recharge vers les aquifères – et donc des perchlorates du sol vers les eaux souterraines – n'étant pas pris en compte dans le présent calcul, il est possible que des secteurs identifiés comme « à risque » en raison de la présence d'activités actuelles ne soient pas encore contaminés aujourd'hui si l'émission est très récente. Il est néanmoins fortement probable que les perchlorates émis dans ces secteurs vulnérables atteignent les eaux souterraines après un délai correspondant globalement au temps de transfert des eaux du sol vers la nappe.

5.4.1. Méthode de validation

Trois jeux de données différents compilant des résultats d'analyse des concentrations en perchlorates dans les eaux souterraines en France métropolitaine ont été identifiés et collectés :

- Campagne nationale EDCH⁵ Anses 2011-2012 (extraits des résultats acquis sur 302 points en eaux souterraines répartis sur l'ensemble du territoire français métropolitain ; Anses – Laboratoire d'hydrologie de Nancy, 2013),
- Données ARS Nord-Pas-De-Calais et Picardie (gammes de concentration dans les eaux distribuées de 3483 communes),
- Données « Eau-De-Paris » 2013 (concentrations en µg/L sur 62 points en eaux souterraines répartis sur l'aire d'alimentation des ressources de Nemours/Bourron, 1000 km² environ),

Ces données ont été collectées à des échelles différentes, de l'échelle nationale avec la campagne Anses 2011-2012, à l'échelle très locale avec les analyses réalisées en 2013 dans les eaux souterraines qui alimentent les ressources de Nemours/Bourron exploitées par Eau-De-Paris. Elles se présentent sous deux formats différents. Les données Anses et « Eau-De-Paris » correspondent à des concentrations réelles en ion perchlorate (CLO⁴⁻) dans les eaux souterraines, alors que les données ARS Nord-Pas-De-Calais et Picardie renseignent sur les gammes de teneurs en perchlorates prises par les eaux distribuées pour la consommation humaine. 3 gammes sont définies en fonction des seuils recommandés par l'OMS et repris par l'Anses :

- < 4µg/L
- de 4 à 15 µg/L
- > 15 µg/L

De plus, ces données ne font pas mention de l'origine des eaux distribuées ni du (ou des) lieu(x) de prélèvement(s). Les teneurs sont alors affectées arbitrairement à la commune au sein de laquelle sont distribuées les eaux destinées à la consommation. Une incertitude importante affecte ainsi les données ARS Nord-Pas-De-Calais et Picardie, incertitude qui touche aussi bien la matrice renseignée que la localisation du prélèvement.

Pour la suite de l'exercice de validation de la méthode d'estimation du risque de contamination des aquifères par les perchlorates, à chaque donnée de concentration en perchlorate est affectée la classe de vulnérabilité intrinsèque de l'aquifère dans lequel se situe le point (3 classes de vulnérabilité « faible », « moyenne » ou « forte », § 5.1) ainsi que la valeur de la densité équivalente de sites potentiellement émetteurs sur l'unité hydrogéologique (3 classes de densité pondérée « faible », « moyenne » ou

⁵ Eaux Destinées à la Consommation Humaine

« forte », § 5.3). La validation est réalisée à l'échelle nationale dans un premier temps, en confrontant le risque estimé de pollution des aquifères avec les données de l'Anses. L'exercice est répété avec les autres jeux de données acquis dans des contextes et à des échelles différents.

A l'échelle nationale (données Anses)

La première validation est réalisée à partir des données de l'Anses collectées lors d'une campagne de mesure sur les EDCH menée entre octobre 2011 et mai 2012 (Illustration 20). L'étude a été conduite sur des prélèvements en eaux brutes, eaux traitées, sur des captages en eaux souterraines, eaux superficielles et sur des mélanges d'eaux. Les grands principes de sélection des points étaient les suivants :

- le captage fournissant le débit le plus important de chaque département, selon les informations disponibles dans la base de données SISE-Eaux ;
- un captage issu d'un tirage au sort aléatoire dans chaque département de la région ;
- un site d'intérêt choisi par l'Agence régionale de santé (ARS) pour chaque département de la région en fonction de la vulnérabilité du site par rapport à d'autres substances émergentes.

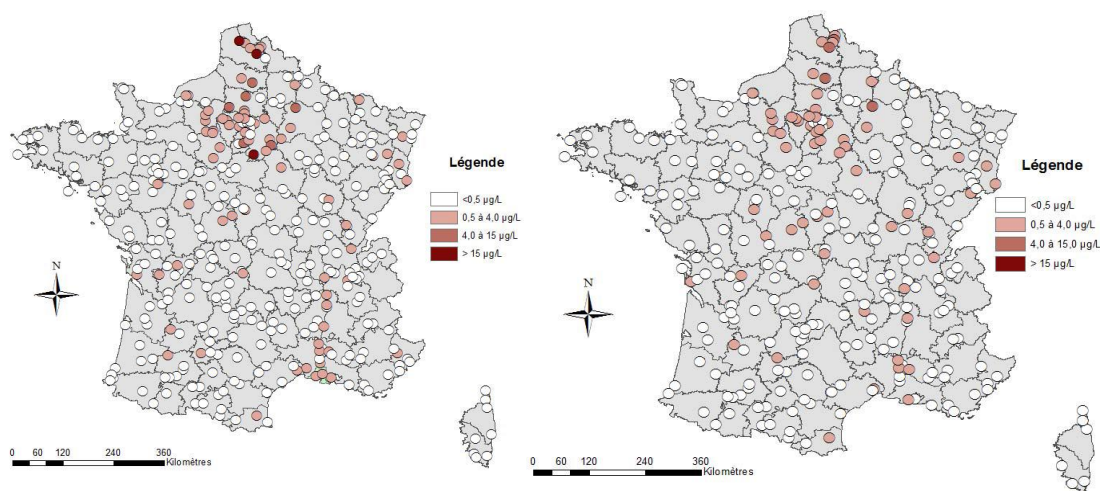


Illustration 20 : Répartition des teneurs en perchlorates dans les échantillons d'eaux brutes (à gauche) et d'eaux traitées (à droite) sur le territoire français (source : Anses – Laboratoire d'Hydrologie de Nancy, 2013).

Pour le présent exercice, seuls les résultats sur les eaux brutes souterraines ont été extraits et pris en compte. Le jeu de données ainsi constitué regroupe 302 analyses des concentrations en ion perchlorate.

En ne prenant en compte dans un premier temps que la vulnérabilité intrinsèque des aquifères, on montre que ce sont dans les zones les plus vulnérables que les

concentrations en perchlorates dans les eaux souterraines issues de la campagne Anses sont significativement les plus importantes (Illustration 21). Les concentrations relevées dans les zones faiblement vulnérables varient de 0,5 (<LQ en réalité) à 1,8 µg/L (moyenne = 0,57 µg/L) alors que les concentrations relevées en zones fortement vulnérables évoluent entre 0,5 et 22 µg/L (moyenne de 1,7 µg/L). Ces résultats confirment l'importance de la prise en compte de la vulnérabilité intrinsèque des aquifères pour estimer les potentialités de contamination des eaux souterraines par les perchlorates.

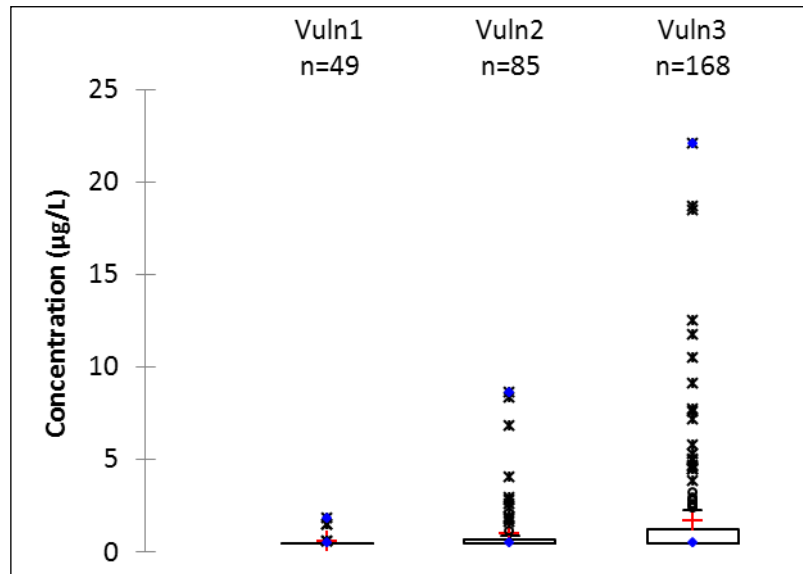


Illustration 21 : Représentation en boîte à moustaches des concentrations en perchlorates dans les eaux souterraines issues des prélèvements organisés par l'Anses (campagnes 2011-2012) en fonction de la vulnérabilité intrinsèque des aquifères (Vuln1 : vulnérabilité faible ; Vuln2 : vulnérabilité moyenne ; Vuln3 : vulnérabilité forte). Les concentrations sont significativement différentes entre Vuln1 et Vuln2 - Vuln 3 (p -value < 0,01, test de Kruskal-Wallis, α = 5%).

Ce paramètre semble même être prioritaire au regard des résultats présentés en Illustration 22. En effet, à partir du moment où la vulnérabilité est faible (Vuln1) les concentrations en perchlorates dans les eaux souterraines sont faibles, et ce quelle que soit la densité d'activité potentiellement émettrice. Il n'y a en effet pas de différence significative entre les concentrations en perchlorates mesurées sur les points de prélèvements dans les aquifères à faible vulnérabilité intrinsèque, qu'ils soient soumis à une densité pondérée d'activités faible, moyenne ou forte.

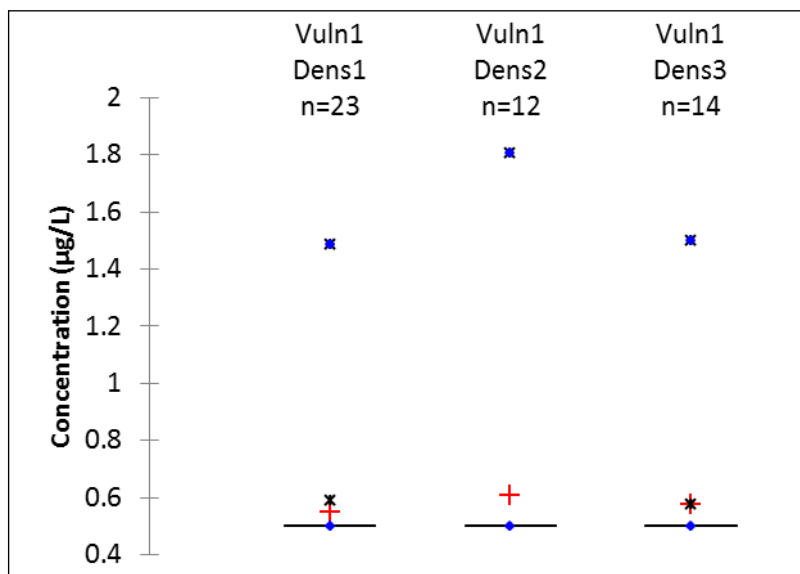


Illustration 22 : Représentation en boîte à moustaches des concentrations en perchlorates dans les eaux souterraines issues des prélèvements organisés par l'Anses (campagnes 2011-2012) pour les points en vulnérabilité intrinsèque faible et en fonction de densité d'activités pondérée (Dens1 : densité faible ; Dens2 : densité moyenne ; Dens3 : densité forte). Les concentrations Dens1, Dens2 et Dens3 proviennent d'une même population ($p\text{-value} = 0,86$; test de Kruskal-Wallis ; $\alpha = 5\%$).

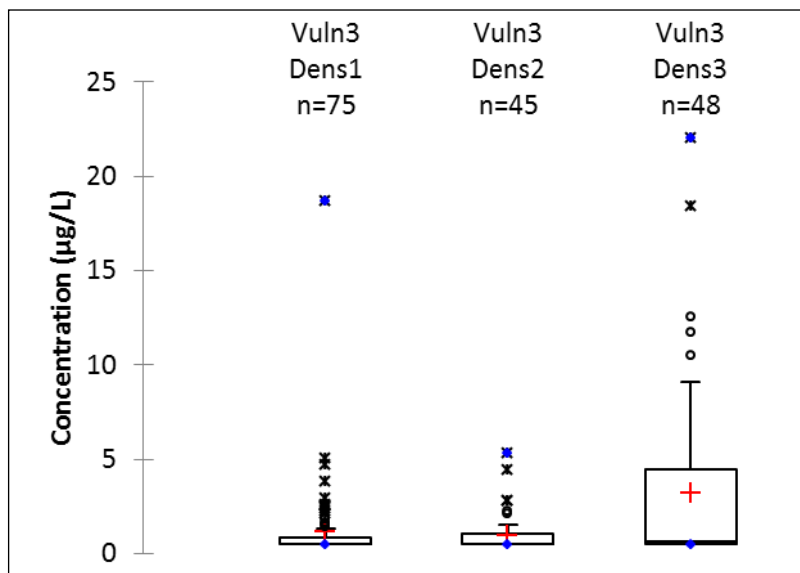


Illustration 23 : Représentation en boîte à moustaches des concentrations en perchlorates dans les eaux souterraines issues des prélèvements organisés par l'Anses (campagnes 2011-2012) pour les points en vulnérabilité intrinsèque forte et en fonction de densité d'activités pondérée (Dens1 : densité faible ; Dens2 : densité moyenne ; Dens3 : densité forte). Les concentrations Dens3 sont significativement différentes de celles de Dens1 et Dens2 ($p\text{-value} < 0,01$; test de Kruskal-Wallis ; $\alpha = 5\%$).

Néanmoins, si la vulnérabilité intrinsèque de l'aquifère est forte (Vuln3), alors les résultats tendent à montrer que la densité pondérée d'activité potentiellement émettrice est le deuxième paramètre à prendre en compte afin d'expliquer les concentrations en perchlorates dans les eaux souterraines. L'illustration 23 montre en effet que les concentrations en perchlorates sont significativement plus élevées dans les aquifères vulnérables soumis à une densité pondérée d'activités forte que lorsqu'ils sont soumis à une densité pondérée faible ou moyenne.

La confrontation des méthodes de calcul de la vulnérabilité des aquifères et de la densité pondérée d'activité potentiellement émettrice de perchlorates avec les données réelles de concentrations en perchlorates mesurées sur un panel varié de prélèvements en eaux souterraines sur l'ensemble du territoire métropolitain permet de valider, à l'échelle nationale, la démarche proposée pour l'étude. Les classes de vulnérabilité intrinsèques des aquifères et de densités pondérées d'activités potentiellement émettrices sont cohérentes avec les concentrations observées dans les eaux souterraines. De plus, le découpage du territoire en unités fonctionnelles hydrogéologiques vulnérables apparaît pertinent au regard des bons résultats produits par la confrontation de la démarche théorique avec les données réelles.

A l'échelle des régions Nord-Pas-De-Calais et Picardie

Les données fournies par les ARS des régions Nord-Pas-De-Calais et Picardie concernent les concentrations en perchlorates dans les eaux distribuées pour la consommation humaine (Illustration 24). Les valeurs sont renseignées par commune sans précision sur le (ou les) lieu(x) de prélèvements de ces ressources. La valeur est donc affectée à la commune alors que le prélèvement peut être localisé ailleurs (mais généralement non loin du lieu de distribution). De plus, les données fournies ne permettent pas de distinguer le type de ressource utilisée pour la distribution aux populations. Il peut en effet s'agir d'eaux souterraines mais aussi d'eaux de surface ou même de mélanges entre ces différentes ressources.

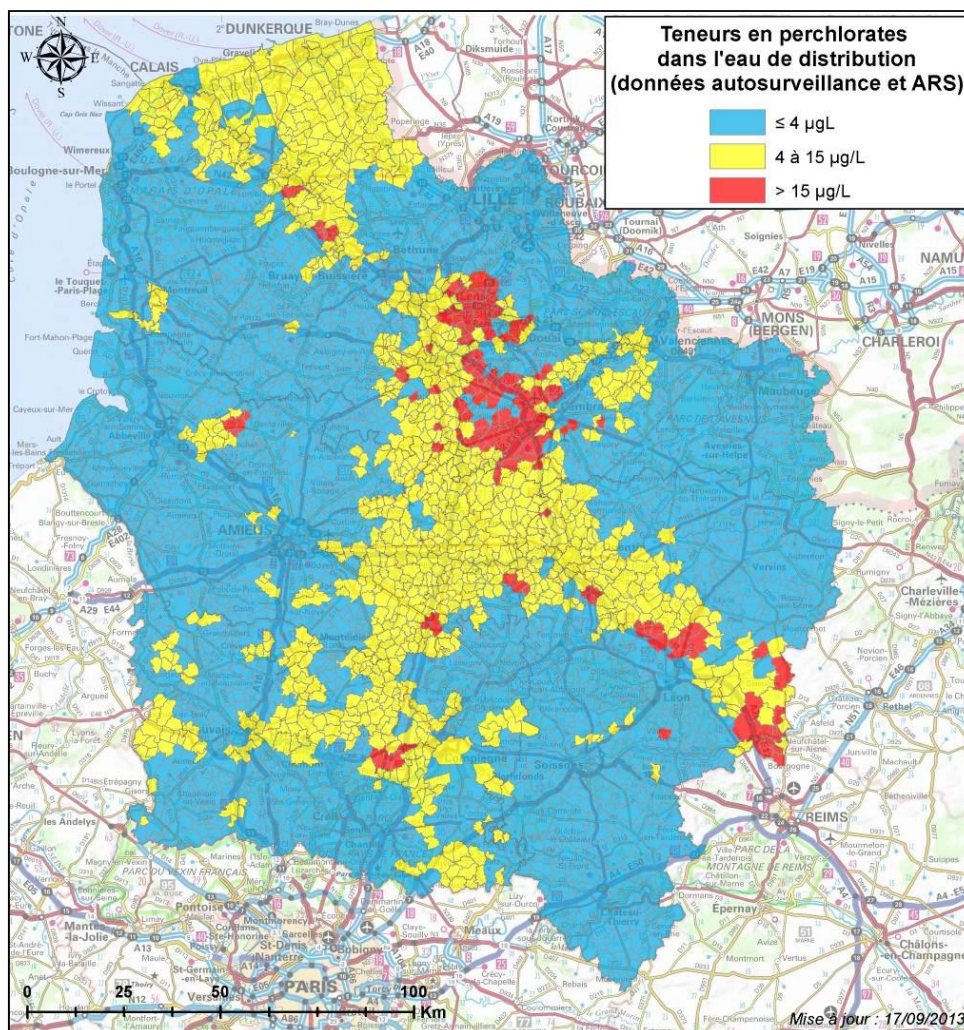


Illustration 24 : Carte des teneurs en perchlorates dans les eaux distribuées sur les communes des régions Nord-Pas-De-Calais et Picardie.

Les données collectées ici ne renseignent donc pas sur les concentrations réelles en perchlorates dans les eaux souterraines mais sur « l'imprégnation » des eaux distribuées par les perchlorates, c'est à dire sur l'imprégnation de la ressource aquatique utilisée pour l'alimentation en eau potable. C'est pourquoi les données de concentrations ne sont pas des valeurs « réelles » mesurées mais des classes de valeurs de concentration en perchlorate atteintes dans les eaux distribuées. 3 classes de concentrations en eaux distribuées sont définies par l'ARS :

- de 0 à 4 µg/L
- de 4 à 15 µg/L
- supérieures à 15 µg/L

Ces limites correspondent aux valeurs seuils à ne pas dépasser dans les eaux de boissons définies par l'OMS et reprises par l'Anses (Anses 2011).

A l'échelle des régions Nord-Pas-De-Calais et Picardie, et comme précédemment à l'échelle de la France sur les valeurs de concentrations réelles en eaux souterraines, « l'imprégnation » par les perchlorates des ressources utilisées pour la consommation humaine est significativement fonction de la vulnérabilité intrinsèque des aquifères (Illustration 25).

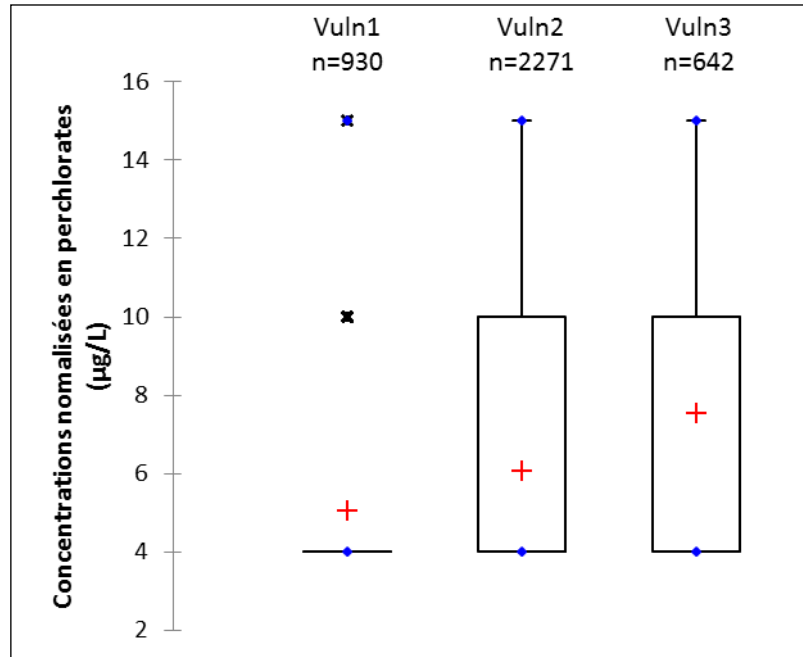


Illustration 25 : Représentation en boîte à moustaches des concentrations en perchlorates dans les eaux distribuées sur les communes des régions Nord-Pas-De-Calais et Picardie en fonction de la vulnérabilité intrinsèque des aquifères (Vuln1 : vulnérabilité faible ; Vuln2 : vulnérabilité moyenne ; Vuln3 : vulnérabilité forte). Les concentrations sont significativement différentes entre Vuln1, Vuln2 et Vuln 3 (p -value < 0,0001, test de Kruskal-Wallis, α = 5%).

Aussi, lorsque la commune est située dans un secteur où les aquifères montrent une forte vulnérabilité intrinsèque, les teneurs en perchlorates dans les eaux distribuées sont d'autant plus élevées que la densité d'activités potentiellement émettrices est forte (Illustration 26). Les conclusions sont ainsi les mêmes que lors de la confrontation de la démarche avec les concentrations réelles acquises en eaux souterraines.

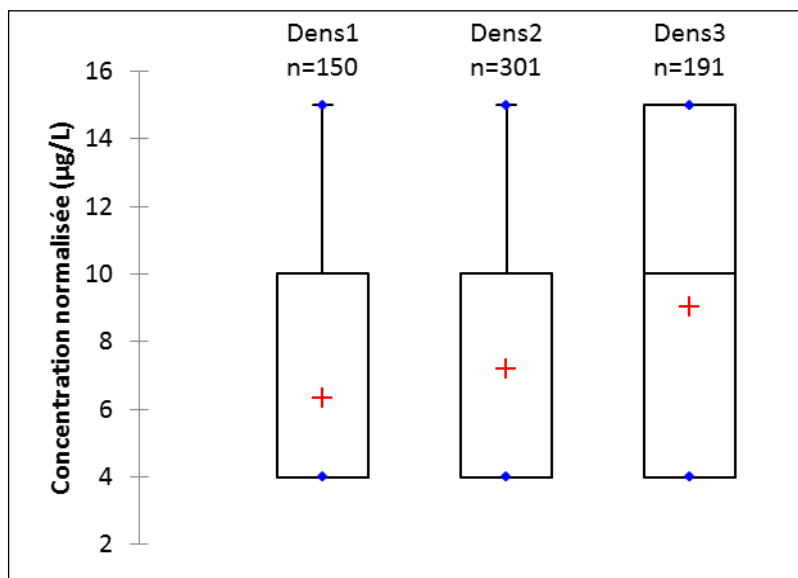


Illustration 26 : Représentation en boîte à moustaches des concentrations en perchlorates dans les eaux distribuées sur les communes des régions Nord-Pas-De-Calais et Picardie situées vulnérabilité intrinsèque forte et en fonction des densités d'activités pondérées (Dens1 : densité faible ; Dens2 : densité moyenne ; Dens3 : densité forte). Les concentrations sont significativement différentes entre Dens1, Dens2 et Dens3 (p -value < 0,0001 ; test de Kruskal-Wallis ; α = 5%).

Il y a donc corrélation entre « l'imprégnation » par les perchlorates des ressources distribuées et la vulnérabilité des aquifères. Or ces ressources proviennent aussi bien des eaux souterraines que des eaux de surface, voire de mélanges etc... Il n'est de plus pas sensé exister de lien direct entre la vulnérabilité des aquifères, qui concerne le sous-sol, et les concentrations en polluants dans les eaux de surface. Le lien entre les concentrations en perchlorate dans les eaux distribuées et la vulnérabilité des aquifères devrait donc être dégradé par rapport à l'exercice de comparaison avec des concentrations réelles en eaux souterraines. Il n'est pourtant rien.

Or, dans les régions Nord-Pas-De-Calais et Picardie, des études récentes évoquent des perchlorates dont la ou les origine(s) serai(en)t ancienne(s). Les bombardements de la première guerre mondiale et les enfouissements des munitions issues de ce conflit ainsi que les perchlorates contenus dans les nitrates chiliens utilisés en masse sur la betterave dans les années 20 et 30 sont en effet les deux hypothèses aujourd'hui les plus citées. Selon ces hypothèses, il est vraisemblable qu'il n'y a pas de voies de transfert directes des perchlorates vers les eaux de surface mais bien que ces derniers proviennent des nappes souterraines qui participent, avec plus ou moins d'importance selon les contextes et les saisons, à l'alimentation des rivières. Les concentrations en perchlorates dans les eaux superficielles pourraient ainsi être expliquées, de manière indirecte, par la vulnérabilité intrinsèque des aquifères et la densité d'activités passées émettrices d'ions perchlorates.

D'autres ARS ont récemment fait des campagnes d'analyses sur les eaux de boissons dont l'ARS 45 (Loiret) et l'ARS 28 (Eure-et-Loir). Ces résultats pourraient être exploités selon la même méthode.

A l'échelle de l'aire d'alimentation des captages de Nemours/Bourron

Depuis mars 2013, la société « Eau-de-Paris » mène, conjointement avec le BRGM, l'Agence de l'Eau Seine-Normandie et l'ARS 77 une étude destinée à identifier la (ou les) origine(s) de la contamination par les perchlorates de certaines ressources du secteur de Nemours/Bourron. L'étude est concentrée sur l'aire d'alimentation des captages de Nemours qui s'étend sur 100 km² environ et deux départements, la Seine et Marne (77) et le Loiret en amont (45). Une première campagne d'analyse des concentrations en perchlorates dans les eaux souterraines du secteur a eu lieu en juin 2013 sur 62 points de prélèvement (Illustration 27).

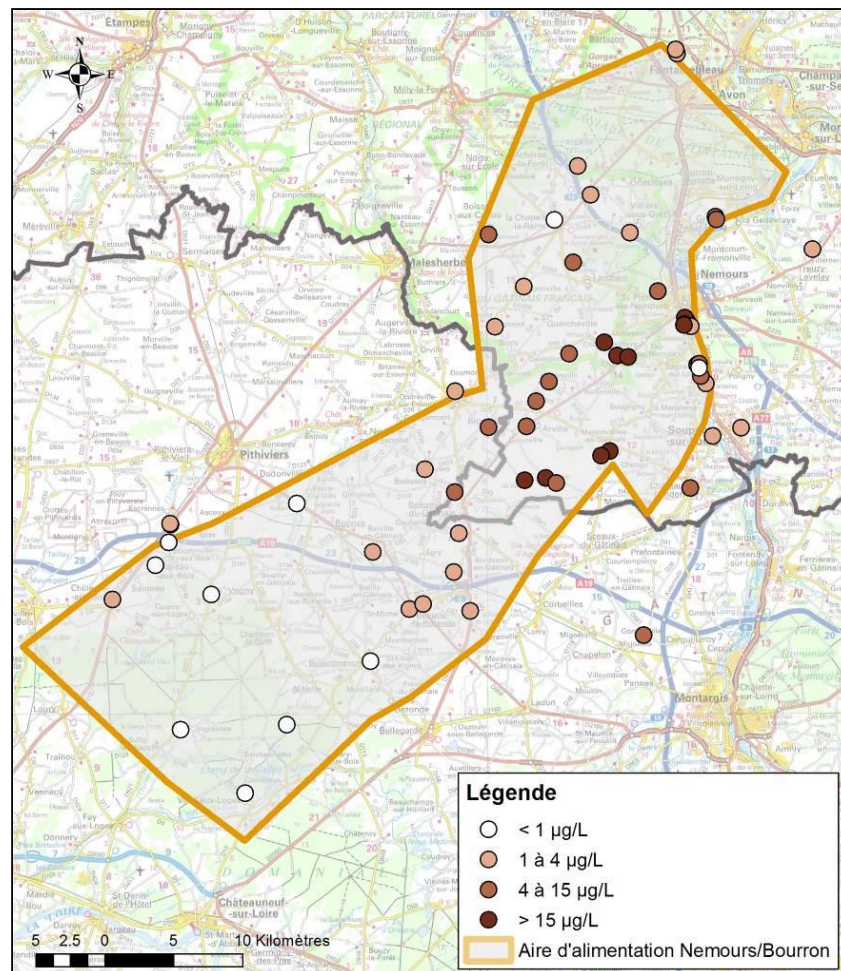


Illustration 27 : Répartition des teneurs en perchlorates dans les eaux souterraines sur l'aire d'alimentation des captages de Nemours/Bourron.

Malgré la taille très réduite du secteur investigué, et notamment par rapport aux campagnes nationales de l'Anses, le même exercice de validation de la démarche d'estimation de la vulnérabilité des aquifères vis-à-vis de la contamination potentielle par les perchlorates est entreprise à partir des résultats intermédiaires acquis dans la nappe de Beauce, sur le secteur de Nemours/Bourron.

Etant donné le faible nombre d'unités fonctionnelles concernées par les points prélevés lors de l'étude, l'exercice de validation ne peut être réalisé que pour les aquifères à forte vulnérabilité (+ de 70 % des points prélevés) et pour des densités équivalentes de sites à risques perchlorates faibles ($<0,071$ eqsites/km²) et moyennes - pour deux points seulement ($0,119$ eqsites/km²) -. L'illustration 28 montre les concentrations relevées en eaux souterraines dans le secteur de la nappe de Beauce qui alimente les captages de Nemours/Bourron en fonction des densités pondérées d'activités potentiellement émettrices identifiées sur le site.

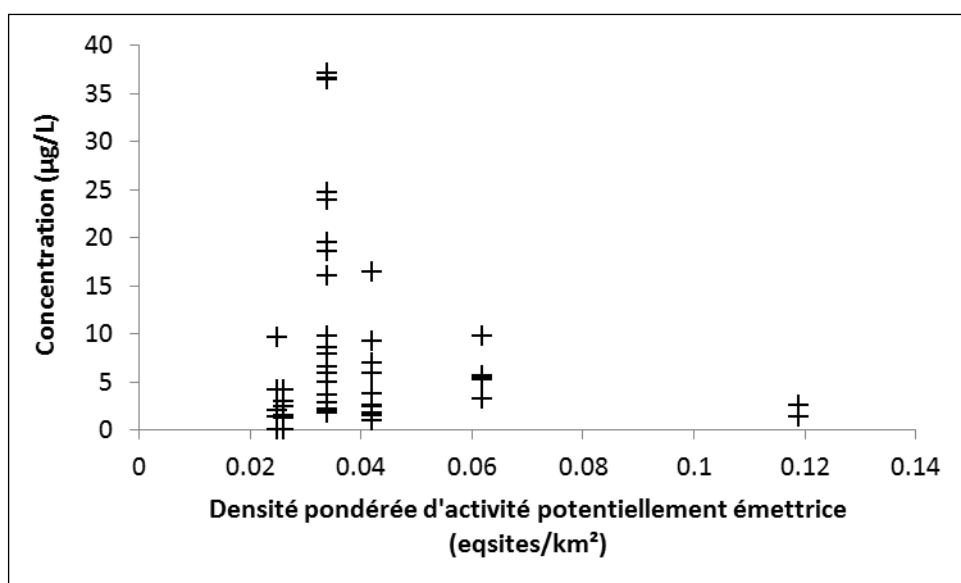


Illustration 28 : Concentrations en perchlorates dans les eaux souterraines fortement vulnérables de l'aire d'alimentation des captages de Nemour/Bourron en fonction de la densité pondérée d'activité potentiellement émettrice.

Contrairement aux résultats précédents, on ne note pas, malgré la forte vulnérabilité de la nappe sur le secteur, de corrélation entre la densité d'activités potentiellement émettrices et les concentrations en perchlorates dans les eaux souterraines. Les concentrations peuvent même être élevées (moyenne de $7,4$ µg/L, maximum de $37,1$ µg/L) alors que les points sont situés dans une zone à faible densité selon la définition établie au niveau national (§ 5.3).

Cette confrontation constitue un contre-exemple pouvant remettre en cause la pertinence de la démarche élaborée jusqu'à présent. Il est néanmoins important de rappeler que la densité d'activités potentiellement émettrices d'ions perchlorates est calculée à partir des sites d'origine industrielle et militaire uniquement. Cette démarche omet donc les perchlorates potentiellement émis par les activités agricoles avec

l'épandage historique d'engrais contenant des perchlorates (engrais chiliens) et l'utilisation historique de pesticides chlorés aujourd'hui interdits. Or, dans le secteur de Nemours/Bourron, la contamination des eaux souterraines par les perchlorates montre un comportement de type plutôt diffus, avec un panache de pollution étalé spatialement.

5.4.2. Aquifères potentiellement à risque « perchlorate »

L'étape de validation de la méthode d'estimation de la vulnérabilité des aquifères vis-à-vis de la contamination par les ions perchlorates d'origine industrielle et militaire a permis de montrer que :

- la vulnérabilité des aquifères est un élément prépondérant qui guide les perchlorates émis par les industries et les activités militaires vers les eaux souterraines. Ceci justifie l'approche mise en œuvre dans le projet. Si la vulnérabilité des aquifères est faible, il est peu probable que les perchlorates atteignent les eaux souterraines même si la pression en entrée des systèmes est forte.
- Néanmoins, dans les secteurs où la vulnérabilité intrinsèque est forte, la densité pondérée d'activités potentiellement émettrices est le paramètre qui permet d'expliquer les concentrations observées.

A la lumière des résultats acquis précédemment et confrontés aux données actuellement disponibles, il apparaît tout à fait essentiel de s'intéresser aux aquifères à forte vulnérabilité intrinsèque soumis à une forte pression actuelle et/ou passée en perchlorate (forte densité pondérée) d'origine industrielle ou militaire. Ces ressources en eaux souterraines sont en effet celles qui possèdent les plus fortes probabilités de contamination par les ions perchlorates.

Les Illustration 29, Illustration 30, Illustration 31, Illustration 32, Illustration 33 et Illustration 34 localisent les secteurs qui présentent un risque élevé de contamination des eaux souterraines par les perchlorates industriels et militaires. Les points de prélèvements en eaux souterraines échantillonnés lors du screening national organisé par l'Anses en 2011 et 2012 ont été reportés sur les mêmes cartes. Dans certains secteurs, la relation entre les concentrations mesurées et le risque de contamination n'apparaît pas évident. Il faut toutefois noter que la campagne nationale ne donne qu'une image partielle et incomplète de la situation actuelle.

Sur ces cartes, il est possible de relever, à l'échelle de chaque bassin hydrographique, les secteurs à risque non échantillonnés à l'heure actuelle ou dont les données en eaux souterraines ne sont pas rendues publiques. Cette information est doublée avec la localisation des secteurs qui présentent une forte vulnérabilité intrinsèque des aquifères. Ceci permet de palier en partie le manque d'informations géolocalisées sur les activités potentiellement émettrices d'ions perchlorate d'origine agricole et domestique. Connaissant le comportement de l'ion perchlorate dans l'environnement, c'est en effet au droit de ces secteurs qu'une émission aura la plus forte probabilité d'impact sur la qualité des eaux souterraines.

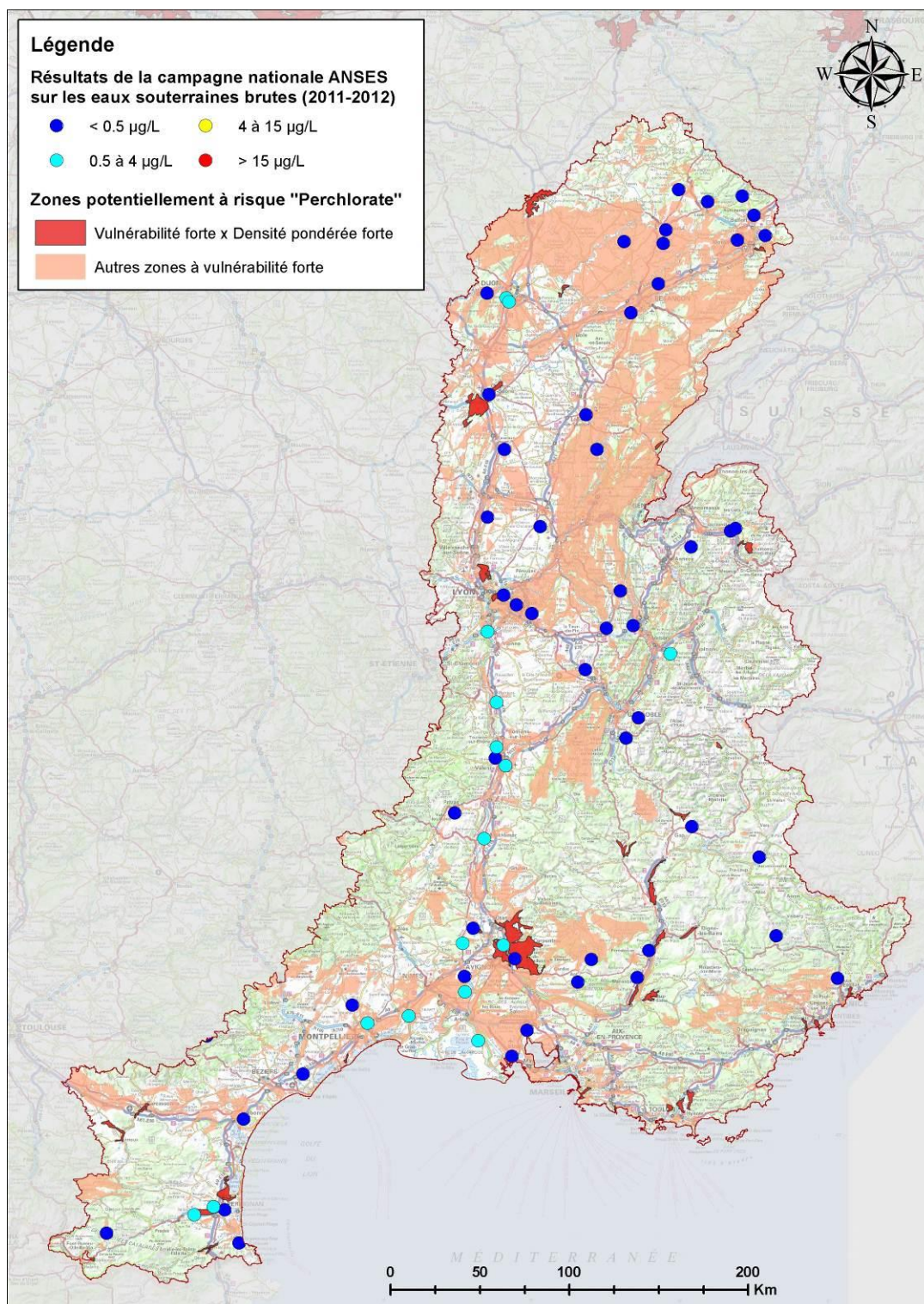


Illustration 29 : Localisation des secteurs à risque de contamination des eaux souterraines par les perchlorates industriels et militaires sur le bassin Rhône-Méditerranée.

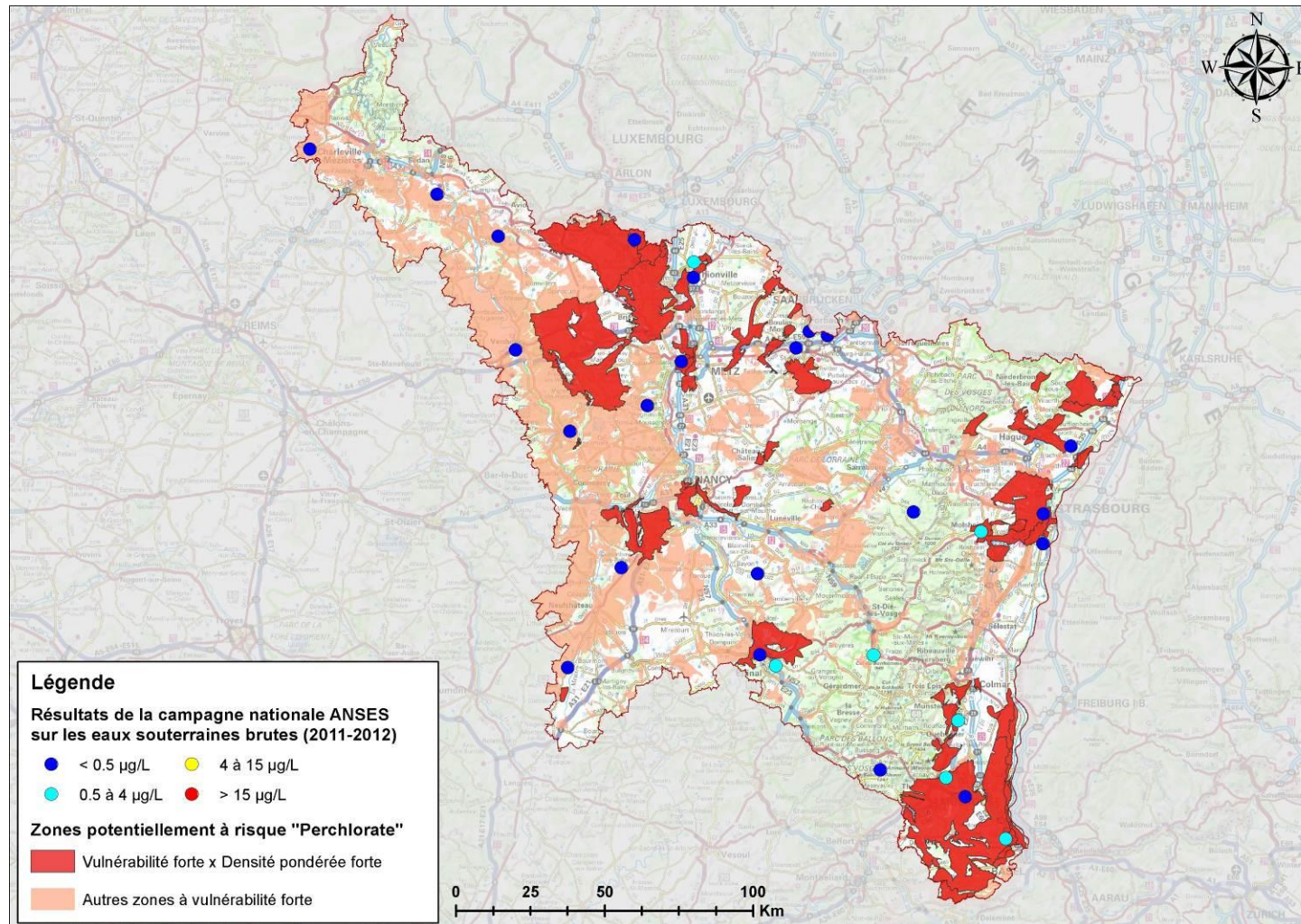


Illustration 30 : Localisation des secteurs à risque de contamination des eaux souterraines par les perchlorates industriels et militaires sur le bassin Rhin-Meuse.

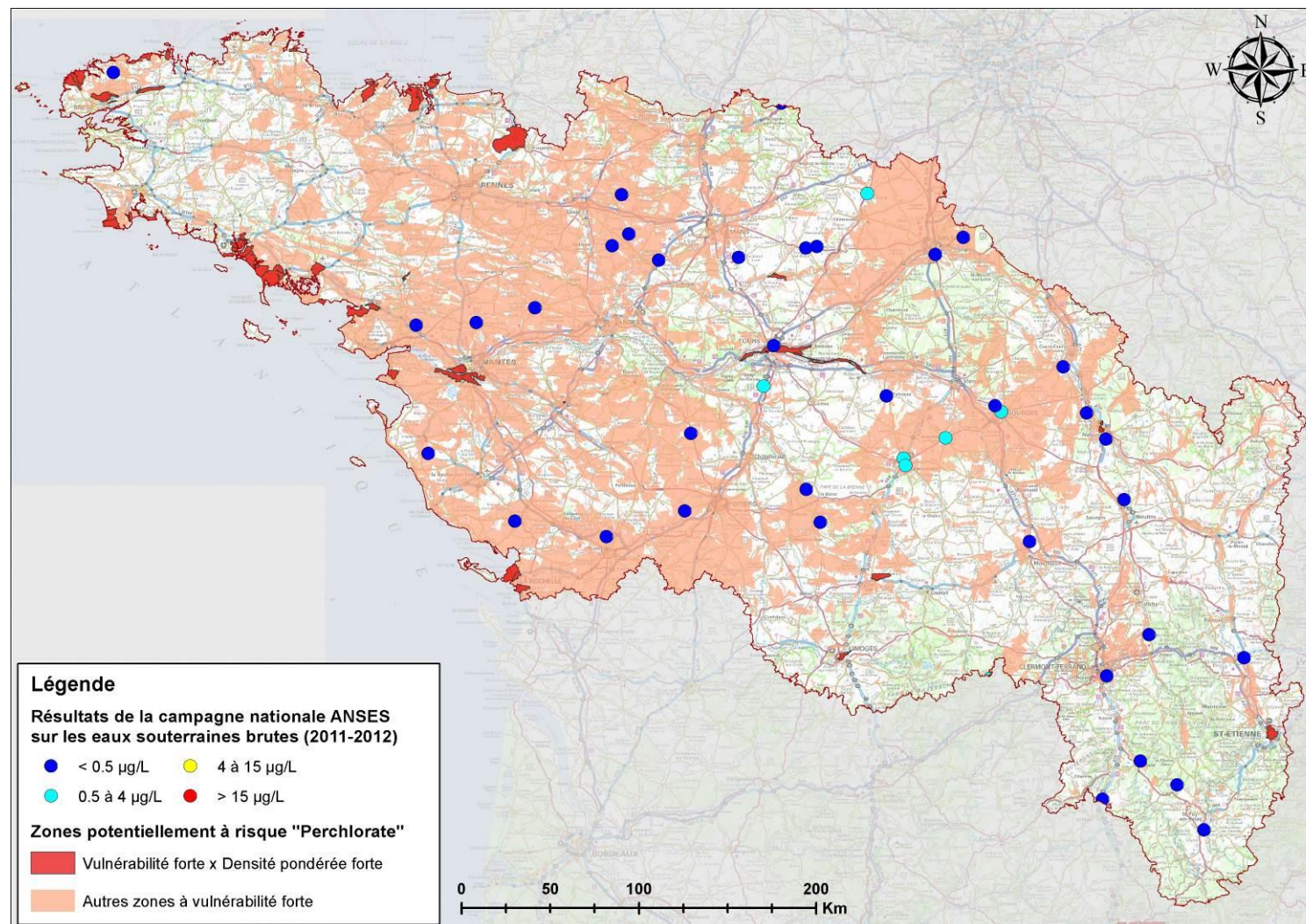


Illustration 31 : Localisation des secteurs à risque de contamination des eaux souterraines par les perchlorates industriels et militaires sur le bassin Loire-Bretagne.

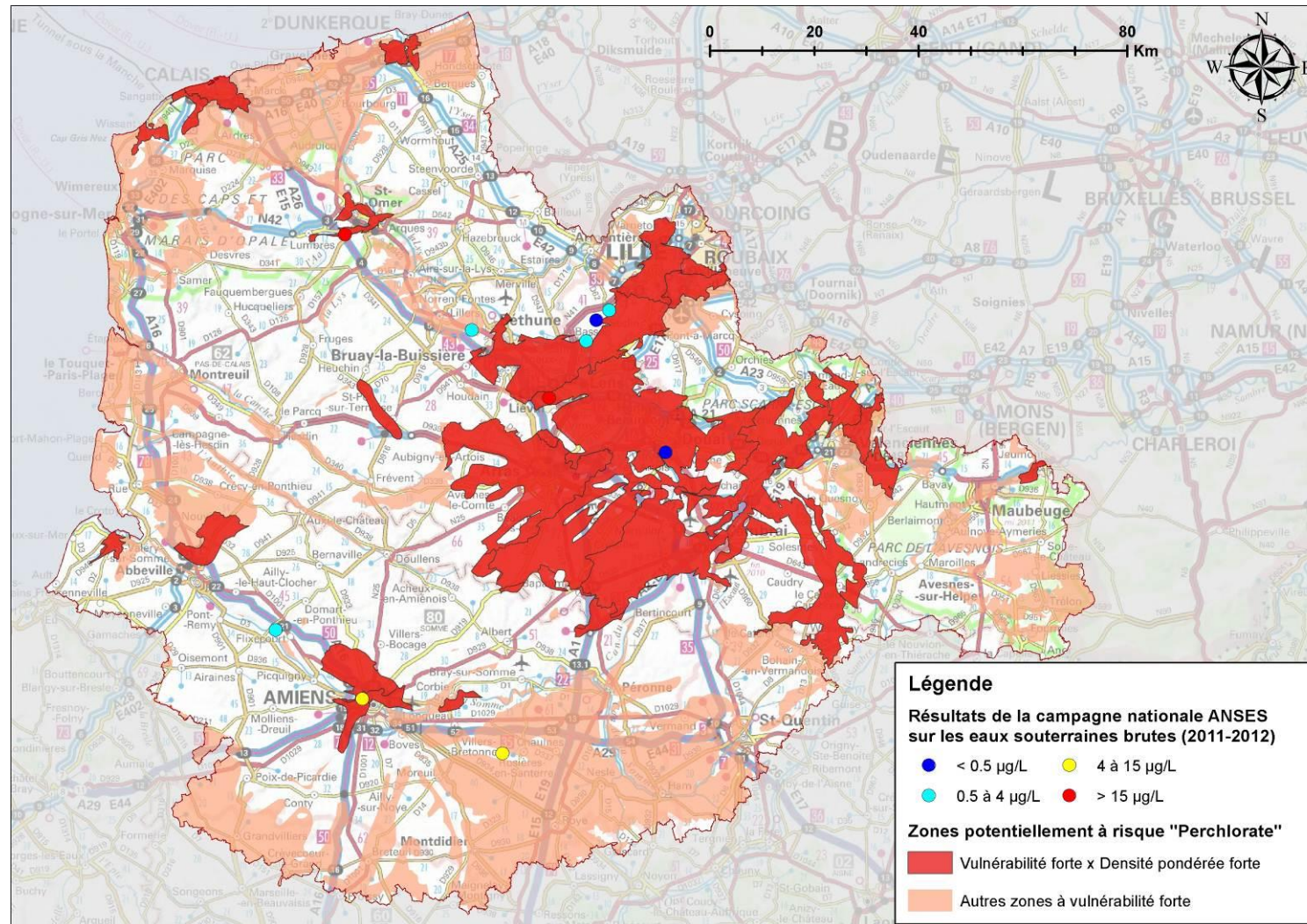


Illustration 32 : Localisation des secteurs à risque de contamination des eaux souterraines par les perchlorates industriels et militaires sur le bassin Artois-Picardie.

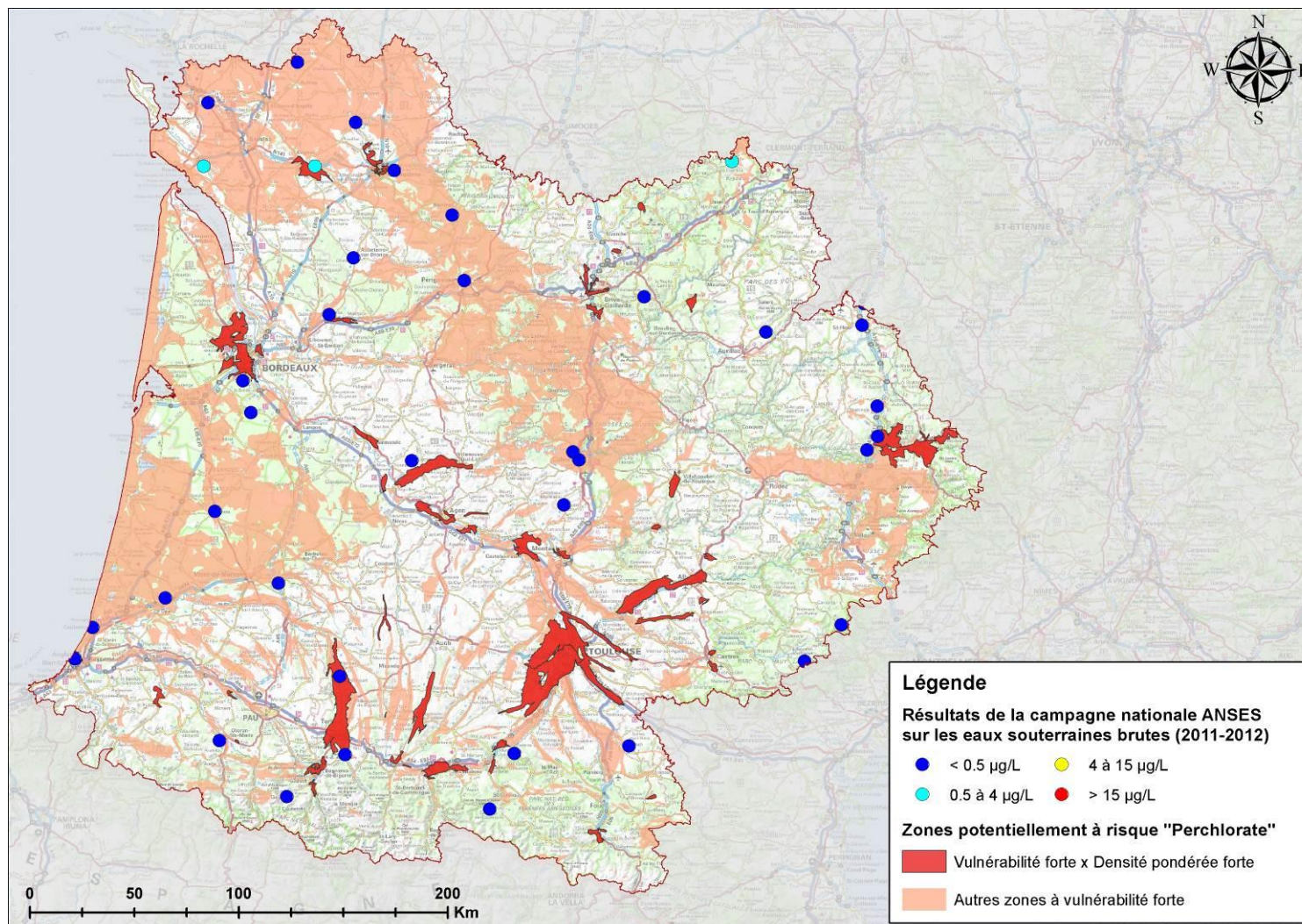


Illustration 33 : Localisation des secteurs à risque de contamination des eaux souterraines par les perchlorates industriels et militaires sur le bassin Adour-Garonne.

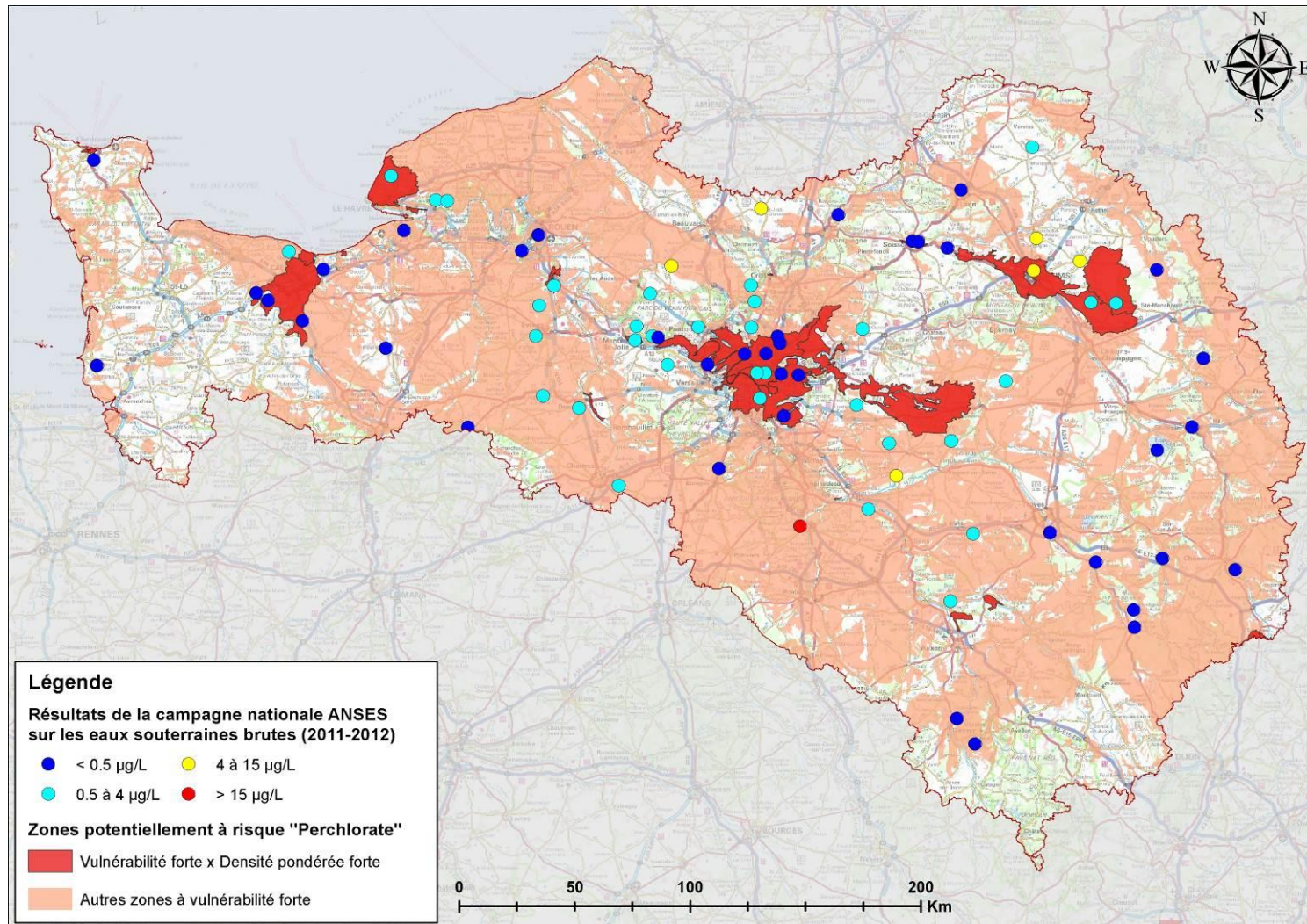


Illustration 34 : Localisation des secteurs à risque de contamination des eaux souterraines par les perchlorates industriels et militaires sur le bassin Seine-Normandie.

6. Conclusion

6.1. SYNTHÈSE DES RESULTATS

Les travaux menés dans le cadre de la convention ONEMA-BRGM 2013 ont permis de rendre compte de l'état actuel des connaissances sur les ions perchlorates en lien avec la problématique des impacts potentiels sur l'environnement aquatique et, en particulier, sur les eaux souterraines.

La revue bibliographique sur les propriétés des ions perchlorates a tout d'abord montré leur grande persistance en conditions physico-chimiques naturelles. Les ions perchlorates sont en effet fortement solubles dans l'eau (solubilités néanmoins différentes en fonctions des formes de sels de perchlorates), et peu dégradables. Lorsqu'ils sont émis dans l'environnement, les ions perchlorates suivent ainsi vraisemblablement le cheminement des eaux naturelles. Ils peuvent de ce fait être considérés comme « traceurs » des eaux souterraines et marqueurs des émissions actuelles ou passées.

La toxicité des perchlorates est aussi démontrée. Ils agissent en effet comme inhibiteurs de la fixation d'iode sur les récepteurs thyroïdiens. Cette inhibition peut devenir problématique notamment pour les populations qui présentent déjà des déficits de fixation de l'iode comme les femmes enceintes ou les nourrissons par exemple. Une concentration limite à ne pas dépasser dans les eaux de boisson de 15 µg/L, abaissée à 4 µg/L pour les femmes enceintes et les nourrissons, a été recommandée en France en 2011 par avis de l'Anses sous saisine du ministère de la santé. Ces valeurs seuils sont reprises lors de l'analyse du risque sanitaire lié à l'exploitation des eaux souterraines pour l'alimentation en eau potable.

Les perchlorates émis dans l'environnement ont plusieurs origines possibles. S'ils peuvent être formés naturellement en conditions ultra arides bien spécifiques ou dans l'atmosphère, les volumes ainsi produits ne peuvent expliquer les concentrations aujourd'hui observées dans le milieu aquatique naturel. Les perchlorates mesurés ont donc une origine majoritairement anthropique. Ils sont en effet produits en masse sous forme de sels d'ammonium et de sodium en France (1er producteur européen), utilisés comme tels dans de nombreux secteurs d'activités industriels et militaires et présents sous forme d'impuretés dans de nombreux autres produits d'usages industriels, agricoles et domestiques. L'ensemble des activités anthropiques potentiellement émettrices d'ions perchlorates a été recensé en fonction des connaissances actuelles. Un effort a été consenti afin de décrire les voies d'émissions potentiellement mises en jeux et pour identifier les éléments chimiques qui peuvent être émis dans l'environnement en même temps que les perchlorates. Dans le cas où ces éléments auraient le même comportement que les ions perchlorates en conditions naturelles, ils pourraient constituer des marqueurs de l'origine des pollutions observées.

Afin d'aller plus loin que la simple revue des activités potentiellement émettrices d'ions perchlorates dans l'environnement, les sites potentiellement émetteurs d'ions

perchlorate ont été recherchés sur le territoire français métropolitain. Devant la persistance de l'élément, les activités aussi bien actuelles que passées ont été recherchées. La méthode mise en œuvre à l'échelle nationale a permis d'identifier et de localiser sur le territoire plus de 18 000 sites actuels ou passés potentiellement émetteurs d'ions perchlorates dans l'environnement. Ces sites appartiennent aux domaines exclusifs industriels et militaires de sorte que les sources potentielles agricoles et domestiques n'ont pu être prises en compte et cartographiées.

La vulnérabilité spécifique des eaux souterraines de France métropolitaine vis-à-vis des ions perchlorates a pu être estimée à partir de ces informations et en raison du caractère persistant de l'oxyanion dans les eaux naturelles. De manière théorique en effet, les eaux souterraines les plus vulnérables vis-à-vis des ions perchlorates sont celles qui siègent au sein des aquifères intrinsèquement les plus vulnérables et soumis aux plus fortes pressions émettrices de perchlorates. A cet effet, le territoire national a été découpé en unités fonctionnelles correspondant au croisement des bassins versants hydrogéologiques avec les secteurs de vulnérabilité intrinsèque des aquifères. Les activités potentiellement émettrices d'ions perchlorates ont été dénombrées à l'échelle de ces unités fonctionnelles. Etant donné la probabilité plus ou moins importante d'émission de perchlorates dans l'environnement en fonction des activités identifiées, une pondération a été appliquée lors de leur dénombrement dans les unités fonctionnelles. A l'issue de l'exercice, le territoire national a été divisé en zones de vulnérabilité intrinsèque croissante (3 classes faible, moyenne et forte) et en zones de densités équivalentes de sites potentiellement émetteurs croissantes (3 classes faible, moyenne et forte). Des données réelles de concentrations en perchlorates dans les eaux souterraines ou dans des eaux distribuées, acquises à des échelles nationale, régionale et locale, ont permis de valider la démarche proposée. Il ressort que ce sont dans les zones les plus vulnérables et soumises aux plus fortes émissions potentielles de perchlorates que les concentrations en eaux souterraines sont significativement les plus élevées.

Ces résultats aboutissent à l'édition, par grand bassin hydrographique, de cartes des secteurs à risques élevés de contamination des eaux souterraines par les ions perchlorates d'origine industrielle et militaire. Cet « outil de gestion » permet de localiser les secteurs potentiellement contaminés par les perchlorates et pour lesquels aucune analyse en eau souterraine n'est recensée à l'heure actuelle. C'est en effet dans ces secteurs spécifiquement qu'il conviendrait de vérifier en priorité l'absence de contamination.

6.2. PROPOSITIONS POUR ALLER PLUS LOIN

L'échelle de travail de la présente action est le territoire national métropolitain. Le même exercice pourrait être étendu aux départements d'outre-mer, notamment à la Guyane où les activités de lancement des fusées spatiales pourraient constituer une source importante d'émission de perchlorates vers l'environnement. Il conviendrait aussi, dans certains secteurs identifiés comme « à risque élevé de contamination des eaux souterraines par les perchlorates » d'abaisser l'échelle de travail afin d'affiner l'estimation de la vulnérabilité spécifique des aquifères. La méthode développée pour l'étude pourrait en effet être améliorée en travaillant à l'échelle de la masse d'eau, de

l'aquifère ou de l'aire d'alimentation des captages. Les travaux sur la vulnérabilité intrinsèques des aquifères pourraient prendre en compte des données plus précises sur les zones préférentielles d'infiltration des eaux, les sens d'écoulements souterrains ou bien les vitesses de transferts par exemple. La recherche des activités potentiellement émettrices pourraient aussi être grandement affinée à des échelles plus locales. Des travaux sont par exemple en cours pour rechercher et localiser les activités de la première guerre mondiale 1914-1918 en lien avec l'utilisation et l'émission potentielle de perchlorates. Ce travail de recherche, via la consultation des archives militaires notamment, permet de retrouver les anciennes zones de tranchées, les secteurs bombardés mais aussi les lieux de stockages des munitions ou encore de désobusage (Hube, 2013).

Il pourrait alors être envisagé l'organisation de campagnes d'analyses des concentrations en perchlorates dans les eaux souterraines sur les secteurs les plus à risques. Ces campagnes permettraient de mieux appréhender l'étendue des contaminations et donc l'étendue de la problématique. Ces campagnes aideraient à identifier les captages en eaux souterraines potentiellement impactés par la présence de perchlorates et notamment les ouvrages destinés à la consommation humaine. En raison des propriétés toxiques avérées des ions perchlorates, l'enjeu sanitaire apparaît en effet aujourd'hui comme prioritaire. Ces campagnes pourraient aussi aider à identifier les captages non impactés à l'heure actuelle mais potentiellement en danger en raison, soit de leur localisation en aval hydraulique d'un panache en cours de migration, soit de leur localisation dans un secteur vulnérable où l'implantation d'une activité potentiellement émettrice de perchlorates est prévue.

C'est aussi à ces échelles locales qu'il sera possible de tester la présence et l'utilisation dans les eaux souterraines d'éléments chimiques associés aux perchlorates lors de leur émission. Ces éléments « traceurs » pourraient en effet être d'une grande aide afin d'identifier les sources précises des ions perchlorates mesurés dans les ressources. Leur identification nécessiteraient toutefois de pouvoir échantillonner des rejets variés d'activités émettrices de perchlorates et de travailler sur leur propriétés effectives de transfert. En effet, les éléments qui possèdent un comportement analogue aux perchlorates dans l'environnement seraient à sélectionner en priorité. L'analyse des rapports isotopiques de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) et/ou du chlore ($\delta^{37}\text{Cl}$) constitutifs de l'ion perchlorate pourrait aussi être d'une grande aide afin de déterminer ou préciser les origines des contaminations observées. Sturchio et al. (2012) ont par exemple cartographié et identifié les sources de deux panaches de perchlorates dans les eaux souterraines du bassin de San Bernardino, en Californie du sud, grâce à l'outil isotopique.

Enfin, comme il a été précisé à de nombreuses reprises dans le document, seules les activités industrielles et militaires actuelles et passées potentiellement émettrices de perchlorates ont pu être localisées sur le territoire métropolitain. Or, la revue bibliographique des sources potentielles de perchlorate a montré que certaines activités agricoles et domestiques pouvaient expliquer la présence de perchlorate dans l'environnement, et dans les eaux souterraines en particulier. L'étude montre en effet que dans certains secteurs, la densité d'activités industrielles et militaires est faible alors que les concentrations mesurées en eaux souterraines sont élevées. Une étude

axée sur l'estimation des flux agricoles de perchlorates vers les eaux souterraines et de leur probable évolution historique pourrait être envisagée en considérant à la fois l'origine « engrais chiliens » et les pesticides chlorés (utilisés jusqu'en 2009). Cet exercice nécessiterait de rechercher les tonnages importés et utilisés en France, de mettre en relation ces informations avec les historiques d'occupation des sols agricoles et, ainsi, d'estimer les flux potentiellement transférés vers les eaux souterraines.

7. Bibliographie

Allier, D., Vittecoq, B., Mardhel, V., 2008. Evaluation de la vulnérabilité intrinsèque des eaux souterraines de la Martinique. Rapport BRGM/RP-56283-FR.

Allier, D., Tormo, F., Brugeron, A., 2011. Evaluation préliminaire du risque d'inondations par remontées de nappes. Rapport public BRGM/RP-59890-FR.

ANSES, 2011. Avis relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés à la présence d'ions perchlorate dans les eaux destinées à la consommation humaine. SA-0024 Ed. Anses

ANSES, Laboratoire d'Hydrologie de Nancy, 2013. Campagne nationale d'occurrence du perchlorate dans les eaux brutes et les eaux destinées à la consommation humaine. Convention H2847.

Afssa (Agence française de sécurité sanitaire des aliments). 2011. Exposition au chlorate de sodium enregistrées dans la BNCI: analyse des données des centres antipoison et de toxicovigilance (juillet 1999 – décembre 2009).

Aslander, A. 1928. Experiments on the eradication of Canada Thistle, *Cirsium arvense*, with chlorates and other herbicides. J. Agric Res. 36:915.

Aunay, B., Brugeron, A., Vaudour, K., Wuilleumier, A., 2010. Détermination de la vulnérabilité, des pressions et des risques de pollution sur cinq Bassins d'Alimentation de Captage prioritaires à l'île de la Réunion. Rapport BRGM RP-59057-FR.

Avkhan, J. 1998a. The chemistry of explosives. Classification of explosive materials, RSC, Paperbacks, Cambridge. p. 18-42.

Avkhan, J. 1998b. The chemistry of explosives. Ignition, initiation and thermal decomposition, RSC, Paperbacks, Cambridge p. 58-68.

Avkhan, J. 1998c. The chemistry of explosives. Introduction to propellant and pyrotechnics, RSC, Paperbacks, Cambridge. p. 143-157.

Bézèlgues, S., Des Garets, E., Mardhel, V., Dorfliger, N., 2002. Cartographie de la vulnérabilité des nappes de Grande-Terre et de Marie-Galante – Guadeloupe Phase 1. Rapport BRMG/RP-51783-FR.

Bézèlgues, S., Mardhel, V., Gravier, A., 2006. Cartographie de la vulnérabilité des nappes de Grande-Terre et de Marie-Galante – Guadeloupe Phase 3. Rapport BRGM/RP-53456-FR.

Bézèlgues, S., Gravier, A., Mardhel, V., 2006. Cartographie de la vulnérabilité des nappes de Grande-Terre et de Marie-Galante – Guadeloupe Phase 4. Rapport BRGM/RP-54339-FR.

Bohlke, J. K., Hatzinger, P. B., Struchio, N.C., Gu, B., Abbene, I., Mroczkowski, S. 2009. Atacama perchlorate as an agricultural contaminant in groundwater: Isotopic and chronologic evidence from Long Island, New York.

Bardiya N and Bae JH (2011) Dissimilatory perchlorate reduction: a review. *Microbiol. Res.* 166: 237-254.

Brown, G. M., Gu, B. 2002. The chemistry of perchlorate in the environment. In *Perchlorate: environmental occurrence, interactions and treatment* (Eds. Gu, B., Coates, D.). pp.17-47.

Brugeron, A., Allier, D., Klinka, T., 2012. Approche exploratoire des liens entre référentiels hydrogéologique et hydrographique : Première identification des piézomètres potentiellement représentatifs d'une relation nappe/rivière et contribution à leur valorisation. Rapport final. BRGM/RP-61047-FR.

Calzia, J. 1969a. Les substances explosives et leurs nuisances. Les explosifs primaires. Dunod, Paris p. 64-79.

Calzia, J. 1969b . Les substances explosives et leurs nuisances. Les compositions pyrotechniques, Dunod, Paris p. 177-184.

Cao, J. S., Elliott, D., Zhang, W. X. 2005. Perchlorate reduction by nanoscale iron particles. *J. Nanopart. Res.* 7: 499-506.

Chemfinder. 2000. Ammonium, barium, cesium, lead, lithium, potassium, rubidium and sodium perchlorate, perchloric acid, perchlorate anion, and lithium perchlorate trihydrate. <http://www.chemfinder.com/result.asp>.

ChemIDplus. 2000. Ammonium barium, lithium, potassium, silver, sodium, rubidium perchlorate and perchloric acid. <http://chem.sis.nlm.nih.gov>.

Crump C, Michaud P, Tellez R, Reyes C, Gonzalez G, Montgomery EL, Crump KS, Lobo G, Becerra C and Gibbs J (2000) Does perchlorate in drinking water affect thyroid function in newborns or school-age children? *Occup. Environ. Med.* 24: 603-612.

Dasgupta, P. K., Dyke, J. V., Kirk, A. B., Jackson, W. A. 2006. Perchlorate in the United States. Analysis of relative source contributions to the food chain. *Environmental science and technology.* 40: 6608-6614.

Dasgupta, P. K., Martinelango. P. K., Jackson, W. A., Anderson, T. A., Tian, K., Tock R. W., Rajagopalan, S. 2005. The origin of naturally occurring perchlorate: The role of atmospheric processes. *Environmental Science and Technology.* 39: 1569-1575.

Dean, J.A. 1992 *Lange's Handbook of Chemistry*. New York, NY, McGraw Hill, Inc, 14th Edition 11 sections.

Ericksen, G.E. 1983. The Chilean deposits. *Amer. Scient.* 71, 366-374.

GAO-10-769. 2010.

Geosyntec, 2005. Alternative causes of wide-spread, low concentration perchlorate impacts to groundwater. USGS Open-File Report 05-208. p. 54.

Gribble G.W., 2003. The diversity of naturally produced organohalogens. *Chemosphere* 52: 298-297.

Gu, B., Dong, W., Brown, G. M., Cole, D. R. 2003. Complete degradation of perchlorate in ferric chloride and hydrochloric acid under controlled temperature and pressure. *Environ. Sci. Technol.* 37: 2291-2295.

Gu, B., Schulz, R. K. 1991. Anion retention in soil: possible application to reduce migration of buried technetium and iodine. *NUREG/CR-5464. US. Nuclear Regulatory Commission*, Washington, DC 20555.

Haziz, C.E., Hatzinger, P.B. 2009. Perchlorate sources, source identification and analytical methods. In *In-situ bioremediation of perchlorate in groundwater: an Overview*. (Stroo, H.F., Loehr, R.C. Eds). Pp. 55-78.

Hube D. (2013) – Potentialités d'un marquage des eaux souterraines par des substances pyrotechniques en relation avec les zones de combats de la première guerre mondiale – Le cas des perchlorates. Rapport final. BRGM/RP-62008-FR. 26 p., 3 fig.

INERIS, 2013. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Perchlorate d'ammonium, DRC-13-126866-06964A, 68 p.

Insee 2008a. L'industrie papetière en chiffres. p.20

Insee 2008b. La plasturgie en chiffres. p.20

Kirk-Othmer 2004. Perchloric acid and perchlorates. *Encyclopedia of Chemical Technology*; 18-274-287.

Lide, D.R., 1996. *CRC Handbook of chemistry and physics*, 4-37 to 4-10. Boca Raton, FL, CRC press, 77th Edition.

Lide D.R., 2008. *Handbook of chemistry and physics*. Ed. CRC press/Taylor and Francis

Malard, A., Aunay, B., Vernoux, J.F., Mardhel, V., 2009. Définition d'une méthodologie commune aux études d'alimentation de captages à Mayotte. Principes de délimitation des bassins et de caractérisation de la vulnérabilité des captages. Rapport BRGM/RP-57299-FR.

Mardhel V., Frantar P., Uhan J., Mišo A., 2004. Index of development and persistence of the river networks as a component of regional groundwater vulnerability assessment

in Slovenia. .International conference on groundwater vulnerability assessment and mapping. Ustroń, Poland, 15-18 June 2004., Poland 15 to 18 June 2004.

Mardhel V., Pinson S., Gravier A., 2005. Cartographie de la vulnérabilité intrinsèque des eaux souterraines en région Nord-Pas-de-Calais. Rapport BRGM/RP-54238-FR.

Mardhel V., Gravier A., Koch Mathian J.Y., Nowak C., Terreyre J.L., Raguét M., Garnier C., 2006. Cartographie de la vulnérabilité simplifiée des eaux souterraines du Bassin Seine-Normandie. Application aux sites BASOL., in AIH - Gestion des grands aquifères - Dijon - France - 30/05-01/06/2006.

Mardhel V., Gravier A., 2006. Carte de vulnérabilité simplifiée des eaux souterraines du bassin Loire Bretagne. Rapport BRGM/RP-54553-FR.

Mardhel V., 2006. Carte de vulnérabilité intrinsèque simplifiée des eaux souterraines de la région Aquitaine. Rapport BRGM/RP-55311-FR.

Martel. R., Mailloux, M., Gabriel, U., Lefebvre, R., Thiboutot, S., Ampleman, G. 2009. Behavior of energetic materials in groundwater at an anti-tank range. *Journal of Environmental Quality*. 38: 75-92.

Mendiratta, S. K., Duncan, B. L. 1996. Chloric acid and chlorates. *Encyclopedia of Chemical Technology*, in Kirk-Othmer *Encyclopedia of Science and Technology*, 4th Ed, New-York: John Wiley and Sons 18: 157-170.

Miquel., G. 2003. La qualité de l'eau et l'assainissement en France. Rapport OPECST n°215 p.350

Moore, A. M., De Leon, C. H., Young, T. M. 2003. Rate and extent of aqueous perchlorate removal by iron surfaces. *Environ. Sci. Technol.* 37: 3189-3198.

Moore, A. M., Young, T. M. 2005. Chloride interactions with iron surfaces: implications for perchlorate and nitrate remediation using permeable reactive barriers. *J. Environ. Eng.* 131: 924-933.

Moster, W. E. 2001. Perchlorate: Problems, detection and solutions. *Environmental Forensics*. 2: 301-311.

Motzer, W. E. 2001. Perchlorate: Problems, Detection, and Solutions, *Environ. Forensics*, 2, 301-311.

Murphy, D.M., Thomson, D. S. (2000) Halogen ions and NO⁺ in the mass spectra of aerosols in the upper troposphere and lower stratosphere. *Geophys. Res. Lett.* 27: 3217-3220.

Nozawa-Inoue, M., Scow, K. M., Rolston, D. E. 2005. Reduction of perchlorate and nitrate by microbial communities in vadose soil. *Appl. Environ. Microbiol.* 71: 3928-3934.

- Orris, G.J., Harvey, G.J., Tsui, D.T., Eldrige, J.E. 2003. Preliminary analyses for perchlorate in selected natural materials and their derivative products. USGS Open-File Report. 03-314. p.6
- Oum, K. W., Lakin, M. J., DeHaan, D. O., Brauers, T., Finlaysin-Pitts, B. J. 1998. Formation of molecular chlorine from the photolysis of ozone and aqueous sea-salt particles. *Science*. 279: 74-77.
- Oxley, J.C., Smith, J.L., Higgins, C., Bowden, P., Moran, J., Brady, J., Aziz, C.E., Cox, E. 2009. Efficiency of perchlorate consumption in road flares, propellants and explosives. *Journal of Environmental Management*. 90: 3629-3634.
- Parker, D.R., Seyfferth, A.L., Reese, B.K. 2008. Perchlorate in groundwater: A synoptic survey of "pristine" sites in the coterminous United States. *Environmental Science and Technology* 42: 1465-1471.
- Phillips, R.B. 1999. Letters: industry not rattled. *Environmental Science and Technology*. 33: 481A
- Quinchon, J. 1982. Les poudres, propergols et explosifs. Tome 1 : Les explosifs, les explosifs industriels, Tec&Doc, Paris. P. 41-90.
- Rani, G ; Kumar, H., Rani, R. 2013. Synthesis and characterization of magnesium perchlorate doped polyaniline-PVC films. *American Journal of Materials Science and Technology*. 2: 50-55.
- Renner, R. 1999a. Study finding perchlorate in fertilizer industry. *Environmental Science and Technology*. 33: 349A-395A.
- Renner, R. 1999b. EPA draft almost doubles sage dose of perchlorate in water. *Environmental Science and Technology*. 33: 110A-111A.
- Renner, R. 2001 Fertilizers not a source of perchlorate. *Environmental Science and Technology*. 35: 359A
- Sax, N.I., Lewis, R.J. 1987. *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*. New York, NY, Van Nostrand Reinhold, 1288. Eleventh Edition.
- Schilt, A. 1979. *Perchloric acid and perchlorates*. Colombus, OH: GF Smith Chemical Company.
- Simonaitis, R., Hecklen, J. 1975. Perchloric acid: A possible sink for stratospheric chlorine. *Planet. Space Sci.* 23: 1567-1569.
- SNPE Matériaux énergétiques. 2009. "SNPE Matériaux Énergétiques - Activités." 2012, from <http://www.materiaux-energetiques.com/PDF/fr/plaquette-SNPE-Materiaux-Energetiques.pdf>.

SNPE Matériaux énergétiques. 2010. "Bilan de l'activité 2009 - présentation CLIC." 2012, from <http://www.midi-pyrenees.developpement-durable.gouv.fr/reunions-2010-a7198.html>.

SNPE Matériaux énergétiques. 2011a. "A propos des matériaux énergétiques." Retrieved avril, 2012, from <http://www.materiaux-energetiques.com/PDF/fr/a-propos-des-materiaux-energetiques.pdf>.

Société Chimique de France. 2011a. "Chlorate de sodium, de potassium, allumettes.", from [http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mine/clat/cadclat.htm#Chlorate de sodim](http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mine/clat/cadclat.htm#Chlorate_de_sodim).

Société Chimique de France. 2011b. "Hypochlorite et eau de Javel Chlore, from [http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mine/clat/cadclat.htm#Chlorate de sodim](http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mine/clat/cadclat.htm#Chlorate_de_sodim).

Stanford, B., Pisarenko, A., Snyder, S., Gordon, G. 2011. Perchlorate, bromate and chlorate in hypochlorite solutions: Guidelines for utilities. American Water Works Association 103: 71-84.

Struble, D. E. (1998). Airbag Technology: what it is and how it came to be. In proceedings of the 1998 international congress and exposition.

Sturchio N. C., Hoaglund J. R., Marroquin R. J., Beloso Jr. A. D., Heraty L. J., Bortz S. E., Patterson T. L. (2012). Isotopic Mapping of Groundwater Perchlorate Plumes. *GROUND WATER* Vol. 50, No. 1. pp 94-102.

Susarla, S., Collette, T.W., Garrison, A.W., Wolfe, N.L., McCutcheon, S.C. 1999. Perchlorate identification of fertilizers. *Environmental Science and Technology*. 33: 3469-3472.

Tan, K., Anderson, T. A., Jackson, W. A. 2005. Temporal and spatial variation of perchlorate in streambed sediments: results from in-situ dialysis samplers. *Environ. Poll.* 136: 283-291.

Tan, K., Anderson, T. A., Jones, M. W., Smith, P. N., Jackson, W. A. 2004b. Accumulation of perchlorate in aquatic and terrestrial plants at a field scale. *J. Environ. Qual.* 33:1638-1646.

Tan, K., Jackson, W. A., Anderson, T. A., Pardue, J. H. 2004a. Fate of perchlorate-contaminated water in upflow wetlands. *Wat. Res.* 38: 4173-4185.

Tarver, C.M., Urtiew, P.A., Tao, W.C. 1996. Shock initiation of a heated ammonium perchlorate-based propellant. *Combustion and Flame*. 10512: 123-131.

Ticknor, K. V., Cho, Y. H. 1990. Interaction of iodide and iodate with granitic fracture-filling minerals. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 140: 75-90.

Tran N, Valentin-Blasini L, Blount BC, McCuiston CG, Fenton MS, Gin E, Salem A and Hershman JM (2008) Thyroid-stimulating hormone increases active transport of perchlorate into thyroid cells. *Am. J. Physiol. Endocrinol. Metab.* 294: E802-E806.

Ulas, A., G. A. Risha, Kuo, K.K. 2006. Ballistic properties and burning behaviour of an ammonium perchlorate/guanidine nitrate/sodium nitrate airbag solid propellant. *Fuel* 85: 1979-1986.

Urbansky E.T. 1998. Perchlorate chemistry: implications for analysis and remediation. *Bioremediation J.* 2: 81-95.

Urbansky E.T., 2000. Perchlorate as an environmental contaminant. *Environ. Sci. & Pollut. Res.* 9: 187-192.

Urbansky, E. T., Brown, S. K. 2003. Perchlorate retention and mobility in soils. *J. Environ. Mon.*, 5: 455-462.

Urbansky, E. T., Brown, S. K., Magnuson, M. L., Kelty, C. A. 2001 Perchlorate levels in samples of sodium nitrate fertilizer derived from Chilean caliche. *Environmental Pollution*. 112: 299-302.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). 1999a. EPA Region 9 perchlorate update. <http://www.epa.gov/ogwdw/ccl/perchlor/perchlo.html>

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) 1993. Approaches for the remediation of federal facility sites contaminated with explosive or radioactive wastes. Washington, DC, USEPA Office of Research and development, 83. EPA/625/R-93/013 with appendices.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) 1998. Perchlorate Environmental Contamination: Toxicological Review and Risks Characterization Based on Emerging Information. Washington DC, USEPA Office of Research and Development. NCEA-1-0503.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) 2000b. Perchlorate environmental contamination: toxicological review and risk characterization based on emerging information. Washington, DC, USEPA Office of research and development. <http://www.epa.gov/ncea/perch.htm>.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). 1999b Technical workshop of perchlorate risk issue 64 :2492-2493. January 14, 1999 federal register

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). 2000a. Announcement of the analytical method (EPA method 314.0) and laboratory approval process to support perchlorate monitoring for the unregulated contaminant monitoring rule. Washington, DC, USEPA Notice. February 3, 2000

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). 2000c. Perchlorate. Washington DC. USEPA Office of Groundwater and drinking water. <http://www.epa.gov/ogwdw000/cccl/perchlor/perchlo.html>

van Aken, B., Schnoor, J. L. 2002. Evidence of perchlorate (ClO_4 reduction in plant tissues (poplar tree) using radio-labeled (ClO_4^-)-Cl-36. *Environ. Sci. Technol.* 36:2783-2788.

Vogt, H.J., 2005. Chlorine oxides and chlorine oxygen acids. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry.

Whitehead, D. C. 1974. The sorption of iodide by soil components. *J. Sci. Food Agric.*, 25: 73-79.

Williams-Stroud, S. 1991. Descriptive model of iodine-bearing nitrate. In: Some industrial Mineral Deposit models: descriptive deposit models (Orris, G. J., Bliss, J.D., Eds). U.S. Geol. Survey Open File Report, OF 91-0011-A. p. 45-46

Winkler, T., Goschnick, J., Ache, H. J. 1991. Reactions of nitrogen-oxides with NaCl as model of sea salt aerosol. *J. Aerosol Sci.* 22: 605-608

Zukas, J.A. 1998. Explosive effects and applications. Explosive developments and fundamentals of explosives technology. Springer, New-York, p. 23-45

Onema
Hall C – Le Nadar
5, square Félix Nadar

94300 Vincennes
01 45 14 36 00
www.onema.fr

BRGM
D3E/DIR
3 avenue Claude Guillemin
BP 36009
45060 Orléans Cedex 2
02 38 64 48 59
www.brgm.fr