

Composés énergétiques Quel devenir environnemental ?

Daniel HUBE / BRGM (D3E/3SP)



Liberté • Égalité • Fraternité
RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE
DE LA TRANSITION
ÉCOLOGIQUE
ET SOLIDAIRE



DEFINITIONS

> Déflagration versus détonation

- Composés énergétiques → auto-combustion libérant de grandes quantités d'énergie. Effets thermiques et mécanique (onde choc, souffle).
- Décomposition subsonique (propagation dans la masse 10 à 400 m/s) → régime de **déflagration des poudres et propulseurs**.
- Les explosifs progressifs: entre les poudres et les Brisants (détonation supersonique (de 2 000 à 3 500 m/s).
- **Les explosifs « *brisants* » détonent** (de 4 000 à 9 000 m/s).

> Kaléidoscope chimique

- Les effets sont induits par la substance seule. Généralement en association (**formulations**; ex « *Amatol* » = NH_4NO_3 + TNT) + adjuvants (stabilisant, flegmatisant, agents fumigènes (SnCl_4 , AsCl_3 , etc.).
- **Explosifs primaires**: fulminate de mercure, etc.
- **Explosifs secondaires**: TNT, TNP, RDX, etc.
- **Ergols (propulseurs)**: simple base, double base, triple base.



Des composés centrés sur la chimie de l'azote

La grande famille des explosifs

- Composés nitroaromatiques apolaire: 2,4,6-trinitrotoluène (TNT), isomères des dinitrobenzènes, isomères des di-tri-nitronaphtalènes, etc.
- Composés nitroaromatiques polaire: 2,4,6-trinitrophénol (TNP « *mélinite* »), 2,4,6-trinitrocrésol (« *crésylite* »).
- Nitramines: RDX (Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine), HMX, PETN (penthrite).

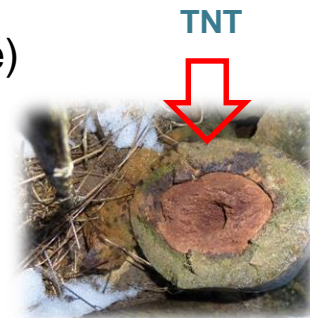
La grande famille des propulseurs

- Esters nitrés: trinitroglycérine, nitroguanidine (NIGU), etc.
- Polymères nitrés: nitrocellulose (« *poudre sans fumée* »)
- Nitramines: RDX (Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine), HMX, PETN (penthrite).

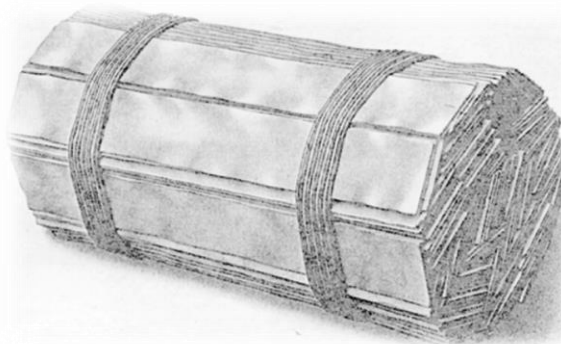
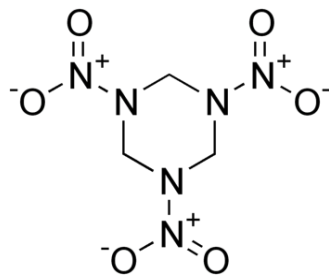
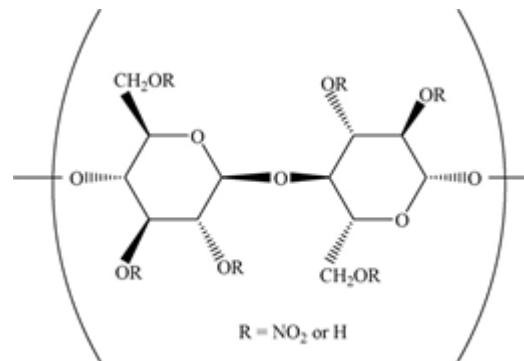
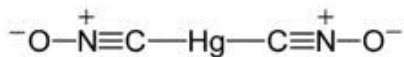
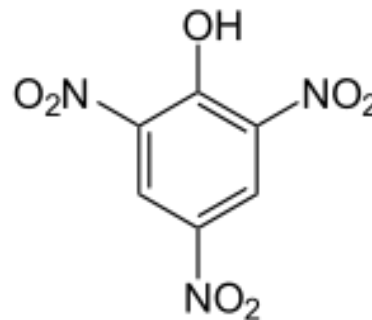
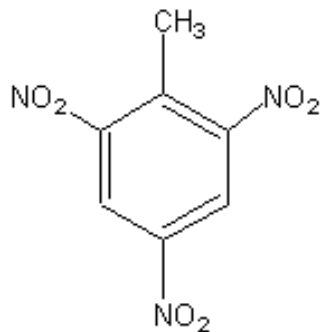
Combustibles énergétiques inorganiques

- Nitrate d'ammonium NH_4NO_3 , et KNO_3 (salpêtre de la poudre noire)
- Sels de chlorate (ex. NaClO_3) et de perchlorate (ex NH_4ClO_4)

Stabilisants et flegmatisants: Phénylamines, Phényl-urées



Des composés centrés sur la chimie de l'azote



Occurrences potentielles / usages

Produire et fabriquer

- Production (sulfonation), stockage et destruction de poudres et explosifs poudreries, salpêtrières et usines chimiques,
- Atelier de fabrication de munitions (ateliers de chargement) et de propulseurs,
- Déchets issus de ces fabrications.

Usages militaires: des engins avec dates de péremption

- Sites d'élimination industrielle d'engin de guerre (brûlage, déchargement à l'eau chaude, « *pétardement* », etc.),
- Vidage et remplacement de blocs propulseurs (missiles, etc.),
- Mines de sape non éclatées (WWI).



Usages civils

- Production et élimination d'air-bags NH_4ClO_4 , mines et carrières (ANFO, ...),
- Aéronautique / aérospatiale civile,
- Pyrotechnie et allumettes, agriculture (explosifs, chlorate (désherbant), engrais (nitrates du Chili perchloratés)).

Enjeux

- Composés ne **faisant pas l'objet en France de suivi** pour le contrôle de la qualité des eaux souterraines et des eaux distribuées,
- Des valeurs limites ou recommandées existent aux USA et en Allemagne,
- Composés **toxiques**, avec suspicions d'effets cancérigènes pour certains + persistance (avec souvent (bio)transformation),
- Enjeux concernant la qualité des eaux souterraines,
- Enjeux concernant la qualité des sols au droit de sites de production, de stockage et/ou de destruction d'engins de guerre ou de poudres et explosifs, sur des terrains civils, militaires ou militaires mais restitués au domaine civil,
- **Des enjeux inscrits dans une singularité du territoire en lien avec son historique** : 1) 3 conflits majeurs en moins d'un siècle, 2) localement fortement militarisé, 3) industrie traditionnelle de l'armement, des poudres et explosifs,
- **Besoins de développements analytiques et d'approches méthodologiques spécifiques**,
- Diagnostics de site parfois complexes du fait d'un cadre réglementaire double (risques environnementaux et risques pyrotechniques).

Comportement

Mobilisation / introduction dans les milieux

- Les composés sont en grande majorité des solides cristallins non volatils.
 - Pertes d'effluents chargés en composés,
 - Dissolution au contact des eaux météoriques et/ou de la nappe.

Evolution

- Evoluent essentiellement sous l'effet combiné et conjoint de mécanismes de **transformation biotique** (biodégradation partielle, minéralisation) **et/ou abiotique** (hydrolyse, photolyse) et **d'immobilisation** (sorption, humification, etc.).
 - pour les composés organiques, occurrence de **nombreux sous-produits de transformation et de métabolites polaires** pouvant avoir des mobilités et des toxicités contrastées et différentes de celles des composés initiaux.
- **Immobilisation (sorption, complexation, humification, etc.):** mécanismes d'atténuation des masses et concentrations dans les milieux qui s'opposent aux mécanismes favorisant leur mobilisation et leur émission.
- Le potentiel d'émission des polluants des sols vers les eaux souterraines résulte du différentiel entre cinétiques d'atténuation et cinétiques de transport.

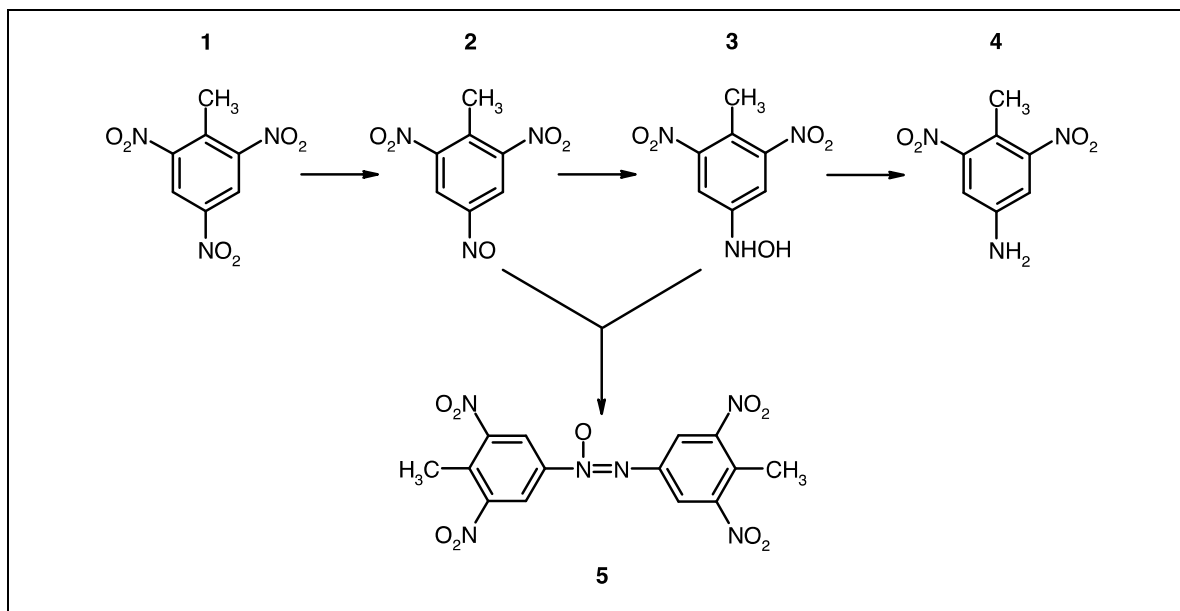
Comportement

En résumé :

Sorption $\text{ClO}_4^- < \text{ClO}_3^- < \text{NO}_3^- < \text{TNP} < \text{RDX} < \text{HMX} < \text{TNT} < \text{DNT}$

Solubilité $\text{ClO}_4^- > \text{ClO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{TNP} > \text{NG} > \text{HMX} > \text{RDX} > \text{DNT} > \text{TNT} > \text{NC}$

Persistance $\text{NC} > \text{ClO}_4^- > \text{ClO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{HMX} > \text{RDX} > \text{TNP} > \text{DNT} > \text{TNT}$



Conclusion

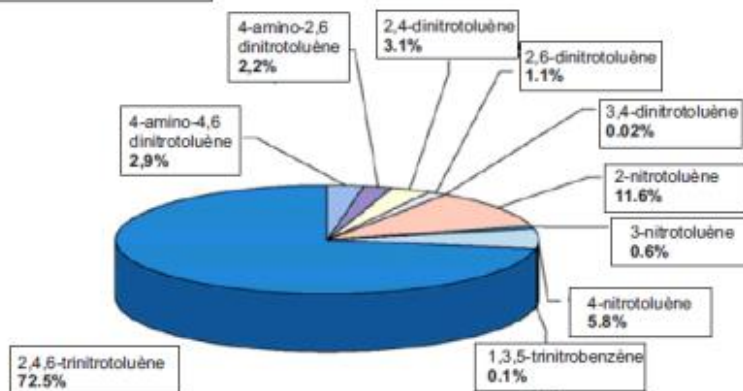
- Grande variété de composés essentiellement nitrés,
- **Comportements environnementaux contrastés** allant de composés non mobiles car insolubles (nitrocellulose) et/ou fortement sorbés (TNT), facilement dégradés / transformés jusqu'à des composés récalcitrants et très mobiles (chlorates et perchlorates, trinitrophénol, etc.),
- **La mobilité est fortement dépendante du type de composé** mais surtout des cinétiques de dissolution des différentes formulations d'explosifs ou poudres (souvent mal connues),
- **L'évaluation des risques se fait au cas par cas,**
 - 1) du caractère particulaire / solide des composés et 2) grand nombre de sous-produits de transformation, pour être conclusive 3) de l'état des connaissances toxicologique du moment.

Les pollutions des sols peuvent présenter des cortèges de composés différents de ceux observés dans les eaux souterraines + nombreux sous-produits issus de processus réactionnels → des listes de paramètres analytiques étendus sont nécessaires pour des évaluations robustes et conclusives.

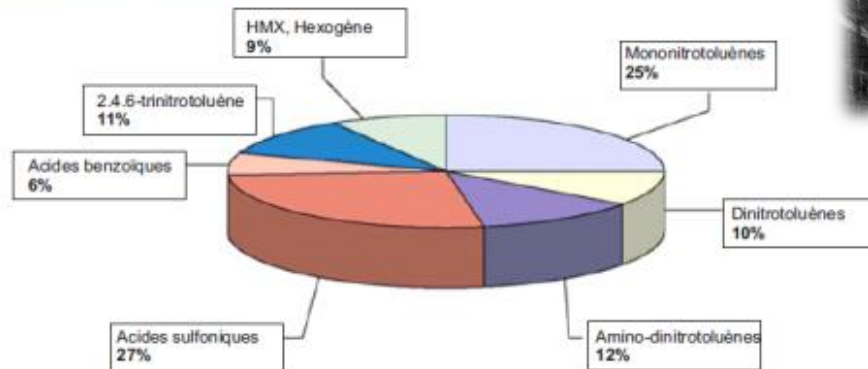
- Développements méthodologiques et métrologiques nécessaires

Conclusion

Zone non saturée (sols)



Zone saturée (eaux souterraines)



Signatures chimiques des sols et des eaux souterraines au droit de l'ancien site de production de TNT à Stadtallendorf (Allemagne) (D'après KORA, TV5, modifié)