

Document public



**Potentialités d'un marquage des eaux
souterraines par des substances
pyrotechniques en relation avec les zones
de combats de la première guerre mondiale**

Les cas des perchlorates

Rapport final

BRGM/RP-62008-FR
Janvier 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

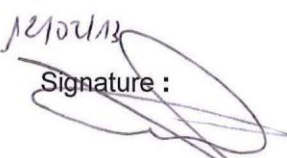
BRGM/RP-62008-FR

Janvier 2013

Étude réalisée dans le cadre des projets
de développement interne du BRGM

D. Hube

<p>Vérificateur :</p> <p>Nom : Laurent ROUVREAU</p> <p>Date : 30/01/13</p> <p>Signature :</p> 
--

<p>Approbateur :</p> <p>Nom : Stéphane ROY</p> <p>Date : 12/02/13</p> <p>Signature :</p> 

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.

Mots-clés : Pollution, Perchlorates, Pyrotechnie, Eaux souterraines, Militaire, Champ de bataille.

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

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.

Synthèse

À la suite de la découverte en 2011 de perchlorates dans les eaux du champ captant de Flers-Escrebieux, l'ARS et la DREAL Nord – Pas-de-Calais ont sollicité le BRGM pour identifier les points d'accès à la nappe susceptibles d'être influencés par des émissions en nappe provenant potentiellement d'Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) qui, du fait de leurs activités, pourraient être ou avoir été à l'origine d'émissions en perchlorates dans les eaux souterraines (544 communes sont potentiellement concernées).

Une seconde hypothèse, celle d'une origine militaire liée au Premier conflit mondial, repose sur la dégradation et la décomposition de munitions et explosifs enfouis dans les sols des anciens champs de bataille.

Ces dernières années, la présence de perchlorates a été mise en évidence dans des ressources en eaux souterraines de plusieurs régions et bassins : région de Bordeaux (zones de captage proches d'une ancienne poudrerie en 2011) et Nord – Pas-de-Calais, mais également près de Toulouse, en Île-de-France et en Artois-Picardie.

Les questionnements des particuliers et des collectivités se sont faits de plus en plus prégnants à la veille des commémorations du centenaire de la Grande Guerre.

Ces différentes situations se sont traduites par la mise en place de restrictions d'utilisation propres à chaque contexte (allant jusqu'à stopper l'exploitation de certains captages).

Dans son avis du 23 juin 2011, l'ANSES (« *Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail* ») propose une valeur limite dans l'eau de distribution de 15 µg/l pour les adultes, recommande, faute de plus amples informations toxicologiques, de ne pas utiliser ces eaux pour le biberon des nourrissons de moins de six mois et demande que des études soient menées pour évaluer les teneurs en perchlorates des laits maternisés commercialisés.

Aucun lien scientifique de causalité n'ayant été établi à ce jour en France entre l'usage pyrotechnique associé à ces conflits militaires et la présence des perchlorates dans les eaux souterraines, la question de l'origine des perchlorates retrouvés dans les nappes reste largement ouverte.

Ce rapport (basé sur des strictes sources documentaires et les informations communiquées au BRGM) rassemble un certain nombre d'éléments d'expertise, avec comme objectif :

- d'éclairer la question de l'origine des perchlorates dans les eaux souterraines en région Nord – Pas-de-Calais ;

- d'apporter des informations quant à la pertinence de l'hypothèse d'une origine historique (relation avec les zones de combat du premier conflit mondial) ;
- d'identifier les enjeux environnementaux sous-tendus par une telle origine en région Nord – Pas-de-Calais.

Si l'origine pyrotechnique des perchlorates marquant les eaux souterraines dans le Nord – Pas-de-Calais, en relation avec les zones de combats du premier conflit mondial, semble pouvoir être retenue comme pertinente, alors il faudrait considérer que :

- les ClO_4 des explosifs mixtes allemands et/ou français sont très probablement accompagnés par d'autres composés, notamment organiques, toxiques, solubles et persistants, caractéristique des explosifs de l'époque ;
- l'empreinte d'autres explosifs, notamment ceux, largement majoritaires à base de tri, di-nitrotoluène et d'acide picrique (picrates, etc.), peut être pressentie ;
- les ClO_3 seraient possiblement aussi présents, et peuvent induire des difficultés à l'analyse des ClO_4 .

D'autres régions, d'autres ressources, pourraient être concernées par ce marquage pyrotechnique, selon l'historique et les contextes hydrogéologiques (Nord – Pas-de-Calais et Picardie, Champagne-Ardenne, Basse-Normandie, Alsace-Lorraine).

L'évolution de la qualité des eaux souterraines eu égard aux perchlorates et autres produits pyrotechniques éventuellement associés dépend étroitement du potentiel d'émission à la source, c'est-à-dire :

- de la propension des sols renfermant des munitions à libérer vers la nappe leurs polluants ;
- du potentiel massique des sources ;
- et de l'état de surface et d'exposition aux intempéries des sols.

Certaines de ces régions ont été le siège de guerres successives (dont les effets peuvent s'être superposés) et sont encore militarisées (champs de manœuvre, bases, etc.).

Enfin, si dans le contexte Nord – Pas-de-Calais, il semble raisonnable, compte tenu des caractéristiques de l'extension de la zone concernée, d'établir un lien entre la présence de perchlorates dans les eaux souterraines et le passé historique de cette région, la contribution de certaines activités industrielles à la présence de perchlorates dans les eaux souterraines ne doit pas être écartée d'emblée et mérite d'être considérée au cas par cas.

Sommaire

1. Introduction	7
1.1. CONTEXTE ET OBJECTIFS.....	7
1.2. ÉMERGENCE DE LA PROBLÉMATIQUE EN FRANCE	8
2. Toxicité et devenir dans l’environnement des perchlorates	9
3. Origine, usage et historique des perchlorates.....	11
4. Composition des explosifs obsolètes perchloratés	13
5. Retour d’expérience sur la présence de perchlorates dans les eaux souterraines	15
6. Origine des perchlorates dans les eaux souterraines de la région Nord – Pas-de-Calais.....	17
7. Conclusion - Perspectives.....	21
8. Bibliographie	23

Liste des illustrations

Figure 1 : Panache de perchlorates en relation avec une source ponctuelle (zone de destruction de munitions) - Localisation : États-Unis, indéfinie [3].	14
Figure 2 : Cartographie du panache de perchlorates à Bartow : California [23].	16
Figure 3 : Cartographie du marquage par les perchlorates des eaux souterraines en Nord – Pas-de-Calais (ARS 2012) avec localisation des industries utilisant, produisant ou stockant potentiellement ces substances (Rapport BRGM/RP- 60398-FR) et localisation de la zone rouge de destruction (Première guerre mondiale).....	18

1. Introduction

1.1. CONTEXTE ET OBJECTIFS

Suite à la découverte en 2011 de la présence de perchlorates dans les eaux du champ captant de Flers-Escrebieux (59), l'ARS et la DREAL Nord – Pas-de-Calais ont identifié des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) qui, du fait de leurs activités actuelles, pourraient potentiellement être à l'origine d'émissions en perchlorates dans les eaux souterraines, soit parce qu'elles utilisent, produisent ou stockent des perchlorates, ou ont pu le faire par le passé.

L'ARS Nord – Pas-de-Calais a sollicité le BRGM pour identifier (sur des strictes bases documentaires) les points d'accès à la nappe susceptibles d'être influencés par des émissions en nappe provenant potentiellement de ces sites. Le rapport BRGM/RP-60398-FR, d'octobre 2011, présente les résultats de cet exercice, en mettant en perspective au regard des informations disponibles, les sites industriels recensés par les services de l'État et les directions d'écoulement des eaux souterraines (majoritairement l'aquifère de la Craie altérée du Sénonien – Turonien) exploitées dans la région pour l'alimentation en eau potable (AEP).

Une seconde hypothèse, celle d'une origine militaire liée au Premier conflit mondial, a été largement médiatisée. Elle repose sur la dégradation et la décomposition de munitions et explosifs enfouis dans les sols des anciens champs de bataille. L'Association « Robin des Bois » a recommandé que les perchlorates soient recherchés dans les eaux en Picardie, dans l'est de la France et en Belgique¹.

Les questionnements des particuliers et des collectivités se sont faits de plus en plus prégnants à la veille des commémorations du centenaire de la Grande Guerre.

Remarque : Un communiqué de presse en date d'octobre 2012 signale que les eaux exploitées dans le Nord – Pas-de-Calais sont marquées à l'échelle du territoire, à hauteur de 4 à 15 µg/l en perchlorates, exception faite de la métropole lilloise et de l'Avesnois. En tout, 544 communes sont concernées (cf. Figure 3). Les sources de ClO₄ ne sont pas encore clairement identifiées. Deux arrêtés préfectoraux du 25 octobre 2012 instaurent des restrictions d'usage sur la libre utilisation des eaux publiques distribuées.

Aucun lien scientifique de causalité n'ayant été établi à ce jour en France entre l'usage pyrotechnique associé à ces conflits militaires et la présence des perchlorates dans les eaux souterraines, cette question de l'origine des perchlorates retrouvés dans la nappe reste largement ouverte.

¹ APF, 2012. Communiqué de presse de Robin des Bois du 09/11/2012 : <http://www.20minutes.fr/article/1039532/premiere-guerre-mondiale-pollue-toujours>

Ce rapport (basé sur des strictes sources documentaires et les informations communiquées au BRGM) rassemble un certain nombre d'éléments d'expertise, avec comme objectif :

- d'éclairer la question de l'origine des perchlorates dans les eaux souterraines en région Nord – Pas-de-Calais ;
- d'apporter des informations quant à la pertinence de l'hypothèse d'une origine historique (relation avec les zones de combat du premier conflit mondial) ;
- d'identifier les enjeux environnementaux sous-tendus par une telle origine en région Nord – Pas-de-Calais.

1.2. ÉMERGENCE DE LA PROBLÉMATIQUE EN FRANCE

Références bibliographiques : [3], [10], [16], [20].

La question environnementale des perchlorates a émergé en Amérique du Nord dès les années 1990, suite à la mise en évidence de perchlorates (d'ammonium, NH_4ClO_4) d'origine pyrotechnique militaire et civile dans les eaux souterraines et les eaux de surface de plusieurs états de l'ouest des États-Unis.

La communauté scientifique internationale, les services de santé et les gestionnaires des eaux se sont alors intéressés plus spécifiquement :

- d'une part à la distribution de ces oxyanions dans les milieux ;
- et d'autre part à leur toxicité.

En France, des concentrations de l'ordre de 30 µg/l en perchlorate ont été mesurées en 2011 dans des zones de captage proches d'une ancienne poudrerie à Saint-Médard-en-Jalles près de Bordeaux (33). Dès le 1^{er} juillet de la même année, des mesures de confinement prises par la Préfecture de la Gironde au niveau des cinq sites de captage concernés ont entraîné l'arrêt de l'exploitation de près de 25 % des ressources en eau potable de la Communauté Urbaine de Bordeaux (740 000 habitants)². La DGS a saisi l'ANSES pour évaluer les risques associés.

Des perchlorates ont été mis en évidence dans des ressources en eaux souterraines de plusieurs régions et bassins : Bordeaux, Toulouse, Île-de-France et Artois-Picardie.

² http://www.lacub.fr/sites/default/files/PDF/services_proximite/eau_potable/Mailing_perchlorate-Juillet2011.pdf. (Communiqué de presse de l'ARS Aquitaine du 20 juillet 2011).
http://www.aquitaine.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Arrete_pollution_perchlorate_SME_cle78fb1f.pdf

2. Toxicité et devenir dans l'environnement des perchlorates

Références bibliographiques : [15], [20], [22].

Si les effets du perchlorate sur la santé humaine, en particulier sur les fonctions thyroïdiennes sont identifiés, des lacunes persistent à l'heure actuelle en termes de connaissance toxicologique sur les effets chroniques des perchlorates. Cela se traduit par une position non consensuelle des instances internationales de la santé concernant les valeurs seuil de protection de la population générale.

Dans son avis du 23 juin 2011, l'ANSES (« *Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail* ») propose une valeur limite dans l'eau de distribution de 15 µg/l pour les adultes. Enfin, l'ANSES recommande, faute de plus amples informations toxicologiques, de ne pas utiliser ces eaux pour le biberon des nourrissons de moins de six mois et demande que des études soient menées pour évaluer les teneurs en perchlorates des laits maternisés commercialisés.

Les perchlorates sont des polluants d'intérêt environnemental et sanitaire pour les eaux souterraines et leurs usages de part :

- leur extrême mobilité / solubilité ;
- leur persistance dans les conditions habituellement rencontrées dans les sols et les eaux ;
- et leur toxicité (US EPA, 2002).

Hors de la région Nord – Pas-de-Calais et de la zone de Bordeaux, il n'existe (à la connaissance de l'auteur et à la date de rédaction de ce rapport) aucune étude spécifique et systématique sur l'occurrence des chlorates et/ou perchlorates conduite au niveau national à l'échelle des aquifères ou des masses d'eau.

3. Origine, usage et historique des perchlorates

Références bibliographiques : [1], [5], [8], [9], [10], [14], [15], [20], [21].

L'histoire industrielle des chlorates ClO_3^- et perchlorates ClO_4^- est intimement liée à celle de leurs usages militaires. En 1788, Berthollet découvre le chlorate de potassium.

En raison des propriétés comburantes exceptionnelles du chlorate, il a l'idée de le substituer au salpêtre dans la fabrication de la poudre noire. Un premier essai de fabrication en vraie grandeur, réalisé à la poudrerie d'Essonne, eut pour conséquence la destruction de l'atelier. Malgré cet accident, l'utilisation du chlorate de potassium se développe, puisqu'il entre alors dans la composition de certaines poudres explosives brisantes, et dans celle des allumettes oxygénées dès 1812.

La France, l'Allemagne, la Suisse, la Suède et les États-Unis ont commencé la synthèse des perchlorates dès 1890.

Les explosifs chloratés mixtes (« Cheddites³ » à base de KClO_3) se sont développés vers 1915 en raison de l'appauvrissement des réserves en nitrates (principaux constituant des explosifs organiques ou inorganiques courants) ou des difficultés d'accès croissantes à ces réserves au fur et à mesure du premier conflit mondial.

L'amenuisement des réserves en explosifs militaires brisants (destinés à fragmenter) conduit l'Allemagne à explorer de nouvelles pistes pour limiter la consommation de ce type d'explosif. **Des explosifs mixtes, plus stables que les explosifs KClO_3 , ont été développés à base de perchlorates de potassium KClO_4 , puis massivement utilisés durant la première guerre mondiale.**

Ces explosifs (« Perdite »), commercialisés après la guerre sous les noms de « Perchlorite, Perchloratite, Persalite, Per-koronite », etc., ont ensuite été très largement utilisés dans les mines carrières et travaux de génie civil.

En France la mise en production de munition à base de perchlorate a été retardée durant le premier conflit mondial par la Commission des Substances Explosives. **Les Cheddites perchloratées (perchlorates d'ammonium) ont été mises en œuvre en petites quantités et tardivement côté français notamment dans les célèbres obus de 75 mm et des obus de mortier.**

La production mondiale, faible avant 1940 (de l'ordre de 1 800 tonnes par an), s'est drastiquement accrue au milieu des années 40 (18 000 tonnes/an).

³ De « CHEDDE – PASSY », commune de Haute-Savoie, où ces explosifs ont été historiquement produits.

L'usage des perchlorates s'est fortement développé en raison :

- d'une sécurité d'utilisation améliorée face aux nitrates, à la nitroglycérine et à la nitrocellulose, plus instables antérieurement utilisés ;
- de bas prix de production ;
- de l'émergence des charges militaires propulsées ;
- et de l'émergence de l'industrie aérospatiale.

Les tonnages actuels produits par l'industrie restent difficiles à estimer compte tenu du classement du perchlorate d'ammonium comme substance d'intérêt stratégique.

Les perchlorates constituent avant tout des agents pyrotechniques militaires et civils (aérospatiale, charges explosives des mines et carrières, feux d'artifices, charges d'airbags, etc.) essentiellement modernes.

D'autres usages, plus anecdotiques, méritent d'être cités : piles et batteries au lithium, applications médicale, traitement de surfaces, etc.

Enfin, les perchlorates apparaissent en impuretés dans les chlorates utilisés comme agent de blanchiment dans l'industrie du papier et du textile.

Les perchlorates sont synthétisés en électrochimie par l'électrolyse de saumures dichromatées (production de chlorate puis perchlorates de sodium). NaClO_4 est ensuite transformé en perchlorate d'ammonium.

La présence de perchlorates en impuretés dans certains engrais nitrates naturels en provenance du Chili a été prouvée (teneurs moyenne en ClO_4^- de 1,5 à 1,8 g/kg MS [22]). Ces impuretés ne concernent que certains lots de salpêtre d'origine chilienne, commercialisés uniquement en Amérique du Nord (où ils ne représentent pas plus de 0,14 % des engrais commercialisés [29]).

La pollution aux perchlorates par les engrais chiliens constitue davantage un phénomène sporadique qu'une réelle problématique récurrente [23]. Ces phénomènes, très localisés (du fait d'un raffinage actuel des engrais chiliens) ne sont pas considérés aux États-Unis comme des sources significatives de perchlorates pour les eaux souterraines ([5]).

4. Composition des explosifs obsolètes perchloratés

Références bibliographiques : [1], [8], [9], [10], [14], [15], [17], [18].

Les explosifs perchloratés utilisés durant la première guerre mondiale étaient essentiellement des explosifs mixtes réalisés à partir d'un mélange entre :

- du perchlorate de potassium (oxydant, comburant) à hauteur de 10-40 % (poids) ;
- des composés nitroaromatiques (essentiellement, 2,4,6 trinitrophénol (acide picrique), dinitro et trinitrotoluène, nitrobenzènes et nitronaphtalènes) (carburants) à hauteur de 10 à 30 % ;
- de la sciure de bois ou de farine qui constituent la matrice support de ces carburants et comburants de l'explosif.

Ces composés organiques polaires sont solubles et persistants dans les eaux souterraines (partiellement biodégradables dans les sols). Il n'existe pas de valeurs de référence pour ces composés en France. À titre informatif, les valeurs seuil utilisées en Allemagne pour surveiller et qualifier le bon état environnemental des eaux souterraines sont citées :

- 2-nitrotoluène (1 µg/l) ;
- 3-nitrotoluène (10 µg/l) ;
- 4-nitrotoluène (3 µg/l) ;
- 2-amino-4.6-dinitrotoluène (0,2 µg/l) ;
- 4-amino-2.6-dinitrotoluène (0,2 µg/l) ;
- 2.4/2.6-dinitrotoluène (0,05 µg/l) ;
- 2.4.6trinitrotoluène (0,2 µg/l) ;
- acide picrique (0,2 µg/l) ;
- nitrobenzène (0,7 µg/l) ;
- 1.3.5-trinitrobenzène (100 µg/l) ;
- 1.3-dinitrobenzène (0,3 µg/l) [12].

Les valeurs très basses résultent du caractère CMR (Cancérogène, Mutagène, Reprotoxiques) de nombre de ces composés organiques.

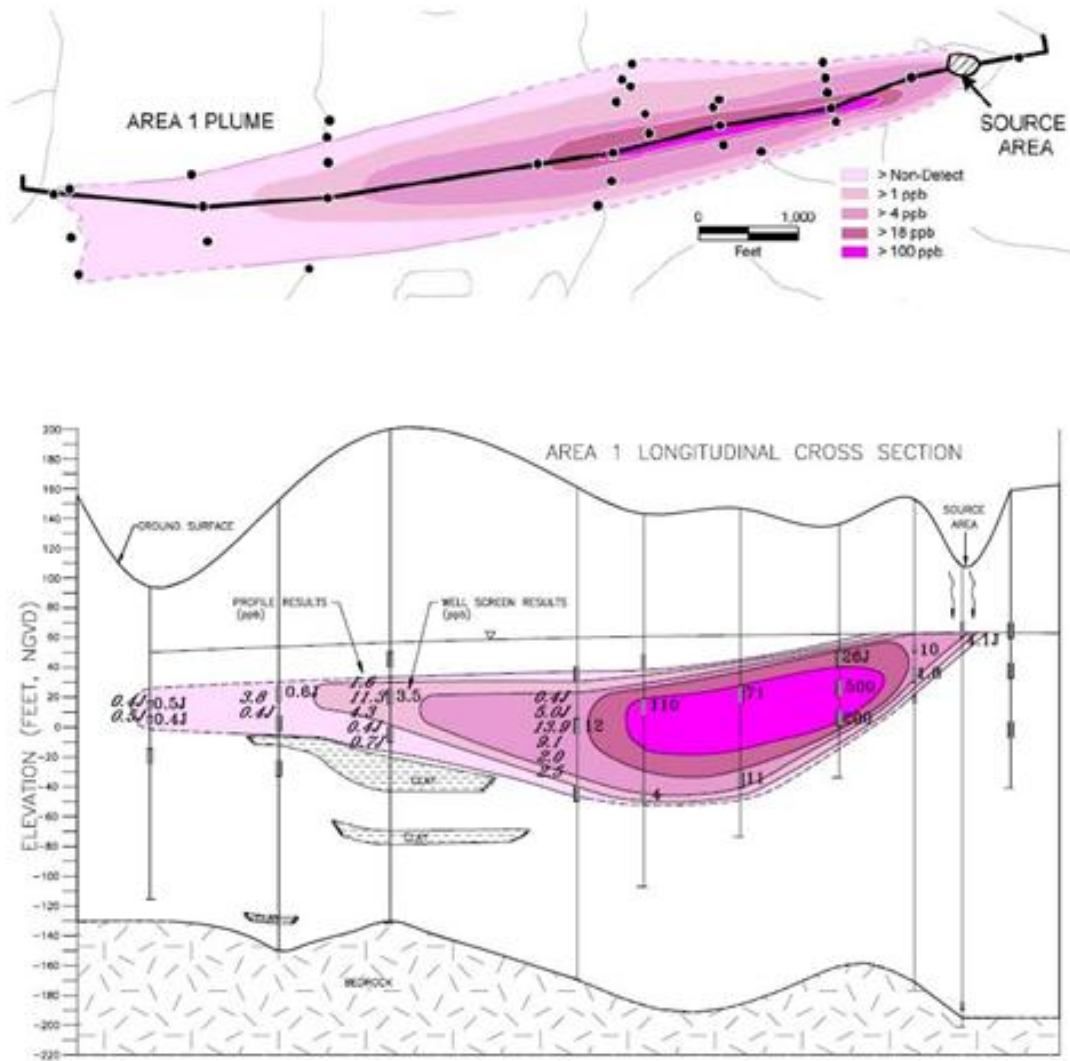


Figure 1 : Panache de perchlorates en relation avec une source ponctuelle (zone de destruction de munitions) - Localisation : États-Unis, indéfinie [3]⁴.

⁴ "Characterization of Perchlorate Plumes in a High Permeability Aquifer" Dav J. Adiman, PG, Diane Curry, Jay Clausen PG, and Christopher Abate PhD AMEC Earth and Environmental Inc.

5. Retour d'expérience sur la présence de perchlorates dans les eaux souterraines

Références bibliographiques : [3], [25], [23], [27].

À l'exception d'un lien présumé entre la présence de perchlorates dans les eaux souterraines qui servent à l'alimentation de la Communauté Urbaine de Bordeaux et la proximité d'un site industriel, aucun panache en perchlorate d'origine industrielle n'est à l'heure actuelle clairement identifié au niveau du territoire français.

Un retour d'expérience au sujet de panache de perchlorates en relation avec des sources de pollution ponctuelles d'origine industrielle et/ou militaire existe aux États-Unis, du fait de l'antériorité des efforts de recherche et de caractérisation et de remédiation qui datent du début des années 1990.

La très grande majorité des panaches cartographiés et identifiés aux États-Unis montre une typologie similaire : des longueurs de 1 à 3 km, avec une faible dispersion latérale (panaches étroits).

Dès 1997, et suite à l'identification des impacts liés aux unités de production en perchlorates, l'US EPA demande aux services techniques des Armées de réaliser des diagnostics des sols et des eaux souterraines sur les champs de tir et d'essais des armements et munitions.

L'impact sur les eaux souterraines par les perchlorates et les produits pyrotechniques en relation avec la corrosion des enveloppes des inexplosés (UIXO « *Unexploded Ordnances* ») ayant été démontré, des prescriptions ont été formulées afin de sécuriser la récupération puis la destruction de ces munitions (<http://www.eepa.gov/region1/mmmr>).

Les Figure 1 et Figure 2 présentent des panaches de perchlorates sur des cas réels de sites militaires pollués par des perchlorates en relation avec l'usage et la destruction d'explosifs.

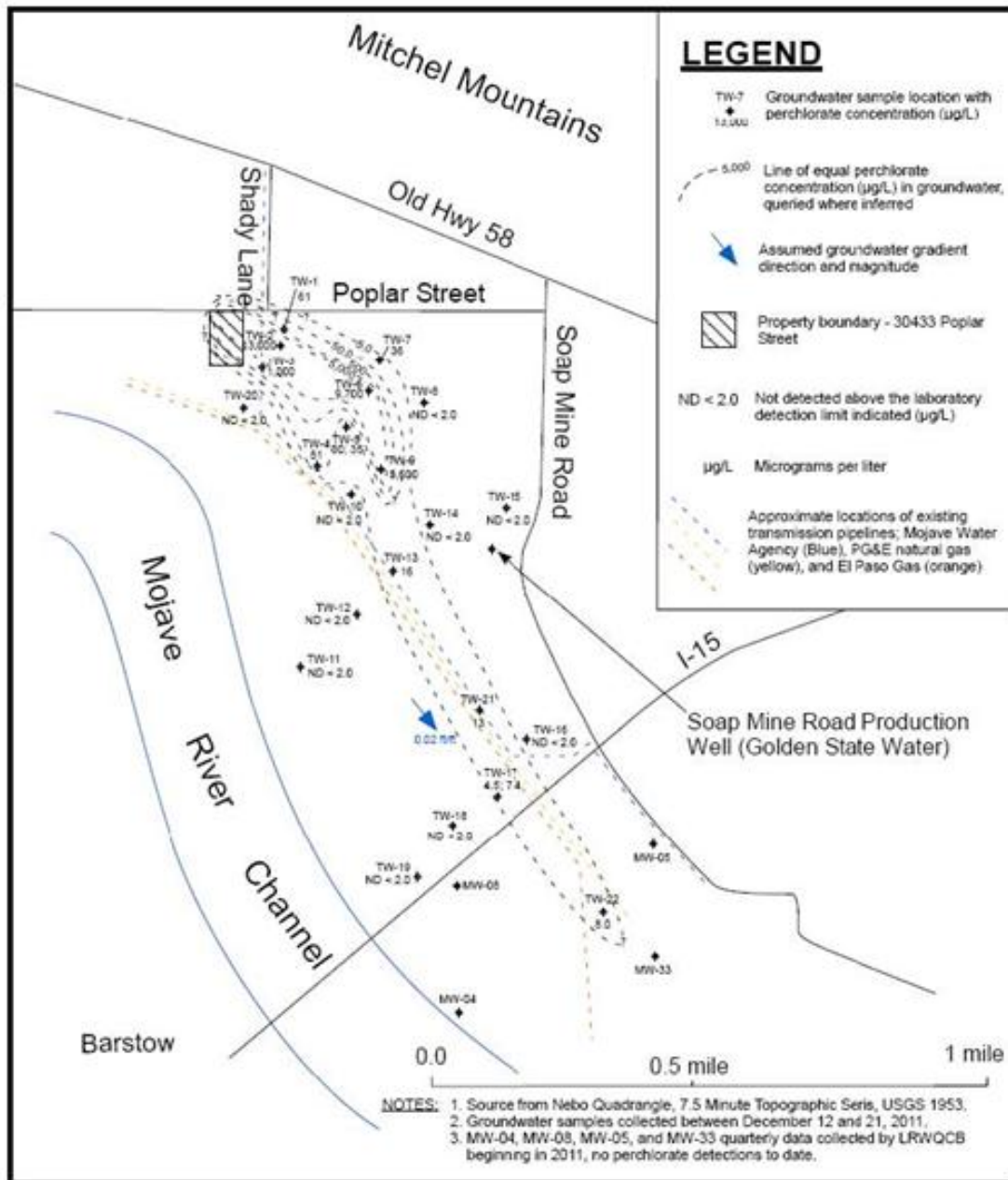


Figure 2 : Cartographie du panache de perchlorates à Bartow : California⁵ [23].

⁵ Perchlorate groundwater investigation report, 30433 Poplar street, BARSTOW, CALIFORNIA. Prepared for Lahontan Regional Water Quality Control Board 15428 Civic Drive, Suite 100 Victorville, California 92392. URS Project No. 29403643, Date: April 9, 2012 [21].

6. Origine des perchlorates dans les eaux souterraines de la région Nord – Pas-de-Calais

La Figure 3 présente le marquage des eaux souterraines par les perchlorates dans le Nord – Pas-de-Calais (source : ARS, 2012), la localisation de sites industriels potentiellement émetteurs (BRGM, rapport RP-60398-FR d'octobre 2011) et la localisation de la zone rouge de destruction au terme de la Première guerre mondiale.

L'observation brute de cette carte permet de constater que la typologie du marquage en perchlorates en région Nord – Pas-de-Calais, généralisé à l'échelle d'un territoire, ne correspond ni à celle rencontrée dans le cas de pollutions industrielles, alimentées par des sources historiques et ponctuelles ni à la configuration des panaches associés à ce type de composés (panaches étroites) d'après la bibliographie nord-américaine.

Toutefois, les informations présentées sur la figure 3 ne prennent pas en compte l'interconnexion des réseaux d'alimentation potable entre eux. Les prélèvements de contrôle sont réalisés non pas au niveau des captages en nappe mais aux points de consommation (il s'agit donc d'échantillons qui peuvent être représentatifs d'une qualité d'eau « moyennée » issue du maillage de plusieurs puits avant distribution). La cartographie du marquage des eaux souterraines présentées souffre d'un biais qui mériterait d'être corrigé dans un souci de précision.

Une estimation grossière, basée sur les hypothèses suivantes (et avec les réserves formulées ci-avant) :

- un périmètre BETHUNE, DOUAI, ARRAS CAMBRAI, qui pourrait être marqué par des concentrations de 4 à > 15 $\mu\text{g ClO}_4^-/\text{l}$, soit une surface de 30 * 40 km^2 ;
- une hauteur de Craie altérée aquifère de 20 m, avec 15 % de porosité efficace et une concentration moyenne de 10 $\mu\text{g ClO}_4^-/\text{l}$;

conduirait à une masse de ClO_4^- en nappe de l'ordre de 35 tonnes.

Ce calcul n'est pas censé représenter la réalité mais simplement donner une idée des ordres de grandeurs en jeu (la quantité de ClO_4^- en nappe serait comprise dans une fourchette comprise entre une et plusieurs dizaines de tonnes).

Au regard des informations disponibles, associer la présence des perchlorates dans les eaux souterraines du Nord – Pas-de-Calais à un seul usage industriel et civil (électrochimie, sureté automobile, pyrotechnie civile et aéronautique, etc.) actuel ou passé apparaît peu vraisemblable. Aucune activité industrielle impliquant de forts tonnages de perchlorates ne semble permettre d'expliquer un marquage des eaux souterraines aussi étendu.

Marquage des eaux souterraines par des substances pyrotechniques en relation avec les zones de combats

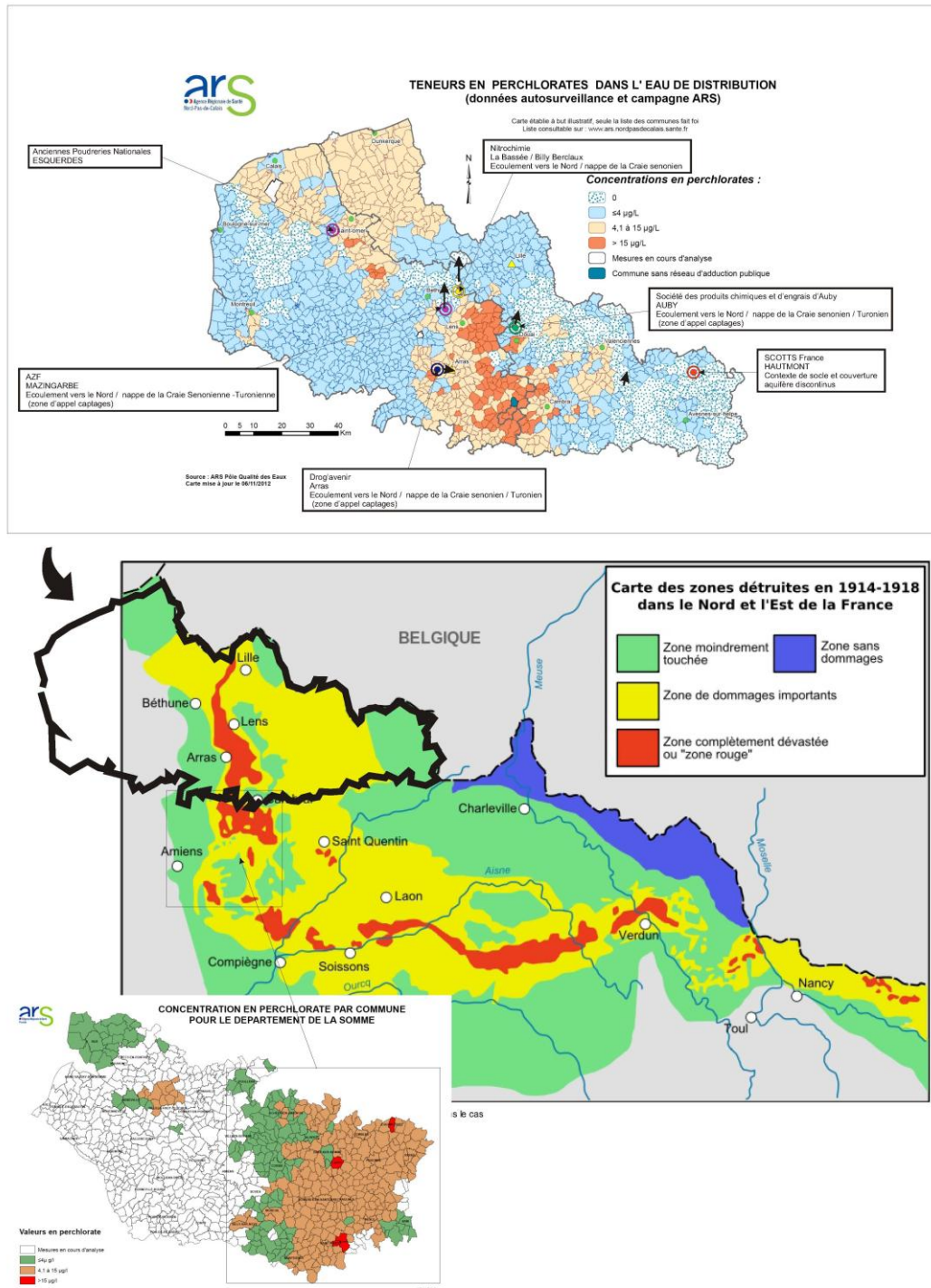


Figure 3 : Cartographie du marquage par les perchlorates des eaux souterraines en Nord – Pas-de-Calais (ARS 2012) avec localisation des industries utilisant, produisant ou stockant potentiellement ces substances (rapport BRGM/RP-60398-FR) et localisation de la zone rouge de destruction (Première guerre mondiale).

Ainsi, compte tenu de :

- l'étendue et de la configuration du marquage en perchlorates ;
- la superposition du marquage avec la cartographie des zones de combat (Batailles de CAMBRAI et ARRAS) ;
- l'usage des perchlorates dans les charges explosives militaires françaises et allemandes durant le premier conflit mondial ;
- l'usage massif de munitions et explosifs sur la zone marquée durant le premier conflit mondial ;
- l'absence d'usages modernes généralisés aux forts tonnages des perchlorates sur le secteur après le premier conflit mondial ;

il semble raisonnable d'établir un lien entre la présence d'oxyanions du chlore et le passé historique de la région Nord – Pas-de-Calais ; par ailleurs : 1) la contribution de certaines activités industrielles à la présence de perchlorates dans les eaux souterraines ne doit pas être écartée d'emblée ; 2) l'occurrence de chlorates et d'autres composés pyrotechniques est plausible.

7. Conclusion - Perspectives

Si l'origine pyrotechnique des perchlorates marquant les eaux souterraines dans le Nord – Pas-de-Calais, en relation avec les zones de combats du premier conflit mondial, doit être retenue comme pertinente, alors il faudrait considérer que :

- les ClO_4 des explosifs mixtes allemands et/ou français sont très possiblement accompagnés par d'autres composés, notamment organiques, toxiques, solubles et persistants, caractéristique des explosifs de l'époque ;
- l'empreinte d'autres explosifs, notamment ceux, largement majoritaires à base de tri, di-nitrotoluène et d'acide picrique (picrates, etc.), peut être pressentie ;
- les ClO_3 seraient possiblement aussi présents, et peuvent induire des difficultés à l'analyse des ClO_4 .

D'autres régions (Est de la France), d'autres ressources pourraient être concernées par ce marquage pyrotechnique, selon l'historique et les contextes hydrogéologiques :

- la région Nord – Pas-de-Calais et la Picardie : bataille de Cambrai, bataille de la Somme (1919), Chemin des Dames (Aisne, 1917) ;
- la région Champagne-Ardenne : batailles de la Marne (1914, puis 1918), bataille de Champagne (1915), Chemin des Dames, (première guerre), bataille des Ardennes (seconde guerre mondiale) ;
- la région Basse-Normandie (seconde guerre mondiale) ;
- la région Alsace-Lorraine : bataille de Verdun et Argonne, bataille du Linge, bataille du Viel Armand, bataille de la Tête des Faux sur les communes de Lapoutroie, Orbey, du Bonhomme, et plus généralement la crête des Vosges, la Moselle (stagnation du front en 1944 pendant la seconde guerre mondiale).

L'évolution de la qualité des eaux souterraines eu égard aux perchlorates et autres produits pyrotechniques éventuellement associés dépend étroitement du potentiel d'émission à la source, c'est-à-dire :

- de la propension des sols renfermant des munitions à libérer vers la nappe leurs polluants ;
- du potentiel massique des sources ;
- et de l'état de surface et d'exposition aux intempéries des sols.

8. Bibliographie

- [1] J Akhavan "The Chemistry of Explosives" Royal Society of Chemistry, 2004.
- [2] ANSES – Saisine n° 2011-SA-0024 « AVIS de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés à la présence d'ions perchlorate dans les eaux destinées à la consommation humaine » 18 juillet 2011.
- [3] David J. Adilman, PG, Diane Curry, Jay Clausen PG, and Christopher Abate PhD "Characterization of Perchlorate Plumes in a High Permeability Aquifer" AMEC Earth and Environmental Inc.
- [4] Baohua Gu, John D. Coates "Perchlorate: environmental occurrence, interactions and treatment" Ed : Springer ; 2006, e-(ISBN 0-387-31113-0).
- [5] California Department of Toxic substances Control "Section 5, Manufacture and distribution I. Perchlorate production", "Section 4 Perchlorate Containing Products".
- [6] Clark, J.J.J., 2000. Toxicology of perchlorate. In: Urbansky, E.T. (Ed.), Perchlorate in the Environment, Chapter 3. Kluwer/Plenum, New York (Extraits avec Google Book).
- [7] Clewell, R.E., Chaudhuri, S., Dickson, S., Cassady, R.S., Wallner, W.N., Eldridge, J.E., Tsui, D.T., 2000. "Analysis of trace level perchlorate in drinking water and ground water by electrospray mass spectrometry". In: Urbansky, E.T. (Ed.), Perchlorate in the Environment, Chapter 6. Kluwer/Plenum, New York.
- [8] Forrham S. "High Explosives and Propellants" Formerly of Nobel's Explosive Co. Ltd. SECOND EDITION, PERGAMONPRESS, Second edition 1980.
- [9] Dr. Rainer Haas, Dipl. Ing. Jürgen Thieme : "Bestandsaufnahme von Rüstungsaltslastverdachtsstandorten in der Bundesrepublik Deutschland, Band 2 Explosivstofflexikon. 2. erweiterte Auflage, 378 S" UBA-Texte 26/96; Umweltbundesamt, Berlin 1996.
- [10] IABG Bereich Umwelt-und Managementsysteme "Untersuchung der Rüstungsaltslastverdachtsstandorte in Bayern Vertiefte historische Erkundung der Einzelstandorte Arbeitshilfe Nutzungsspezifische Kontaminationsspektren".
- [11] ITRC. Technical/Regulatory Guidance. « Remediation Technologies for Perchlorate in Water and Soil », mars 2008. <http://www.itrcweb.org/>.
- [12] LAWA « Insignificance thresholds » Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) Determination of insignificance thresholds for groundwater. Published by Working Group of the Federal States on Water Issues (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser

(LAWA)) under the chairmanship of the state of North Rhine-Westphalia. Dusseldorf, December 2004.

- [13] National Center for Biotechnology Information "Perchlorate - PubChem Public Chemical Database, The PubChem Project".
- [14] Naoum, "Schiess- und Sprengstoffe," Dresden and Leipzig, 1927, p. 137.
- [15] Rui Shu "Explosive Chemistry, History and Chemistry of Explosives" Chemistry.
- [16] Santé Canada, Le perchlorate et la santé humaine, 2008-01-07.
- [17] Schumacher, J. C., Ed., Perchlorates-their properties, manufacture and uses; Reinhold Publishing Corporation: New York, 1960, (réimprimé en 2011, sous ISBN: 1245186337, 9781245186339, 276 p.).
- [18] Tenney L. Davis. Emeritus Professor of Organic Chemistry Massachusetts Institute of Technology Director of Research and Development National Fireworks "The Chemistry of Powder and Explosives", AGES. 1-100. (1941).
- [19] Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Forschungsbericht Nr. 103 40 817: Praxisleitfaden für die systematische Untersuchung eines Rüstungsaltslastverdachtsstandortes von PGBU - Planungsgesellschaft Boden & Umwelt mbH, Kassel, IABG - Industrieanlagen-Betriebsgesellschaft mbH, Berlin. Projektleitung: Dipl.-Ing. Johannes Köppler, Dipl.-Ing. Jürgen Thieme. IM AUFTRAG DES UMWELTBUNDESAMTES, Februar 1998.
- [20] Urbansky, E. T. Perchlorate chemistry: implications for analysis and remediation. Bioremediation J. 1998, 2, 81-95.
- [21] Urbansky ET., Perchlorate as an environmental contaminant; Environ Sci Pollut Res Int. 2002;9(3):187-92.
- [22] E.T. Urbansky, S.K. Brown, M.L. Magnuson, C.A. Kelty « Perchlorate levels in samples of sodium nitrate fertilizer derived from Chilean caliche" Environmental Pollution 112 (2001) 299±302.
- [23] Edward T. Urbansky, Matthew L. Magnuson, and Catherine A. Kelty "Comment on "Perchlorate Identification in Fertilizers" and the Subsequent Addition/ Correction. ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY / VOL. 34, NO. 20, 2000.
- [24] URS "Perchlorate groundwater investigation report", 30433 POPLAR STREET, BARSTOW, CALIFORNIA". Prepared for Lahontan Regional Water Quality Control Board 15428 Civic Drive, Suite 100 Victorville, California 92392. URS Project No. 29403643, Date: April 9, 2012.
- [25] U.S. EPA (2002). Perchlorate environmental contamination : Toxicological review and risk characterization (External review draft); U.S. Environmental Protection

Agency, Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, Washington Office, Washington, DC, NCEA-1-0503, 2002.

- [26] US EPA, Comment-Response Summary Report, REPORT Peer Review of Drinking Water Health Advisory for Perchlorate; Contract No. EP-C-07-021 ; Work Assignment No. 106 Prepared for U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Office of Science and Technology ; Health and Ecological Criteria Division.
- [27] U.S. EPA (1998). Perchlorate Environmental Contamination: Toxicological Review and Risk Characterization Based on Emerging Information, External Review Draft. Washington, DC, EPA Doc. No. NCEA-1-0503.
- [28] U.S. EPA (2002). Perchlorate environmental contamination : Toxicological review and risk characterization (External review draft) ; U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, Washington Office, Washington, DC, NCEA-1-0503, 534 pages, 2002 (Présentation).
- [29] US EPA "Survey of Fertilizers and Related Materials for Perchlorate (ClO₄⁻). Final Report" EPA/600/R-01/tba, May 2001.

Liens

http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_explosive

<http://fr.wikipedia.org/wiki/PerchlorateRIS>

EPA « Perchlorate and Perchlorate Salts»: <http://www.epa.gov/iris/subst/1007.htm> P.B., Susan.

U.S. EPA Memorandum [En ligne]. 26 janvier 2006 [19 mars 2008]. Disponible sur Web: http://www.epa.gov/fedfac/pdf/perchlorate_guidance.pdf Federation of American Scientists. Chapter 12 Military Explosives

<http://www.fas.org/man/dod-101/navy/docs/fun/part12.htm>

<http://www.leparisien.fr/bordeaux-33000/bordeaux-l-eau-potable-pourrait-rester-pollueependant-des-annees-20-07-2011-1539461.php>

<http://ars.sante.fr/Perchlorates-et-eau-du-robinet.117549.0.html>

<http://www.sante.gouv.fr/perchlorates-dans-l-eau-du-robinet-questions-reponses.html>

<http://www.20minutes.fr/article/1039532/premiere-guerre-mondiale-pollue-toujours>

http://www.aquitaine.developpementdurable.gouv.fr/IMG/pdf/Arrete_pollution_perchlorate_SME_cle78fb1f.pdf

http://www.lacub.fr/sites/default/files/PDF/services_proximite/eau_potable/Mailing_percchlorate-Juillet2011.pdf

Marquage des eaux souterraines par des substances pyrotechniques
en relation avec les zones de combats

http://ars.sante.fr/fileadmin/AQUITAINE/telecharger/00_actualites/perchlorates/CP_perchlorate_20_07_2011.pdf

<http://www.umweltbundesamt.de/boden-undaltlasten/altlast/web1/berichte/leitfaden/leitfa.htm>

http://www.dtsc.ca.gov/LawsRegsPolicies/Regs/upload/HWMP_WS_dPerch-Sec5.pdf

Rapport BRGM :

BRGM (2011) - « Assistance à la recherche de forages potentiellement touchés par une pollution aux perchlorates BRGM » - Rapport BRGM/RP-60398-FR d'octobre 2011.



Centre scientifique et technique
Direction Eau, Environnement et Écotecnologies
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34