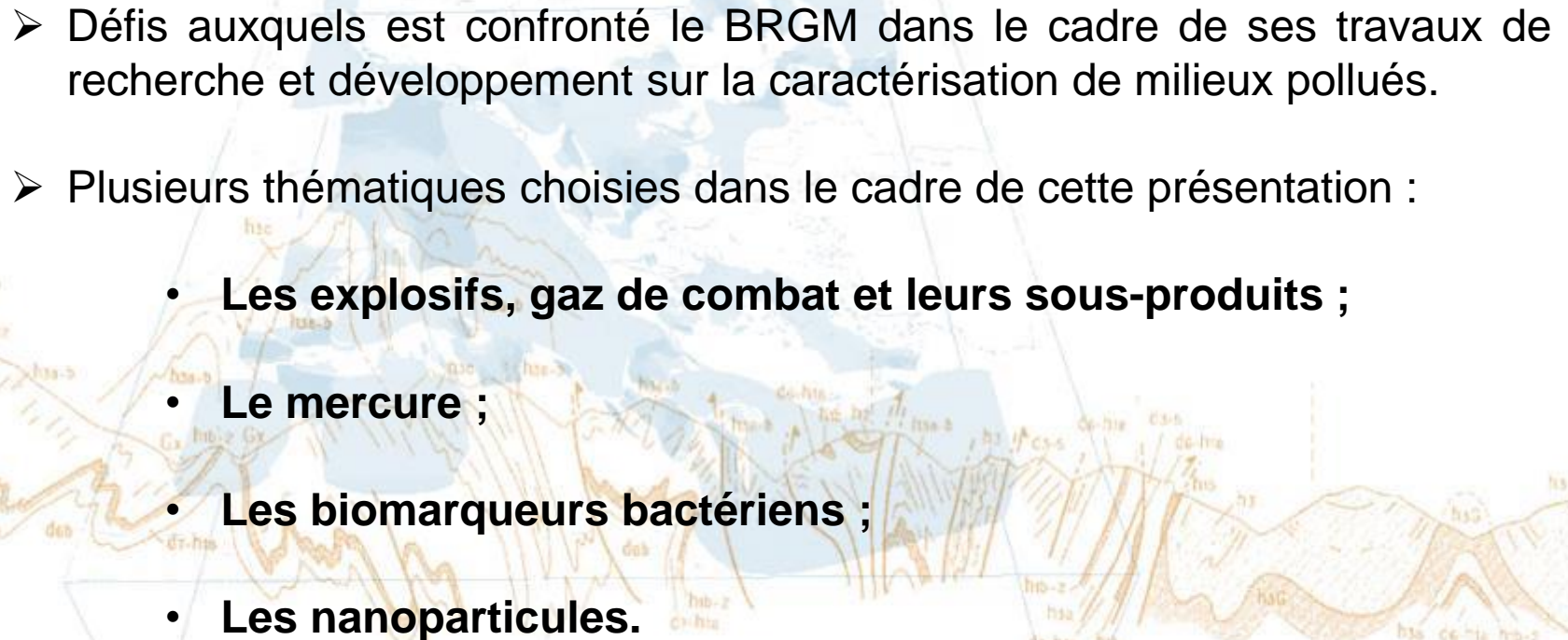


Pauline BALON



# INTRODUCTION

- 
- Défis auxquels est confronté le BRGM dans le cadre de ses travaux de recherche et développement sur la caractérisation de milieux pollués.
  - Plusieurs thématiques choisies dans le cadre de cette présentation :
    - **Les explosifs, gaz de combat et leurs sous-produits ;**
    - **Le mercure ;**
    - **Les biomarqueurs bactériens ;**
    - **Les nanoparticules.**

# LES EXPLOSIFS ET GAZ DE COMBAT ET LEURS SOUS-PRODUITS



**Daniel Hubé** [d.hube@brgm.fr](mailto:d.hube@brgm.fr)  
**et Pauline Bâlon** [p.balon@brgm.fr](mailto:p.balon@brgm.fr)



# CONTEXTE MEDIATIQUE



- **Médiatisation de la question** et plus généralement celle du marquage pyrotechnique 14-18 et sur ces tendances.

FONDAMENTAL  
ENQUÊTE

CENT ANS APRÈS 14-18...

## LES OBUS DE LA POLLUTION

*La Grande Guerre a laissé dans les sols de l'est et du nord de la France des millions d'obus n'ayant pas explosés. Lesquels, cert ans plus tard, distillent un lent poison...*

PAR DAVID HUMBERT

**P**our les amateurs de randonnées, le Nord-Pas-de-Calais, les Ardennes et la Somme présentent des paysages bucoliques : paysages champêtres, prairies verdoyantes, forêts denses... Rien qui, à première vue, rappelle l'enfer de la Première Guerre mondiale. Hormis les quelques sites préservés pour dessein de mémoire, on les tranche et les trous d'obus de plusieurs mètres de diamètre et de profondeur laissent imaginer la féroce des combats. La Grande Guerre ne semble plus qu'un souvenir d'histoire. Un drame révolu. Révolu ? Pas si sûr. Car depuis quelques mois, sous

ces plaies superficielles qui semblent cicatrisées, les stigmates de la guerre resurgissent de façon inattendue. Non pas sous la forme d'une pollution des terres, connue et maîtrisée, mais sous la forme d'un mal plus souterrain, qui empoisonne peut-être depuis longtemps l'eau du robinet. Et c'est pas hasard que l'on a découvert qu'un siècle après avoir été lancées, les bombes de 14-18 n'ont pas tout à fait terni leur sale besogne... Tout a commencé loin du front, en juillet 2011. A Berdeux, la communauté urbaine réunit une cellule de crise : des teneurs en perchlorates allant jusqu'à 30 µg/l ont été relevées

dans des sources de la nappe de l'Oligocène, privant l'agglomération de 20 % de son eau potable. Car les perchlorates sont des perturbateurs endocriniens (des molécules agissant sur l'équilibre hormonal), qui peuvent avoir un impact sur le fonctionnement de la thyroïde. S'ils ne font pas encore l'objet d'une norme ni d'un suivi régulier en France, l'Agence américaine de protection de l'environnement préconise depuis 2008 une valeur limite provisoire de 15 µg/l. Moitié moins que dans les eaux bordelaises... Alertée par cette pollution inédite, la Direction générale de la santé lance une évaluation nationale. Quelques...



**Explosif: association d' un carburant énergétique + comburant puissant.**  
**Classification selon vitesses de détonation**

**Détonateur:** Pb/Ag triazide,  
fulminate de mercure (WWI), etc.

**Initiateur / amorce :** Chlorates, Perchlorates  
K + composés carbonés

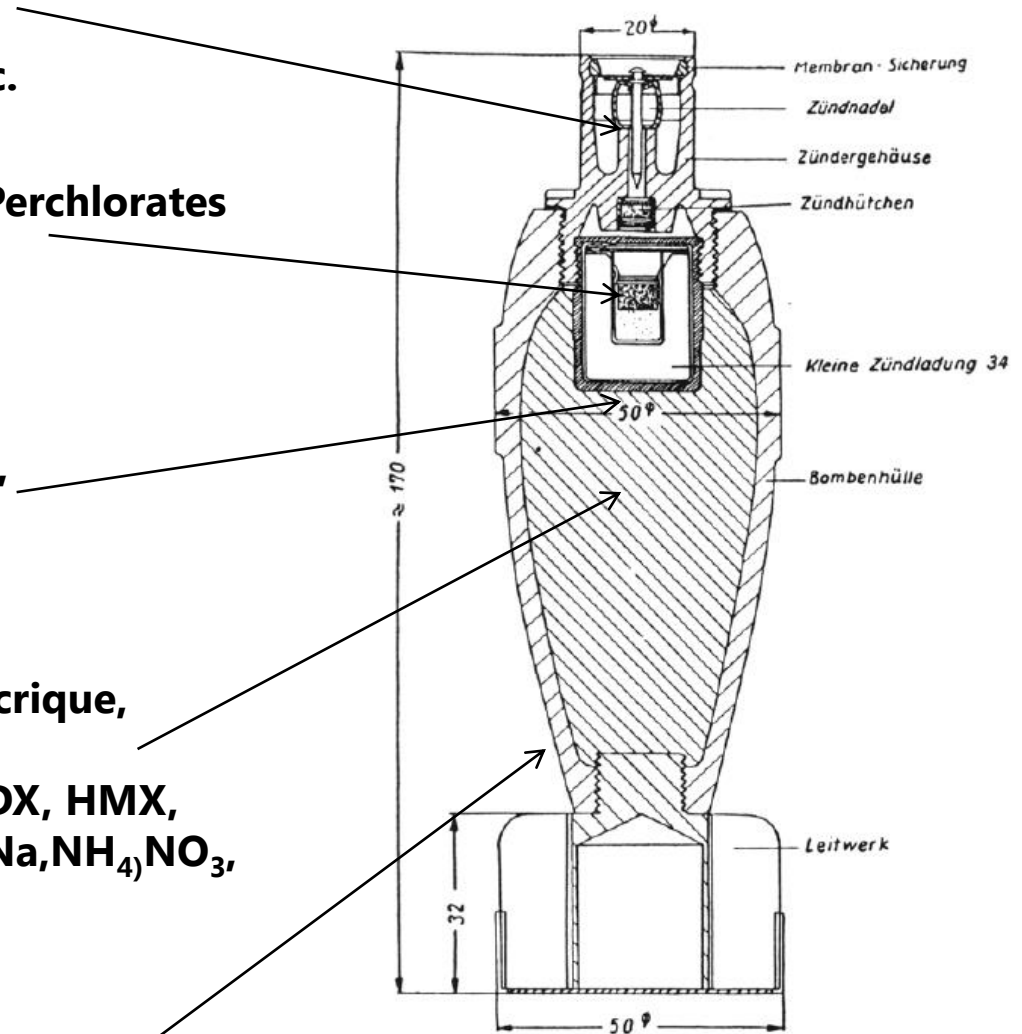
**Munitions spéciales :**

Gaz de combat : ampoules (As,  
chloréthylsulfides, composés Br),

Agents fumigènes :  $\text{KClO}_3$ , HAP,  
hexachloréthane,  $\text{CCl}_4$ , Zn, TI.

**Charge explosive :** TNT, acide picrique,  
nitrobenzènes, nitronaphtalène,  
nitroglycérine, nitroguanidine, RDX, HMX,  
octogène, tetryl, nitropenta +  $(\text{Na}, \text{NH}_4)\text{NO}_3$ ,  
Al.  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{KClO}_4$  (WWI)

**Enveloppe :** Fe, Mn, Ni, Zn, Sb, Cr

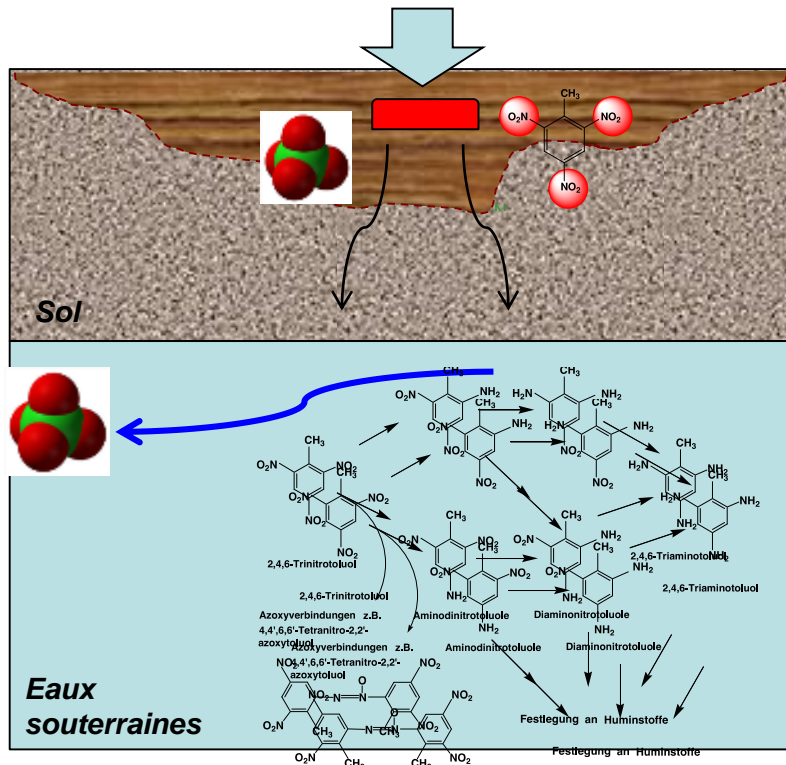


Darstellung einer Splitterbombe, SD 1, Pawlas, 1977



# MÉCANISMES ET DYNAMIQUES DES POLLUTIONS DES SOLS ET/OU DES EAUX SOUTERRAINES (SCHÉMA CONCEPTUEL)

*Sol profondément structuré + obus inexplosés + pollution diffuse (imbrûlés, métaux dispersés, résidus de pyrolyse, etc).*



**Corrosion de l'enveloppe des munitions selon hygrométrie et physico-chimie des sols**

**Libération des charges chimiques, lessivage, et mobilisation *per descensum*.**

**Atténuation : adsorption , actions des microflores et microfaunes des sols.**

**Production de métabolites 1: TNT → 2,4/2,6-DNT**

**Comportements différents entre sels (ClO<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>, ClO<sub>4</sub> etc.) hydrolysables, les composés organiques polaires ou apolaires et les métaux**

**Solubilisation et migration selon les écoulements.**

**Atténuation: adsorption, biodégradation.**

**Production de métabolites 2**

# EXEMPLE CONCRET DE DIAGNOSTIC

## Diagnostic sur une zone de destruction d'armes chimiques de la première guerre mondiale :

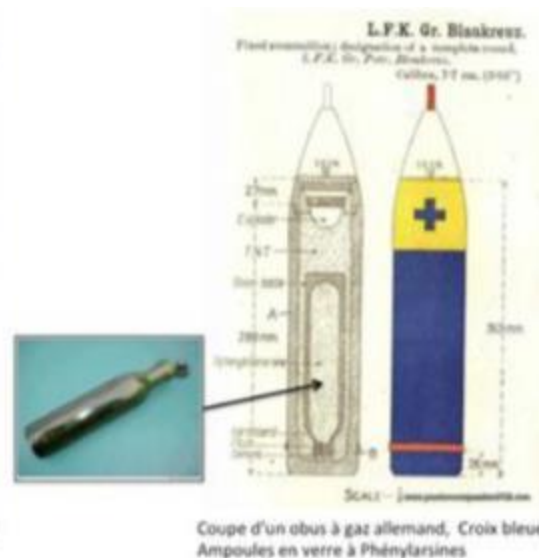
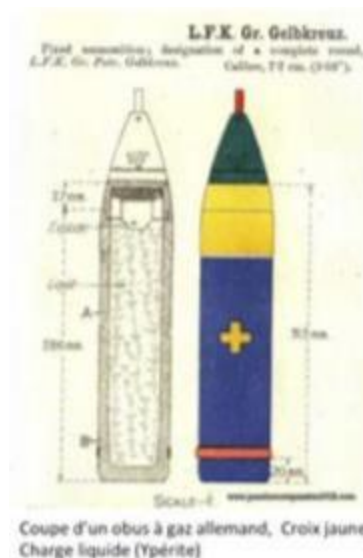
- Existence du site liée à la destruction en masse des obus et autres munitions après le 1ère guerre mondiale ;
- Aire du brûlage en tas des obus sur la zone en vue de leur destruction (après désobusage) ;
- Dépôt de 10 à 30 cm d'épaisseur constitué de résidus d'incinération.



# NÉCESSITÉ D'ÉLÉMENTS HISTORIQUES

## Découverte sur site :

- Eléments d'obus majoritairement à Croix bleue de 77 mm
- Eléments d'obus à Croix bleue de 105 mm (éléments d'enveloppe et bouchons de fiole d'arsine) ;
- Fusées n'équipant que les obus à Croix verte ou à Croix jaune → destruction probable de munitions à Croix jaune chargées d'Ypérite ;
- Suspicion d'obus contenant des agents lacrymogènes (T-stoff).

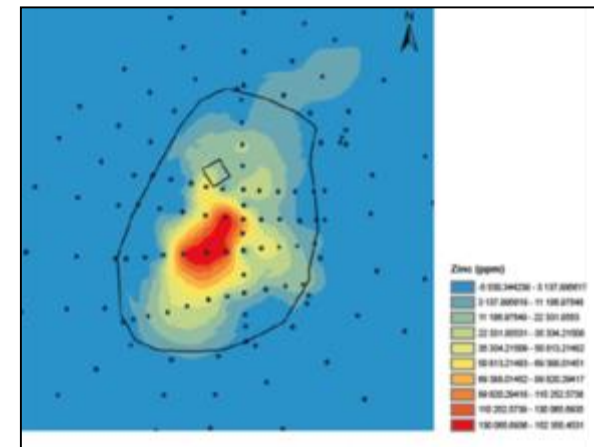
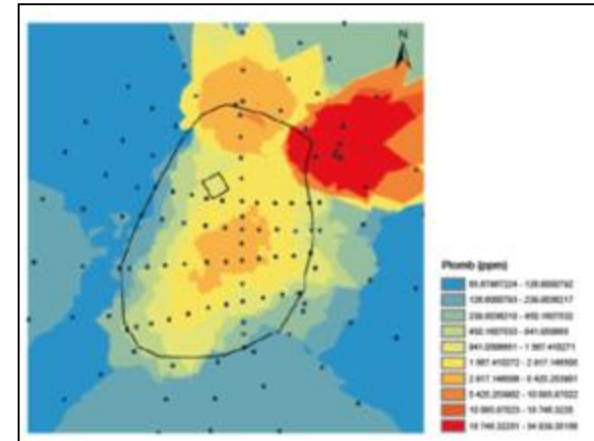




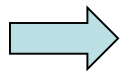
# RESULTATS SUR LES SOLS

## ➤ Composés classiques :

- Métaux et métalloïdes quantifiés dans les sols (15 premiers centimètres), notamment As, Pb et Zn à des teneurs allant jusqu'à l'ordre du % .
  - 1) enveloppes des charges explosées ou inexplosées ;
  - 2) décomposition thermique de composés organométalliques
- Dioxines et furannes chlorées (à de très fortes teneurs) et HAP → produits de la pyrolyse



Source: H Thouin,  
Thèse BRGM/ISTO



## Interprétation des résultats possible quant à :

- Leur migration dans l'environnement,
- Au risque sanitaire et environnemental qu'ils représentent
- comparaison par rapport au bruit de fond, calcul de risque, etc

# RESULTATS SUR LES SOLS

## ➤ Composés exotiques :

- ☐ **Constituants des explosifs et agents pyrotechniques**
- ☐ **Sous-produits de la décomposition thermique** des produits explosifs et gaz de combat
- **Composés énergétiques nitroaromatiques et leurs sous-produits** (trinitronaphtalène, 2,4,6-trinitrophénol, 2,4,6-TNT, etc.) ;
- **Présence de phénylarsines résiduelles et de leurs sous-produits d'oxydation** (acide diphenylarsinique : toxique, cancérigène et mobile) ;
- **Détection de nombreux composés bromés** et de chlorobenzène (bromures de benzyles et xylyles, etc.) → composés entrant dans la formulation d'agent lacrymogène (T-Stoff).
- **Dioxines et furannes bromées**

# CONCLUSIONS ET PROBLÉMATIQUES IDENTIFIÉES

Différents problèmes ou questions ont été soulevées :

**1) Méthodes analytiques pour les sols et les eaux pour les composés exotiques rencontrés sur ce type de site :**

 **Actuellement peu développées et coûteuses**

**2) Quantification de produits et sous-produits d'oxydation dont on ne connaît ni leur comportement dans l'environnement, ni leur toxicité :**

- Quid de leur migration dans les différents milieux de l'environnement ?
- Quid de leur transfert dans les végétaux ? dans les matrices animales ?
- Peu ou pas de laboratoires sont à ce jour capables de quantifier ces composés sur de telles matrices : comment quantifier le risque qu'ils représentent?



**Nécessité de :**

- faire évoluer la réglementation, les connaissances, les normes,
- développer des méthodes d'analyse, des mesures in-situ, etc

# EVOLUTION DES MISSIONS DU BRGM

## Etudes en cours au BRGM :

- Différentes missions d'appui sur les problématiques liées à la présence de perchlorates dans les captages AEP ;
- Réalisation d'un inventaire des sites de destruction d'obus et autres munitions sur le territoire français.



# CARACTÉRISATION D'UN SITE MERCURIEL



**Daniel Hubé** [d.hube@brgm.fr](mailto:d.hube@brgm.fr)  
**Valérie Guérin** [v.guerin@brgm.fr](mailto:v.guerin@brgm.fr)  
**Et Sylvain Grangeon** [s.grangeon@brgm.fr](mailto:s.grangeon@brgm.fr)

# CONTEXTE ET MÉTHODES MISES EN ŒUVRE SUR LE SITE (1/2)

- > **Mercure (Hg)** : existe sous différentes formes dans l'environnement (élémentaire, dissoute, complexée, etc)
- > **Objectif étude** : caractérisation 3D de la répartition du Hg / cessation d'activité

## Réalisation de sondages carottés :

- Permet de ne pas provoquer de mobilisation du mercure lors du forage

## Utilisation d'outils rapides sur site pour faire un screening :

- 1) **Analyse indirecte via les gaz** : carottage dans la carotte de sol puis mesure via le Lumex
- 2) **Analyse directe sur solide (tranche de sol)**
  - Analyseur à fluorescence X portable ;
  - Appareil Lumex RA915 équipé d'une cellule à pyrolyse RP 91C (AAS).

### Compréhension de la répartition des formes et de la mobilité du Hg sur une verticale :

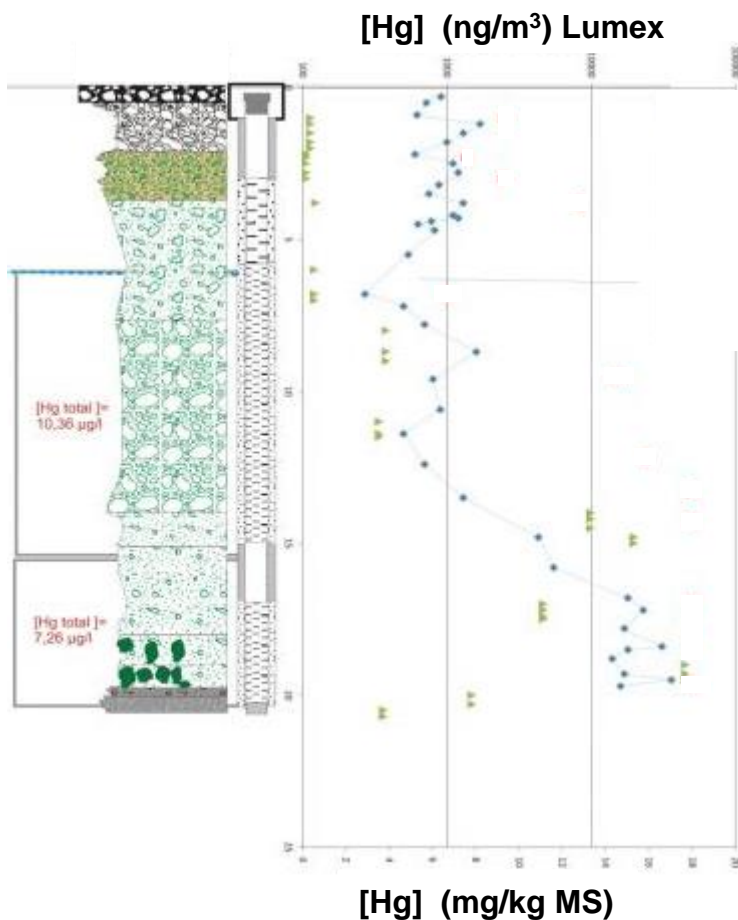
3) **Analyse des eaux interstitielles** : utilisation de bougies poreuses (rhizon) et analyse en laboratoire ;

4) **Mobilité du Hg de la phase solide** : extractions sélectives.

→ Besoin de comprendre la profondeur de contamination et la répartition du mercure entre phase solide et nappe

# 1) Analyse indirecte via les gaz

## > Mesures au LUMEX RA915+ sur l'ensemble du profil

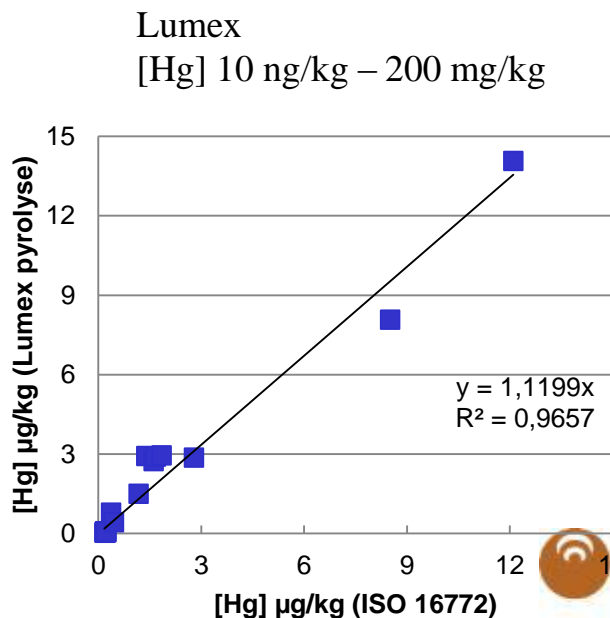
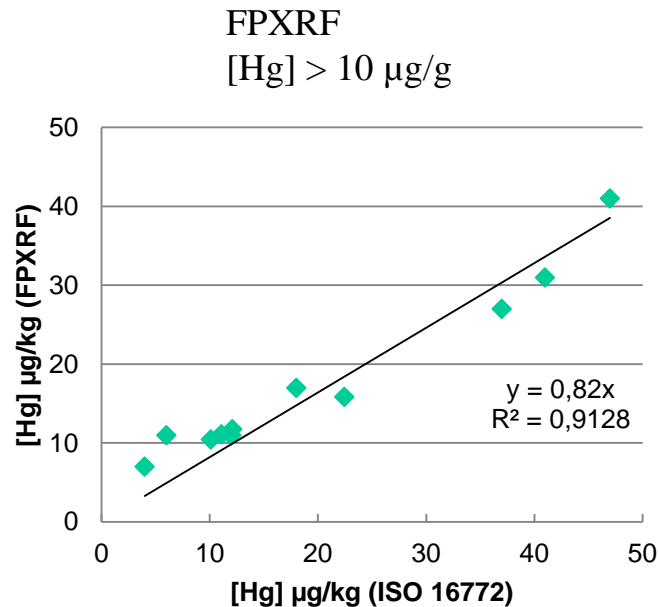


*Mesures de gaz (ng/m<sup>3</sup>) vs  
Analyses de sols en laboratoire (mg/kg)*



## 2) Analyse du mercure sur une tranche de sol

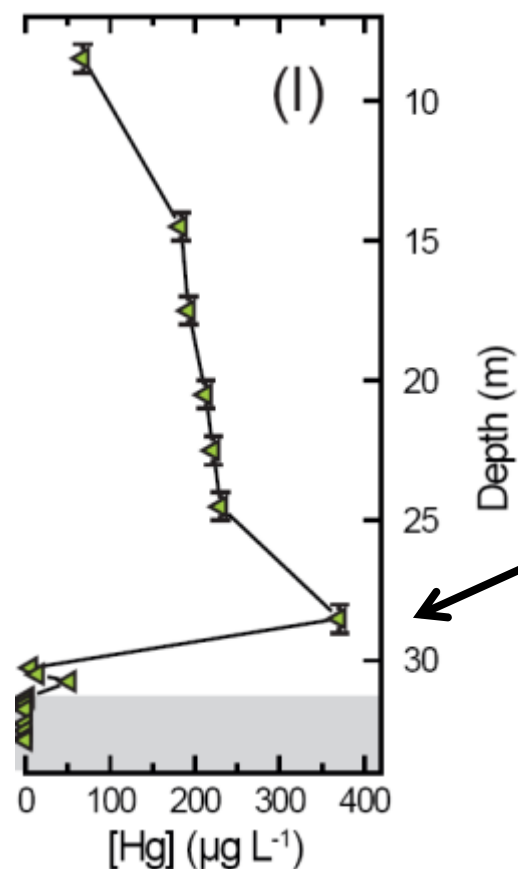
- **Analyse directe des solides avec 2 outils de caractérisation in situ**
  - Permet de limiter le nombre d'échantillons à envoyer au laboratoire ;
  - Permet une meilleure connaissance du milieu sur un polluant présentant une très forte hétérogénéité spatiale.
- Comparaison entre les résultats : bonne cohérence entre analyse sur site et mesure de laboratoire
- Complémentarité des 2 types d'appareil / gamme de mesure



### 3) Mobilité et forme du mercure sur une verticale

#### > Prélèvements d'eaux interstitielles via des micro-préleveurs (= rhizons)

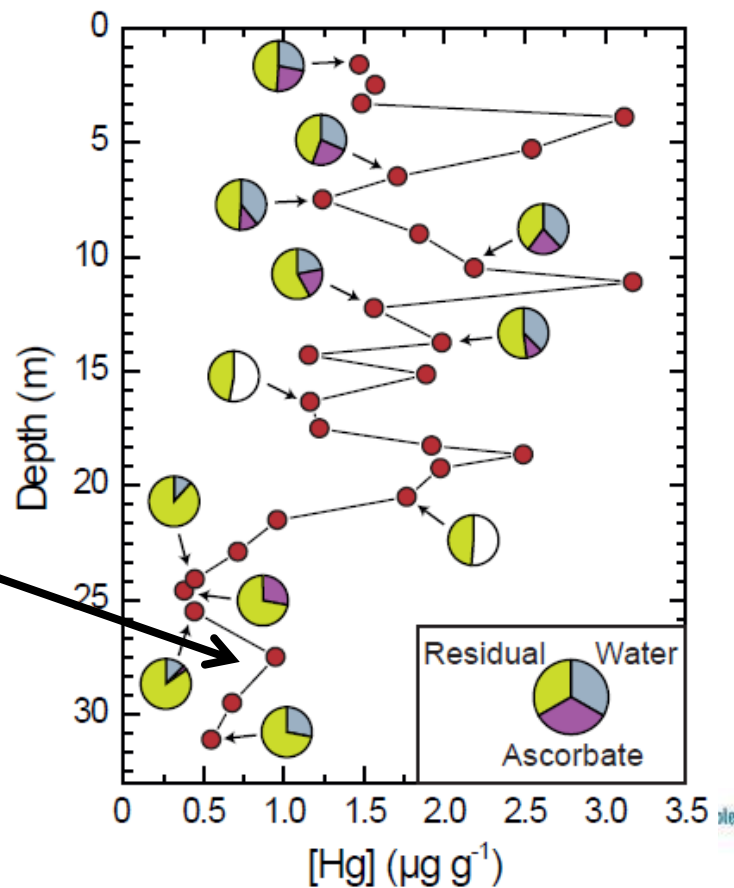
- Analyse du mercure total en laboratoire



Pic de concentration en Hg à l'interface entre milieu conducteur et un horizon moins perméable

#### > Phase solide

- Extraction séquentielle phase solide



# CONCLUSIONS

- Des techniques de mesures pour caractériser des sites mercuriels existent :
  - Besoin d'une reconnaissance de ces techniques par l'administration?
  - Cela passe-t-il par la normalisation?
  
- Mesure du Hg total est nécessaire mais pas suffisante : la connaissance de la spéciation est importante pour l'évaluation des risques et le choix de la solution de remédiation :
  - Besoin pour les BE de mieux identifier les laboratoires pouvant faire des mesures/détermination de la spéciation en phase solide/liquide
  - Besoin d'entreprises capables de faire des expérimentations à façon
  
- Pas de technique universelle : chacune ayant ses avantages/inconvénients ou limites : nécessité d'utiliser des techniques complémentaires selon le contexte étudié

# UTILISATION DES BIOMARQUEURS BACTÉRIENS POUR LE DIAGNOSTIC DE SITES POLLUÉS

**Jennifer Hellal** [j.hellal@brgm.fr](mailto:j.hellal@brgm.fr)  
**Catherine Joulina** [c.joulian@brgm.fr](mailto:c.joulian@brgm.fr)



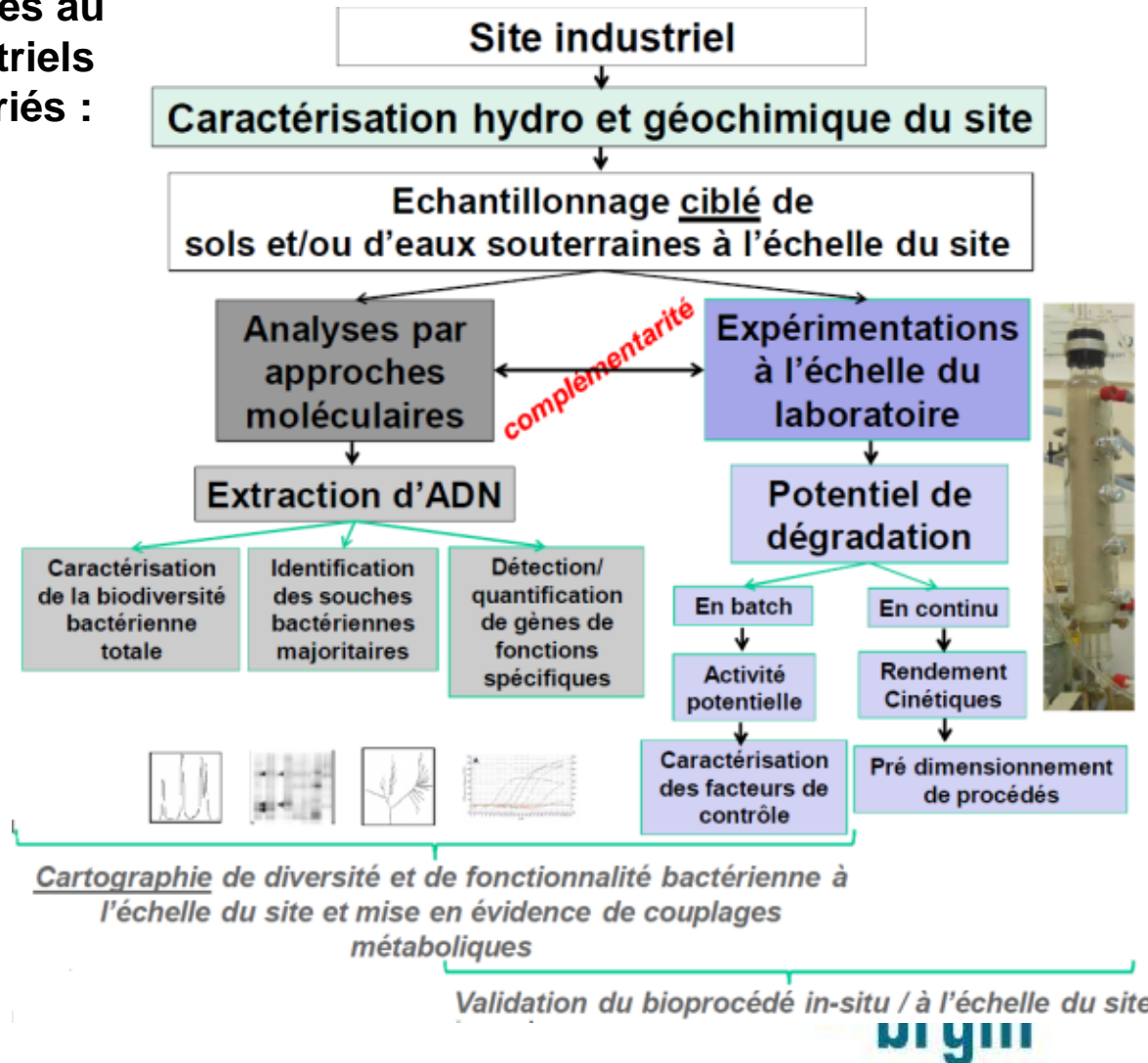
# OBJECTIFS

- **Utiliser des biomarqueurs microbiens, à savoir des gènes fonctionnels spécifiques, afin :**
  - d'évaluer le potentiel de biodégradation ou biotransformation,
  - de contribuer à l'identification des zones sources de pollution, en lien étroit avec la caractérisation (initiale et dynamique) des sols et eaux des sites.

# MÉTHODOLOGIES

## > Premiers tests effectués au BRGM sur sites industriels pour des polluants variés :

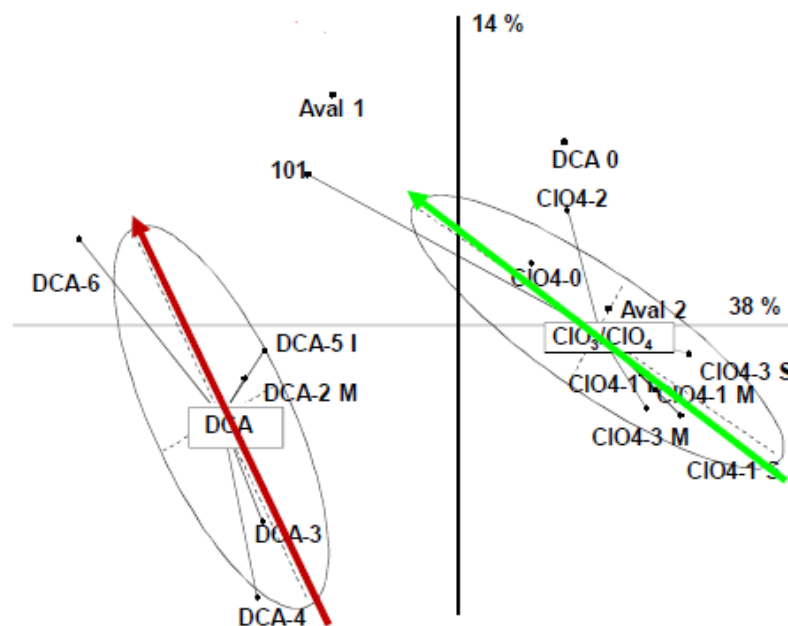
- BTEX
- DCA/Perchlorates
- COHV (projet en cours)



DCA : dichloroéthane

# TYPE DE RÉSULTATS OBTENUS

- Mise en évidence d'un net clivage entre les échantillons provenant de zones présentant des pollutions différentes
- ➔ **Approche moléculaire permet une cartographie de la présence de gènes fonctionnels des voies de biodégradation du DCA et de bioréduction des (per)chlorates**



ACP des profils de diversité (CE-SSCP)  
des communautés microbiennes

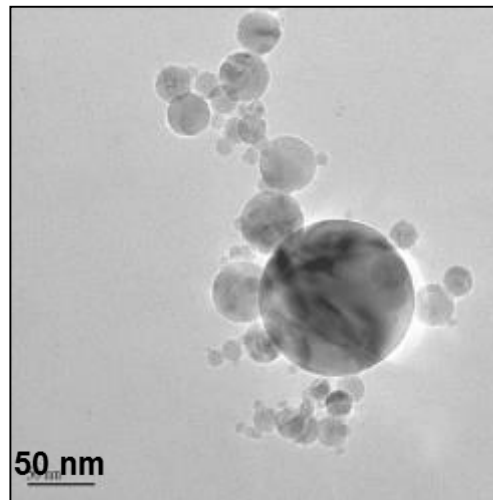
DCA : dichloroéthane

# PERSPECTIVES

- > Développement et application de biomarqueurs spécifiques d'un polluant ou d'une famille de polluants peut être généralisée, pour être proposée à terme dans le cadre du diagnostic et de la surveillance de sites pollués.



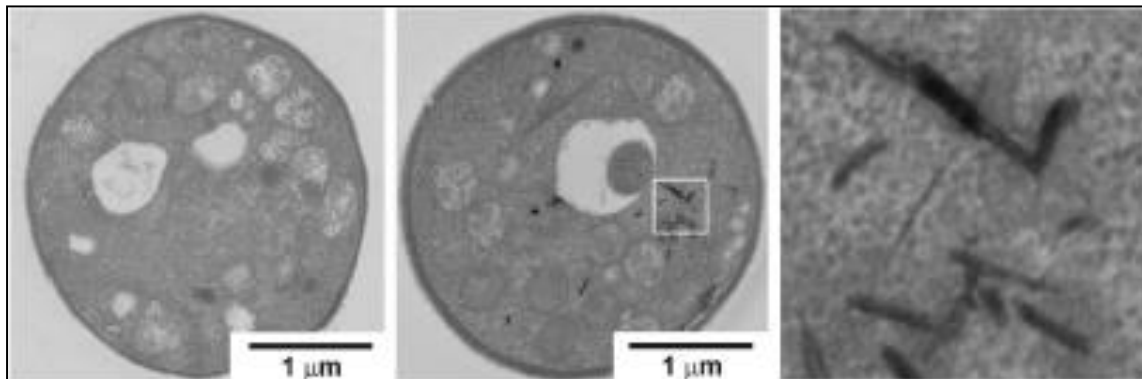
# LES NANOPARTICULES :



**Patrick Ollivier** [p.ollivier@brgm.fr](mailto:p.ollivier@brgm.fr)

# DÉFINITION

- ✓ Une nanoparticule est définie comme étant un nano-objet dont le **diamètre nominal est inférieur à 100 nm environ.**
- ✓ Une autre définition, plus large, qualifie de « nanoparticule » un assemblage d'atomes dont **au moins une des dimensions se situe à l'échelle nanométrique.**
- ✓ **Différenciation entre les nanoparticules :**
  - origine naturelle : poussières des éruptions volcaniques ;
  - origine anthropique : particules diesel ;
  - « manufacturées » : production intentionnelle.
- ✓ Peu mobiles en l'état sauf si celles-ci sont associées à d'autres molécules



# NANOTECHNOLOGY IN MY SHOPPING CART?

## - Some examples of consumer nanoproducts on the market -

### Stronger and lighter materials

Carbon nanoparticles are widely used as a reinforcing filler material.

- In rubber products such as automobile tires



- In sporting goods: tennis rackets, baseball bats, badminton rackets, golf clubs and hockey sticks



### Water repellent coatings

Waterproof fabrics have been enabled by the improved control of porosity and surface roughness in a variety of polymers and inorganic.

Dendrimers nanocomposites have been reported to enhance the water repellency by increasing the fluorine content in the outmost layer of a fabric.



### Stain resistant fabrics

Water, stains and other substances such as ketchup, honey, oil, red wine or blood simply run off the nano-surface



### Self-cleaning surfaces

Self-cleaning windows are coated in highly activated titanium dioxide, engineered to be highly hydrophobic (water repellent) and antibacterial

Coatings based on nanoparticulate oxides catalytically destroy chemical agents



The self-cleaning layer activates itself after being exposed to UV light, and results in the breakdown of organic compounds.



However, rain is needed to wash away the loosely bonded dirt after decomposition



### UV Absorbers



Zinc oxide or titanium dioxide nanoparticles are used in sunscreens to make them more transparent, less greasy, less smelly and more absorbable into the skin

Nano-coated anti-reflective properties are used for eyeglasses, lenses, ...



### Fillers

Silica particles are added to ice cream, ketchup and tooth paste as fillers



Titanium oxide particles are added to orange juice



### Scratch-resistant coatings

Hard silicon dioxide nanoparticles (SiO<sub>2</sub>, glass) can be used to build up scratch resistant coatings

For example, they can be incorporated in an organic matrix to improve the scratch resistance of lacquers



Car wax compounds are so small they fill even the tiniest imperfections in a paint to restore that "new car look"



Toothpastes containing nanoscopic crystals of hydroxyl apatite form a protective layer of tooth-analogous material (mineralization)

### Cosmetics

Cosmetics use polymer nanocapsules / nanospheres / nanomulsions to deliver active ingredients, e.g. retinol or vitamins, or aqueous content into the deeper layers of skin



### AntiMicrobials

Silver nanoparticles are used in food containers, refrigerators, and plastic storage bags to keep food fresher



Air conditioners and vacuum cleaners with silver nanoparticles are used to eradicate airborne bacteria and germs

Nanosilver in washing machines is used to keep laundry cleaner by sterilizing clothes



Stain-resistant, anti-microbial and antibacterial socks, athletic attire, and casual clothes are available



Nanosilver Cosmetics for:

- Pore reduction
- Trouble-free skin
- Moisture retention
- The function of whitening
- Strengthening skin immunity function



Nanosilver for babies wet wipes or hand-aids



Hong Kong is now testing an antibacterial silver-titanium dioxide nanoparticle coating on surfaces in its subway cars



Nano-sized silver ion powder keeps the keyboards and palm rests of computers bacteria free



Household certain antimicrobial properties built in to protect the product from bacteria on its surface



Mobile phones with nano silver antibacterial coating able to disinfect 4,400 kinds of bacteria, even from your hands

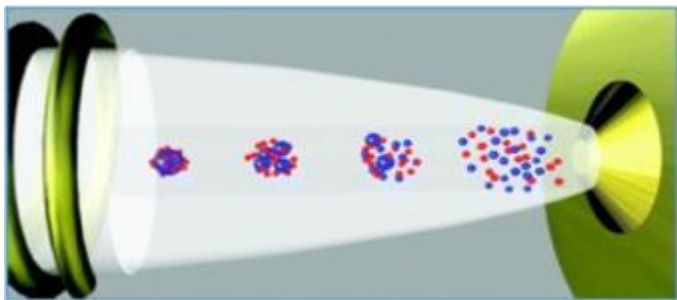
Impossible d'échapper aux Nanoparticules

# LEURS UTILISATIONS

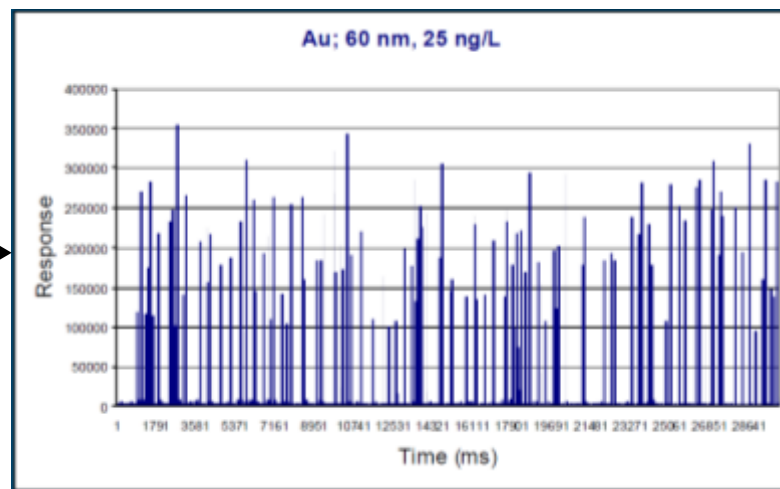
- ✓ Essor considérable en raison de leurs propriétés particulières liées à leur taille : grande surface spécifique, réactivité superficielle, super-paramagnétisme, forte activité d'oxydo-réduction, ...
- ✓ Présentes dans de nombreux produits de la vie courante ; leur omniprésence est attendue dans les années à venir (+520% de produits contenant des NPs en 5 ans),
- ✓ Discipline émergente : utilisation des NPs à des fins de remédiation des sols et des eaux
  - encore contrainte par des aspects réglementaires ;
  - problème concernant leur stabilité, leur dissémination dans l'environnement et les risques associés.

# COMMENT LES QUANTIFIER DANS L'ENVIRONNEMENT ?

- NPs sensibles aux changements physico-chimiques → problème de modification de l'agrégation des colloïdes.
- Composition chimique des différentes fractions granulométriques mesurée via la méthode analytique SP (Single Particle) - ICPMS



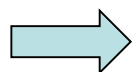
Source : nanosafe.org



Source : nanosafe.org

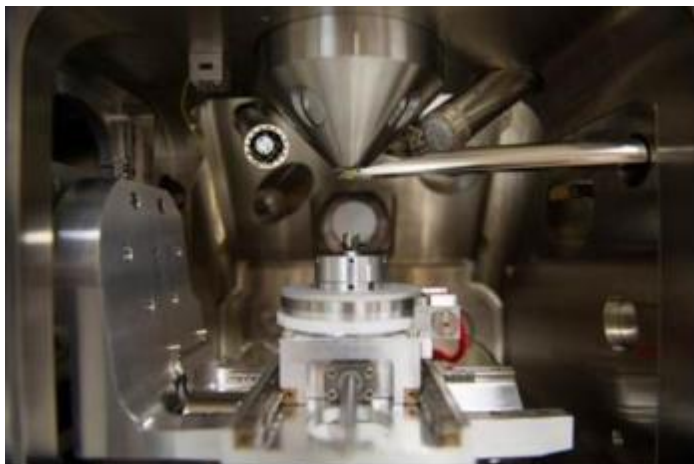
## PROBLEMATIQUES IDENTIFIEES

Prise de conscience quant à la dissémination et l'impact (toxicité) de ces NPs dans l'environnement ;



Nécessité de :

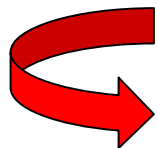
- comprendre leur comportement ;
- étudier les mécanismes de transfert régissant leur dispersion, agrégation, etc (milieux poreux saturés, eaux de surface) ;
- développer des protocoles d'analyse (batch-colonnes) et d'observation (MEB-Raman) ;
- comprendre leurs interactions avec d'autres constituants présents dans le milieu naturel, contaminants anthropiques (e.g. produits phytosanitaires, pharmaceutiques).



*MEB-Raman*



## PROBLEMATIQUES IDENTIFIEES



**Forte implication du BRGM dans l'étude du comportement et du devenir des NPs dans l'environnement.**

BRGM présent dans de nombreux projets nationaux et européens (e.g. FP7 NanoRem, ERA-NET NanoHeter, ANR Aquanano, ANR Nanomorph, ANR NanoSep)

# CONCLUSIONS

- **Différents défis :**
  - augmentation des connaissances sur de nouveaux composés/nouvelles molécules,
  - caractérisation de sites sur des composés connus avec des méthodes existantes.
- **Connaissances sur de nombreux composés avancent** mais les méthodes analytiques, in-situ ne sont pas encore assez démocratisées pour généraliser la prise en compte de ces composés dans les diagnostics/études/suivi de la qualité des milieux.
- Nécessité de faire **évoluer les normes, la réglementation, les méthodes analytiques**, etc

# CONCLUSIONS

## ➤ Différents défis :

- augmentation des connaissances sur de nouveaux composés/nouvelles molécules,
- caractérisation de sites sur des composés connus avec des méthodes existantes.

## ➤ **Connaissances sur de nombreux composés avancent** mais les méthodes analytiques, in-situ ne sont pas encore assez démocratisées pour généraliser la prise en compte de ces composés dans les diagnostics/études/suivi de la qualité des milieux.

## ➤ Nécessité de faire **évoluer les normes, la réglementation, les méthodes analytiques**, etc

**MERCI POUR VOTRE ATTENTION**