

Quelle est l'importance des apports atmosphériques de nitrate ? Les nitrates naturels du Chili sont-ils (étaient-ils) préférables aux engrais de synthèse ?

Fiche **QUESTIONS SUR...** n° 05.01.Q05

septembre 2022

Mots clés : azote - nitrate - atmosphère - Chili - perchlorate - Atacama - désert

Satisfaire les besoins azotés des plantes, en minimisant les risques de pertes de nitrates, implique de bien estimer les apports naturels de nitrates par l'atmosphère : en effet, des réactions photochimiques atmosphériques produisent des nitrates naturels, qui sédimentent et passent en général inaperçus, car ils sont absorbés par le couvert végétal.

Cependant, dans le désert d'Atacama, au Chili, ils se sont accumulés depuis le Miocène, au point de former d'importants gisements ; exploités au XIX^e siècle, ces nitrates furent importés massivement en Europe. Toutefois, la maîtrise de leur possession provoqua la *guerre du Pacifique*, gagnée par le Chili, privant la Bolivie d'un accès à l'océan Pacifique. Ensuite, l'invention du procédé Haber-Bosch (synthèse de l'ammoniac) ruina ce commerce.

Cette fiche expose le problème des nitrates, et corrige certaines fausses images des nitrates naturels par rapport aux nitrates produits par l'industrie chimique.

Une source atmosphérique de nitrates

Les eaux de sources les plus pures, prélevées en montagne, contiennent des concentrations en nitrates non nulles, de l'ordre de 1 mg de nitrate par litre, soit, pour une pluviométrie de 1 000 mm/an, un apport de 10 kg/ha/an. En plaine, sous forêt ou prairie naturelle sans apport d'azote, les concentrations sont comprises entre 1 et 5 mg/litre¹. Ce *bruit de fond* géochimique provient de réactions photochimiques d'oxydation de l'azote de l'air, et de l'effet des éclairs, produisant de l'ozone, qui oxyde ensuite l'azote ; les nitrates ainsi produits sédimentent dans l'air sec ou par condensation de brouillards, et se déposent sur les sols.

Les gisements de nitrates du désert d'Atacama : un milieu exceptionnel

Des conditions climatiques particulièrement extrêmes

Entre le Pérou et le Chili, le désert d'Atacama (en zone tropicale) connaît un climat hyperaride depuis au moins le milieu du Miocène, conséquence de la formation de la calotte glaciaire antarctique et du refroidissement global. À Potrerillos, – cité minière fantôme (cuivre) à 2 850 m d'altitude – la pluviométrie moyenne est de 44 mm/an, la température moyenne de 11°C, et on y a relevé des périodes sèches de plus de 20 ans² ; des pluies de plus de quelques centimètres ne surviendraient qu'une à deux fois par siècle. Avec le désert de Namib (sud de l'Afrique), l'Atacama est considéré comme le désert le plus aride du monde.

La genèse des gisements de nitrates

Les gisements de nitrates s'étendent sur 700 km, de 19°30' S à 26° S (le Tropique du Capricorne est à 23°26' S) et de moins de 2 000 m d'altitude, pour les gisements commercialement exploitables, jusqu'à plus de 4 000 m d'altitude³. L'origine des nitrates n'est pas uniquement l'azote de l'air : le courant froid de Humboldt – qui remonte vers le Nord depuis l'Antarctique – est riche en nitrates et iode, d'où le développement du plancton et des eaux très poissonneuses au large du Chili et du Pérou (courants d'*upwelling*). Des aérosols marins apportent aussi de l'ammonium, de l'iodure et du chlorure, ensuite oxydés dans l'atmosphère en nitrates, iodates et perchlorates. Les sulfates sont principalement d'origine océanique, mais le volcanisme andin contribue aussi à l'apport de soufre. Le relief est d'origine tectonique, lié à la surrection de la chaîne des Andes.

Les pluies, bien que très rares, ont remobilisé les nitrates, qui se sont accumulés dans des dépressions situées entre la chaîne côtière et la chaîne principale, sans débouché vers la mer (endoréiques).

¹ J. Barbier : *Dis-moi, petite source... Quelques secrets des Naiades*, Les Éditions Persée, Aix-en-Provence, 2010

² F. Joly : *L'aridité*, in *L'Homme et les déserts*, Joly F. et Bourrié G. (coord.), Éditions ISTE Londres, tome 1, chapitre 3

³ G-E. Ericksen : *Geology and origin of the Chilean nitrate deposits*, US Geological Survey Professional Papers, 1188, Washington D.C.

L'aridification du climat au Miocène a supprimé tout réseau hydrographique organisé et toute érosion hydrique, sauf lors d'orages exceptionnels, et les formes du relief sont héritées de la période humide antérieure, l'Oligocène, époque du début du soulèvement andin ; la modification du relief se poursuit aujourd'hui, avec principalement du volcanisme, générant de la roche andésitique.

À haute altitude, il neige, mais l'infiltration est négligeable, car la couverture neigeuse se sublime plutôt que de fondre. L'érosion éolienne domine donc, sans former de dunes du fait de l'absence de production de grains de sable quartzeux (le quartz est absent des andésites) ; le vent redistribue les sels, dont les nitrates, via une alternance de vents d'Ouest le jour et de brises andines la nuit. La végétation est presque totalement absente, sauf près de cours d'eau issus des Andes, mais une activité algale et microbienne existe, qui profite des brouillards côtiers, les *camanchacas*, et une activité nitrifiante et ammonifiante a été observée.

La plupart des gisements de nitrates se trouve à mi-pente de glaciers de piedmont, en pente douce, mais aussi au sommet de collines parfois dominant de 100 m la plaine alentour, ce qui exclut un apport en solution. Plus bas se trouvent des dépressions remplies de sels (sulfates de calcium, comme le gypse, de sodium et de magnésium), alimentées par des nappes souterraines provenant des Andes et concentrées par évaporation, les *salars* ; la surface de ces *salars* forme une croûte salée parfois riche en nitrate, alimentée par des remontées capillaires. Les nitrates se trouvent sur tous types de roches, sédimentaires ou volcaniques, cimentant des fractures de roches dures aussi bien que des alluvions, ce qui est en faveur d'une origine atmosphérique dominante, indépendamment de la nature de la roche présente.

Caractéristiques des minerais de l'Atacama

L'abondance des nitrates est élevée, avec des rapports molaires dans le minerai Chlore/Azote de 1 à 2, et Soufre/Azote de 0,7 à 1,2. Les minerais considérés comme exploitables, appelés *caliche* (ou salpêtre du Chili), contenaient plus de 16 % de nitrate de sodium (nitronatrite), le pourcentage pour l'exploitabilité ayant été plus tard abaissé à 7 % ; on les trouve à partir de 50 cm de profondeur, et jusqu'à 3 m, ce qui indique que, sur les très longues durées, des pluies exceptionnelles ont remobilisé les nitrates, qui ont recristallisé plus profondément.

Les minéraux constitutifs sont le nitrate de sodium, le nitrate de potassium (nitre) et des minéraux mixtes rarissimes : un nitrate-sulfate de sodium, et un nitrate-sulfate de sodium, potassium et magnésium, associés à des minéraux plus classiques dans les milieux salés, sulfates de magnésium et de calcium, comme le gypse et son isomère anhydre, l'anhydrite. La coexistence de gypse et d'anhydrite indique un potentiel de l'eau (ou une humidité relative de l'air) très inférieur au point de flétrissement permanent des plantes supérieures.

Dans l'ion nitrate, les données de géochimie isotopique de l'azote ^{15}N et de l'oxygène ^{18}O montrent que l'origine atmosphérique des nitrates varie de 20 % à 100 %. L'abondance de ^{18}O dans l'ion nitrate est toujours largement supérieure à sa valeur dans l'oxygène atmosphérique, à l'instar de ce qui a été observé dans des dépôts atmosphériques, alors que les valeurs résultant de la nitrification d'azote organique sont inférieures à celle-ci⁴. Les ions nitrates sont très appauvris en isotope lourd ^{15}N , alors que les nitrates résultant de l'oxydation de composés organiques, par exemple le guano des oiseaux, sont nettement enrichis en ^{15}N . Mais une contribution de fixation d'azote atmosphérique par des micro-organismes du sol, lors de périodes plus humides, n'est pas exclue localement : il y a eu quelques épisodes humides au Pléistocène, avec des lacs éphémères dans les hauts plateaux andins.

Les nitrates d'Atacama contiennent aussi du sel commun (NaCl, halite), des iodates, chromates, borates et sulfates, des perchlorates (en moyenne de 0,03 %, mais allant jusqu'à 0,6 % dans le *caliche blanco*³). L'abondance assez élevée des iodates et inversement la rareté du bromure font que le rapport I/Br est supérieur à celui de l'eau de mer. On suppose que de l'iode gazeux se dégage de l'océan, puis est oxydé photochimiquement en iodate, tandis que le bromure reste gazeux sous forme d'acide HBr et ne sédimente pas. Le perchlorate se formerait aussi par des réactions photochimiques impliquant un dioxyde de chlore OCIO, l'ozone, l'oxygène et des radicaux libres O• et OH• dans la stratosphère ou dans la troposphère⁵.

⁴ J-K. Böhlke, G-E. Ericksen, K. Revesz : *Stable isotope evidence for an atmospheric origin of desert nitrate deposits in northern Chile and southern California, U.S.A.*, Chemical Geology, 136, 135-152, 1997

⁵ D.C. Catling, M.W. Claire, K.J. Zahnle., R.C. Quinn, B.C. Clark, M.H. Hecht, S. Kounave : *Atmospheric origins of perchlorate on Mars and in the Atacama*, Journal of Geophysical Research, 115, E00E11, doi:10.1029/2009JE003425, 2010

De telles réactions ont pu se produire également sur la planète Mars, pour laquelle le désert d'Atacama sert d'ailleurs de modèle terrestre. Connaissant la masse totale des gisements de nitrate, leur surface et une durée d'accumulation de 10 millions d'années, le flux de dépôt de nitrate est estimé à $6,5 \times 10^7$ molécules de nitrate /cm²/s (environ 1 picomole/m²/s), et le flux de dépôt de perchlorate à $1,9 \times 10^5$ molécules de perchlorate /cm²/s. Le rapport pondéral nitrate/perchlorate dans le minerai est d'environ 0,005.

Les nitrates du Chili dans l'Histoire

L'exploitation des nitrates a commencé vers 1810-1812, donc pendant les guerres d'indépendance sud-américaines³ ; le nitrate de potassium (nitre ou salpêtre) était recherché pour fabriquer des explosifs. Les gisements de nitrates du désert d'Atacama, alors appartenant à la Bolivie, étaient exploités par des compagnies chiliennes. La *guerre du Pacifique* (1879-1884) entre le Chili d'un côté, la Bolivie et le Pérou de l'autre se solda par la victoire du Chili : la Bolivie perdit son accès à l'océan Pacifique, et le Pérou la province de Tarapacá.

Le minerai était transporté par voiliers en passant par le Cap Horn. L'exploitation occupa jusqu'à 300 000 personnes dans plus de 250 concessions.

Il est estimé que du milieu du XIX^e siècle jusqu'à 1917, près de 50 millions de tonnes de nitrate de sodium⁶ auraient été expédiés : "*Pendant les années qui ont précédé la guerre [de 1914-1918], l'augmentation de valeur des récoltes due au nitrate a certainement dépassé un milliard de francs [le franc Poincaré] par an. De 1884 à 1914, la consommation agricole annuelle de ce produit est passée, dans le monde, de 400 000 à 2 200 000 tonnes et en France de bien moins de 100 000 à 300 000 tonnes*"⁶. Une étude plus récente estime que les nitrates de sodium ont été produits, de 1830 à 1980, pour un total de 23 millions de tonnes⁷, les États-Unis étant le principal importateur. La consommation française était passée de quelques quintaux en 1840, à 150 000 tonnes en 1889 et 413 000 tonnes en 1929, une partie ayant servi à la fabrication d'explosifs pour l'armée : 1/5 avant 1914, 4/5 pendant le premier conflit mondial. En 1925, l'Aisne consommait 25 000 tonnes de nitrates chiliens⁷. L'invention du procédé de synthèse de l'ammoniac par Haber et Bosch, de 1909 à 1913, et la crise de 1929 ruinèrent l'industrie d'extraction chilienne.

Les perchlorates dans les eaux

Les perchlorates sont des oxydants forts : le chlore y est à son degré d'oxydation maximum : + 7, contre - 1 dans l'ion chlorure. Néanmoins, la cinétique de réduction du perchlorate est très lente en milieu naturel⁵. Il peut être réduit en milieu anaérobie, mais persiste en milieu oxydant ; des concentrations de perchlorates ont été mises en évidence dans des captages en Picardie, Champagne-Ardenne et Nord-Pas-de-Calais.

Non classés mutagènes ni cancérigènes, les perchlorates peuvent induire des perturbations thyroïdiennes, aussi boire de l'eau de nappes pouvant en contenir est déconseillé aux nourrissons et aux femmes enceintes (cas dans de nombreuses communes⁸). Les perchlorates sont largement utilisés dans la fabrication d'explosifs, aussi leur présence dans l'eau résulte essentiellement des explosifs utilisés pendant le premier conflit mondial. Cependant, dans la nappe de la Beauce (non concernée par les combats de la Grande Guerre), la pollution par des perchlorates a été constatée avec des valeurs supérieures à 4 µg/litre (au-dessus de laquelle l'eau est déconseillée pour les nourrissons de moins de 6 mois) et parfois même supérieures à la norme OMS de 15 µg/litre.

Attribuées aux nitrates chiliens, les concentrations en perchlorates sont corrélées avec les concentrations en nitrates et en pesticides : le panache de pollution coïncide cartographiquement avec la carte de densité de culture de la betterave, or en 1928 les nitrates chiliens étaient principalement appliqués sur la betterave sucrière⁸. L'étude hydrogéologique révèle que les émissions de perchlorates datent de plus de 30 ans, et qu'en l'absence de nouvel apport, il faudra attendre plusieurs années à décennies (25 à 75 ans) suivant les sites pour que les concentrations deviennent inférieures à 4 µg/litre.

⁶ M. Zimmermann : *Le nitrate du Chili*, Annales de géographie, 141, 1917

⁷ B. Lopez B., J-F. Vernoux, A. Neveux, F. Barrez, A. Brugeron : *Recherche des origines de la pollution en perchlorate des captages d'eau potable au sein des AAC de la région de Nemours et Bourron-Marlotte*, Rapport final BRGM/RP-64840-FR, 2015

⁸ <https://solidarites-sante.gouv.fr/sante-et-environnement/eaux/article/perchlorates-dans-l-eau-du-robinet>

L'utilisation des nitrates "naturels" du Chili en agriculture biologique : une fausse bonne idée

Bien que les nitrates du Chili soient aujourd'hui plus chers que les engrais azotés de synthèse, il a été proposé de les utiliser en agriculture biologique⁹.

J. Duval (cf. note 9) reconnaît que "*C'est une ressource non renouvelable [...mais qu'il s'agit] de plateaux extrêmement arides qui s'étendent entre les cordillères des Andes et la mer. Dans ces conditions, l'exploitation de ce minerai semble être un moindre mal. (...) En plus, et contrairement aux engrais azotés de synthèse, le nitrate du Chili contient des éléments secondaires et des oligo-éléments, particulièrement du bore, ce qui est non négligeable*". Cependant, Duval ne parle pas des perchlorates, qui sont très présents.

Il existe des procédés industriels pour diminuer la concentration en perchlorate des nitrates chiliens, mais alors, il ne s'agit plus d'un engrais naturel ! De plus, cet auteur considère le nitrate du Chili comme un engrais basique, doté d'un "*pouvoir chaulant, qui lui vient de son contenu cationique (potassium, sodium, magnésium, calcium)*", ce qui est faux, le nitrate de sodium étant un sel neutre qu'on peut obtenir par addition d'un acide fort (l'acide nitrique) sur une base forte (la soude) : il n'a donc aucun pouvoir chaulant. Rappelons que dans la chaux, la base c'est l'oxygène dans la chaux vive, l'hydroxyde dans la chaux éteinte, mais en rien le calcium qui ne joue aucun rôle pour neutraliser des protons, erreur trop fréquente encore en agronomie.

Il est donc clair que, s'il faut apporter de l'azote minéral, il est bien préférable d'utiliser un engrais azoté de synthèse plutôt que les nitrates du Chili.

Aujourd'hui, les concessions ont fermé et l'exploitation est marginale, mais de nouvelles convoitises sur le désert d'Atacama se font jour, car on y trouve du lithium ; dans cette région hyperaride, ceci mettrait en danger l'accès des populations locales aux ressources en eau souterraines issues des Andes.

On a aussi reproché aux engrais azotés de synthèse le fait que Haber contribua ensuite à la synthèse de gaz de combat, et est maintenant considéré comme un criminel de guerre. Rappelons simplement que les nitrates *naturels* ont provoqué une guerre de plusieurs années, qui empoisonne encore aujourd'hui les relations entre la Bolivie et le Chili : s'il faut trouver un responsable, c'est sûrement la volonté de domination, l'appât du gain et la folie meurtrière des hommes, plutôt que d'opposer le caractère *naturel* d'une roche sédimentaire au caractère *chimique* d'un autre solide minéral.

Remarque : c'est du lac Natron que les Égyptiens importaient le natron (carbonate de sodium) nécessaire pour embaumer les momies. Son nom a donné nitrogen, nitré, nitrate, mais aussi natrium qui désigne le sodium (Na). Avant la constitution de la chimie, les effets fertilisants de la natronatrite – connus des Incas – étaient attribués au sel dont les composés élémentaires Na et N n'étaient pas distingués.

Guilhem BOURRIÉ, membre de l'Académie d'Agriculture de France

Ce qu'il faut retenir :

Visibles dans le désert d'Atacama, les processus d'oxydation de l'azote par des réactions photochimiques dans la haute atmosphère se produisent en fait partout, mais les nitrates, sédimentés par dépôt sec, sont généralement aussitôt absorbés par la végétation. Le flux est de l'ordre de l'ordre de 1 picomole /m²/s.

L'azote n'est pas le seul : le chlorure s'oxyde en perchlorate (il n'existe pas d'autre processus naturel qui le fasse), l'iode en iodate, s'il existe des apports, par des embruns et des aérosols marins.

L'utilisation massive des nitrates naturels du Chili dans l'agriculture la plus performante il y a plus de 30 ans (Bassin parisien) a légué une contamination des nappes par les perchlorates, donc un problème de santé publique ; cette contamination s'éliminera par dilution par la recharge actuelle, qui n'en contient plus, du fait du recours aux engrais azotés de synthèse. Mais il faudra des décennies.

⁹ J. Duval : *Le nitrate du Chili*, Ecological Agriculture Projects, AGRO-BIO-310-04,1992 <https://eap.mcgill.ca/agrobio/ab310-04.htm>