



HAL
open science

Risque toxicologique environnemental des résidus de munitions dans la région Nord-Pas-de-Calais-Picardie

Nicolas Gaillard

► **To cite this version:**

Nicolas Gaillard. Risque toxicologique environnemental des résidus de munitions dans la région Nord-Pas-de-Calais-Picardie. Sciences pharmaceutiques. 2017. dumas-01991033

HAL Id: dumas-01991033

<https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-01991033>

Submitted on 23 Jan 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

DE DIPLÔME D'ETAT DE DOCTEUR EN PHARMACIE

Soutenue publiquement le 14 septembre 2017

Par Nicolas GAILLARD

Risque toxicologique environnemental des résidus de munitions dans la région Nord-Pas-de-Calais-Picardie

Président du Jury et Directeur de Thèse

Dr Jean-Pierre Arnould

Maître de Conférences des Universités-HDR, Biologiste des Hôpitaux

Membres du Jury

Pr Vincent Goëb

Praticien Hospitalier

Dr François Marcus

Pharmacien

« Le médecin qui ne peut pas s'appuyer sur son pharmacien de premier ordre est un général qui va à la bataille sans artillerie. »

Jules Romain, *Knock*, Acte II, Scène III

Remerciements

Au Docteur Jean-Pierre Arnould, Maître de conférences des universités-HDR, Biologiste des Hôpitaux. Merci d'avoir accepté d'être mon directeur de thèse, de m'avoir encadré dans mon travail, aussi bien pour les recherches que pour la rédaction.

Au Professeur Vincent Goëb, Praticien Hospitalier, et au **Docteur François Marcus**.

Merci d'avoir accepté d'évaluer mon travail en étant jury lors de ma soutenance

A mes parents, merci de m'avoir toujours soutenu (ou même parfois « *poussé* ») au quotidien et surtout dans mes études. Sans vous je doute que j'eusse réussi à en être là aujourd'hui.

A ma famille qui elle aussi a toujours été là pour m'aider dans mes études ou tout simplement à garder le sourire.

Aux Docteurs Marcus réunis et à toute l'équipe de la pharmacie pour m'avoir accepté en catastrophe comme stagiaire, pour leur patience et leur bonne humeur au quotidien.

A tous mes ami(e)s, de Pharma, de Médecine mais aussi d'avant la fac. Par ordre d'apparition : Sarah et Marjorie, Anaïs, Marie, Thomas, Clément, Simon, Stéphanie, Olivier, Emmélie, Marion et Charlie. Un grand merci pour ces bons moments passés mais aussi, j'espère, à venir.

Table des matières

Liste des abréviations.....	5
Liste des figures.....	6
Liste des tableaux.....	7
Introduction.....	8
I. Aspect technique.....	9
1. Qu'est ce qu'une munition ?.....	9
2. Anatomie des munitions.....	10
a. munitions légères.....	10
b. grenades.....	11
c. obus d'artillerie.....	12
d. autres.....	16
3. Histoire de poudres.....	18
4. Stabilité des munitions dans le temps.....	20
II. Désobusage de 1914 à nos jours.....	24
III. Toxicologie des composants.....	28
1. Métaux	28
a. plomb.....	28
b. antimoine.....	30
c. mercure.....	31
d. cuivre.....	33
e. zinc.....	34
f. cadmium.....	35
2. Explosifs primaires, secondaires et tertiaires.....	37
a. perchlorates.....	37
b. nitroaromatiques.....	39
c. nitronaphthalènes.....	41
d. nitrocellulose.....	42
3. Toxiques de combat.....	42
a. classification.....	42
b. cas du gaz moutarde.....	42
IV. Impact.....	46
1. Cas du perchlorate.....	46
2. Cas de la « Place à gaz ».....	51
3. Cas de la contamination des sols par les métaux en Belgique.....	55
V. Contre-mesures.....	57
Conclusion.....	59
Bibliographie.....	60
Annexes.....	65
Serments de Galien.....	82

Liste des abréviations

1. 2-ADNT : 2-amino-4,6-dinitrotoluène
2. 4-ADNT : 4-amino-2,6-dinitrotoluène
3. 2,4-DNT : 2,4-dinitrotoluène
4. 2,6-DNT : 2,6-dinitrotoluène
5. 2,4,6-TNT : 2,4,6-trinitrotoluène
6. ANSES : Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation, de l'Environnement et du travail
7. ARS : Agence Régionale de Santé
8. ATSDR : Agency for Toxic Substances and Disease Registry
9. BIP : Blow In Place
10. BRGM : Bureau de Recherche Géologique et Minière
11. FDA : Food and Drug Agency
12. HOD : Hight Order Detonation
13. HPLC : Hight Performance Liquid Chromatographie
14. IARC : International Agency for Research on Cancer
15. INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
16. LASEM : Laboratoire d'Analyses de Surveillance et d'Expertise de la Marine
17. LOD : Low Order Detonation
18. NN : Nitonaphthalène
19. SYDET : Sympathetic Detonation
20. TNT : Trinitrotoluène
21. US EPA : United State Environmental Protection Agency
22. UXO : Unexploded Ordnance

Liste des figures

1. Schéma et coupe d'une cartouche de .303 British Mk VI avec sa charge de cordite
2. Schéma et coupe d'une grenade à main Mill's. employée par l'armée Britannique
3. Schéma de la structure de différents types d'obus utilisés lors du premier conflit mondial
4. Artillerie lourde Anglaise sur la Somme en 1916,
5. Soldats allemands posant devant un minenwerfer
6. Le Lochnagar Crater (trou de la gloire) suite à l'explosion de la mine de La Boisselle en Aout 1916. 100m de diamètre et 30m de profondeur
7. Préparation et chargement de projecteurs Livens sur le front de la Somme en 1916
8. Quantité d'explosifs azotés produite (en tonne/jour) lors de la Première Guerre Mondiale
9. Procédé de fabrication des explosifs azotés lors du premier conflit mondial en France
10. Schéma présentant les différents types de résidus de munition en fonction de leur degré d'éclatement
11. Cartographie des zones bleues, vertes, jaunes et rouges telles que décidées ou négociées après la fin de la Première Guerre Mondiale
12. Schéma du processus de retraitement des obus à la fin de la première guerre mondiale
13. Schéma illustrant de manière simplifiée le phénomène de bioaccumulation dans la chaîne alimentaire
14. Voies de dégradation du TNT
15. Schéma présentant les réactions d'hydrolyse du gaz moutarde dans l'environnement
16. Mise en parallèle des teneurs en perchlorates dans l'eau de distribution et les positions des lignes de front lors de la Première Guerre Mondiale
17. Carte de relevés des concentrations en perchlorates des eaux de distribution par communes dans la Somme
18. Schéma de la Place à Gaz et répartition des points de prélèvement des échantillons dans le sol
19. Photo de fragments de bouteilles à phénylarsine sur le site de la place à gaz
20. Carte de la Belgique et des Flandres (à droite) montrant l'ensemble des points de mesure des concentrations en cuivre ainsi que la zone des combats lors de la Première Guerre Mondiale
21. Concentration estimée des sols en cuivre suite à l'analyse géostatistique des données

Liste des tableaux

1. Exemple des dépenses en munitions de la première division d'artillerie Australienne sur Pozières
2. Différents explosifs employés durant la première guerre mondiale
3. Propriétés physicochimiques du plomb
4. Propriétés physicochimiques de l'antimoine
5. Propriétés physicochimiques du mercure
6. Propriétés physicochimiques du cuivre
7. Propriétés physicochimiques du zinc
8. Propriétés physicochimiques du cadmium
9. Trinitrotoluène et ses sous-produits de dégradation
10. Toxicité des principaux métabolites du gaz moutarde
11. Résultats des analyses des prélèvements effectués sur la Place à gaz
12. Analyse de la composition en nitroaromatiques des échantillons prélevés sur la Place à Gaz

Introduction

La région Nord-Pas-de-Calais-Picardie a toujours été, de l'antiquité à nos jours, le théâtre de nombreux faits historiques parmi lesquels de nombreuses batailles dont l'une des plus tristement célèbre restera probablement la bataille de la Somme en 1916 durant la première guerre mondiale sans oublier les batailles d'Arras et de Cambrai. (Annexes Ia,b,c et d)

Ces guerres, ont comme toutes les activités humaines laissé des traces, et des vestiges reflétant leur époque. Or les conflits postérieurs à la révolution industrielle ont vu apparaître de nouvelles armes grâce au progrès de la technique et des sciences, dont la chimie, mais ils ont aussi pris une ampleur jusque là inédite. Elles ont ainsi durablement marqué les mémoires mais aussi bouleversé les sols qui encore aujourd'hui rejettent des corps, des munitions et autres objets du quotidien des combattants. Ces munitions et la fréquence à laquelle elles sont encore retrouvées de nos jours nous montrent bien que les sols sont encore à certains endroits fortement imprégnés, pollués.

Il a été démontré que les conflits armés pouvaient entraîner un impact sur l'environnement comme à Hiroshima ou Nagasaki⁽¹⁾, au Vietnam⁽²⁾ avec l'emploi de l'agent orange ou encore dans les années 1990 avec les munitions anti-char à uranium appauvri en Irak ou dans les Balkans⁽³⁾. Donc si sur les anciens champs de bataille des deux conflits mondiaux le risque qu'implique la présence dans les sols de ces munitions en matière de sécurité publique paraît évident et a toujours été pris en charge et traité, il semblerait que cette imprégnation puisse se manifester autrement, d'une façon plus discrète, notamment avec l'émergence de nouveaux polluants dérivés des matières pyrotechniques utilisés dans les obus, grenades et autres munitions et qui sont retrouvés depuis peu dans les nappes phréatiques. Ceci permet de considérer le problème sous un nouveau jour en l'abordant du point de vue toxicologique et de s'interroger sur son possible impact sur la santé humaine et sur l'environnement.

Ce travail ne vise pas à établir un bilan quantitatif ni exhaustif de cette pollution qui commence seulement à être étudiée mais cherche à montrer les pistes actuellement étudiées concernant les risques avérés, probables ou potentiels qu'impliquent les résidus de munition.

De par le caractère sensible qu'implique le sujet traité, certaines parties comme la synthèse des explosifs ou des gaz de combat ne seront volontairement pas traitées.

I. Aspect technique

1. Qu'est ce qu'une munition ?

La question peut sembler superflue mais elle permet de cerner plus facilement la problématique et son ampleur car classiquement seules les munitions non détonées sont au yeux du grand public associées à un risque. Ceci est parfaitement compréhensible car nous sommes en présence d'engins pyrotechniques représentant un danger important. L'approche toxicologique du problème nous force à considérer la munition d'un autre point de vue. En effet nous nous intéresserons ici à la toxicité de ses composants et de leurs dérivés ce qui implique qu'une munition détonnée, ou partiellement détonnée sera traitées de la même façon qu'une non détonnée. Donc à titre d'exemple, là où un démineur fait exploser un engin pyrotechnique, on supprime en effet le risque d'explosion mais d'un point de vue toxicologique, on ne fait que fragmenter et diffuser les constituants résiduels.⁽⁴⁾

Le terme de munition regroupe lui même un vaste ensemble d'objets pyrotechniques plus ou moins massifs. En effet il peut être utilisé pour désigner une cartouche, une grenade, un obus ou une bombe aérienne. Encore une fois si l'on considère uniquement l'aspect pyrotechnique on pourrait être tenté de les hiérarchiser et à donner plus d'importance à l'un plutôt qu'à l'autre en fonction de sa puissance. Or si l'on considère encore une fois le problème d'un point de vu toxicologique cette hiérarchisation n'a pas lieu d'être car un kilogramme de plomb répandu dans les sol qu'il soit sous la forme d'un seul obus ou en plusieurs dizaines d'ogives de balles de fusil restera un kilogramme de plomb. Il faut donc considérer les volumes globaux déployés par l'ensemble des belligérants indépendamment de la puissance individuelle de l'arme.

2. Anatomie des munitions.

Enfin de mieux comprendre les différents risques toxicologiques des munitions il faut nous intéresser à la composition et à la structure de ces dernières. Les exemples ci dessous ne constituent pas une liste exhaustive mais ont été choisis pour le fait qu'ils sont représentatifs du type de munitions employées en grand nombre par les Britanniques et les Allemands lors de la bataille de la Somme.

a. Munitions légères

Ce type de munition est à associer à l'infanterie car elle correspond aux armes qu'elle utilise. Le calibre était souvent identique au sein d'une même nation entre les fusils et les mitrailleuses comme c'est le cas par exemple pour les troupes Britanniques où le calibre .303 British (Fig.1) était utilisé à la fois dans l'arme individuelle du fantassin, le Lee-Enfield Mark III, le fusil mitrailleur Lewis et la mitrailleuse lourde Vickers⁽⁵⁾. Idem chez les Français où le 8mm Lebel était utilisé par le fusil Lebel, le fusil mitrailleur Chauchat et la mitrailleuse Hotchkiss⁽⁶⁾.

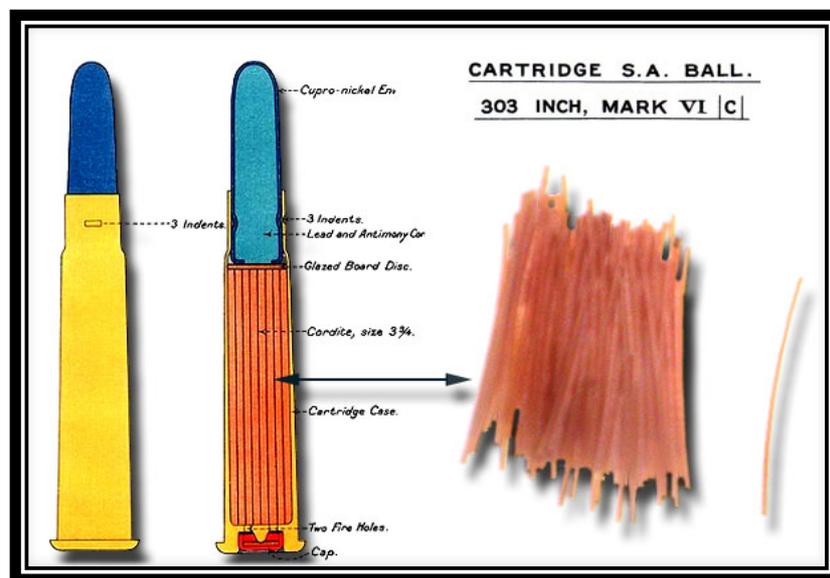


Figure 1 : Schéma et coupe d'une cartouche de .303 British Mk VI avec sa charge de cordite. (Treatise on Ammunition, War Office, 1915)

Classiquement ce type de cartouche peut être divisée en quatre parties.

- Un étui (cartridge case) vulgairement appelé « douille » terme qui est normalement réservé aux obus. Il est classiquement composé de laiton. (cuivre + zinc)⁽⁵⁾
- Une ogive, qui forme le projectile. Elle est constituée d'un assemblage de plomb et d'antimoine et chemisée de cuivre ou ici de cupro-nickel. Elle peut être plus complexe si l'on prend une munition blindée ou traçante.⁽⁵⁾
- Un explosif primaire ici une amorce (cap) au fulminate de mercure permettant de lancer la chaîne pyrotechnique lorsqu'il est percuté.⁽⁵⁾
- Un explosif secondaire, ici une charge de poudre sans fumée permettant la propulsion du projectile. Dans le cas de la cartouche de .303 British cet explosif était des cordons de cordite¹ (dénomination britannique du fulmicoton).⁽⁵⁾⁽⁷⁾

b. Grenades

La grenade à main est une arme explosive ancienne mais dont la forme moderne remonte à la première guerre mondiale tout comme le développement de son emploi par l'infanterie. C'est au cours de ce conflit que l'on passe d'une forme basique formée d'une sphère en fonte creuse à la forme que l'on connaît aujourd'hui. En pratique on distingue deux types de grenades : les offensives et les défensives. Leur structure est globalement similaire mais la puissance explosive et donc la charge de la défensive est plus importante.⁽⁸⁾

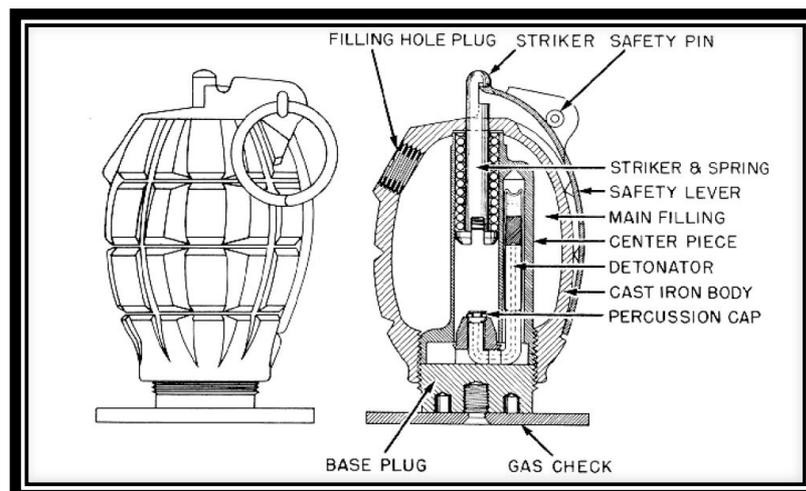


Figure 2 : Schéma et coupe d'une grenade à main Mill's. employée par l'armée Britannique (Imperial War Museum Photograph Archive Collection ; réf Q65497)

c. Obus d'artillerie

Les obus d'artillerie constituent le type de munition montrant la plus grande diversité non seulement par la multitude des calibres mais aussi par les différents types de charge. Dans le cas de la première guerre mondiale, pour un même canon on peut ainsi retrouver des obus différents (Fig.3) parmi lesquels les obus brisants, les shrapnells, les obus à gaz (à ampoule ou à réservoir) et les obus chargés au phosphore utilisé dans un but de marquage et de réglage des tirs lors de la première guerre mondiale puis à but incendiaire lors de la seconde.⁽⁷⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾

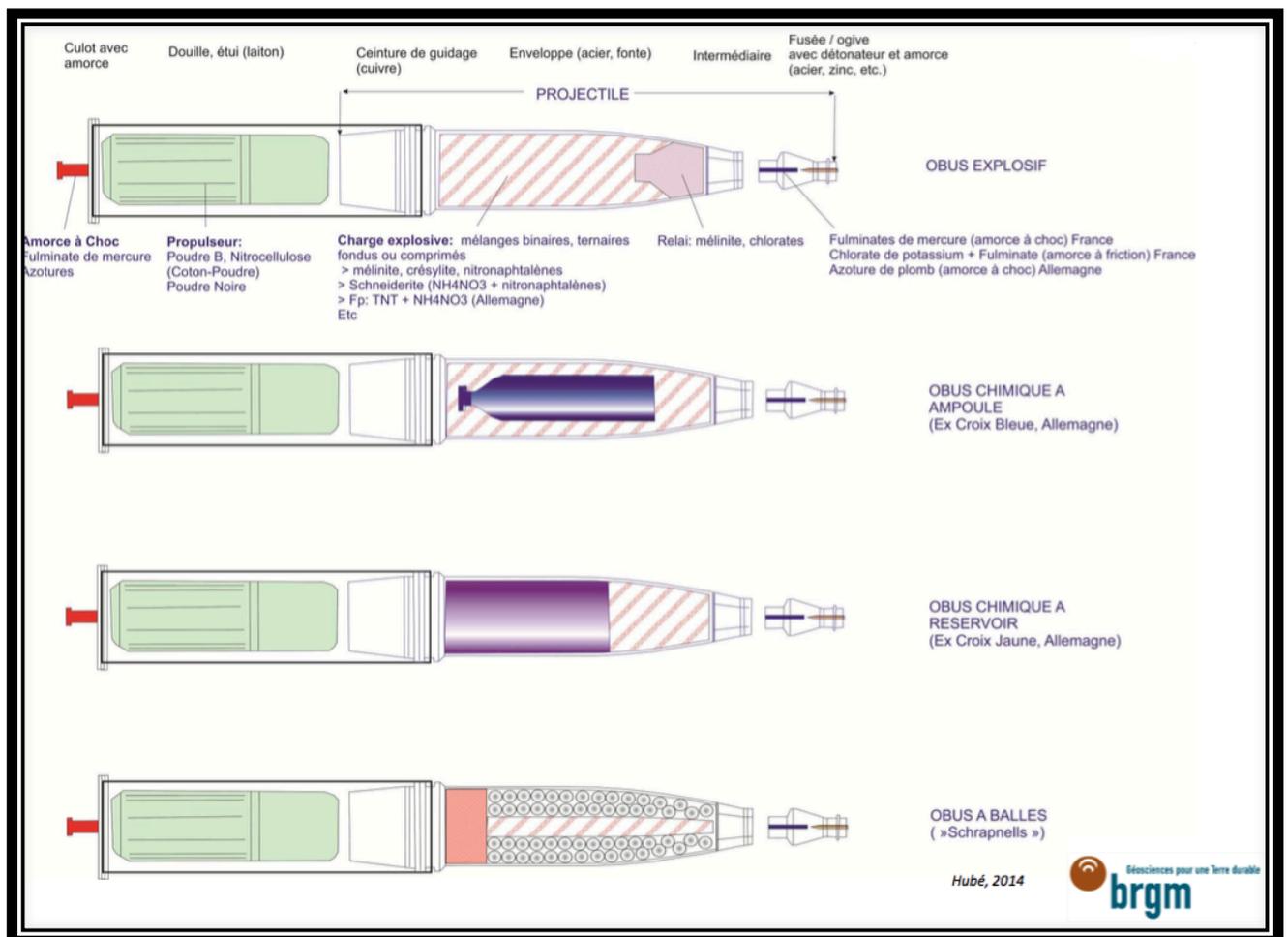


Figure 3 : Schéma de la structure de différents types d'obus utilisés lors du premier conflit mondial (Hubé, BRGM)

L'amorce primaire, l'étui et le propulseur sont globalement similaires quelque soit le type d'obus. L'amorce primaire étant à choc, la douille ou l'étui étant en laiton et le propulseur (explosif primaire) est le plus souvent de la nitrocellulose.⁽⁹⁾

Le projectile forme la partie variable de l'obus adaptée à l'effet souhaité. Néanmoins dans tout les cas on y retrouve une fusée formée d'une amorce dite secondaire car visant à faire détonner le projectile de façon retardée ou lors de l'impact. Le corps du projectile contient lui l'explosif secondaire. Cette charge peut être seule dans le cas d'un obus explosif « simple » et sa composition varier en fonction des belligérants. Dans le cas d'un obus à gaz ou à balles cette charge est là afin de propulser ou de disperser le contenu du projectile. On notera que dans le cas d'un obus à balle, l'enveloppe du projectile et les balles ne sont pas détruites lors de la détonation.

Le cas de la bataille de la Somme illustre bien la différence de doctrine de tir sur l'imprégnation des sols en résidus de tir en fonction des belligérants. En effet on note entre le secteur Britannique et Français une différence majeure, la préparation d'artillerie effectuée avant l'offensive chez les Britanniques était en majorité constituée par des obus à balles et ceci pour des raisons logistiques. La Grande Bretagne sortant alors de ce qui fut nommé par la presse « la crise des obus » correspondant à un scandale lié aux difficultés de l'industrie Britannique à lancer une production suffisante d'obus.⁽¹¹⁾ L'armée utilisa les stocks dont elle disposait, c'est à dire principalement des obus à balles. Comme nous l'avons vu plus haut, les obus à balles laissent après leur tir leur enveloppe et leur charge intacte. Il en résulte que le secteur Britannique montre une concentration bien plus marquée que le secteur Français en balles de schrapnells.⁽¹²⁾

Tableau I: exemple des dépenses en munitions de la première division d'artillerie Australienne sur Pozières (Official History of Australy at War, C.E.W Bean)

	84mm (Schrapnells)	84mm (Explosifs)	114mm (Explosifs)	Total
21 juillet 1916	8033	1249	599	9881
22 juillet 1916	5706	881	602	7189
23 juillet 1916	10558	6152	1278	17788
24 juillet 1916	2492	965	1100	4557
25 juillet 1916	10471	4036	3478 (+30 à balles)	18015
26 juillet 1916	3913	1499	585	5997
27 juillet 1916	5087	2399	171	8257

Au plus fort de l'offensive sur Pozières (Somme), on compte près de 18000 obus tirés sur la seule journée du 26 juillet 1916 soit environ 6 000 000 de balles. Il faut compter environ 90 balles pour 1 kg de plomb. On peut donc estimer à 66,7 tonnes la quantité de plomb répandu dans les sols. A cela il faut ajouter les enveloppes en acier et les tirs Allemands. A l'inverse si l'on considère l'offensive Britannique de la Bataille de Cambrai en 1917, l'industrie ayant rattrapé son retard en terme de volume de production d'obus explosifs, les sols présentent une imprégnation bien plus faible.⁽¹²⁾

Il est à noter que lors de leur transport les obus ne sont pas associés à leur fusée, cette dernière n'étant ajoutée par vissage qu'au dernier moment afin d'une part de sécuriser le transport⁽¹³⁾ mais aussi dans le cas d'une fusée avec retardateur de pouvoir régler le temps avant explosion.⁽¹⁴⁾ On compte donc pour un obus deux amorces, la primaire visant à amorcer le propulseur et la seconde visant à faire détonner la charge. Dans le cas d'amorce au fulminate de mercure on a environ 2g de produit par amorce⁽⁹⁾ (cette quantité peut varier selon le calibre) soit 4g de fulminate de mercure par obus et donc environ 1g de mercure pur rejeté dans l'environnement sur le site du tir pour la première et au point d'impact ou d'explosion pour la seconde.



Figure 4 : Artillerie lourde Anglaise sur la Somme en 1916, noter le servent au premier plan fixant ou réglant la fusée de l'obus avant le tir (photographie de presse, Agence Rol, Gallica, BnF)

Le cas des munitions pour artillerie de tranchée, c'est à dire des mortiers, est légèrement différent des obus d'artillerie dans le sens où lors du tir la vitesse initiale du projectile et les contraintes sont beaucoup plus faibles. Il en résulte deux différences notables dans leur structure et composition. La première est que les parois des projectiles sont beaucoup plus fines. La seconde est que ce type de munition permet d'employer des explosifs secondaires présentent des masses critiques beaucoup plus faibles qu'un obus d'artillerie.⁽⁹⁾



Figure 5 : Soldats allemands posant devant un minenwerfer (photographie de presse, Agence Rol, Gallica, BnF)

d. Autres

Les deux conflits mondiaux ont vu le développement de nombreuses nouvelles armes qu'il est impossible de toutes lister ici mais il peut sembler utile de s'intéresser à certains types de munitions plus atypiques ayant pu laisser une pollution résiduelle significative.

Les sapes¹ furent au cours du premier conflit mondial fortement employées et notamment durant la bataille de la Somme. La plus célèbre dans la région étant la mine de La Boisselle (Somme) qui fut le signal du début de la bataille.⁽¹⁵⁾ Sans être une véritable munition, ce type d'ouvrage amène les belligérants à concentrer en un seul endroit des quantités d'explosifs importantes : 27 tonnes d'ammonal² par exemple dans le cas de La Boisselle.⁽¹⁶⁾



Figure 6 : Le Lochnagar Crater (trou de la gloire) suite à l'explosion de la mine de La Boisselle en Aout 1916. 100m de diamètre et 30m de profondeur (Photographie de presse, agence Rol, Gallica, BnF)

¹ Sape : galerie creusée sous une fortification dans le but de la détruire via une charge explosive.

² Mélange de nitrate d'ammonium, trinitrotoluène et d'aluminium en poudre dans les proportions d'environ 22/67/11. C'est un dérivé de l'amatol composé de nitrate d'ammonium et de trinitrotoluène en proportions égales.

Les gaz de combat qui furent développés lors de la première guerre mondiale firent l'objet de nombreuses évolutions d'une part dans les toxiques utilisés et d'autre part dans leur moyen de vectorisation. Avant le développement des obus chimiques de nombreuses méthodes furent testées.⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾

La première fut celle de la nappe utilisant un gaz en bombonne et largué de la tranchée de premières lignes lorsque les lignes ennemies étaient sous le vent. L'une des formes intermédiaire entre la bombonne et l'obus fut notamment utilisé pour la première fois dans la Somme : Les Livens Projectors. Ces derniers permettaient de projeter une bombonne chargée de toxique via un mortier spécialement adapté. L'emploi simultané de plusieurs mortiers permettait de saturer la zone visée de gaz, démultipliant son effet létal en saturant l'atmosphère de la zone ciblée rendant les contre mesures par filtrage inutiles. Cette méthode demandait donc à concentrer en un seul point de grandes quantités de gaz.⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾



Figure 7 : Préparation et chargement de projecteurs Livens sur le front de la Somme en 1916 (Imperial War Museum Photograph Archive Collection ; réf Q65788)

3. Histoire de poudres.

Les explosifs ont connus à la fin du XIX^{ème} siècle une forte évolution liée aux progrès de la chimie. En effet jusqu'à lors le seul explosif militaire employé était la poudre noire. L'invention de la poudre sans fumée en 1884 par l'ingénieur principal Paul Vieille au Laboratoire central des poudres et salpêtres à Paris puis de la ballistite en 1887 par Alfred Nobel va permettre d'amorcer une série d'énormes progrès dans le domaine de l'armement.⁽¹⁹⁾ A l'orée du premier conflit mondial les munitions sont principalement propulsées par des explosifs dérivés de la nitrocellulose. En 1914 les commandements des différents camps tablaient sur une guerre rapide d'où des réserves en munitions faibles induisant une situation de pénurie en matières premières dans le domaine des explosifs. Les différents belligérants seront contraints d'utiliser des solutions alternatives comme les dérivés anti-grisouteux issus de l'industrie minière, voir parfois d'inventer de nouvelles techniques comme ce fut le cas pour l'Allemagne qui, à cause du blocus Britannique, ne pouvant plus importer le coton nécessaire à la fabrication de la nitrocellulose dut détourner son industrie papetière afin de d'utiliser la cellulose des arbres.⁽²⁰⁾⁽²¹⁾

Le manque de matières premières, et les besoins toujours grandissants en explosifs ont ainsi engendré une grande diversité des explosifs utilisés (Tab.II) et de leurs procédés de fabrication.⁽²²⁾

Tableau II : Différents explosifs employés durant la première guerre mondiale (Hubé, 2014)

Produits	Composition	Usage	Tonnage utilisé ou exporté entre 1914 et 1918 en tonnes.
Poudre B, coton-poudre	Nitrocellulose ± nitroglycérine	Propulseur dans les étuis de munition, dynamite dans certaines mines	445 845
Acide picrique, (« Mélinite »)	2,4,6-trinitrophénol	Explosif binaire/ternaire, amorces	306 300
« Schneiderite »	Nitrates d'ammonium + nitroptalènes + TNT	Explosif de munitions d'artillerie	135 700
Explosifs (per)chloratés	KClO ₃ , KClO ₄ , NH ₄ ClO ₄ avec matrice paraffinée et éventuellement NaNO ₃	Grenade, artillerie de tranchée et mines de sape	130 905
Autres explosifs azotés	TNT (« Tolite »), nitrobenzènes, « Crésylite », etc.	Explosifs de munitions d'artillerie	84 849
TOTAL			1 103 599

On peut noter les éléments suivants :

- La nitrocellulose reste l'explosif majoritaire, ceci peut s'expliquer par son large emploi comme propulseur et également dans une grande variété de munitions, de l'arme individuelle du fantassin à l'artillerie.
- L'acide picrique est l'explosif secondaire le plus utilisé, son emploi plus important par rapport au TNT s'explique chez les alliés par une industrie chimique moins développée qu'en Allemagne qui ne permet pas une production de TNT en quantités satisfaisantes. Le TNT étant alors un sous produit de la synthèse de l'acide picrique. (Cf. Fig. 9 et 10) On constate en effet que la production de Tolite est bien moindre que celle de Mélinite.
- Les explosifs perchloratés, malgré un panel d'utilisation possible très large présentent une quantité totale produite relativement faible.

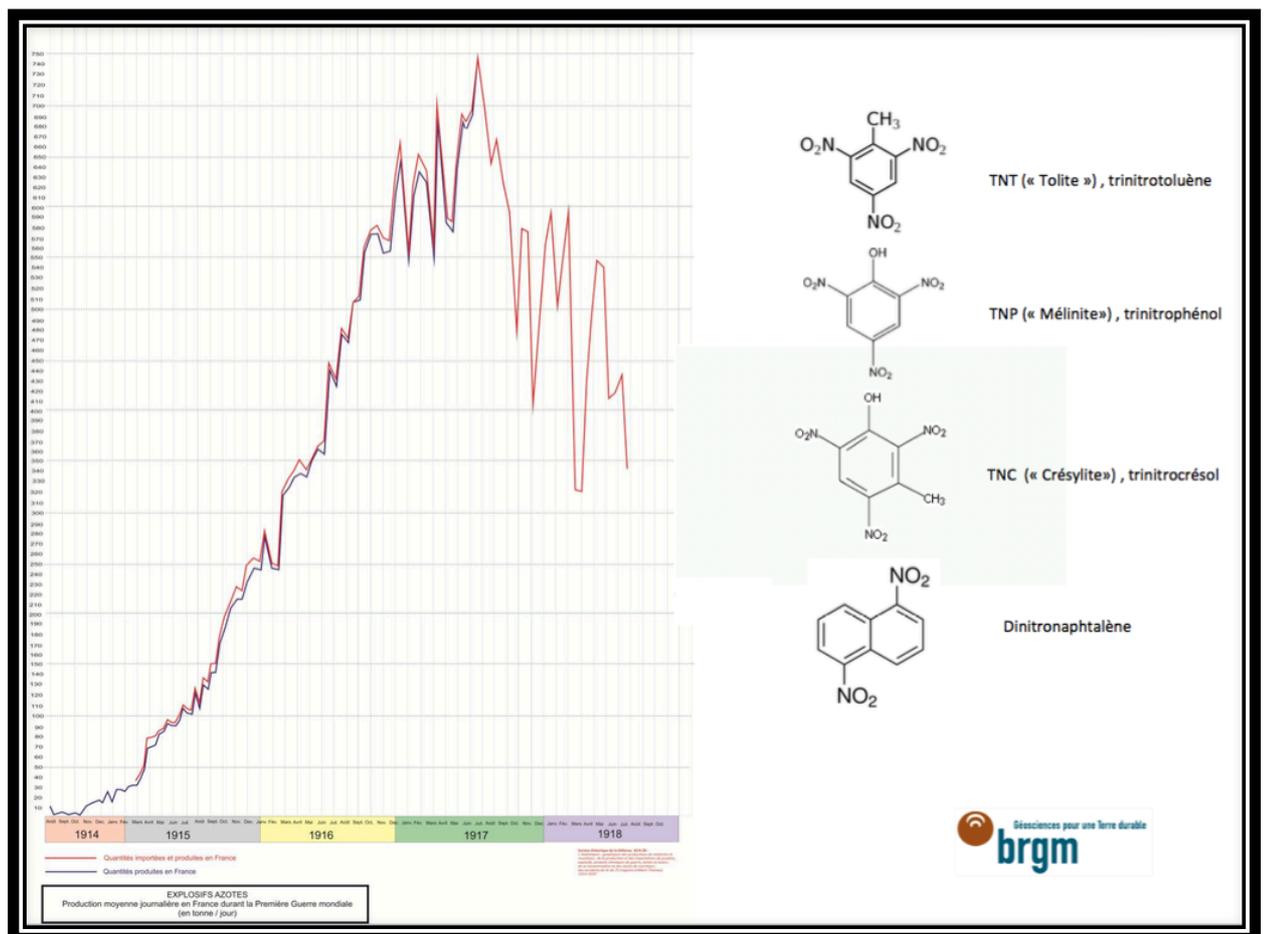


Figure 8 : Quantité d'explosifs azoté produite (en tonne/jour) lors de la première guerre mondiale. (Hubé, BRGM)

Il est intéressant d'étudier le mode de fabrication des explosifs à l'époque en France car elle permet de comprendre la présence d'impuretés comme les (per)chlorate dans les explosifs azotés.

Comme nous l'avons vu plus haut l'Etat Major Français ne prévoyait pas de production continue et importante d'explosifs en cas de conflit, pensant la guerre à venir courte, les stocks disponibles devaient être suffisants. De plus la rupture des relations commerciales avec l'Allemagne prive la France d'un certain nombre de ressources chimiques qu'elle est incapable de produire elle même. A cela il faut ajouter la perte d'une grande partie de son bassin minier qui aurait permis de développer d'autres voies de synthèses comme l'ont fait l'Allemagne et la Grande Bretagne. Elle doit donc se tourner largement vers l'importation de matières premières notamment le salpêtre du Chili comme source d'azote. (Fig.9)

Les industries chimiques Françaises et Allemandes sont à l'époque très inégales. L'Allemagne dispose d'un complexe industrialo-militaire important tandis que la France ne dispose que d'une industrie chimique désorganisée. Il existe aussi une forte différence technologique entre les 2 pays. Par exemple la France ne peut pas en 1914 synthétiser de toluène contrairement à l'Allemagne. Ce qui explique l'utilisation massive de Mélinite chez les Français produit par nitration directe tandis que l'Allemagne peut synthétiser beaucoup plus de TNT par nitration indirecte utilisée pour produire de la Schneiderite.⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾

L'utilisation de salpêtre Chilien contenant naturellement des chlorates associé à un processus de nitration directe va entraîner la présence d'impuretés dans les explosifs azotés produits et notamment de perchlorates.⁽²⁰⁾

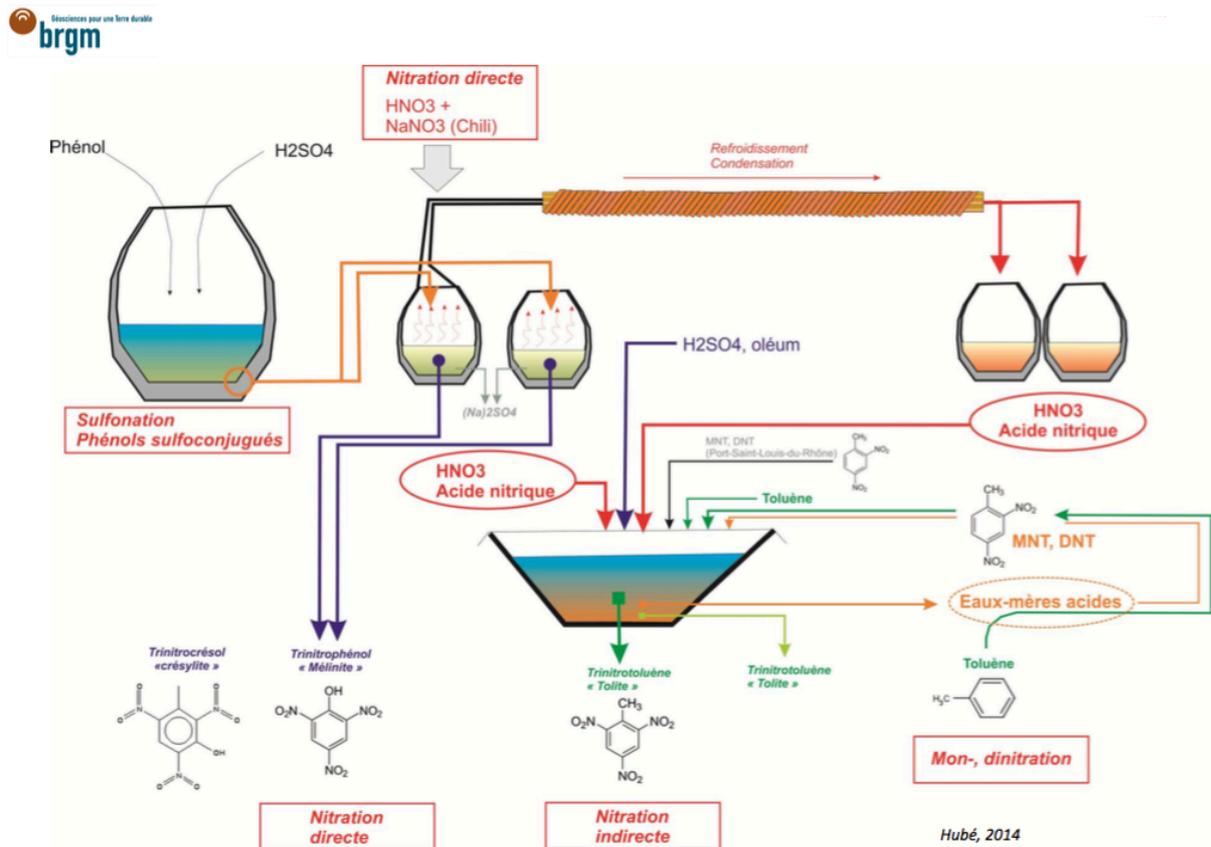
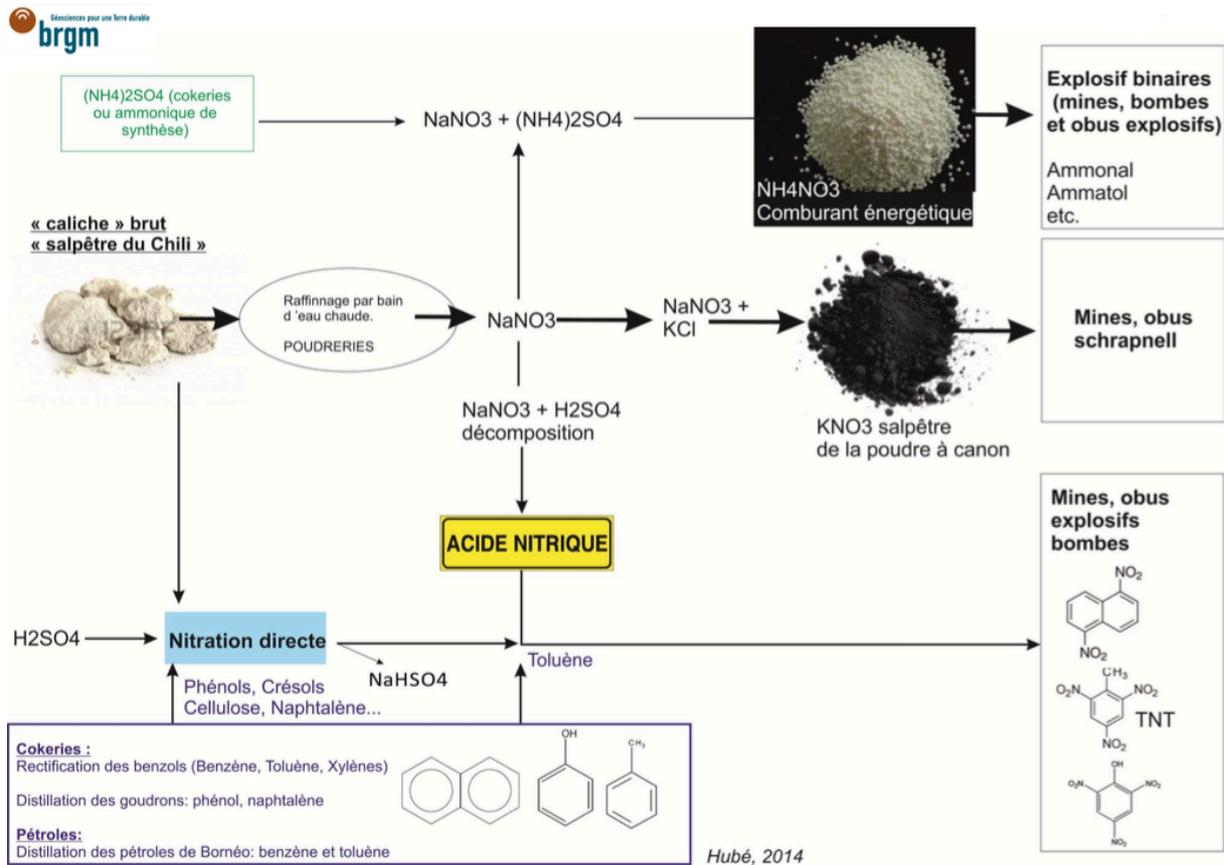


Figure 9 : Procédé de fabrication des explosifs azotés lors du premier conflit mondial en France (Hubé, BRGM)

4. Stabilité des munitions dans le temps.

Afin d'étudier l'impact sur l'environnement des résidus de munition il est important de se pencher sur leur stabilité.

Différents facteurs vont jouer sur la conservation des munitions et donc sur la cinétique de libération de ses composants.

D'une part on doit distinguer les différents états possibles de l'engin pyrotechnique et se poser de nombreuses questions. Par exemple a t'il été tiré ? Si oui, a t'il détonné ? Est t'il fendu suite à l'impact ? Au cours de cette rédaction nous nous baserons sur les différents états décrits dans la figure ci après.⁽²³⁾⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾

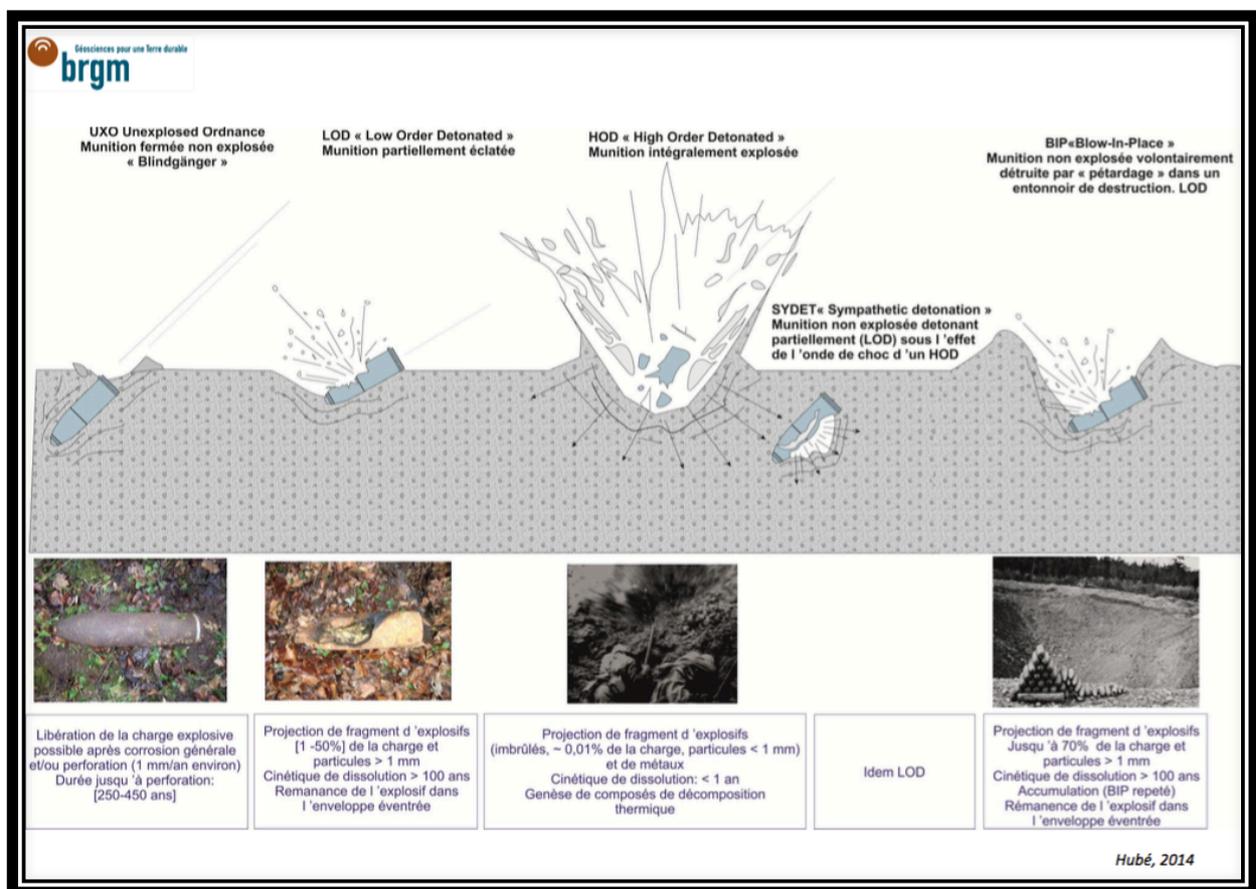


Figure 10 : Schéma présentant les différents types de résidus de munition en fonction de leur degré d'éclatement. (Hubé, BRGM)

D'autre part, en plus de ces différents états, il faut considérer le milieu de conservation. Une munition exposée à l'air se dégradera plus vite que si elle est enterrée. Le pH du sol peut

lui même jouer un rôle en favorisant, ou non, la corrosion de certain métaux ou alliages. Les démineurs signalent parfois même des munitions intactes, peinture incluse lorsqu'elles sont retrouvées dans la vase car à l'abri de toute source de corrosion. On estime en moyenne la corrosion à 1mm/an.⁽²³⁾⁽²⁴⁾⁽²⁷⁾ Ces chiffres sont néanmoins une estimation liée à des données ou des simulations sur des champs de tirs actuels, avec des munitions modernes.⁽²³⁾⁽²⁶⁾ On aura donc une période avant perforation et libération plus ou moins longue en fonction du calibre (les gros obus ont des enveloppes plus épaisses) et du milieu où repose l'engin.

La profondeur où repose la munition peut être liée à différents facteurs :⁽²⁰⁾⁽²³⁾⁽²⁵⁾

- Le calibre de la munition
- Le profil de la munition
- La trajectoire d'entrée dans le sol
- La nature du sol

La diversité des états possibles des munitions, leur dissémination et les profils de cinétique de libération variables engendrent un caractère extrêmement hétérogène de la libération des toxiques dans les sols.

Le degré de dégradation va aussi avoir un impact sur sa dangerosité pouvant parfois la rendre extrêmement sensible à la manipulation. On peut citer comme exemple le cas de certains obus ou grenades où l'amorce secondaire était noyée dans de la poudre noire. La poudre servait alors de relais à un explosif ternaire plus puissant, mais aussi de stabilisant protégeant le fulminate de mercure des chocs. La poudre noire peut avec le temps se dégrader ou être lessivée tandis que l'amorce ne se dégrade pas et reste à l'état de barrette solide mais n'étant plus stabilisée peut détonner lors d'une manipulation entraînant un choc sur la paroi métallique de l'enveloppe.⁽¹²⁾

II. Désobusage de 1914 à nos jours.

A la fin du premier conflit mondial la région Nord-Pas-de-Calais-Picardie est l'une des régions les plus touchées par les conflits avec des villes dévastées et de larges zones agricoles impropres à l'exploitation.⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾ En revanche, à la fin du second conflit, si les destructions des zones urbaines sont bien plus importantes à cause des bombardements aériens alliés, les zones rurales sont peu touchées. On peut noter différentes périodes lors du déminage, chacune avec des approches différentes.

Avant la fin de la première guerre mondiale les différentes armées gèrent déjà des services de « ramassage des épaves de guerre » dont le but est de sécuriser un minimum les zones libérées afin de permettre l'occupation des terrains par les troupes mais aussi de récupérer les ressources en métaux. Ce désobusage est très sommaire et ne vise pas à viabiliser les sols pour un quelconque exploitation durable.⁽²⁰⁾⁽³¹⁾

A la fin de la première guerre mondiale, l'état cherche à rendre les terrains aux populations civiles et notamment à rendre possible à nouveau une exploitation agricole. Néanmoins la tâche est extrêmement lourde, trop lourde pour être assumée par les services de déminage de l'armée seule. Il est donc décidé de faire appel au secteur privé et de créer des concessions dont l'exploitation est encadrée par le « ministère des régions libérées » et le « ministère des armées ». Ces entreprises s'engagent par contrat à déminer la totalité de la zone qui leur est attribuée et ceci sur une profondeur minimale d'un mètre (mais qui semble avoir été rarement effectué sur plus de 40cm). En échange les entreprises peuvent tirer profit du ferrailage des métaux récupérés qui ne sont pas uniquement les obus mais aussi des ouvrages défensifs comme les fils barbelés et autres petits matériels divers. Afin de ne pas froisser les sensibilités nationales l'ancien secteur Britannique est réservé aux entreprises Anglaise, la plus importante étant Pickett's and Son. Sont alors créés trois zones en fonction de l'ampleur des dégâts qu'elles présentent et désignées par trois couleurs (Fig.12):

1. 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.
2. Zones jaunes : ce sont les 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 »
3. Zones rouges : ce sont les 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 ponts, ports et canaux y sont généralement totalement détruits (la dénomination de zone rouge n'a donc pas pour origine principale le sang versé, ni le rouge des coquelicots qui poussaient sur la terre labourée et cent fois retournée par les obus, mais elle les évoque néanmoins inévitablement dans l'esprit de l'époque).

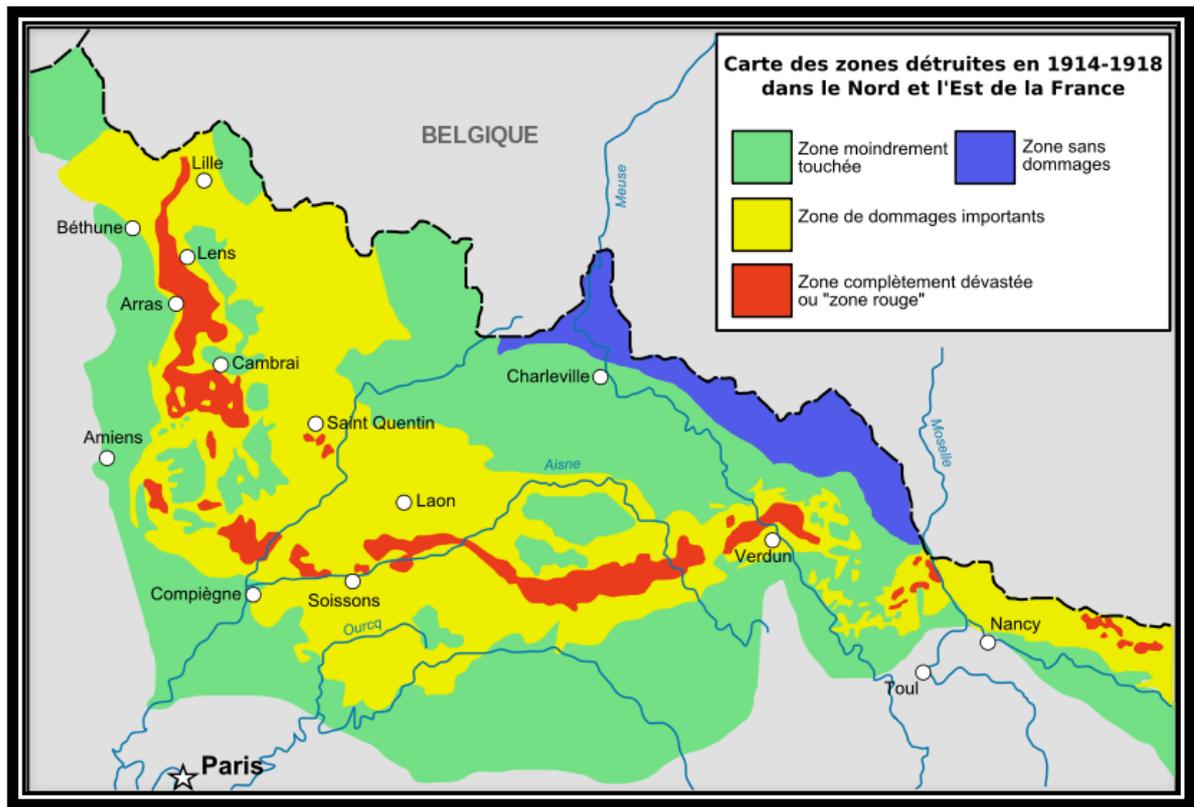


Figure 11 : Cartographie des zones bleues, vertes, jaunes et rouges telles que décidées ou négociées après la fin de la Première Guerre Mondiale (d'après Guicherd, J., & Matriot, C. (1921). *La terre des régions dévastées. Journal d'Agriculture Pratique*)

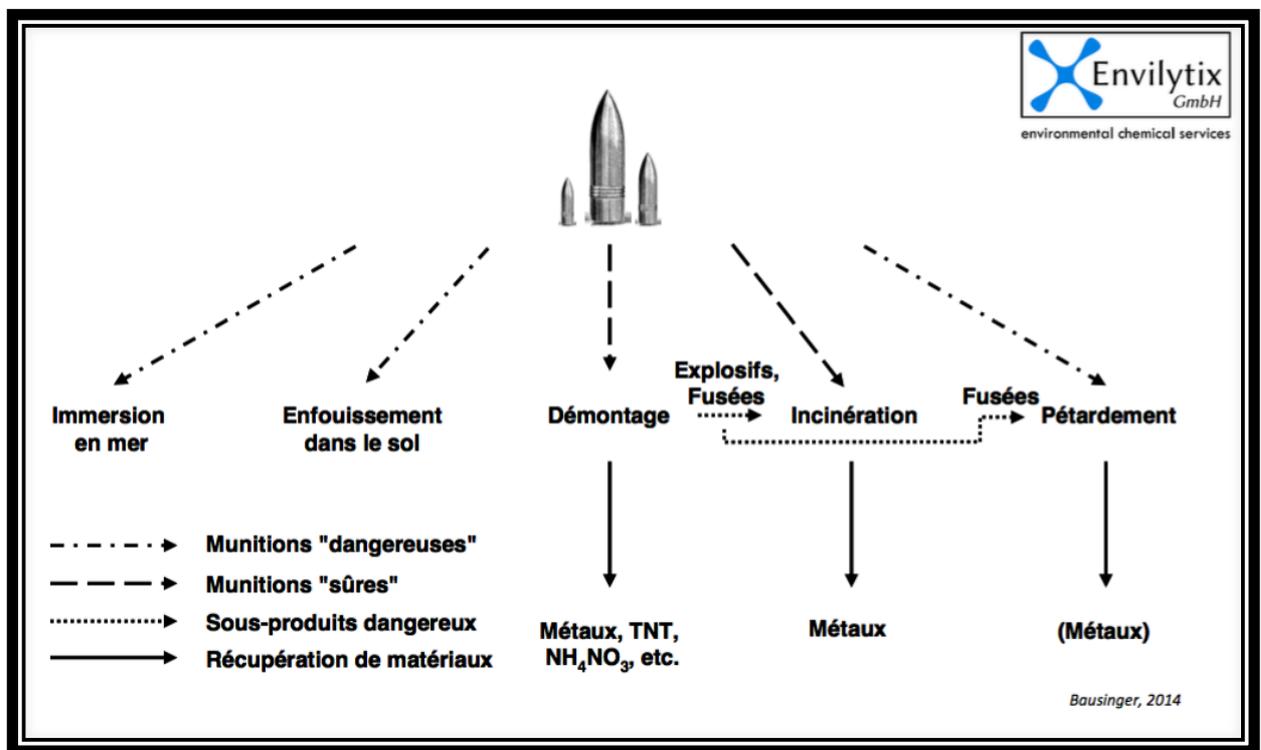


Figure 12 : Schéma du processus de retraitement des obus à la fin de la première guerre mondiale (Bausinger, Envilytix GmbH)

Aujourd'hui quelques zones rouges considérées à l'époque comme irrécupérables subsistent.⁽³⁰⁾ Elles se situent principalement dans la Meuse où l'on y a planté des arbres et interdit l'accès pour des raisons de sécurité ou transformé en site de mémoire comme à Verdun (Meuse) mais aussi à Vimy (Pas-de-Calais). Il est à noter que dans les 5 ans qui ont suivi la création des zones rouges, ces dernières ont subies de fortes variations de surface souvent sous le poids du lobby agricole. Ainsi la zone rouge a-t-elle grandi dans le département de la Meuse (de 12 000 ha à 19 000 ha de 1919 à 1923) alors qu'elle diminuait fortement dans le Pas-de-Calais (de 26 000 ha en 1919 à seulement 472 ha en 1923). On peut donc dire que certaines zones fortement exposées aux tirs sont redevenues des sites de production agricole tandis que d'autres aussi exposées étaient abandonnées.

En 1937 le désobusage est déclaré comme officiellement terminé mais s'avère en réalité très limité. Se limitant aux obus de surface plus facilement récupérables (le détecteur de métaux n'a pas encore été inventé) et laissant de côté les grenailles trop peu rentables. Les obus étaient directement démontés quand c'était possible (surtout les munitions de surplus) ou incinérés pour récupérer ensuite les métaux. (Fig.13) Certaines entreprises comme Pickett's and Son ont développé des procédés visant à neutraliser les obus facilement et sans risque pour l'opérateur. Les munitions étaient percées puis soumises à un flux d'eau chaude visant à dissoudre les explosifs pour ne récupérer qu'une enveloppe vide et inerte. Le caractère azoté des explosifs était alors invoqué pour justifier un relargage dans les champs environnants comme engrais.

Concernant le secteur de Pozières (Somme) qui a été particulièrement exposé aux munitions à balles, une activité économique atypique se développe autour de ce plomb. Dès les années 1920 et jusque dans les années 1960, les habitants de la région prennent pour habitude d'arrondir leurs fins de mois en « *allant à plomb* » selon l'expression locale. Les locaux arpentaient les champs à la recherche de ces billes de plomb. Classiquement, ils arrivaient sur place le matin par bus, partaient la journée à leur « *cueillette* » et revenaient en fin d'après midi, revendaient leur « *récolte* » au café local, prenaient une consommation en attendant le bus et la nuit un ferrailleur d'Albert, Bapaume ou Arras (selon les accords du tenancier) venait racheter au café le plomb de la journée. De même la forte quantité d'enveloppes résiduelles d'obus à balles forçait les agriculteurs à les ramasser puis à les déposer sur le bord des routes où ils formaient un muret jusqu'au passage du ferrailleur.⁽²⁹⁾⁽³²⁾

Concernant les munitions de la seconde guerre mondiale, le déminage se fait de façon beaucoup plus rapide pour plusieurs raisons :⁽¹²⁾

- Les quantités sont bien moindres et limitées à des zones plus petites (zones urbaines ou noeuds ferroviaires).
- La plus grande fiabilité des munitions employées rend beaucoup plus rare la présence d'obus non explosés
- Le front ayant été beaucoup plus mobile, il n'y a pas eu de zones de dépôts aussi importantes que celles nécessaires à une guerre de position.

La principale tâche de déminage à la fin de la deuxième guerre mondiale dans la région concerne principalement les bombes aériennes et les champs de mines. Dans les deux cas à la fin immédiate du conflit ces travaux sont réalisés par les prisonniers de guerre Allemands. Ce n'est que fin 1945 que sont créés les services de déminage que nous connaissons actuellement. Depuis cette date les services de déminage de la Sécurité Civile ont eu la charge de ces munitions anciennes. Ces dernières étaient traitées par pétardage, sur site quand le transport n'était pas possible ou dans une zone réservée à cet effet. Depuis 2006 toutes les destructions de munitions terrestres trouvées en métropole se font au camp militaire de Suippes (Marne). Les pétardages répondent maintenant à des normes ISO et se font dans les sables qui sont renouvelés régulièrement et traités pour éviter toute pollution du sol. Chaque année ce sont environ 400 tonnes de munitions qui sont collectées par les démineurs de la Sécurité Civile et d'après eux il faudrait encore 700 ans pour collecter tout ce que les sols contiennent encore des conflits passés. Ce chiffre est important mais s'explique en partie par le fait qu'il se base sur une récupération « *passive* » des munitions émergeant du sol via les mouvements naturels du sol.⁽¹²⁾

Il faut noter le cas à part des obus chimiques où la France fait tristement exception. Si nos voisins, la Belgique et l'Allemagne se sont rapidement dotés de sites de destruction des obus chimiques avec des fours haute température permettant une pyrolyse des toxiques et des processus de manipulation automatisés. La France n'a pas développé ce genre d'équipements. La destruction des obus chimiques quelque soit leur secteur a toujours été gérée par l'armée et cela depuis 1918. Les obus « croix bleue » Allemands ont par exemple été « *brulés en tas* » sur le site de la Place à Gaz dans la Meuse (Spincourt).⁽³³⁾ Contaminant fortement et durablement le sol à l'arsenic. Jusqu'en 2000 la France traitait ses obus chimiques par pétardages dans la baie de Somme⁽¹²⁾ de la manière suivante. On disposait à marée basse trois palettes d'obus, deux chimiques et une de conventionnels (afin de forcer les chimiques à détonner) puis à marée haute on faisait sauter l'ensemble en laissant la marée descendante charrier les résidus. Ces pratiques ont cessé en 2000 suite à un accident sur le site de stockage dans les terres au Crotoy. Les obus chimiques ont alors été regroupés sur le site de Vimy (Pas-de-Calais) mais en 2003 suite à un risque d'éclatement accidentel des munitions stockées en plein air lié aux fortes températures ces dernières sont maintenant sur l'ancienne base de Suippes (Marne) où ils sont entreposés dans des hangars climatisés anciennement destinés à stocker les armes atomiques « *Pluton* ». Un site de traitement, nommé projet SECIOA, est actuellement en construction à Mailly-le-Camp (10) et devrait entrer en service en 2018.⁽³⁴⁾

III. Toxicologie des composants.

Afin de déterminer un éventuel impact sur la santé il est intéressant de se pencher sur la toxicité des munitions, il faut se pencher sur leur composition et sur le profil toxicologique des différents composants. Nous nous pencherons d'abord sur les principaux métaux utilisés pour la fabrication des munitions, puis sur les différents explosifs et nous aborderons le cas des gaz de combat.

1. Métaux.⁽³⁶⁾

a. Plomb

Le plomb est un métal gris bleuâtre grisant à l'air humide, très dense, doté d'une grande malléabilité à froid et résistant à la corrosion. Il est ubiquitaire dans les sols et relativement accessible. Sa forme métallique (Pb^0) est minoritaire par rapport à sa forme Pb^{2+} tandis que Pb^{4+} est presque inexistant dans des conditions normales. Le plomb métallique n'est pas soluble dans l'eau mais nombre de ses composés le sont comme les bromures, chlorures et nitrates de plomb.⁽³⁶⁾

Tableau III: Propriétés physicochimiques du plomb (J.K. Barbalace inc 2012a)

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	207,2 g.mol ⁻¹
Pression de vapeur	4,21.10 ⁻⁷ Pa à 327,6°C
Solubilité dans l'eau	Non soluble à 20°C
Etats d'oxydation	3 (0, +2 et +4)

- Principaux usages :

Le plomb est utilisé dès l'antiquité romaine pour ses grandes qualités. Il a longtemps été utilisé dans le secteur de la plomberie, comme pigment où plus récemment comme antidétonant dans les carburants. Du fait de son impact sur la santé ces utilisations sont maintenant interdites. Il reste néanmoins largement employé par l'industrie notamment dans le secteur des batteries acide-plomb.⁽³⁶⁾

Dans le secteur de l'armement, il est utilisé pour la fabrication des projectiles que soit le corps des ogives ou les grenailles. Dans les cadre d'un usage civil et récréatif (chasse, balltrap), son caractère toxique pousse actuellement les autorités à le remplacer par de l'acier. Enfin depuis quelques décennies, les fabricants d'amorces utilisent des dérivés de plomb moins corrosifs pour les canons que les dérivés mercuriels.⁽³⁷⁾

- Transport dans l'environnement :

Le plomb peut être présent dans l'eau, l'air et le sol. Sa concentration maximale dans l'eau reste faible en regard de celles possibles dans le sol et l'air. Par contre son comportement en milieux aquatique est plus complexe car fonction de sa forme. Ainsi, en règle générale il a tendance à former des complexes peu solubles avec les anions ou la matière organique à pH supérieur à 7,5. En revanche lorsque le pH est plus acide il peut se retrouver sous sa forme libre Pb^{2+} . Dans le sol le plomb peut venir s'adsorber à la matière organique ou à l'argile. Ainsi seule une petite partie se présente sous forme soluble. Le plomb peut se bioaccumuler dans la faune, la flore aquatique et terrestre mais il le fait de façon moins importante que le mercure. Son pouvoir de bioamplification dans la chaîne alimentaire est donc plus faible que ce dernier.

- Voie d'exposition :

La sensibilité au plomb est bien plus grande chez l'enfant que chez l'adulte. Ceci du fait d'une tendance marquée des enfants en bas âge à tout mettre en bouche (comportement dit « pica ») Il en résulte une exposition potentielle bien plus importante dans un milieu contaminé (en mangeant par exemple des éclats de peinture au plomb). De plus l'absorption est bien plus importante chez l'enfant que chez l'adulte (environ 50% contre 5% à 10%) Ceci est lié à une demande plus importante en calcium chez l'enfant qui favorise le passage intestinal.

Chez l'adulte la voie d'exposition majoritaire est par inhalation de vapeurs ou de poussières chargées en plomb. Jusqu'à 95% du plomb inorganique inhalé peut être absorbé. Ce mode d'exposition est principalement représenté par l'industrie mais peut aussi être associé au milieu de l'armement car lors du tir, une partie du plomb de la balle se retrouve en suspension dans l'air suite aux frottements dans le canon. De plus les amorces modernes sont principalement des azotures de plomb. Ceci rendant l'atmosphère d'un stand de tir mal ventilé particulièrement chargée en plomb. Le plomb étant stocké dans les os il présente une demi-vie très longue estimée à 25 ans.⁽³⁶⁾

- Toxicité générale :

Le plomb est connu pour être un métal toxique, reprotoxique, mutagène et à l'origine du saturnisme. Il représente un risque pour l'homme et l'environnement. Il suffit d'une concentration minimale dans l'organisme pour présenter un effet toxique. Les manifestations toxiques peuvent survenir en plusieurs endroits de l'organisme bien que le système nerveux reste le plus sensible. Une nouvelle fois on note une sensibilité plus marquée en fonction de l'âge du sujet. Chez l'enfant, le nourrisson et le fœtus il peut entraîner des encéphalopathies voir la mort. Le plomb va aussi avoir un impact sur le quotient intellectuel.

Le plomb est classé dans la catégorie 2A de l'IARC³ c'est à dire comme agent probablement cancérigène.⁽³⁸⁾

b. Antimoine

L'antimoine (Sb) est un métalloïde (au même titre que l'arsenic). Il est rare à l'état naturel sous sa forme brute et est quasi systématiquement associé à d'autres élément, principalement des sulfures.

Tableau IV : Propriétés physicochimiques de l'antimoine (J.K. Barbalace inc 2012a)

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	171,25 g.mol ⁻¹
Pression de vapeur	133 Pa à 49,3°C
Solubilité dans l'eau	nulle
Etats d'oxydation	2 (0 et +2)

- Principaux usages :

Il n'est jamais employé seul. Son principal usage étant comme agent durcisseur des métaux avec lesquels il forme un alliage, et classiquement, le plomb. Il est utilisé pour durcir les balles ou les grenailles des munitions. Il est aussi employé en imprimerie pour durcir les lettres tampons.

- Transport dans l'environnement :

L'antimoine comme élément chimique ne peut être dégradé. Il peut sous sa forme Sb²⁺ se retrouver dans l'eau et se répandre dans l'environnement. Sa forme principale est principalement le trisulfure d'antimoine qu'on retrouve sous la forme de poussière.

- Voie d'exposition :

Les expositions à l'antimoine relèvent principalement du domaine de l'industrie avec comme voie d'exposition principale, l'inhalation de poussières de trisulfure d'antimoine.

- Toxicité générale :

Les travailleurs exposés de façon chronique aux poussières de trisulfure d'antimoine, ont présenté des symptômes au niveau de l'appareil respiratoire comme des bronchites.

³ IARC : International Agency for Research on Cancer

Le trioxyde d'antimoine est classé par l'IARC dans le groupe 2B (possiblement cancérigène) tandis que le trisulfure d'antimoine est lui classé dans le groupe 3 (ne pouvant être considéré comme cancérigène par manque de données)⁽³⁸⁾

c. Mercur

Le mercure est, sous sa forme métallique, un métal brillant argenté et liquide dans des conditions de température et de pression normales. Il existe dans la nature sous différentes formes : le mercure métallique (Hg^0), le mercure inorganique (Hg^+ et Hg^{2+}) et enfin le mercure organique dont le méthylmercure (MeHg). La plupart des formes du mercure sont insolubles à l'exception de l'ion mercurique Hg^{2+} et du méthylmercure.

Tableau V : Propriétés physicochimiques du mercure (J.K. Barbalace inc 2012a)

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	200,59 g.mol ⁻¹
Pression de vapeur	0,0002 Pa à -38,72°C
Solubilité dans l'eau	Non soluble à 20°C
Etats d'oxydation	3 (0, +1 et +2)

- Principaux usages :

Ses propriétés physicochimiques font que ce métal est utilisé depuis longtemps que se soit pour sa dilatation thermique uniforme ou sa capacité à former des alliages. Il est aujourd'hui exploité dans de nombreux domaines comme la fabrication de certaines piles, thermomètres ou lampes fluorescentes.

Dans le domaine de l'armement il était utilisé dans la fabrication des amorces sous la forme de fulminate de mercure. Le caractère corrosif de ces amorces pour les âmes des canons fait qu'il n'est plus utilisé pour cet usage de nos jours et se trouve remplacé par l'azoture de plomb ou le styphnate de plomb.

- Transport dans l'environnement :

Le mercure se distingue des autres métaux fortement polluants par un cycle biogéochimique particulier. Le mercure inorganique du fait de sa grande volatilité et de l'impossibilité de le dégrader peut se retrouver dans l'atmosphère sous sa forme métallique gazeuse et se répandre sur de grandes distances. Il peut néanmoins être oxydé sous sa forme hydrosoluble (Hg^{2+}) et retourner dans le sol ou l'eau. Là il pourra être à nouveau réduit et retourner dans l'atmosphère ou s'immobiliser dans le sol selon le pH de ce dernier en se liant à des ions sulfures, hydroxydes ou chlorures. Le méthylmercure est lui lié à une assimilation par la flore bactérienne du sol le rendant soluble et assimilable. Il est d'ailleurs caractérisé par

sa capacité à se bioaccumuler dans les organismes vivants et à se bioamplifier dans la chaîne alimentaire. (Fig.13)

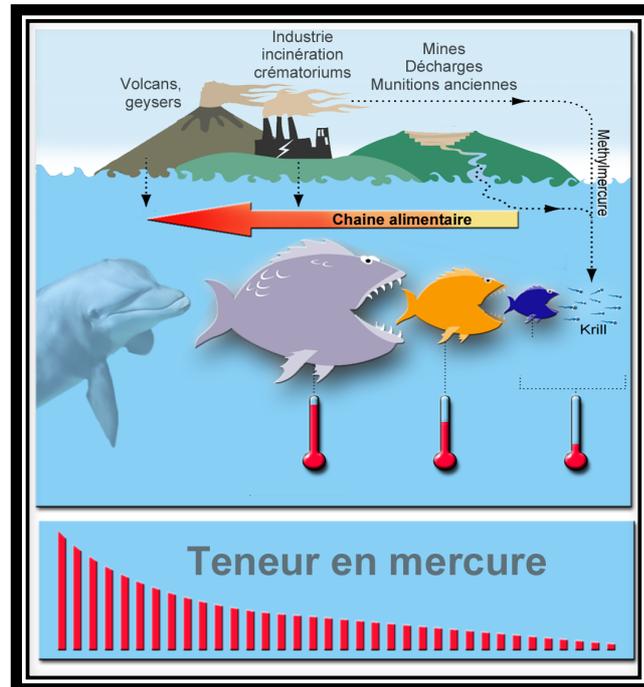


Figure 13 : Schéma illustrant de manière simplifiée le phénomène de bioaccumulation dans la chaîne alimentaire (Wikipédia)

- Voie d'exposition :

L'exposition au mercure dépend de son état chimique et physique. Sa forme divalente ne peut être absorbée par ingestion que dans une faible proportion (2% à 5%). Ce qui n'est pas le cas du mercure sous forme métallique ou organique. L'absorption des vapeurs de mercure est de l'ordre de 80% au niveau alvéolaire et est stocké au niveau des reins. Néanmoins sa forte liposolubilité lui permet de diffuser dans tout l'organisme et même de franchir les barrières hématoencéphalique et hémotoplacentaire. Le mercure organique lui est absorbé à 90% lors d'une ingestion et peut aussi être absorbé par exposition cutanée.

La demi-vie du mercure est également fonction de sa forme et de l'endroit où il est stocké. Celle du mercure inorganique est de 42 jours s'il n'a pas franchi la barrière hématoencéphalique mais est bien plus longue dans le cas contraire. Son excrétion se fait via les urines et les fèces. Le mercure organique lui a une demie vie de 48 jours dans le sang et plus lorsqu'il est dans les tissus. Son excrétion se fait uniquement par la voie fécale.

- Toxicité générale :

Comme ses modalités d'exposition, la toxicité du mercure est fonction de sa forme. Une exposition chronique aux vapeurs de mercure va provoquer principalement des symptômes au niveau du système nerveux central avec des tremblements ou une humeur

dépressive parfois accompagné d'une hypertrophie de la glande thyroïde et d'une gingivite. Le mercure inorganique cible principalement le rein où il peut induire une néphrite. Le méthylmercure touche le système nerveux central où il peut notamment causer des paresthésies (fourmillements, engourdissements, etc.), une ataxie (manque de coordination des mouvements volontaires) ou une neurasthénie (sensation générale de fatigue et de déprime).

L'IARC a classé le mercure et ses composés dans le groupe 3⁽³⁸⁾ c'est à dire comme n'étant probablement pas cancérigène pour l'Homme. Le méthylmercure lui est classé dans le groupe 2B donc possiblement cancérigène pour l'Homme. Bien que des cancers aient pu être observés en association à une exposition au mercure, des facteurs confondants comme le tabagisme ou la consommation d'alcool viennent diminuer le niveau de preuve d'une éventuelle cancérigénicité.

d. Cuivre

Le cuivre est un métal ubiquitaire présent non seulement dans les sols mais aussi à titre d'oligo-élément dans tous les animaux et les plantes. Le cuivre métallique peut être retrouvé dans l'environnement à l'état Cu^0 mais aussi et surtout Cu^{2+} et Cu^{3+} . Le cuivre métallique n'est pas soluble mais certains de ses minéraux le sont notamment ceux dérivés de la forme Cu^{2+} .

Tableau 6 : Propriétés physicochimiques du cuivre (J.K. Barbalace inc 2012a)

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	63,546 g.mol ⁻¹
Pression de vapeur	0,0505 Pa à 1084,45°C
Solubilité dans l'eau	Non soluble à 20°C
Etat d'oxydation	5 (0, +1, +2, +3 et +4)

- Principaux usages :

Le cuivre du fait de ses nombreuses propriétés est utilisé depuis l'antiquité et dans de nombreux domaines. Aujourd'hui il est par exemple toujours présent dans le domaine de la construction (plomberie) ou de l'électronique (conducteur). Concernant le domaine de l'armement qui nous intéresse plus particulièrement, on distingue deux usages principaux : d'une part il est utilisé dans le chemisage des ogives des munitions légères afin de les renforcer pour éviter leur déformation dans le canon lors du tir et à l'impact. D'autre part il entre dans la composition des étuis en laiton⁴ des étuis de munition (cartouches et obus). Dans le cas de la première guerre mondiale on peut y ajouter la fabrication du corps métallique des fusées d'obus, les ceintures des ogives d'obus et les détonateurs.

⁴ Le laiton est un alliage de cuivre et de zinc.

- Transport dans l'environnement :

Comme la plupart des métaux le cuivre ne se dégrade pas mais peut néanmoins changer de forme en se complexant. Le cuivre relâché s'adsorbe alors généralement à la matière organique ou inorganique (argile, sable) et reste peu mobile. Il peut atteindre les cours d'eau via l'érosion des sols où les formes sels peuvent se lier aux particules en suspension puis se déposer et sédimenter.

- Voies d'exposition :

Etant un métal ubiquitaire, l'exposition au cuivre est normale. Il est même nécessaire à la vie comme oligo-élément. Ses apports sont réalisés par ingestion et absorption au niveau du duodénum (entre 55% et 75% du cuivre ingéré) Son stockage se fait au moyen de métallothionéines hépatiques qui assurent une concentration systémique stable. Son élimination chez les mammifères se faisant via la bile. La demi-vie systémique du cuivre chez l'Homme en bonne santé a été calculée et varie entre 18 et 32 jours.

- Toxicité générale :

La toxicité aiguë du cuivre se manifeste principalement des symptômes liés au système gastro-intestinal avec des douleurs abdominales et des vomissements.

L'ingestion d'eau présentant une teneur supérieure à 3 mg.l⁻¹ de cuivre entraîne l'apparition de nécroses hépatiques. Cette toxicité s'explique par la saturation des lysosomes où le cuivre vient se complexer aux métallothionéines. Le cuivre en excès migrerait au noyaux et causerait des dommages oxydatifs. Concernant son potentiel cancérigène il est classé dans le groupe 3 de l'IARC.(38)

e. Zinc

Le zinc est un des métaux les plus importants sur la surface terrestre. Il possède un aspect blanc bleuté et résiste à la corrosion. C'est un oligo-élément nécessaire à la vie. Il n'est pas soluble sous sa forme métallique mais plusieurs de ses sels le sont. Il est à noter qu'il est toujours associé au cadmium qui en est une impureté.

Tableau 7: Propriétés physicochimiques du zinc (J.K. Barbalace inc 2012a)

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	65,39g.mol ⁻¹
Pression de vapeur	19,2 Pa à 419,73°C
Solubilité dans l'eau	Nulle à 20°C
Etats d'oxydation	2 (0 et +2)

- Principaux usages :

Il est principalement utilisé dans l'industrie pour sa résistance à la corrosion lors de la galvanisation. Il peut aussi être utilisé pour former des alliages.

- Transport dans l'environnement :

La mobilité du Zn est fonction de son pH, en milieu aquatique il se dissout sous sa forme Zn^{2+} . Plus le pH diminue, plus la concentration en Zn augmente. Il est surtout retrouvé adsorbé à la matière organique ou à des particules en suspension. Le zinc n'est pas reconnu comme un métal qui se bioamplifie dans la chaîne alimentaire.

- Voie d'exposition :

Sa voie d'exposition principale est par ingestion. (20% à 30% est absorbé) Les autres voies d'expositions sont peu étudiées.

- Toxicité générale :

L'intoxication aiguë par le zinc est relativement rare et consiste en des problèmes gastro-intestinaux. Une surexposition chronique peut engendrer une carence cuivrique se manifestant par une anémie. À l'inverse une carence peut s'avérer néfaste chez l'homme.

f. Cadmium

Le cadmium est un métal résistant à la corrosion, malléable et ubiquitaire dans la croûte terrestre. Il y est dispersé en petite quantité, soit entre 0,1mg/kg et 5mg/kg, majoritairement sous sa forme divalente complexée avec des sulfates, des oxydes et des carbonates. En raison de sa forme divalente et de sa structure chimique, le cadmium ressemble à plusieurs autres métaux, dont le zinc qu'il remplace partiellement dans la presque totalité des gisements de zinc. Sous sa forme métallique principalement après raffinage, le cadmium est insoluble dans l'eau, mais certains de ses composés, dont le sulfate de cadmium, le sont. Enfin, comme la plupart des métaux, il possède une faible pression de vapeur et est donc une substance considérée comme pratiquement non volatile.

Tableau 8: Propriétés physicochimiques du cadmium (J.K. Barbalace inc 2012a)

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	112,41 g.mol ⁻¹
Pression de vapeur	14,8 Pa
Solubilité dans l'eau	nulle
Etats d'oxydation	2 (0 et +2)

- Principaux usages :

L'utilisation du cadmium en tant que métal à part entière ne débute qu'à partir des années 1930. Avant cette date il n'est pas extrait des métaux d'intérêt où il est présent comme le zinc et dans une moindre mesure le cuivre et le plomb.

- Transport dans l'environnement :

Le cadmium est un composé extrêmement stable dans l'environnement et ne peut être dégradé. Il peut donc via l'érosion éolienne être transporté sous forme particulaire ou suivre par ruissèlement les eaux de pluie. De manière générale il se lie fortement à la matière organique et peut ainsi entrer dans la chaîne alimentaire. Les végétaux comme les lichens, les mousses ou les champignons peuvent notamment en accumuler des doses très élevées et donc être utilisés comme indicateurs de l'état de pollution du milieu.

- Voies d'expositions :

L'exposition au cadmium par voie cutanée est très faible, les principales voies sont l'ingestion ou l'inhalation. La voie pulmonaire est la plus fréquente car liée à l'exposition du personnel aux poussières de cadmium dans l'industrie. La proportion de cadmium absorbé lorsqu'il est inhalé est principalement liée au diamètre des particules et donc de sa capacité à atteindre le système alvéolaire. Entre 4% et 7% du cadmium ingéré est absorbé. Il semblerait qu'une alimentation faible en fer ou calcium puisse augmenter cette proportion. Il possède une demi vie dans l'organisme très longue car proche de 20 ans.

- Toxicité générale :

Le cadmium est un métal non essentiel à la vie. Une fois absorbé il se disperse dans l'organisme et notamment les os entraînant des désordres osseux graves de type ostéoporose ou ostéomalacie. Le cas le plus célèbre d'intoxication au cadmium via l'eau et la nourriture contaminée étant la maladie « itai-itai » (littéralement « aïe-aïe » en Japonais) décrite au début du XX^e siècle au sein d'une population de mineurs Japonais. Cette dernière est caractérisée par de fortes douleurs osseuses dans le dos et les articulations. On note aussi un tropisme important du cadmium pour les reins car ce dernier ne synthétise pas suffisamment de métallothionéines pour le capter et l'excréter. Il en résulte une accumulation sous forme Cd²⁺ pouvant entraîner une insuffisance rénale renforçant encore les désordres osseux en amplifiant les pertes de calcium et en diminuant la synthèse de vitamine D endogène.

Du point de vue intracellulaire, le cadmium réduit l'activité de glutathion peroxydases, des dismutases de superoxyde et des catalases qui sont des enzymes reconnues pour leur rôle de régulation du stress oxydatif. Le cadmium est classé par l'IARC dans le groupe 1, c'est à dire le groupe des agents cancérigènes avérés pour l'Homme. Il induit un risque accru de cancer de la prostate, des reins et de la vessie.⁽³⁸⁾

2. Explosifs primaires, secondaires et tertiaires

Dans le cas des explosifs il est important de noter que souvent seul leur toxicité aigue est connue et étudiée. Ces connaissances résultent pour la plupart des cas d'intoxication des ouvriers responsable de la fabrication des munitions.

a. Perchlorates

L'anion perchlorate (ClO_4^-) est un composé pyrotechnique utilisé depuis le début du XXe siècle. Si au cours du premier conflit mondial il est surtout utilisé pour charger des munitions de type mortiers, il est maintenant principalement utilisé dans le cadre militaire comme propergol⁵ dans la fabrication de fusée⁽³⁹⁾ ou dans le civil comme charge détonante dans la fabrication d'airbags.⁽⁴⁰⁾ En plus de sont utilisation comme explosif il peut être utilisé dans l'industrie comme agent blanchissant de la pâte à papier ou comme dés herbant. A titre d'exemple la France en produit aujourd'hui 3000t par an principalement pour un usage militaire.

Dans l'environnement les sels de perchlorate présentent une stabilité dans le temps très importante. De même sa forte solubilité lui permet d'être très mobile et de suivre les eaux pluviales dans le cadre d'une pollution des sols.

Les connaissances sur la toxicité des perchlorates sont limitées, néanmoins le nombre d'études tend à croitre ces dernières années. Depuis 1990 les Etats-Unis ont découvert plusieurs sites contaminés sur leur territoire et en Europe sa présence dans certaines eaux de boisson est connue depuis 2010. En France et aux Etats-Unis les autorités sanitaires (respectivement ANSES et FDA) se livrent à des expertises afin d'étudier les risques et ont lancé des études afin de mieux connaitre le profil toxicologique de cet anion afin de combler les lacunes de connaissances.⁽⁴¹⁾ Cette toxicité dépend à la fois de la voie d'exposition mais aussi de la dose et de la durée.

A ce jour la France ne dispose pas de valeurs maximales autorisées concernant la concentration des perchlorates dans l'eau. L'ANSES s'aligne donc sur les recommandations de l'OMS déconseillant la consommation d'eau avec plus de $4\mu\text{g.l}^{-1}$ chez le nourrisson et plus de $15\mu\text{g.l}^{-1}$ chez l'adulte.⁽⁴²⁾

⁵ Propergol : corps ou ensemble de corps dont la réaction chimique, sans interaction de l'oxygène de l'air, donne naissance à la libération d'une grande quantité d'énergie, à un fort volume de gaz chauds et permet par exemple d'entretenir le mouvement d'un engin autopropulsé.

- Toxicité aigue :

Les connaissances en matière de la toxicité des perchlorates concernent principalement sa toxicité aigue. Ce genre d'exposition ne concerne en général que les ouvriers travaillant de l'armement ou les militaires fréquemment exposés à des tirs de munition utilisant du perchlorate.

La toxicité principale et la mieux étudiée est la toxicité thyroïdienne. Le perchlorate est un perturbateur endocrinien car il vient inhiber de façon compétitive le transport de l'iode au niveau du transporteur iode/sodium du follicule thyroïdien. L'iode étant un élément essentiel dans la synthèse des hormones thyroïdiennes. Une baisse de son absorption par la thyroïde va donc engendrer une diminution de la production en hormones thyroïdiennes. Chez l'animal (rat) il a été mis en évidence un effet cancérigène au niveau thyroïdien mais uniquement à de très fortes doses. (928 à 2573mg/kg/jour) Il reste peu probable que l'homme soit exposé à de telles doses. De plus cette valeur n'est pas directement transposable à l'homme car le rat ne disposant pas de follicules thyroïdiens est plus susceptible de développer une tumeur. La réserve en iode dans le follicule constitue pour l'homme une protection renforcée par une alimentation moderne artificiellement enrichie en iode.⁽⁴³⁾

Chez l'enfant exposé un risque neurologique est possible et actuellement en cours d'étude. Les hormones thyroïdiennes étant essentielles au développement du système nerveux, une diminution de leur sécrétion pourrait engendrer une baisse significative du QI. Il a été démontré que les perchlorates pouvaient contaminer le lait maternel mais à ce jour aucune étude n'a pu mettre en évidence d'impact sur les concentrations en TSH et T4 des enfants allaités.⁽⁴⁴⁾

Il a par contre été mis en évidence chez les ouvriers de l'industrie d'armement manipulant du perchlorate en forte quantité un risque majoré d'anémie aplasique (exposition aux vapeurs ou poussières) ou des manifestations cutanées suite à un contact direct. A ce jour et en attendant les résultats des expertises complémentaires, L'ANSES a divisé la dose par 10 : 0,7µg/kg pc/j (valeur reprise depuis par l'US EPA en 2005, l'ATSDR 2009 et l'INERIS 2011). L'ANSES a fixé la valeur limite dans l'eau destinée à la consommation humaine à 15µg/l.

- Cas de l'exposition chez la femme enceinte :

Les nourrissons et les femmes enceintes semblent être les sujets les plus sensibles à une exposition faible mais chronique aux perchlorates. Les agences Américaines ont donc lancé plusieurs études statistiques comparatives afin d'étudier l'impact d'une exposition à des eaux contaminées aux perchlorates lors d'une grossesse.

La dernière étude en date a été menée à San Diego sur une cohorte de 1957 femmes enceintes.⁽⁴⁵⁾ Ont été étudié :

- Les valeurs biologiques suivantes chez les femmes enceintes : concentration de perchlorate dans les urines, TSH, LT4, LT3.
- La proportion de fausses couches.
- La proportion d'accouchements prématurés.
- Le poids à la naissance.

Il a résulté de cette étude qu'une exposition aux perchlorates lors de la grossesse n'augmenterait pas le risque de fausse couche ni de naissance prématurée. En revanche il a été mis en évidence une augmentation du poids à la naissance proportionnelle à la concentration dans les urines. Cette corrélation n'a néanmoins été retrouvée que chez les enfants de sexe masculin.⁽⁴⁵⁾

b. Nitroaromatiques

La toxicité du 2,4,6-TNT est connue depuis les débuts de sa production industrielle suite aux intoxications des ouvriers de l'armement. Il présente aussi une toxicité résiduelle quand il se retrouve dans l'environnement où il peut être dégradé par la lumière et produire d'autres sous produits présentant aussi un caractère toxique. Il faut donc nous pencher sur sa toxicité chronique mais aussi sur celle de ses métabolites.

Tableau 9 : Trinitrotoluène et ses sous-produits de dégradation. (Koponen, 2015)

Composé pyrotechnique	Formule	Abréviation
2,4,6-trinitrotoluène	$C_7H_5N_3O_8$	TNT
2-amino-4,6-dinitrotoluène	$C_7H_7N_3O_4$	2-AT / 2-ADNT
4-amino-2,6-dinitrotoluène	$C_7H_7N_3O_4$	4-AT / 4-ADNT
2,4-dinitrotoluène	$C_7H_6N_2O_4$	2,4-DNT
2,6-dinitrotoluène	$C_7H_6N_2O_4$	2,6-DNT

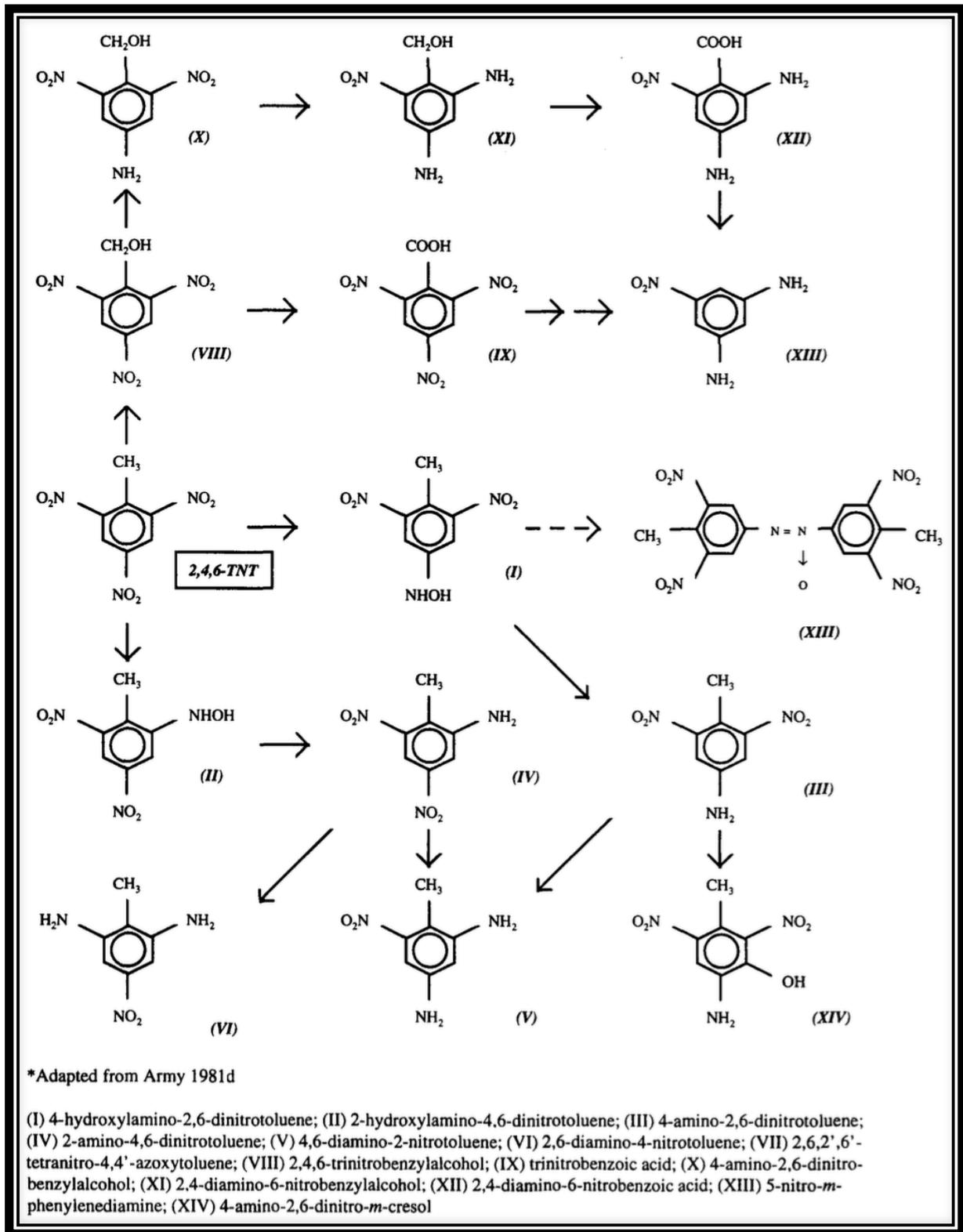


Figure 14 : Voies de dégradation du TNT (U.S. Department of health and human services, Toxicological profile of 2,4,6-TNT)

L'exposition au TNT peut se faire par l'air ou par l'eau contaminée. La première est plus spécifique aux ouvriers ou combattants exposés à de fortes concentrations dans l'air. Dans notre cas, la contamination par les eaux, semble plus probable et permet d'inclure l'exposition aux métabolites.

La métabolisation du TNT se fait au niveau hépatique et son excrétion se fait par les urines qu'il colore en rouge. Chez l'Homme il a été observé des réactions cutanées (irritation/prurit) ou des développements de cataracte à la suite d'expositions prolongées. Chez le modèle animal une splénomégalie peut être observée lors d'une exposition à fortes doses.⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾

Il n'existe pas de données concernant le caractère tératogène ou cancérigène du TNT chez l'Homme. Néanmoins il a été noté chez l'animal un effet sur le développement des organes génitaux mâles et un risque accru de tumeur vésicale⁽⁴⁸⁾. L'IARC l'a donc classé comme cancérigène possible chez l'humain.⁽³⁸⁾

c. Nitronaphthalènes

Les nitronaphthalènes font partie des explosifs couramment utilisés durant la Grande Guerre. Ils sont l'un des principaux explosifs de substitution utilisés pour palier la pénurie en explosifs nitroaromatiques. L'Allemagne en a fortement fait usage dans la synthèse de Schneiderite utilisée comme explosif secondaire dans un grand nombre de munitions d'artillerie.

Les procédés de fabrication développés en situation d'urgence et appliqués à des sites de production rapidement reconvertis en industrie de guerre ont entraînés une synthèse de qualité médiocre. On retrouve donc de nombreux isomères et des degrés de nitration divers. On retrouve dans les sols contaminés les éléments suivants : ⁽⁴⁹⁾

- 1-nitronaphthalène
- 2-nitronaphthalène
- 1,3-dinitronaphthalène
- 1,5-dinitronaphthalène
- 1,8-trinitronaphthalène
- 1,3,5-trinitronaphthalène
- 1,3,8-trinitronaphthalène

Ces composés sont souvent mélangés aux nitroaromatiques mais restent facilement séparables par HPLC⁶ afin de les doser. Il n'existe pas de données dans la littérature traitant de la toxicité des nitronaphthalènes. L'IARC classe les 1-NN et 2-NN dans la classe 3 de sa

⁶ HPLC : Chromatographie Liquide Haute Performance

monographie (agent inclassable quand à sa cancérogénicité) et ne référence pas les autres NN.⁽³⁸⁾

d. Nitrocellulose

La nitrocellulose (ou fulmicoton) est le produit pyrotechnique le plus produit et le plus employé de la première guerre mondiale. Il semble donc pertinent de se pencher sur son profil toxicologique. Du fait de son caractère hydrophobe marqué il s'avère que la nitrocellulose présente une grande stabilité. Il n'a été retrouvé aucun effet toxique chez l'animal, y compris la faune aquatique vivant dans une eau où repose de la nitrocellulose.⁽⁵⁰⁾

3. Toxiques de combat.

a. Classification

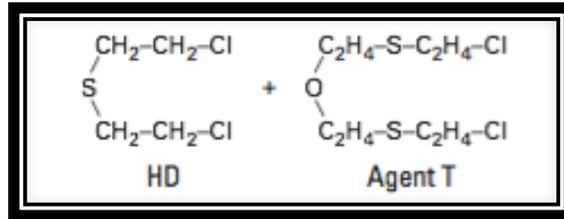
Il existe plusieurs modes de classification des toxiques de combat, la plus fréquente étant celle utilisant les effets qu'ils produisent sur l'organisme :⁽⁵¹⁾⁽⁵²⁾

- Les suffocants vont agir sur l'appareil respiratoire en provoquant de graves lésions de l'épithélium pulmonaire induisant une mort par asphyxie. Ils sont responsables de la majorité des pertes liées au gaz lors de la première guerre mondiale. On y retrouve le chlore (Cl_2) qui est le premier toxique de combat utilisé mais aussi le phosgène (COCl_2).
- Les irritants exercent leur action au niveau des yeux et des voies respiratoires. On distingue les irritants lacrymogènes des irritants sternutatoires (dérivés de l'arsenic comme le diphénylarsine du Clark 1 ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$) et 2 ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCN}$) utilisés dans les obus à croix bleue Allemands).
- Les vésicants qui entraînent des lésions irréversibles sur toutes les zones touchées et de façon différée. Le plus tristement célèbre étant le sulfure d'éthyle dichloré ou Ypérite ou gaz moutarde. ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$)

b. Cas du gaz moutarde

Afin d'étudier le devenir dans l'environnement et la toxicité des toxiques de combat nous étudierons le cas du gaz moutarde qui reste le de toxiques le plus emblématique du premier conflit mondial. Le gaz de la première guerre mondiale est une forme impure de gaz moutarde formé d'un mélange du toxique (HD sur la figure

ci dessous) et d'une grande quantité d'impuretés de synthèse dont la principale est l'agent T responsable notamment de son odeur spécifique.⁽⁵³⁾



- Intoxication aigue

Une intoxication aigue à l'Ypérite va se manifester au niveau de différents organes. Ce sont ces symptômes qui sont recherchés lors de l'utilisation du gaz comme arme.

Les yeux sont l'organe le plus sensible. Une kératopathie est observée quelques heures après l'exposition causant une forte sensation de brûlure et un fort oedème. Lorsque le sujet peut à nouveau rouvrir les yeux, une photosensibilité peut persister durant plusieurs mois et des récurrences d'ulcération restent possibles sur le long terme.

La peau va présenter 4 à 24h après l'exposition un érythème, des sensations de brûlure. De plus l'effet est plus marqué sur les muqueuses ou les zones humides. L'érythème va alors évoluer en phlyctène dans les jours suivant.

Concernant l'appareil respiratoire, si l'exposition est faible, seules les voies supérieures du sujet seront touchées. Il présentera toux, enrouement et aphonie. Dans le cas d'une exposition plus sévère où les voies basses sont touchées le sujet va présenter un état s'aggravant avec le temps avec, vers 16 à 48h après l'exposition, le développement d'un oedème pulmonaire pouvant devenir hémorragique. La convalescence des troubles de l'appareil respiratoire est la plus longue. L'enrouement pouvant persister des semaines et le sujet pouvant développer un asthme ou des bronchites chroniques.

Au niveau gastro-intestinal, en plus des classiques nausées et vomissements, on peut parfois observer des mélénas suite à l'ingestion d'eau contaminée.

Au niveau hématologique, le sujet peut développer une leucopénie voir une pancytopenie.

Au niveau central, on constate souvent une asthénie qui engendre chez le gazé une diminution importante de la capacité de travail.

- Dégradation

Le toxique une fois utilisé va se déposer sur le sol, imprégner le milieu et se dégrader. Il est donc nécessaire d'étudier sa dégradation et la toxicité de ses métabolites. Le gaz moutarde va rapidement s'hydrolyser en différents métabolites (cf Fig15) puis peut subir une réduction ou une oxydation en fonction du milieu où il se trouve. Cette deuxième étape est bien plus longue et engendre une forte variété des métabolites⁽⁵³⁾

Il faut noter que le gaz moutarde et ses métabolites présentent une très faible solubilité. Ainsi il a tendance à s'enkyster au contact de l'eau ou d'un sol humide lorsqu'il est sous forme liquide (goutte ou contenu d'un obus). Cette caractéristique est à l'origine de la formation des « galettes d'ypérite » que l'on retrouve par exemple sur les cotes de l'Adriatique suite à l'immersion des stocks de munitions chimiques lors de la deuxième guerre mondiale.⁽⁵⁴⁾

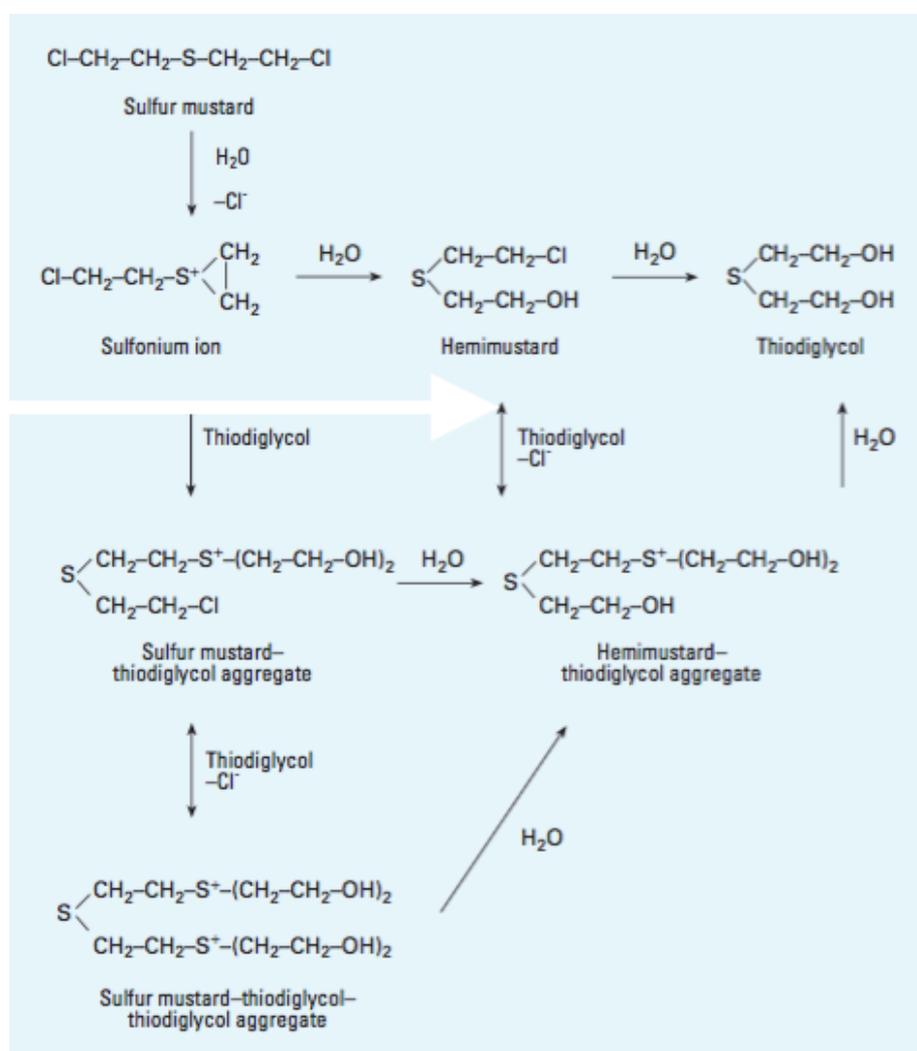


Figure 15 : Schéma présentant les réactions d'hydrolyse du gaz moutarde dans l'environnement.

- Toxicité des métabolites

Les principaux métabolites présentent aussi une toxicité résumée dans le tableau suivant :⁽⁵³⁾

Tableau 10 : Toxicité des principaux métabolites du gaz moutarde.

Produit de dégradation	DL ₅₀	DL ₁₀₀	Autre effets
Thiodiglycol	Rat: oral, 6,610mg/kg Cobaye: oral, 3,960 mg/kg Lapin: peau, 20mL/kg		Lapin : irritant peau et muqueuses
Hemisulfur mustard	Rat: im, 500 µg/kg Souris: peau, 600 mg/kg Souris: iv, 35 mg/kg		
Bis-2[bis(2-hydroxyethyl)-sulfonium ethyl] sulfide dichloride	Souris : ip, 50 mg/kg	Rat: oral, 250 mg/kg	
Bis(2-hydroxyethyl)-2-(2-chloroethylthio)ethylsulfonium chloride	Rat: oral, 1,070mg/kg Rat: peau, 10-15mg/kg Souris: peau, 15mg/kg Chien, peau, >30mg/kg Lapin: peau, 450µL/kg		Souris et lapin : nécrose hépatique

IV. Impact.

La question d'un impact possible sur l'environnement et la santé humaine des munitions résiduelles des deux conflits mondiaux est, à l'heure actuelle, un sujet sensible auprès des pouvoirs publics. Il a été vu plus haut que la toxicité aigüe des composants présents dans les sols est connue, même si la question d'une exposition chronique est bien moins étudiée. A cela il faut ajouter la multitude des voies d'exposition possible et la forte diversité des produits et de leurs métabolites. Au mieux il n'a été mis en évidence que des corrélations. Autre facteur limitant leur étude, la plupart des recherches sur la toxicité environnementale des munitions sont réalisées avec comme modèle d'étude des champs de tir modernes, exposés à l'usage de munitions récentes. Ils ne sont donc pas directement applicables sur nos territoires. Les études sur l'impact des conflits sur les sols se limitent souvent à des travaux étudiant leur structure et la géologie suite aux bouleversements causés par les tirs d'artillerie.⁽⁵⁵⁾

Ainsi les populations vivant sur les anciens champs de batailles peuvent être exposés via l'eau et la nourriture. Il n'existe pourtant pas de système de surveillance routinière des concentrations des produits issus des engins explosifs. A l'heure actuelle la seule molécule dosée par le service des eaux dans la région étant le perchlorate.

1. Cas du perchlorate

Le perchlorate est à l'heure actuelle le seul produit potentiellement issu d'engins de la Première Guerre Mondiale soupçonné d'avoir une influence sur la qualité des eaux souterraines. Il fait régulièrement l'objet d'articles de presse dans nos départements (Cf annexe III). Le perchlorate est un explosif utilisé lors de la première guerre mondiale et dont la découverte dans les eaux souterraines remonte à 2012. Depuis sa concentration dans les eaux de captages fait l'objet d'une surveillance annuelle par les ARS des régions concernés. L'ANSES se penche aussi sur cette question afin de mettre en oeuvre de nouvelles normes, notamment sur les concentrations maximales acceptables dans l'eau potable et d'éventuelles contre mesures. Peu de laboratoires en France se penchent sur cette problématique. On peut citer les LASEM du SSA, commissionné par l'ANSES mais aussi et plus particulièrement le BRGM avec le géologue Daniel Hubé qui en 2014 dressait le constat suivant :⁽²⁰⁾

« Depuis 2011, les Agences Régionales de la Santé (ARS) réalisent un bilan sur l'occurrence des ions perchlorates (ClO_4^-) dans les eaux exploitées pour l'alimentation en eau potable dans le grand quart Nord-Est de la France. Ces mesures montrent la présence de perchlorates (ClO_4^-) dans les eaux et que les secteurs de forte concentration, excédant les valeurs recommandées dans l'eau ($15\mu\text{g/l}$) forment un continuum, depuis le Nord jusqu'à la Marne, coïncidant peu ou prou avec le tracé des lignes du front de l'Ouest de la première guerre mondiale.

Il n'existe pas encore à l'heure actuelle de démonstration scientifique formellement établie du lien de cause à effet, entre marquage perchloraté des eaux souterraines et les évènements militaires ayant jalonné entre 1914 et 1918 dans la zone concernée. Par ailleurs on ne dispose pas d'éléments chiffrés permettant d'évaluer une tendance temporelle pour ce marquage, à savoir si la situation actuellement constatée constitue un équilibre stable ou représente au contraire un état sur une pente de dégradation ou d'amélioration dans la qualité des eaux. Au mieux il a été remarqué une fluctuation proportionnelle à la pluviométrie laissant suspecter une influence de l'état des sols sur les eaux de pluie. » Hubé

L'une des grandes problématiques des perchlorates est son origine, car, comme il a été vu dans la première partie, c'est un explosif mineur en terme de volume de production (Cf Tab.2). Il est donc étrange de le retrouver en si grande quantité dans les eaux et peut faire croire à une autre source de contamination (agricole ou industrielle). Néanmoins les travaux de monsieur Hubé mettent en avant 2 points :

- Le premier point est la corrélation entre les sites où les concentrations en perchlorates sont les plus élevées et les positions des anciennes lignes de front (Fig 16,17).⁽²⁰⁾
- Le second repose sur l'origine historique de ces perchlorates. Il explique que l'une des sources possible est l'emploi par l'armée Allemande, sur l'ensemble du front de l'Ouest, de minenwerfers dont la charge principale était du perchlorate. Il se base aussi sur les procédés de fabrication des explosifs azotés de l'époque et notamment sur l'emploi de salpêtre Chilien présentant une trace naturelle de chlorates et de perchlorates.⁽⁵⁶⁾

Une autre source potentielle de contamination par les perchlorates est l'ordre reçu par l'intendance Britannique de détruire les stocks de grenades lors des mouvements rapides du front ne permettant pas à cette dernière de déplacer les stocks et évitant ainsi leur prise par l'ennemi. L'une des méthodes employée semble avoir été l'immersion dans les points d'eau comme les mares ou les puits.

Comme il a été dit plus haut les pouvoirs publics sont conscients de cette problématique et ont lancé des campagnes de dosage sur l'ensemble du territoire. Si les effets toxiques des perchlorates sur la santé humaine sont connus, notamment l'impact sur la glande thyroïde, la toxicologie chronique est bien moins étudiée ; cela se traduit par une position non consensuelle des instances internationales. Il est néanmoins curieux de noter des différences entre les départements face à une même pollution alors que les recommandations nationales restent les mêmes.⁽⁵⁷⁾ Les communes de la Somme semblent beaucoup plus sensibles à la teneur en perchlorate de leurs eaux de distribution et signalent parfois à leur population que les concentrations maximales recommandées pour l'alimentation des nourrissons sont dépassées ($4\mu\text{g.l}^{-1}$). Des procédures de distribution d'eau en bouteilles sont alors mises en place. A l'inverse, certaines communes du Nord peuvent présenter des teneurs en permanence au dessus de ce seuil et se contenter de prévenir du risque potentiel via un petit commentaire dans le relevé annuel de la compagnie des eaux. En dehors de notre région, en 2016 il a été

pour la première fois procédé à un arrêt préfectoral émis par le préfet de la Meuse interdisant le captage agricole d'eau contaminé par les perchlorates. Ceci est signe d'une prise de conscience grandissante des pouvoirs publics sur la question.⁽⁵⁸⁾

Les perchlorates sont des composés présentant un pouvoir polluant des sols et des eaux du fait :⁽⁴³⁾⁽⁴⁵⁾⁽⁵⁷⁾

- ⇒ de leur extrême mobilité/solubilité ;
- ⇒ de leur fort pouvoir de persistance dans les sols ;
- ⇒ de leur toxicité.

Les travaux de Daniel Hubé concernant les perchlorates permettent, en partant des valeurs communiquées par l'ARS Nord-Pas-de-Calais (cf. fig16) une estimation grossière des quantités de perchlorates en suivant les hypothèses suivantes :

- ⇒ considérant la zone Béthune, Douai, Arras, Cambrai qui est marquée par des concentrations de 4 à >15 $\mu\text{g ClO}^4/\text{l}$ soit une surface de 30 à 40 km^2 .
- ⇒ Une hauteur de craie aquifère de 20m avec une porosité efficace de 15% et une concentration moyenne de 10 $\mu\text{g ClO}^4/\text{l}$

On pourrait estimer la quantité de ClO^4 en nappe de l'ordre de 35t. Ce calcul n'est qu'une estimation des quantités présentes et ne permet que d'affirmer qu'elle est de l'ordre de quelques dizaines de tonnes. Néanmoins cette méthode de calcul souffre de biais : les concentrations exprimées correspondent aux relevés sur les points de distribution des eaux et non de captage. Il en résulte un « moyennage » des valeurs nuisant à la précision du relevé géographique des concentrations.⁽⁵⁷⁾

Monsieur Hubé souligne que contrairement à ce qui est décrit par la littérature scientifique américaine traitant des pollutions industrielles aux perchlorates, on n'observe pas de trainée « en plume » du polluant⁽⁵⁸⁾ mais une répartition diffuse. De même aucun site industriel ne permettrait d'expliquer une telle imprégnation des sols.

On ne peut donc pas affirmer l'origine pyrotechnique des perchlorates ni réfuter une origine industrielle mais le caractère étendu et la corrélation géographique entre ligne de front et zones de fortes concentrations permettent de considérer comme raisonnable l'éventualité d'un lien entre le passé historique de la région et la présence de ClO^4 .⁽⁵⁷⁾

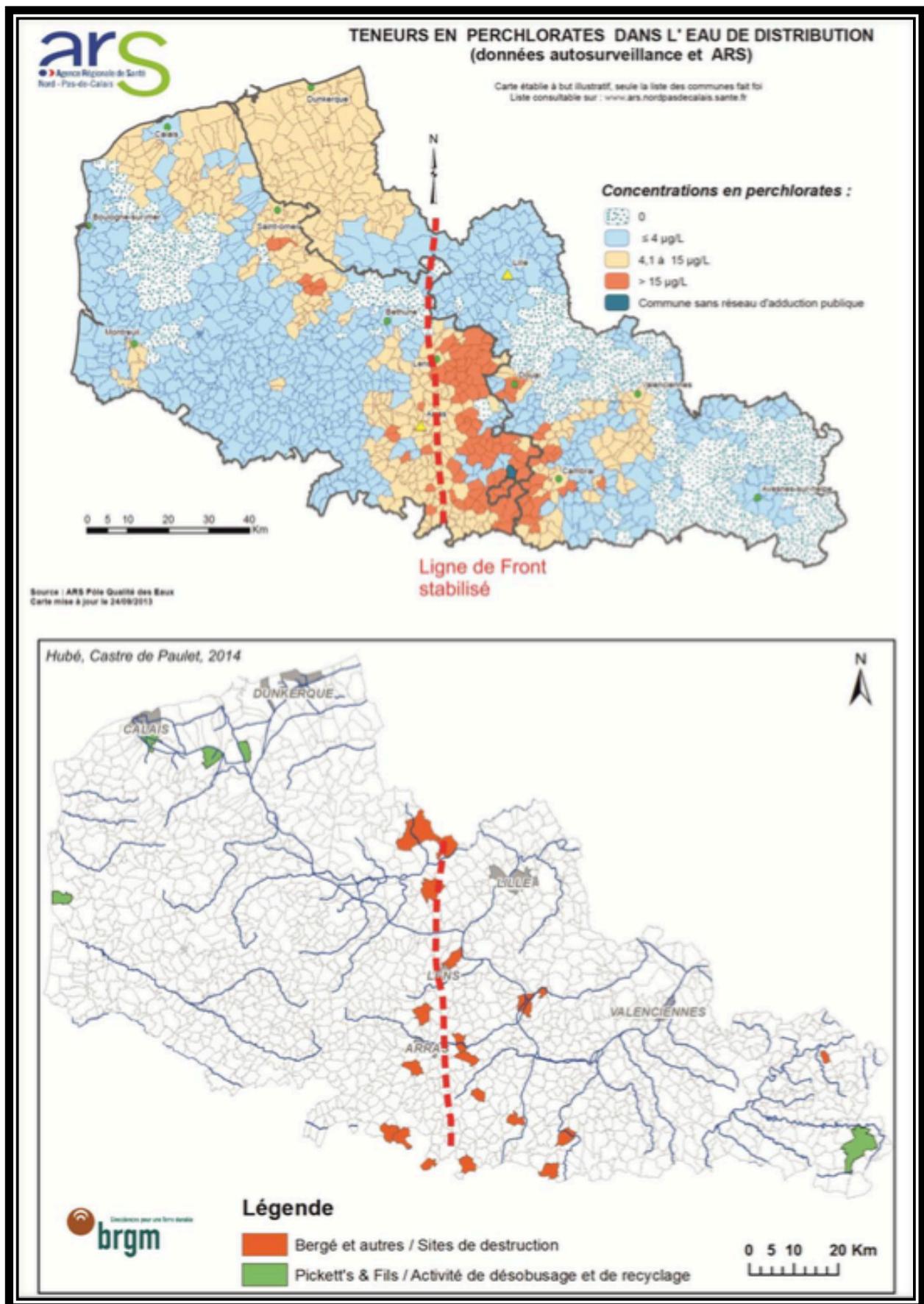


Figure 16 : Mise en parallèle des teneurs en perchlorates dans l'eau de distribution et les positions des lignes de front lors de la Première guerre mondiale (Hubé, BRGM)

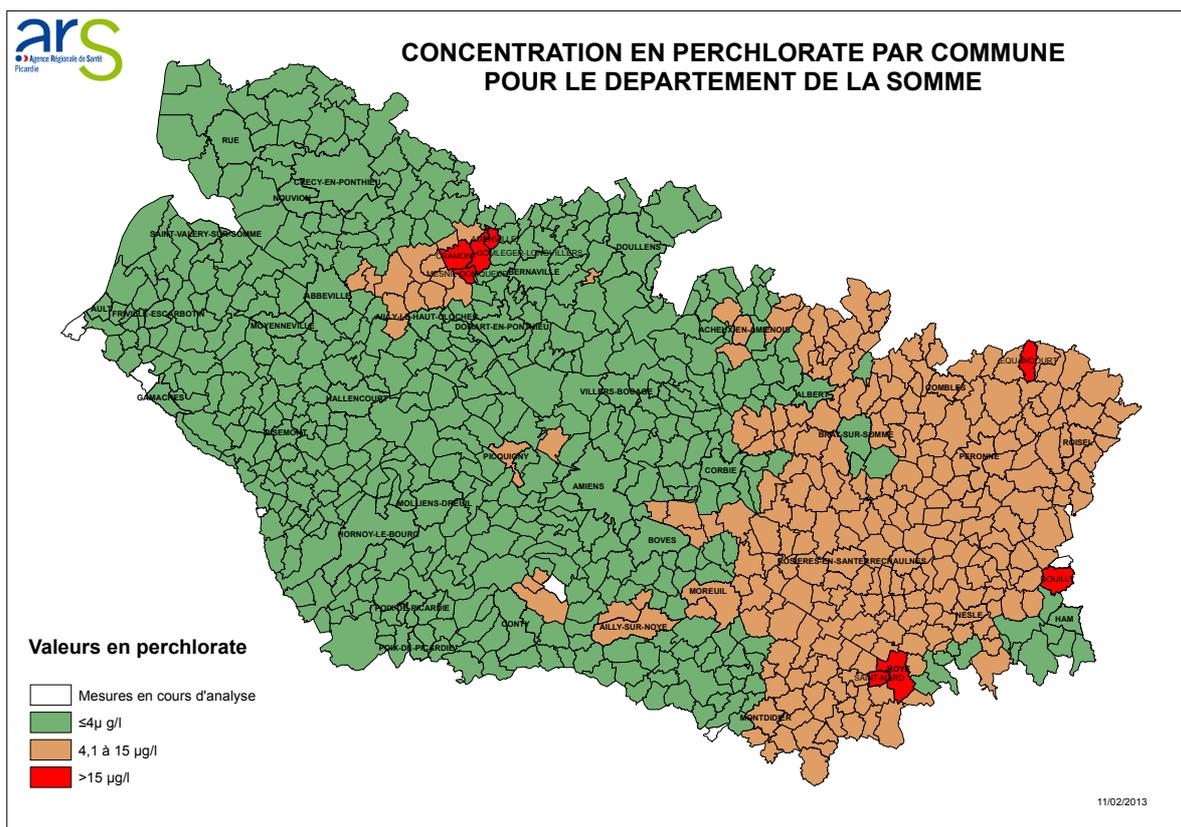


Figure 17 : Carte de relevé des concentrations en perchlorates des eaux de distribution par communes dans la Somme. (amiens.fr)

Concernant le territoire de la Somme, en étudiant la carte ci-dessus, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- ⇒ La zone la plus touchée semble être la partie Est du département qui correspond grossièrement aux zones de combat de 14-18.
- ⇒ Le secteur de Cramont (Somme) présentant de très fortes concentrations pourrait correspondre à un site de pollution ponctuelle (industrie ou site de destruction de munitions) avec une trainée « *en plume* » comme il est décrit dans la littérature américaine. La direction de cette trainée serait compatible avec celui des écoulements des eaux vers la *Somme* car il suit le trajet de son affluent : le *Scardon*.

2. Cas de la « Place à Gaz ». (Etude de Bausinger T., Bonnaire E. et Preuß J. en 2007)⁽³³⁾

La Place à Gaz correspond à un lieu-dit dans la plaine de Woëvre (Meuse) où à la fin du premier conflit mondial ont été détruits les stocks d'obus chimiques Allemands à gaz arsénié (obus croix bleue). Ces obus ont été brûlés en tas sur une zone très restreinte ce qui a conduit à y accumuler des quantités d'arsenic et de métaux lourds dans les sols très importantes. Aujourd'hui encore la végétation y est absente.

Les obus croix bleue étaient chargés au diphénylchloroarsine ou au diphénylcyanoarsine, un gaz irritant contenu dans un flacon en verre, coulé dans un explosif chargé d'en assurer la dispersion lors du tir. (Cf. Fig. 3) Les produits issus de la combustion sont As_2O_3 et As_2O_5 qui se sont répandus dans l'atmosphère et se sont déposés à proximité.

L'étude de l'équipe de Bausinger constitue l'une des premières études étudiant directement l'impact des résidus de munitions présents dans les sols et s'articule en 3 axes :

- ⇒ Quels sont les contaminants et leur concentration respectives issus de la destruction des munitions ?
- ⇒ Y a-t'il eu un transfert des composés organiques ou inorganiques vers le sol, en surface, en profondeur et le lixiviat⁷ ?
- ⇒ Quel est l'impact sur la végétation ?

- Matériel et méthode :

Un ensemble d'échantillons de sol a été prélevé sur le site, ces prélèvements ont été fait en surface mais aussi à différentes profondeurs. (cf figX) Pour étudier le lixiviat des cupules de prélèvement (suction cup) ont été disposées sur le site et le liquide obtenu régulièrement recueilli entre le 05/2006 et le 02/2007. (38 échantillons) Avant toute analyse par HPLC les fragments solides étaient broyés au mortier puis les composés d'intérêt étaient extraits par l'acétone et les échantillons liquides étaient filtrés.

- Résultats :

Le pseudo-total de la composition des sols est donné dans les tableaux 11 et 12 ci dessous. Les échantillons correspondants aux 20 premiers centimètres de terre montrent des concentrations élevées en arsenic, cuivre plomb et zinc mais aussi en composés nitroaromatiques

L'analyse du lixiviat montre elle aussi de fortes concentrations en arsenic ($c_{\max}=2377\mu\text{g.l}^{-1}$) et en zinc ($c_{\max}=350\mu\text{g.l}^{-1}$) tandis que le cuivre et le plomb étaient eux aussi présents mais dans une moindre mesure (respectivement $c_{\max\text{Cu}}=19\mu\text{g.l}^{-1}$ et $c_{\max\text{Pb}}=1\mu\text{g.l}^{-1}$) Dans ces échantillons il n'a été retrouvé comme composés nitroaromatiques que du 4-nitrophénol.

⁷ Lixiviat : Liquide résiduel issu de la percolation de l'eau à travers le sol.

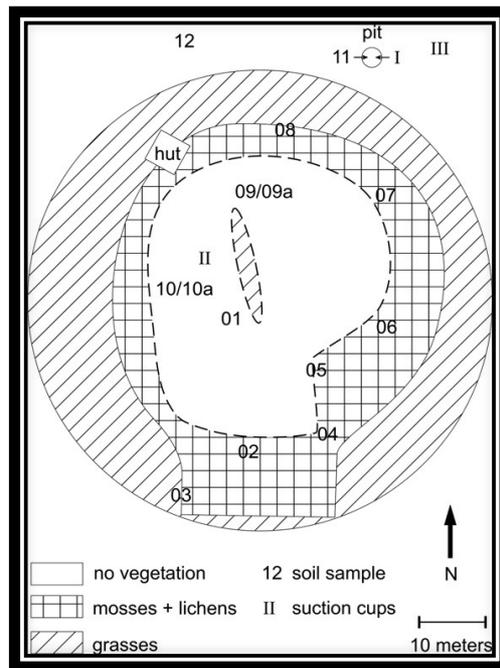


Fig 18 : Schéma de la Place à Gaz et répartition des points de prélèvement des échantillons dans le sol (Bausinger et al)

Tableau 11 : Résultats des analyses des prélèvements effectués sur la Place à gaz (Bausinger et al)

Results of the elemental analyses of the soil samples and comparison with some European limit values

Sample	Depth cm	pH	C %	H %	N %	S %	As mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kg	Mn mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Zn mg/kg	
Soil surface samples	01	0-5	5.2	17.0	0.6	0.3	0.2	107,570	5	32	11,848	65,830	260	13	6987	78,760
	02	0-5	5.8	21.8	0.5	0.4	0.2	57,567	7	25	7412	41,063	840	14	4165	95,782
	03	0-5	5.6	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	69,717	7	30	8232	59,150	424	14	11,393	66,536
	04	0-5	5.3	14.2	0.4	0.3	0.2	107,564	4	29	9960	68,469	258	8	10,044	46,822
	05	0-5	5.6	1.2	0.3	0.1	<0.1	2803	6	26	480	25,082	181	11	953	6969
	06	0-5	5.5	11.6	0.6	0.4	0.2	21,361	6	24	3363	29,339	303	10	3690	24,891
	07	0-5	5.0	5.2	0.3	0.2	<0.1	8678	4	22	956	18,732	99	8	2508	5475
	08	0-5	5.4	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	28,262	6	22	4146	32,127	364	9	7968	25,205
	09	0-5	5.6	2.1	0.2	0.2	<0.1	5154	6	26	905	27,135	131	13	1166	8240
	09a	5-15	4.2	1.1	0.1	0.1	<0.1	2019	5	25	56	19732	132	9	176	648
	10	0-5	5.6	24.2	0.2	0.4	0.2	136,770	7	32	15,755	88,793	407	17	12,690	133,237
	10a	5-15	4.8	26.4	0.6	0.4	0.2	175,907	7	39	16,877	96,900	379	17	8289	113,482
11	5-15	5.3	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	9645	7	18	412	29,808	542	14	26,398	3026	
12	5-15	4.4	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	59	6	22	20	14,695	213	8	766	339	
Soil cores	I/1	57-127	4.7	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	341	n. d.	n. d.	16	39,491	109	n. d.	104	289
	I/2 *	127-166	7.4	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	56	n. d.	n. d.	10	34,731	170	n. d.	39	99
	I/3	166-198	7.6	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	26	n. d.	n. d.	8	29,886	158	n. d.	11	52
	II/1	19-39	3.8	0.4	0.2	0.1	<0.1	2035	n. d.	n. d.	19	26,263	90	n. d.	35	865
	II/2	39-64	3.9	0.2	0.3	0.1	<0.1	2477	n. d.	n. d.	30	37,692	64	n. d.	39	1604
	II/3	64-87	4.1	0.3	0.3	0.1	<0.1	807	n. d.	n. d.	21	41,123	92	n. d.	20	1414
	II/4	87-119	4.6	0.3	0.3	0.1	<0.1	131	n. d.	n. d.	15	39,222	117	n. d.	16	1239
	II/5*	119-183	7.1	0.8	0.3	0.1	<0.1	195	n. d.	n. d.	14	35,978	186	n. d.	15	506
	III/1	15-70	n. d.	100	n. d.	n. d.	10	25,960	189	n. d.	19	191				
	III/2	70-130	4.3	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	39	n. d.	n. d.	11	35,605	71	n. d.	13	193
	III/3*	130-180	4.6	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	36	n. d.	n. d.	12	37,609	133	n. d.	14	97
	III/4	180-190	n. d.	74	n. d.	n. d.	11	37,907	244	n. d.	12	83				
Soil investigation values, Germany ^a							125	-	1000	-	-	-	350	1000	-	
Soil intervention values, Netherlands ^b							55	240	380	190	-	-	210	530	720	

n. d. = not determined.

*Position of the suction cups.

^aGerman soil investigation values for parks and recreational areas according to BBodSchV (1999).

^bDutch soil remediation intervention values according to Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment (2000).

Tableau 12 : Analyse de la composition en nitroaromatiques des échantillons prélevés sur la Place à Gaz (Bausinger et al)

Concentrations of nitroaromatic compounds in the soil samples (mg/kg)

Sample	2-ADNT	4-ADNT	1,2-DNB	1,3-DNB	1,5-DNN	1,8-DNN	2-NA	1,3,8-TNN	2,4,6-TNT
01	0.1	0.2	<0.1	0.7	<0.1	0.2	<0.1	0.2	0.5
02	0.1	0.2	0.3	1.8	<0.1	0.1	<0.1	0.1	0.4
03	0.1	0.3	0.6	1.3	<0.1	0.2	<0.1	0.2	0.9
04	0.3	0.4	1.0	1.4	<0.1	0.2	<0.1	0.2	7.8
06	0.8	0.7	1.2	1.6	<0.1	0.2	0.8	0.3	4.9
07	0.3	0.4	0.1	0.4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.5
08	0.6	0.4	1.4	1.6	0.2	0.3	0.5	0.4	2.6
10	<0.1	<0.1	0.2	1.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
10a	<0.1	<0.1	<0.1	0.6	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
11	2.2	0.8	<0.1	<0.1	1.4	2.9	<0.1	4.2	3.2
Limit value*	100	100	–	75	–	–	–	–	8

*German soil investigation values proposed for parks and recreational areas (Umweltbundesamt, 1999).

Si le centre du site ne présente pas de végétation, il a été procédé à l'analyse de végétaux en bordure de la zone inerte. Il a été trouvé à certains endroit de l'herbe (*Holcus lanatus*) des mousses (*Pohlia nutans*) et des lichens (*Cladonia fimbriata*) où la présence des toxiques retrouvés dans les sols à été recherché. Il n'a été noté qu'une différence de concentration significative que pour le zinc et uniquement chez *P. nutans*.

Sur l'aspect macroscopique de la composition des sols du site, il a été retrouvé un grand nombre de débris d'obus (fragments métalliques) mais aussi une grande quantité de bouteilles en verre qui correspondent au contenant du toxique utilisé pour les obus de 7,7cm. (fig.X)



Figure 19 : Photo de fragments de bouteilles à phénylarsine sur le site de la place à gaz (cliché Hubé, BRGM, 2014)

- Discussion et conclusion:

Concernant le risque de contamination des sols par les munitions, les principaux polluants retrouvés sont As, Cu, Pb et Zn. Il n'existe pas en France de valeurs réglementaires pour les sols, les auteurs ont donc utilisé celles établies en Allemagne et aux Pays-Bas. Les concentrations retrouvées sont bien au delà des seuils autorisés. De même on note un dépassement de la concentration maximale autorisée pour le cadmium. Les taux importants de carbone dans le sol peuvent s'expliquer par l'utilisation de charbon de bois lors de la destruction des obus. Les auteurs s'étonnent des concentrations en nitroaromatiques qui leur semblent faibles et qu'ils expliquent par une pyrolyse suffisante pour les dégrader et soupçonnent alors une absorption de ces derniers par les résidus de charbon de bois dans le sol minorant encore les traces.

A propos de la mobilité de la diffusion des contaminants, il n'a pas été possible de montrer l'impact du pH sur la migration des métaux, le pH étant trop uniforme sur l'ensemble du site. Les auteurs proposent néanmoins trois mécanismes pouvant expliquer la diffusion des toxiques :

- Le premier souligne l'importance du lixiviat dans le transport vertical des métaux principalement As et Zn.
- Le second est une éluviation des petits composés lors du ravinement du sol par les eaux de pluie.
- Le troisième est la dispersion par les vents des composés en surface.

L'absence de végétaux au centre du site et la très faible diversité d'espèces dans sa proximité immédiate rend l'impact sur la végétation indiscutable. On notera que les trois espèces poussant à proximité du site (*H. lanatus*, *P. nutans* et *C. fimbriata*) sont des espèces connus pour leur tolérance élevée à l'arsenic. Les auteurs s'étonnent de voir la répartition spatiale de ces plantes sur le site impacté, non pas par les concentrations en arsenic mais celles en zinc.

3. Cas de la contamination des sols par les métaux en Belgique.⁽⁵⁹⁾

études de Van Meirvenne et al : Could shelling in the First World War have increased copper concentrations in the soil around Ypres? 2008 (*La première guerre mondiale pourrait elle avoir augmenté la concentration en cuivre des sols autour d'Ypres*)

La région de Ypres a lors de la première guerre mondiale été le théâtre de combats majeurs impliquant des volumes de tirs d'artillerie très importants (4 millions d'obus tirés par les troupes Britanniques pour la seule préparation d'artillerie 15 jours avant l'offensive lors de la 3^{ème} bataille d'Ypres) L'étude de Van Mervienne et al vise à déterminer via modélisation la concentration en cuivre des sols sur l'ensemble du secteur de l'Ouest de la Flandre. C'est à l'heure actuelle l'unique étude étudiant un secteur aussi grand. (Cf. Fig20)

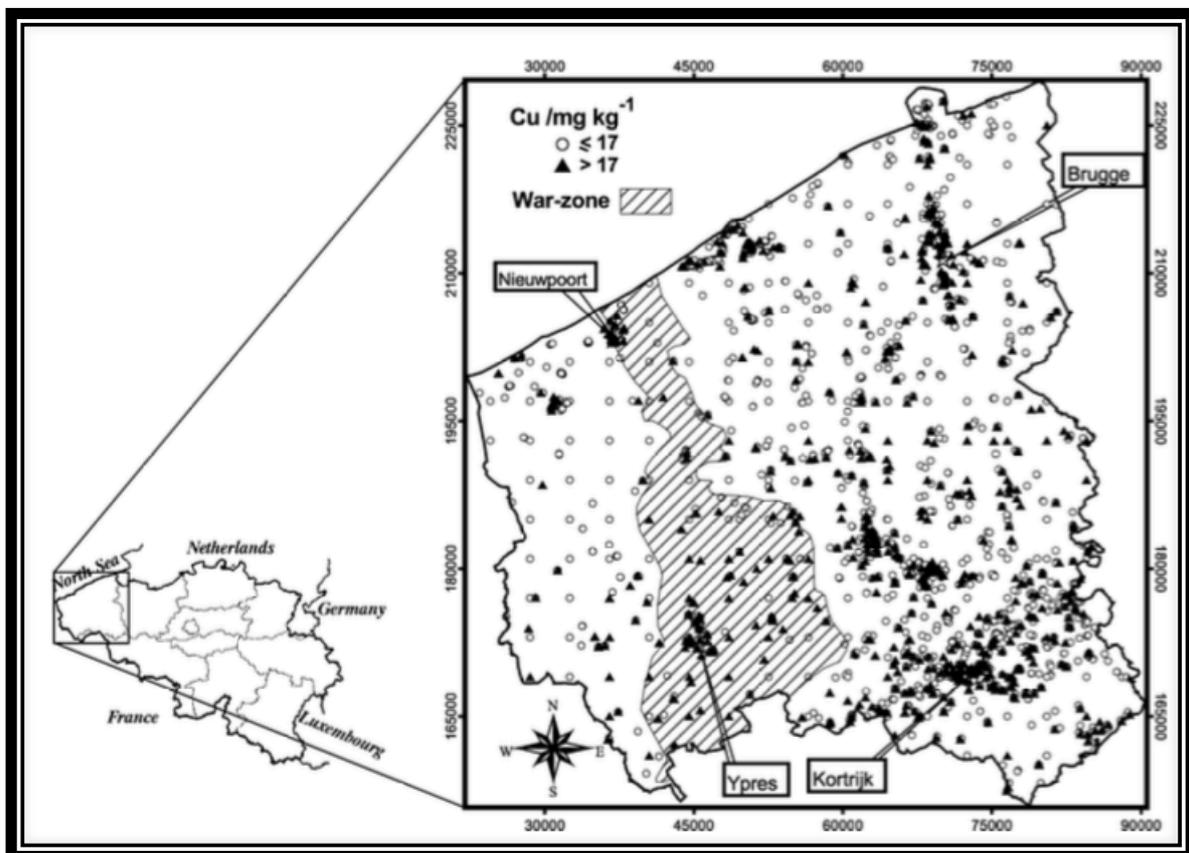


Figure 20 : Carte de la Belgique et des Flandres (à droite) montrant l'ensemble des points de mesure des concentrations en cuivre ainsi que la zone des combats lors de la première guerre mondiale (Van Meirvenne et al, 2008)

- Matériel et méthode

Cette étude repose sur une analyse géostatistique des données collectées par l'OVAM (Public Waste Agency of Flanders) concernant la concentration des sols en cuivre à partir de 2000 jusqu'à la date de l'étude. En effet l'OVAM a depuis le début des années 2000 commencé à associer à chaque valeur mesurée sa localisation GPS exacte permettant une analyse précise de la répartition des données étudiées sur le territoire. (cf Fig.20 et 21)

- Discussion et conclusion

L'analyse géostatistique des données a permis l'élaboration de la carte ci dessous et permet de mettre en évidence une différence de concentration moyenne significative en cuivre dans le sol. L'étude estime cette augmentation de l'ordre de 6 mg.kg^{-1} ce qui rapporté à la surface du champ de bataille correspond à 2813t de cuivre. En considérant qu'un obus contient 750g de cuivre, cette quantité correspondrait à environ 3,7 millions d'obus. Ceci correspondant grossièrement à une estimation basse du nombre d'obus tirés néanmoins l'étude explique cette différence par les faits suivants :

- ⇒ Tous les obus n'ont pas explosés (ils a été estimé que durant la bataille d'Ypres 10 à 15% des obus n'ont pas explosés)
- ⇒ Les concentrations ne prennent en compte que les fragments inférieurs à 2mm laissant les fragments plus gros non répertoriés.
- ⇒ L'analyse du sol ne traite que les 50 cm de surface des sols.

D'autre part l'équipe souligne le fait que la région de Ypres ne possède pas de site industriel susceptible de causer un biais statistique et souligne la forte corrélation géographique entre les zones fortement imprégnées et la zone des combats. L'étude conclue donc sur la réalité de l'impact des combats sur la teneur en cuivre des sols.

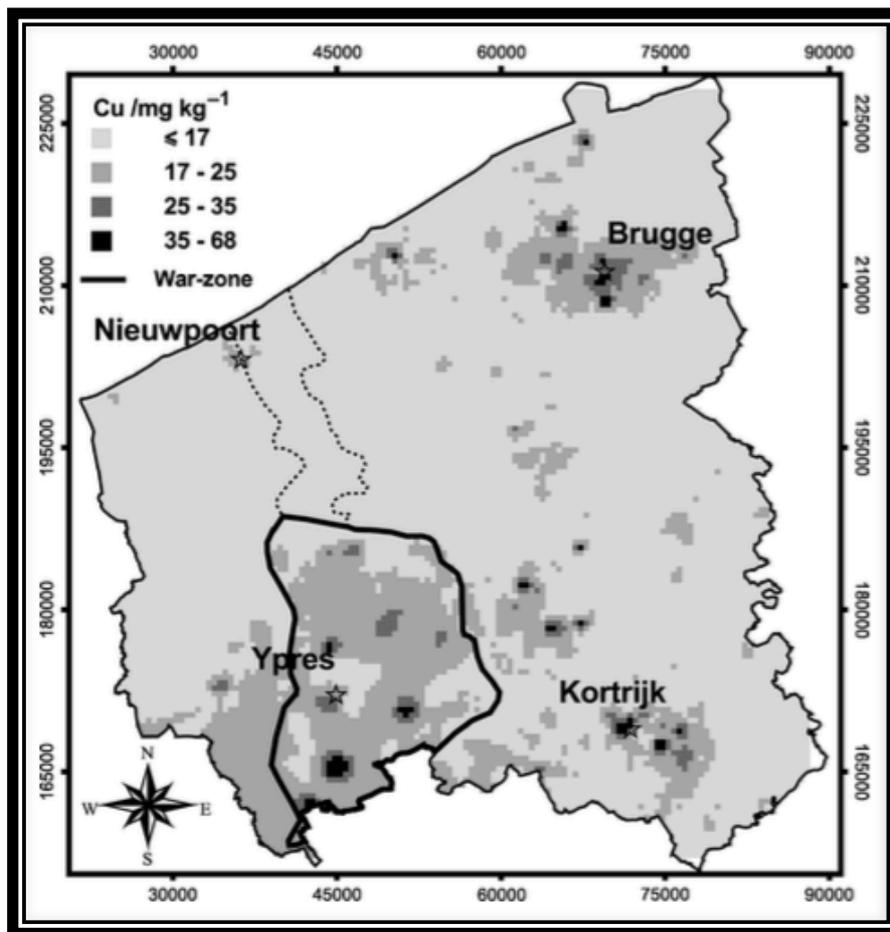


Figure 21 : Concentration estimée des sols en cuivre suite à l'analyse géostatistique des données. (Van Meirvenne et al, 2008)

V. Contre-mesures.

S'il s'avérait que cette imprégnation des sols par des engins et produits pyrotechniques représentait un risque possible pour la santé et/ou l'environnement il faudrait alors développer des contres mesures. D'une façon générale les contres mesures possibles vis à vis des différents polluants possibles restent similaires et peuvent être séparées en trois axes de recherche.

Le premier axe étant une identification du produit et l'étude de sa toxicologie pour pouvoir le reconnaître en temps que polluant suivi de son dosage afin d'estimer le taux d'imprégnation des sols. Ce premier point est néanmoins limité par certains facteurs : le nombre important des produits à risque à étudier et a doser associé à des techniques de dosages souvent lourdes et coûteuses rendant les analyses difficiles. Le LASEM de Toulon travaille notamment sur ce point au sujet des perchlorates afin de développer des techniques d'analyses ambulatoires s'appuyant sur la turbidimétrie.

Le second axe consisterait à décontaminer les sols concernés du polluant ce qui présente de nombreuses problématiques. En particulier l'ampleur du territoire potentiellement concerné rendrait la tâche titanesque, coûteuse et probablement néfaste à l'environnement si elle impliquait de remuer les sols sur une grande profondeur. Nous avons vu plus haut que les produits à risques peuvent être divisés en deux groupes :

- Le premier étant les munitions intactes et celle partiellement ou non détonnées. Ces engins peuvent donc présenter un caractère pyrotechnique résiduel rendant l'opération risquée et impliquant une surveillance importante des produits extraits afin qu'ils ne constituent pas un risque de sécurité publique. De même ce type de déchets demande une gestion des solutions de retraitement afin de ne pas induire une pollution supplémentaire.

- Le second groupe est constitué des produits répandus dans l'environnement suite à la détonation complète de l'engin ce qui induit un caractère diffus à ce type de pollution rendant extrêmement difficile le nettoyage des sols par de telles substances. Les techniques actuellement utilisées pour décontaminer les sols souillés par l'industrie ne peuvent traiter qu'une contamination de surface ou l'imprégnation est présente sur une grande variété de profondeurs.

A défaut d'un traitement systématique des sols une autre approche reste envisageable réduisant sensiblement l'impact économique et l'ampleur des travaux. En s'appuyant sur les données historiques il serait possible d'identifier les sites de contaminations à risque et d'effectuer des travaux ciblés.

Par exemple en recherchant les dépôts de munitions connus à proximité des points de captage de l'eau. Ce type d'approche serait facilité par une étude fine des concentrations des

polluants sur le territoire renforçant l'importance de développer des techniques de dosage abordables. Cette approche historique reste néanmoins limitée car de nombreuses caches et dépôts de munitions ne sont pas répertoriés.

Le troisième axe des contre mesures possibles ne concerne pas la prévention de la contamination mais la gestion et le traitement en aval des sources de contamination pour l'Homme. Par exemple le filtrage des eaux souterraines avant leur injection dans le réseau d'eau potable.⁽⁶⁰⁾⁽⁶¹⁾ Les limites à de telles mesures restent identiques, la diversité des produits et sous produits impliquerait probablement des méthodes de purification spécifique à chaque contaminant ce qui impliquerait un coût supplémentaire. (Annexe III)

Conclusion

Le marquage des sols par les composés pyrotechniques et les métaux des munitions résiduelles des différents conflits ayant eu lieu sur le territoire est une découverte toute récente et encore peu étudiée. Si pour l'instant seuls quelques rares produits sont identifiés que ce soit les perchlorates ou d'autres produits limités à des zones précises et pouvant sembler anecdotique comme le site de la place à gaz, il se pourrait qu'ils ne constituent que les premiers éléments montrant une imprégnation des sols bien plus étendue et diversifiée.

Il faut néanmoins rappeler que ces produits présentent des profils toxicologiques méconnus lorsqu'il s'agit d'une exposition chronique à dose faible et par exposition indirecte via l'eau ou la nourriture. Il semble donc raisonnable d'estimer comme possible la présence d'un risque toxicologique pour les populations vivant sur ces territoires et/ou mangeant des produits qui y sont cultivés mais il reste pour le moment impossible d'en estimer son importance. De plus il faut garder à l'esprit que même si ce risque s'avérait réel il faudrait qu'il y ait un impact significatif sur la santé pour justifier la mise en place de contre mesures dont le coût et l'ampleur seraient pharaoniques.

Nous sommes donc en présence d'un problème de sécurité publique pouvant glisser vers un risque de santé publique renforçant la nécessité d'étudier de façon plus poussée la toxicité de ces produits, d'en identifier un maximum et de développer des techniques de dosage susceptibles d'être utilisées en routine lors du contrôle de la qualité des eaux et des sols. Ceci pourrait à minima permettre de voir si nous sommes en présence d'une pollution qui va croissante avec le phénomène d'usure et de corrosion des obus, reste stable ou au contraire tend à décroître avec le temps.

Bibliographie

1. Mahara Y, Kudo A. Plutonium released by the Nagasaki A-bomb: mobility in the environment. *Appl Radiat Isot* 1995;46:1191–201.
2. Stellmann JM, Stellmann SD, Christian R, Weber T, Tomasallo C. The extent and patterns of usage of Agent Orange and other herbicides in Vietnam. *Nature* 2003;422:681–7.
3. Murray VSG, Bailey MR, Spratt BG. Depleted uranium: a new battlefield hazard. *Lancet* 2002;360(Suppl 1):31–2.
4. Jenkins T, Susan R. Characterization and Fate of Gun and Rocket Propellant Residues on Testing and Training Ranges: Final Report. 2008 ; Strategic Environmental Research and Development Program ; TR-08-1
5. David C. History of the .303 British Calibre Service Ammunition Round. (en ligne) <http://www.dave-cushman.net/shot/303hist.html> ; consulté le 19 juin 2017
6. Huon J. Les cartouches pour fusils et mitrailleuse. Éditions Crepin-Leblond. 2006.
7. Walke, Willoughby (Lt.), Lectures on Explosives: A Course of Lectures Prepared Especially as a Manual and Guide in the Laboratory of the U.S. Artillery School, J. Wiley & Sons (1897) pp. 336-343
8. Delhomme P. Les Grenades anglaises de la Grande Guerre, année de parution inconnu, fascicule tiré à 1 000 exemplaires, exemplaire n° 944
9. Fedoroff B.T. Dictionary of explosives, ammunitions and weapons (German Section) ; 1958 ; Picatinny Arsenal, Technical report no2510 ; p70-71
10. Delsert B. L'artillerie de campagne de l'armée Impériale Allemande 7,7cm feld kanone 16 ; vol 5 ; éditions « B.D » 2013
11. « We had not sufficient hight explosives to lower the enemy's parapet to the groud... The want of an unlimited supply of hight explosives was a fatal bar to our success » 1915 ; The Times
12. Témoignage oral des services de déminage de la Somme (2017)
13. Delsert B. L'artillerie de campagne de l'armée Impériale Allemande Feld Haubitzen 1898/09 & 1916 ; vol 4 ; éditions « B.D » 2013
14. Delsert B. L'artillerie de campagne de l'armée Impériale Allemande Feld Kanone1896 NA ; vol 3 ; éditions « B.D » 2013
15. Ministère des armées, Chemins de Mémoire. (en ligne) <http://www.cheminsdememoire.gouv.fr/fr/la-boisselle> ; consulté le 25 Juillet 2017

16. Soudagne J-P. Le circuit du Souvenir : La Somme dans la guerre de 14-18, 2005, Edition Ouest-France.
17. Lejaille A. La contribution des pharmaciens dans la protection individuelle contre les gaz de combat durant la Première Guerre mondiale – Extension à la période 1920-1940 ; Thèse de Pharmacie. Université de Nancy ; 1999.
18. Lepick O. GAZ ! GAZ ! GAZ ! La guerre Chimique 14-18 ; 2010 ; 5 Continents Editions
19. Urbanski T. Chemistry and technology of explosives. Vol 1. 1964 ; Pergamon Press ; p347-357
20. Hubé D. Perchlorate : éléments historiques et d'expertise pour une évaluation de l'impact environnemental. Publié le 24 Juin 2014 (en ligne) <http://centenaire.org/fr/espace-scientifique/societe/perchlorates-elements-historiques-et-dexpertise-pour-une-evaluation-de> dernière consultation le 30 Aout 2017.
21. Urbanski T. Chemistry and technology of explosives. Vol 2. 1964 ; Pergamon Press ; p364
22. Bausinger T. "Quellenauswertung zum munitionsbezogenen Materialverbrauch während des Ersten Weltkrieges" Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften, Geographisches Institut. Johannes Gutenberg-Universität. Mainz. 2011 et Tissier, L. 1926, Les poudres et explosifs, in Gerard, J. (Hrsg.), Chimie et industrie. Dix ans d'efforts scientifiques et industriels et colonia. Bd. 1. Paris, Chimie et Industrie : 1320-1345.
23. Brannon J.M., Jenkins T.F., Parker L.V. , Deliman P., Gerald J.A., Ruiz C., Porter B., and Davis W.M. U.S. Army Corp of Engineers. U.S. Army Engineer Research and Development Center. Installation Restoration Research Program. "Procedures for Determining Integrity of UXO and Explosives Soil Contamination at Firing Ranges" July 2000 ERDC-TR-00-4.
24. Taylor S., Lever J., Walsh M., Walsh M.E., Bostick B., and Packer B.. . U.S. Army Corp of Engineers. U.S. Army Engineer Research and Development Center. Cold Regions Research and Engineering Laboratory " Underground UXO: Are They a Significant Source of Explosives in Soil. "
25. Janet E. Simms, Robert J. Larson, William L. Murphy and Dwain K. Butler, *U.S. Army Corp of Engineers. U.S. Army Engineer Research and Development Center. Geotechnical and Structures Laboratory* " Guidelines for Planning Unexploded Ordnance (UXO) Detection Surveys " ERDC/GSL TR- 04-8, August 2004 et Simms J.E., Berger R.P . *U.S. Army Engineer Research and Development Center* "FINAL REPORT. Demonstration of UXO-PenDepth for the Estimation of Projectile Penetration Depth", 2010 ESTCP Project MR-0806,
26. Brannon J.M., Jenkins T.F., Parker L.V. , Deliman P., Gerald J.A., Ruiz C., Porter B., and Davis W.M. U.S. Army Corp of Engineers. U.S. Army Engineer Research and Development Center. Installation Restoration Research Program. " Procedures for Determining Integrity of UXO and Explosives Soil Contamination at Firing Ranges" July 2000 ERDC-TR-00-4.

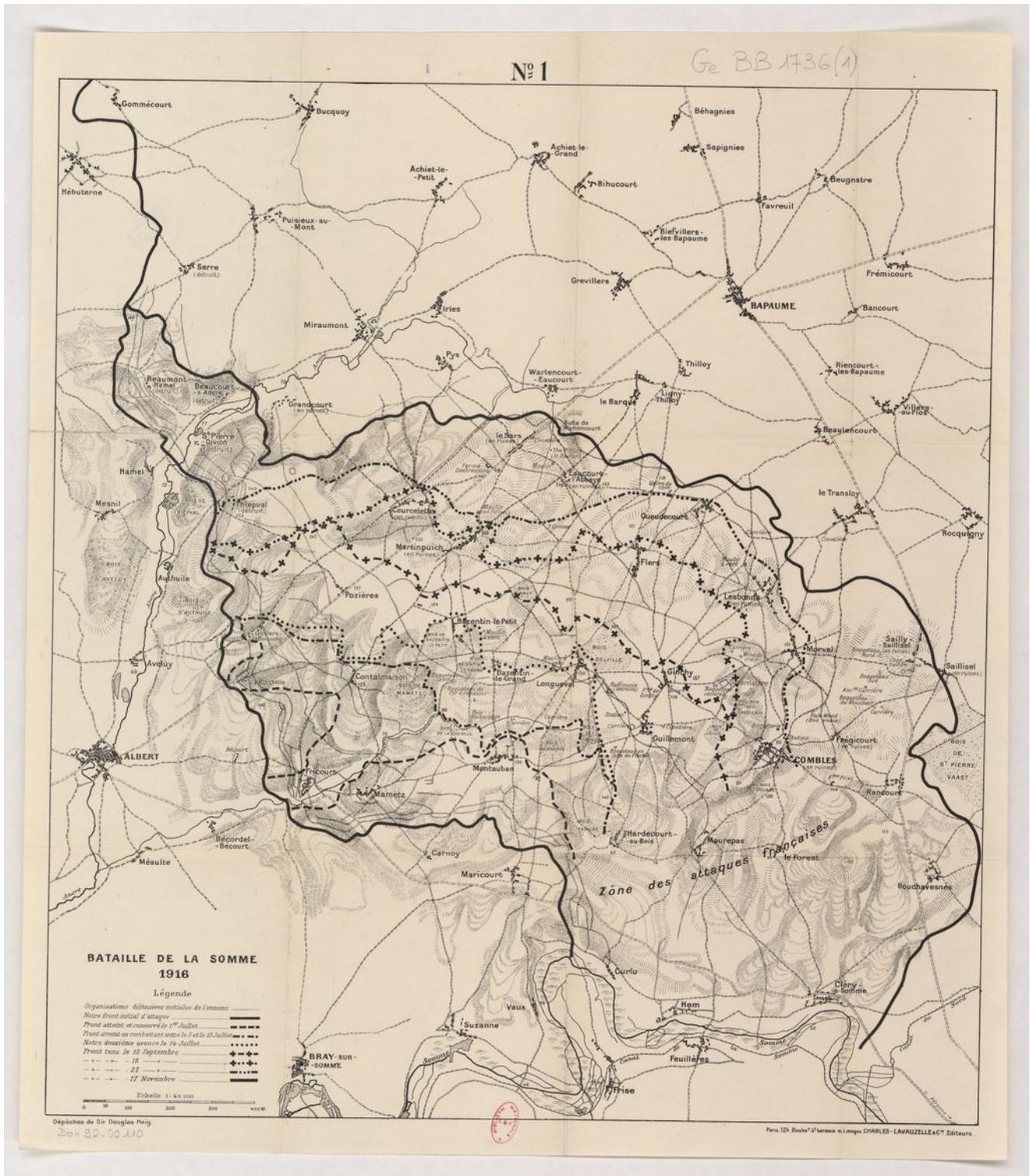
27. Packer, B. (U.S. Army Environmental Command), Chendorain, M., Stewart, L. (Praxis Environmental Technologies, Inc.) "Final Report- UXO Corrosion – Potential Contamination Source" April 2004. SERDP Project ER- 1226.
28. MacLeod, R., Johnson J.A. "*Frontline and Factory. Comparative Perspectives on the Chemical Industry at War, 1914-1924*" New Studies in the History of Science and Technology. 2006, Archimedes 16. Springer ed..
29. De Sousa D., La Reconstruction et sa Mémoire dans les villages de la Somme 1918-1932, 2002. Éditions La vague verte
30. Ministère des Armées, « Verdun dans la zone rouge » (en ligne) <http://www.defense.gouv.fr/actualites/articles/verdun-dans-la-zone-rouge> consulté le 22 Juin 2017
31. Service Historique de la Défense. 9 NN 4 411-03, Raymond POINCARE Président de la République Française, Décret du 18 août 1917. Comité Interministériel pour aider à la reconstitution des régions envahies. Rapport sur l'organisation d'un « Service Spécial pour la remise en état du sol des régions reconquises sur l'ennemi » du 27 juin 1917, et ses annexes. Service Historique de la Défense.
32. Communication orale par le propriétaire du musée « Le Tommy » à Pozière (Somme) 2017
33. Bausinger T. Exposure assessment of a burning ground for chemical ammunition on the Great War battlefields of Verdun ; 2007 ; Science of the Total Environment 382 ; 259-271
34. Bonnemains J. Le poison de la grande guerre coule toujours à Verdun. Le Monde ; édition du 20.01.14
35. Ministère des armées, DGA, « SECOIA-Site d'élimination de chargement d'objets identifiés anciens » <http://www.defense.gouv.fr/dga/equipement/terrestre/secoia-site-d-elimination-de-chargeements-d-objets-identifies-anciens> consulté le 17 Juillet 2017
36. Robert-Nadeau F. ; Evaluation des risques toxicologiques et écotoxicologiques d'un terrain contaminé par les métaux ; Université de Sherbrooke ; 2012
37. Environmental Health perspective ; Intéret d'une limitation des usages du Pb dans certains produits ; 2008, vol 116.
38. IARC, Monograph of the Evaluation of Carcinogenic Risks to Human ; (en ligne) <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/> consulté le 29/08/17
39. Urbanski T. Chemistry and technology of explosives, vol III ; 1967, Pergamon press ; p365-393
40. Meyer R. Explosives, Fifth edition ; 2002 ; Wiley-VCH Verlag GmbH ; p5

41. ANSES, note interne à propos des perchlorates : Orientations de l'Anses dans le domaine de la Santé-Alimentation pour 2015 (présentées au conseil scientifique le 23 septembre et au conseil d'administration le 25 septembre 2014)
42. Ministère de la santé « Perchlorates dans l'eau du robinet » (en ligne) <http://solidarites-sante.gouv.fr/sante-et-environnement/eaux/article/perchlorates-dans-l-eau-du-robinet> consulté le 29/08/17
43. Schreinemachers DM. Association between Perchlorate and Indirect Indicators of Thyroid Dysfunction in NHANES 2001-2002, a Cross-Sectional, Hypothesis-Generating Study. *Biomark Insights*. 2011;6:135- 46.
44. Kirk AB, Kroll M, Dyke JV, Ohira S, Dias RA, Dasgupta PK. Perchlorate, iodine supplements, iodized salt and breast milk iodine content. *Sci Total Environ*. 2012 Mar 15;420:73-8.
45. Rainbow R. Pearl M. Maternal perchlorate exposure in pregnancy and altered birth outcomes ; 2017 ; *Environmental Research* ; 158 ; 72-81
46. Richter-Torres P., Dorsey A., Toxicological profile for 2,4,6-TNT ; 2005 ; US. Department of health and human services.
47. Harper C, Klotzbach J. Toxicological profile for Dinitrotoluene ; 2013 ; US Department of health and human services
48. Kaiser P. Provisionnal peer-reviewed toxicity values for 2,6-dinitrotoluene ; 2013 ; US EPA
49. Bausinger T. Determination of mono-, di- and trinitronaphthalenes in soil samples contaminated by explosives, 2004 ; *Chemosphere* ; 57 ; 821-829
50. Urbanski T. Chemistry and technology of explosives. Vol 2. 1964 ; Pergamon Press
51. Lejaille A. Les principaux gaz de combat utilisés pendant la Grande Guerre (en ligne) <http://www.guerredesgaz.fr/Les%20gaz.htm> consulté le 12/08/17
52. Thieme J. Umweltrelevante und technische Aspekte der Zerlegung von Munition und Waffen nach dem 1. Weltkrieg. UBA-Text 3/99. 1998. Berlin: Umweltbundesamt; 145 pp.
53. Munro B. ; Talmage S. ; The Sources, Fate, and Toxicity of Chemical Warfare Agent Degradation Products ;1999 ; *Environ Health Perspect* 107:933–974
54. Hellström T. ; Ödalen M. ; Longtime behaviour of mustard gas dumped in the Bornholm Basin, Technical report no.6 ; 2013 ; University of Gothenburg ; Department of Earth Science
55. Parent G.-H., Trois études sur la Zone Rouge de Verdun, une zone totalement sinistrée I.L'herpétofaune - II.La diversité floristique - III.Les sites d'intérêt botanique et zoologique à protéger prioritairement. 2004. *Ferrantia* n°38

56. Urbansky E.T., Brown S.K., Magnuson M.L., Kelty C.A. « *Perchlorate levels in sample of sodium nitrate fertilizer from Chilean caliche* ». 2001. Environ. Pollut, 112, 299-302
57. Hubé D. 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 ; 2013 ; BRGM/RP-62008-FR
58. Dav J. Adiman, PG, Diane Curry, Jay Clausen PG, and Christopher Abate PhD "Characterization of Perchlorate Plumes in a High Permeability Aquifer" AMEC Earth and Environmental Inc
59. Van Meirvenne et al : Could shelling in the First World War have increased copper concentrations in the soil around Ypres? 2008 April 2008, European Journal of Soil Science, 59, 372–379
- 60.Ucar D. ; Ubay Cokgor F. ;Simultaneous nitrate and perchlorate removal from groundwater by heterotrophic-autotrophic sequential system ; 2017 ; International Biodétérioration & Biodégradation ; 116 ;83-90
61. Xie ; Yan Hua ;Evaluation of perchlorate removal from aqueous solution by cross-linked magnetic chitosan/poly (vinyl alcohol) particles ; 2016 ; Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers ;65 ;295-303

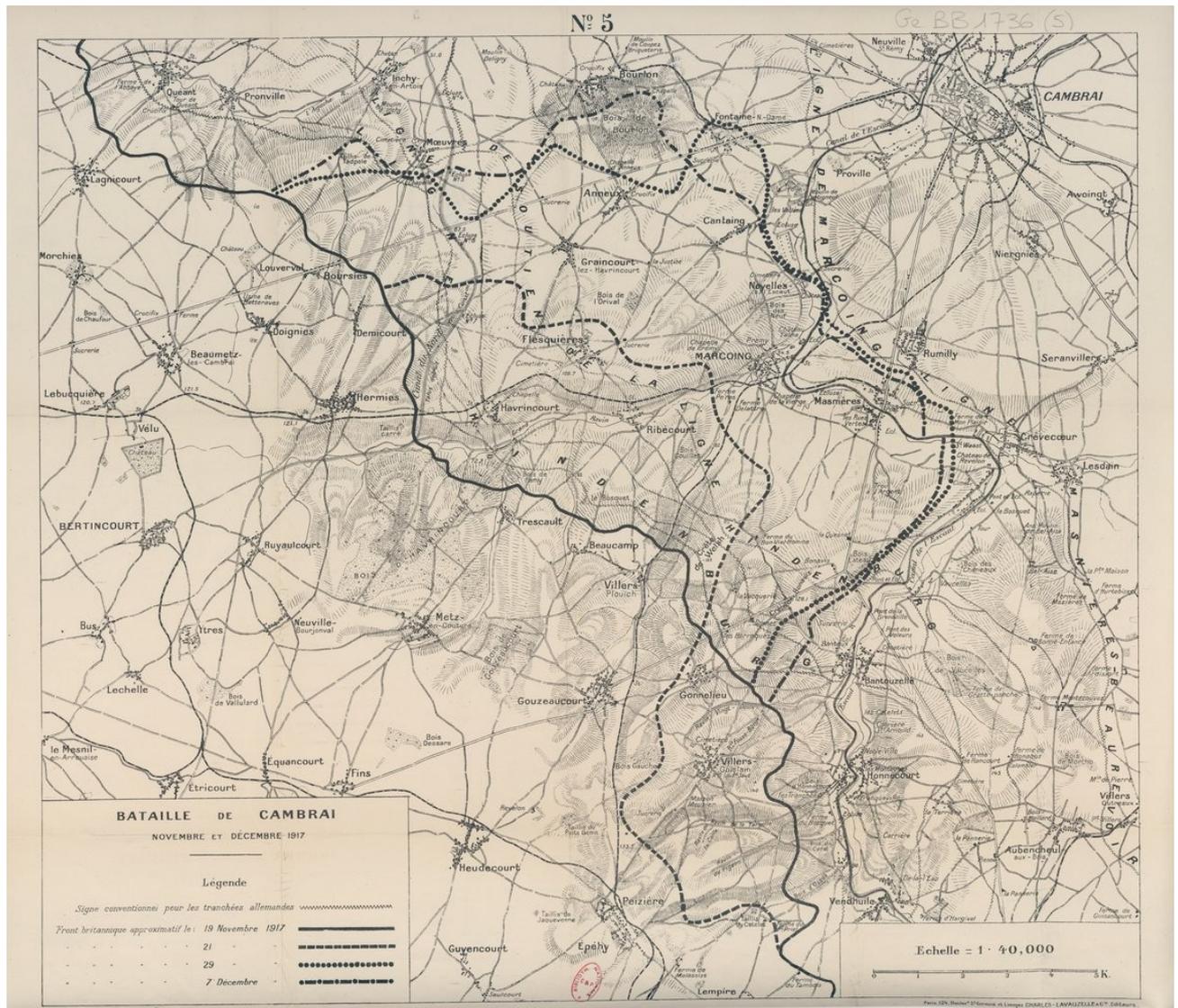
Annexes

Annexe Ia : Carte de l'offensive de la Somme en 1916 (Gallica, BnF)



Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

Annexe Id : Carte de la Bataille de Cambrai en 1917 (Gallica, BnF)



On note que l'essentiel des combats dans la région se sont déroulés sur une zone finalement restreinte et souvent exposé à plusieurs reprise aux feu des combats selon les avancés et retraites des belligérants.

Annexe II: Entretien avec Henry Belot, responsable du service de déminage régional de Lorraine. (Entretien donné au personnel du Mémorial de Verdun)

Quelle définition donneriez-vous de la zone rouge ?

Henry Belot. - La « zone rouge » est plus une légende qu'une réalité. A l'issue de la Première Guerre Mondiale, certains terrains étaient tellement dégradés et pollués par les tirs et les munitions non explosées qu'il fut décidé de ne pas les rétablir dans leur destination antérieure. Plusieurs villages anéantis par la bataille de Verdun ne purent être reconstruits, et les anciens habitants furent amenés à s'installer ailleurs. L'Etat devint propriétaire de vastes terrains déclassés qu'il convertit la plupart du temps en zones boisées, en utilisant en certain cas des pins noirs fournis par l'Autriche au titre des réparations.

Les grandes forêts de Verdun se développèrent ainsi sur d'anciennes terres agricoles ravagées par la guerre, et qui étaient fort peu boisées avant les hostilités. Dans le cas particulier de Verdun, il faut également considérer que la présence de nombreux forts impliquait avant 1914 de larges périmètres totalement dégagés.

L'imagination populaire a transformé ces zones déclassées en territoires à risques particulièrement élevés. Si en fait les forêts de Verdun fournissent actuellement aux démineurs beaucoup plus d'engins de guerre que les champs labourés qui les bordent, c'est avant tout parce qu'un agriculteur retourne ses terres chaque année alors que la fréquence de l'exploitation forestière se compte en décennies et que les seules terres ouvrées par l'Office National Forestier concernent quelques nouvelles plantations et l'aménagement des voies forestières. La grande majorité des sols des forêts issues de la Grande Guerre n'a pas bougé depuis le jour de l'Armistice, comme le montrent les nombreux cratères et vestiges de tranchée. Les engins de guerre alors enfouis le sont restés, alors que ceux mis au jour par les labours ont été éliminés depuis longtemps.

Disons tout de suite que la dépollution absolue des forêts de Verdun par détection électromagnétique est une quasi-impossibilité, du fait de la forte proportion d'éclats, de barbelés et autres ferrailles présentes dans le sol. Par ailleurs nombre d'engins sont enfouis sous le rayon d'action des détecteurs de surface. Pour dépolluer la zone des combats, il faudrait éliminer la forêt sur des dizaines de milliers d'hectares, décaper le sol sur une profondeur d'au moins un mètre, trier les terres extraites, et procéder à la détection électromagnétique des sols vierges ainsi mis au jour: ce serait une nouvelle catastrophe pour l'environnement, et aussi pour les finances de l'Etat.

Par ailleurs aucune détection électromagnétique ne permet d'éliminer 100% des objets métalliques enfouis. La position et l'orientation de certains engins les fait échapper à la recherche : voici quelques années une bombe a explosé à grande profondeur sous un engin de forage à Stuttgart, alors même que le terrain avait été soigneusement détecté, avec assistance informatique. Un repérage portant réellement sur plus de 80% des objets magnétiques présents à moins de 50 cm de profondeur serait déjà un très beau résultat. Il resterait ensuite à creuser pour déterminer la cause de chaque point de perturbation, fréquemment plusieurs points au mètre carré.

A combien s'élève le nombre d'obus ramassés chaque année par vos services ?

Henry Belot. - J'ignore totalement le nombre d'obus tirés au cours des dix mois de combat sur Verdun. Ce chiffre ne présenterait d'ailleurs aucun intérêt pour l'estimation du problème futur. Il faut bien comprendre qu'un obus n'est par définition qu'un projectile creux, comportant un chargement actif, et tiré par une bouche à feu lisse ou rayée relevant de l'artillerie.

Ont été employés sur Verdun des obus des calibres les plus divers qui vont du 20 mm (0,137 kg) au 420 mm (800 à 930 kg). Et dans ces projectiles, il faudrait en plus considérer la très grande variété des chargements : explosifs (tolite, acide picrique, tétryl, amatol, hexanitrodiphénylamine, sans oublier la bonne vieille poudre noire), incendiaires et fumigènes (phosphore, acide chlorosulfonique, trioxyde de soufre, hexachloréthane-zinc, sulfure de carbone, ...), toxiques de combat (phosgène, chloropicrine, acide cyanhydrique, chloroformiate d'éthyle trichloré, plus de vingt toxiques lacrymogènes halogénés divers, ...- L'ypérite et les arsines ne sont apparues chez les Allemands qu'à l'été 1917 et les Français n'ont pas pu charger d'obus à l'ypérite avant le Printemps 1918).

La part de chargement des projectiles (le « rendement ») est également variable selon les modèles, les nationalités, les calibres, allant de 1% à 40 % pour les obus d'artillerie. Un décompte des obus tirés ne présenterait donc aucune signification.

D'un autre côté, il ne faut pas perdre de vue qu'à chaque déplacement du front ce qui était zone des combats devenait zone de l'arrière, et que la guerre y changeait d'apparence, mais ne cessait pas pour autant, avec pour conséquences une pollution différente. Des dépôts importants sont ainsi régulièrement découverts hors des zones de combat proprement dites, notamment sur les arrières des lignes allemandes.

Quand bien même des recherches auprès de services d'archives en France et en Allemagne permettraient de citer un tonnage approximatif du ravitaillement de la bataille, ces données n'auraient qu'un intérêt anecdotique sur le plan de l'estimation de la pollution des sols, car faussées dès le départ compte tenu du poids des accessoires de transport, des charges propulsives, des douilles, etc. Quand on me demande combien d'obus ont été tirés, je réponds toujours : beaucoup trop.

Il faudrait par ailleurs tenir compte des grandes inconnues que sont les quantités retrouvées sur le terrain après la guerre, les munitions non tirées et plus ou moins correctement récupérées ou détruites en fourneaux, celles qui ont été simplement enfouies ou jetées dans de grands trous d'eau (souvent des toxiques), celles qui ont été éliminées entre les deux guerres mondiales et sous l'occupation allemande, les travaux de déminage menés à partir de 1945 au profit du ministère de la reconstruction puis des services de la protection civile...

Aujourd'hui encore le Service du Déminage ne tient de statistiques des munitions récupérées qu'au niveau du Centre de sécurité du Déminage localement compétent, et du département depuis quelques années, essentiellement en vue d'ajuster les moyens aux besoins réels.

Pour le Département de la Meuse :

- En 2001, il a été répondu à 279 demandes d'intervention, qui ont permis l'élimination de 2574 engins de moins de 70 kilos et de 53 engins de plus de 70 kilos, ainsi que de 1905 kilos de munitions en vrac (cartouches, explosifs, déchets actifs, etc.) soit un poids total de 35016 kilos.

- En 2002, il a été répondu à 255 demandes d'intervention, qui ont permis l'élimination de 2410 engins de moins de 70 kilos et de 12 engins de plus de 70 kilos, soit un poids total de 28475 kilos.

- Au cours des onze premiers mois de 2003, il a été répondu à 346 demandes d'intervention, qui ont permis l'élimination de 3950 engins de moins de 70 kilos et de 47 engins de plus de 70 kilos, ainsi que de 1575 kilos de munitions en vrac soit un poids total de 45579 kilos.

De ces tonnages comportant des engins des deux guerres mondiales, la part imputable à la bataille de Verdun varie actuellement entre les deux tiers et les trois quarts. Le nombre de demandes ne signifie pas grand chose: une demande d'intervention peut concerner un engin de quelques dizaines de grammes ou la collecte de plusieurs tonnes de munitions.

Voici vingt ans nos tonnages annuels étaient nettement plus importants. La diminution vient d'une part de l'enlèvement des matériels signalés, mais surtout de la fin des retombées des opérations de remembrement, qui avaient mis au jour nombre d'engins jetés dans les fossés, les haies, etc. par des personnes qui ne voulaient pas se donner la peine d'appeler les démineurs – sans oublier le fait qu'il n'y avait pas de service spécifique entre les deux guerres mondiales. La majorité des engins récupérés en forêt aujourd'hui se trouve loin des chemins, dans les endroits les plus reculés et inaccessibles. La collecte d'une tonne de munitions de la Première Guerre Mondiale est aujourd'hui bien plus éprouvante pour les personnels que celle de cinq tonnes il y a vingt ans.

Existe-t-il d'autres types de munitions ?

Henry Belot. - On parle toujours d'obus. La Première Guerre Mondiale a toutefois vu l'emploi de bien d'autres types de munitions, dont certaines connurent une application plus intense entre 1939 et 1945.

En 1914, les grenades à main étaient considérées comme une munition dépassée, car elles avaient fort peu servi en 1870, et ne subsistaient que dans la Marine ou les fortifications. Dans une guerre que tous prévoaient

dominée par le mouvement, ces grenades sphériques en fonte garnies de poudre noire et lancées à vingt mètres dans le meilleur des cas n'avaient guère leur place.

Lorsque le front se figea dans les tranchées, l'importance de la grenade à main dans le combat quasi corps à corps fut démontrée. Il fallut alors faire appel aux vieux matériels existants, peu adaptés aux nouvelles conditions d'emploi, et surtout en réaliser de nouveaux et en grandes quantités sans pour autant nuire à l'effort de la guerre dans des secteurs plus conséquents.

Dans un domaine qui restait entièrement à découvrir, les tâtonnements suivis d'applications sur le terrain amenèrent une très grande diversité de principes et de modèles, souvent éphémères: une quarantaine chez les Français, une trentaine chez les Allemands, et à peu près autant chez les Britanniques. De tous ces types d'engins à main seuls quelques-uns étaient encore en fabrication au jour de l'Armistice.

Les grenades à fusil par contre semblaient aux Allemands d'un emploi plus prometteur, car ils avaient assez bien assimilé les enseignements de la guerre russo-japonaise et du siège de Port-Arthur. Ils disposaient donc de quelques grenades à fusil (à tige) modèle 1913, peu efficaces sur un sol meuble et bientôt remplacées par un modèle 1914 plus sensible. Quant aux Français et aux Britanniques, ils durent innover sous la pression des circonstances qu'ils n'avaient pas voulu envisager, et ne commencèrent à disposer de grenades à fusil qu'au cours de l'année 1915.

La proximité des tranchées adverses amena également d'autres productions plus ou moins empiriques, comme les catapultes, les lance-grenades spécialisés et les mortiers de tranchée. Nous pourrions classer tous ces engins dans la catégorie des matériels de tranchée, en sachant toutefois que certains étaient primitifs, parfois artisanaux, et que d'autres représentaient de réelles bouches à feu d'une artillerie spécialisée, dont la reprise de la guerre de mouvement amena le déclin au cours de l'année 1918.

Dans ce domaine également l'Allemagne avait pris une petite avance technologique tandis que les alliés durent totalement improviser. On constatera donc une grande diversité de modèles chez les Français, avec une forte proportion de ratages et de productions de fortune, tandis que les matériels allemands pouvaient se classer en artillerie de tranchée et en matériels d'appoint moins performants, réalisés le plus souvent au cours de 1915 en attendant que l'artillerie de tranchée proprement dite, Minenwerfer légers, moyens et lourds, ait été construite par l'industrie en nombre suffisant et dans des versions qui s'amélioraient à mesure de l'expérience du feu.

Les projectiles de tranchée représentent une part importante des munitions que les démineurs éliminent dans les zones de combat de Verdun, souvent avec un risque bien supérieur à celui des projectiles de l'artillerie classique. Ils sont également en cause dans bon nombre d'accidents survenus à des imprudents.

La mine exista fort peu. Je n'en connais qu'un modèle élaboré à l'échelon industriel. Il s'agissait d'un engin allemand dispersant des balles mais déclenché électriquement à distance par un observateur, et donc fort éloigné du concept d'engin posé et abandonné sans contrôle tel qu'on le vit généralisé au cours de la seconde guerre mondiale.

Le piégeage de munitions fut par contre innové, et les Allemands construisirent des artifices de déclenchement à pression ou à traction qui s'adaptaient sur des projectiles d'artillerie ou de tranchée et les faisaient exploser au passage d'un homme ou d'un véhicule. Ils mirent également au point des fusées à long retard chimique dont ils garnissaient des engins abandonnés lors de replis. Rassurez-vous : les Français en ont inventé également !

La bombe d'avion vit réellement le jour pour croître en efficacité et en importance au fil des années de guerre.

En 1914 l'aéroplane était surtout considéré comme un moyen de reconnaissance et d'observation, un peu comme une cavalerie légère qui verrait les choses de haut. Le réglage des tirs d'artillerie et la photographie aérienne étaient également au programme.

Quelques largages d'engins plus ou moins explosifs avaient bien eu lieu, notamment en 1910 par les Italiens opérant en Libye et aussi au cours de la guerre civile du Mexique, mais les faibles capacités d'emport des avions et les principes mêmes des bombes rendaient ces opérations plus anecdotiques qu'efficaces.

On comptait par contre sur des pluies de fléchettes larguées en grand nombre sur des unités de cavalerie, et capables de traverser le cavalier. Seul le dirigeable pouvait réellement bombarder, avec par ailleurs une autonomie et une fiabilité supérieures à celles de l'avion tant que tout se passait bien.

Les capacités des avions s'améliorèrent toutefois rapidement et les qualités des projectiles air-sol également. Les belligérants usèrent essentiellement de bombes explosives, mais aussi de bombes incendiaires et de bombes éclairantes.

En 1916, les bombes instables et ventruées de la firme rhénane Carbonit, conçues en 1914 par l'Allemagne pour une commande mexicaine, cédèrent enfin la place aux bombes P. u. W. à l'aérodynamisme exemplaire, stabilisées et armées par autorotation et qui furent produites en versions de 12 kilos et 50 kilos, puis de 100 kilos, 300 kilos et finalement d'une tonne en 1918.

Les Britanniques développèrent toute une gamme de bombes à haut rendement explosif et paroi mince ou à paroi épaisse et effets anti-personnels accrus. Des bombes britanniques furent larguées sur la Lorraine. Quant aux Français, ils débutèrent dans la voie de l'obus d'artillerie modifié pour être largué, poursuivirent avec des bombes plus ou moins bien conçues par la firme Michelin, et finirent par rejoindre les autres belligérants en réalisant des séries de bombes spécifiques bien dessinées mais peu adaptées à la production de masse et aux contraintes du service en campagne, - non sans passer par l'intermédiaire de « bombes binaires » dont les deux chargements liquides entaient censés se mélanger au cours de la chute : l'engin explosait plus ou moins bien à l'impact selon la qualité du mélange, mais surtout intoxiquait gravement l'équipage lorsque la bombe restait accrochée et que le mélange était en cours.

Quant aux Américains, ils arrivèrent après la bataille de Verdun, et le corps expéditionnaire refusa systématiquement les bombes fabriquées outre-Atlantique, préférant continuer à se ravitailler chez les Français.

Le champ de bataille de Verdun recèle essentiellement des bombes allemandes P.u.W. de 12 kilos, quelques vieilles bombes Carbonit du même ordre de poids, et quelques bombes françaises réalisées à partir d'obus modifiés. La plupart sont découvertes sur les arrières des tranchées de mêlée : l'imprécision des largages ne permettait guère de bombarder les premières lignes où amis et ennemis entaient au contact.

Outre les munitions explosives, la Première Guerre Mondiale vit le développement d'engins à chargements toxiques, incendiaires et fumigènes.

Les fumées devaient permettre de masquer les mouvements de troupe ou les travaux en cours, éventuellement d'aveugler l'adversaire. Tous les belligérants firent donc appel à des projectiles fumigènes mais aussi à des générateurs de fumée statiques, bien plus efficaces pour masquer de vastes zones.. Les agents fumigènes étaient principalement du phosphore chez les Britanniques, les Américains et les Français, et à base de trioxyde de soufre, d'acide chlorosulfonique et autres liquides corrosifs et volatils chez les Allemands, ultérieurement copiés par les Français.

Les agents incendiaires présentaient un intérêt certain dans la lutte contre les aéronefs. Leur emploi contre des objectifs terrestres était plus restreint. Issue de la technique du siège l'arme incendiaire devait à la fois permettre de ruiner les approvisionnements des assiégés et inciter les populations lésées dans leurs biens à exiger la reddition. Ce cas de figure ne correspondait pas à la réalité des tranchées. Tous les belligérants réalisèrent toutefois des grenades incendiaires. Les Allemands disposaient également de bombes incendiaires larguées par avions sur les arrières, de projectiles incendiaires pour Minenwerfer moyens, à la thermitte et au sodium en 1914, à l'anthracène en 1918, et d'obus incendiaires contre les avions mais aussi contre les objectifs terrestres, notamment des obus renfermant des cylindres de celluloid initiés par une mince couche de phosphore. Les Britanniques développèrent aussi des bombes incendiaires, des projectiles incendiaires de tranchée et des obus incendiaires, faisant essentiellement usage de phosphore blanc également fumigène. A noter que certains obus au phosphore britanniques présentaient la même construction que les obus toxiques correspondants.

Quant aux Français, ils utilisèrent surtout le phosphore en solution, accompagné d'éléments brûlant plus longtemps comme des cylindres de celluloid ou des sachets incendiaires. Les projectiles étaient des obus et quelques bombes.

Les toxiques de combat représentèrent une innovation dans l'art de la guerre, non par leur idée, mais par leur emploi. Les conventions auxquelles les principaux belligérants avaient souscrit interdisaient l'emploi de projectiles qui n'agissaient que par leur chargement toxique. L'utilisation de bouteilles de chlore par les Allemands en 1915 n'était pas expressément interdite par les traités. Il en allait de même pour le tir des premiers obus chimiques allemands dont l'ogive était explosive tandis que la partie cylindrique du corps renfermait un vase de plomb qui contenait un agent toxique lacrymogène qui se serait décomposé au contact de l'acier: l'obus produisait des éclats et était donc licite, le chargement chimique n'étant considéré que comme un adjuvant.

Seuls les Allemands étaient alors en mesure de remplacer une partie de la charge explosive par un récipient cylindrique renfermant un liquide : leurs obus de 15 cm étaient fermés par un culot vissé, de même que les projectiles incendiaires de 17 cm pour Minenwerfer moyen. Au cours de l'année 1915, les seuls projectiles chimiques qu'ils tirèrent furent des semi-explosifs lacrymogènes.

A tout prendre, un agent lacrymogène était au moins aussi utile qu'un agent mortel : en 1915-1916 il fallait beaucoup de toxique suffocant pour mettre un homme hors de combat en le tuant ou en le blessant gravement, alors que les lacrymogènes agissaient rapidement pour de faibles concentrations. Leurs cibles privilégiées étaient les pièces d'artillerie, pour lesquelles l'absence d'un homme provisoirement aveugle, ou gêné dans son service par le port d'un masque de protection, entraînait une forte chute du rendement de la bouche à feu. Un règlement de l'arme chimique britannique est explicite à ce propos : « le but du tir d'obus chimiques est avant tout d'obliger l'adversaire à mettre son masque à gaz... ».

Il ne faut d'ailleurs pas négliger la haute toxicité des agents lacrymogènes de l'époque : tous étaient toxiques, pouvant blesser gravement ou même tuer à de hautes concentrations. Certains de ces agents présentaient un indice de toxicité de l'ordre de celui de l'acide cyanhydrique. L'effet lacrymogène immédiat était plutôt une sauvegarde pour le personnel exposé, qui était obligé de se protéger, alors que le suffocant mortel qu'est le phosgène pouvait se respirer sans réellement mettre en garde le futur intoxiqué, avec pour conséquence un œdème pulmonaire toxique, souvent mortel.

De fait ce furent les Français qui tirèrent les premiers obus uniquement toxiques. Ces obus avaient été réalisés au cours de l'année 1915, chargés en acide cyanhydrique (obus N°4) et en phosgène (obus N°5). Devant la catastrophe qui s'annonçait à Verdun le gouvernement autorisa l'emploi des obus N°5 qui furent pour la première fois tirés à Fleury le 21 février 1916. Réputés trop toxiques, les obus N°4 ne furent tirés que le premier juillet 1916, sur le front de la Somme.

En fait le phosgène des obus N°5 s'avérait bien plus efficace que l'acide cyanhydrique des obus N°4, mortel à une concentration donnée mais sans effet notable sous ce seuil d'action. En outre ce toxique devait être dilué dans du fumigène car il était combustible et ses vapeurs étaient trop légères pour descendre dans les tranchées et les abris. Les obus N°4 furent un ratage qui perdura, brièvement copié par les Britanniques mais jamais envisagé par les Allemands qui avaient sous les yeux l'inefficacité de la munition française.

En 1916, les Allemands se lancèrent à leur tour dans la production d'obus suffocants. La construction de leurs obus et projectiles pour Minenwerfer ne permettait pas encore un chargement en phosgène dont la tension de vapeur était trop élevée pour qu'il soit versé par l'œil trop large des obus. Ils préférèrent le chloroformiate d'éthyle trichloré, moins volatil, un peu moins toxique mais lacrymogène, et surtout que l'on pouvait verser un peu comme de l'eau. La fabrication de ce « Perstoff » était en outre immédiatement possible en poursuivant simplement la chloration d'un lacrymogène qu'ils élaboraient déjà, donc sans installation nouvelle. La formulation de agent toxique pourrait être considérée comme deux molécules de phosgène accolées, d'où son surnom anglo-saxon de diphosgène. Les tout premiers obus allemands de 7,7 cm courts chargés en diphosgène furent tirés en Mai 1916. Parfaitement inefficaces car utilisant un corps d'obus à trop faible capacité, ils furent rapidement relayés par de nouveaux obus conçus en 1915, à capacité accrue, dans les calibres de 7,7 cm, 10,5 cm et 15 cm.

Les Français gardèrent toutefois la supériorité technique dans la guerre chimique jusqu'à ce que les Allemands inaugurent les obus à l'ypérite et les obus à l'arsine à l'été 1917.

La bataille de Verdun a-t-elle été une source de pollution de l'environnement ? Si oui, sous quelle forme, à quel degré et sur quelle durée ? Et aujourd'hui ? Trouve-t-on trace dans le sol, en quantité dangereuse, de métaux lourds ou de substances chimiques issus de l'activité militaire de 1914 – 1918 ? En définitive, le champ de

bataille de Verdun représente-t-il aujourd'hui une zone réellement polluée, particulièrement dangereuse pour l'homme ?

Henry Belot. - Il est évident que la bataille de Verdun a été une source de pollution – ou plutôt de modification – de l'environnement. Encore faut-il estimer ces nuisances anciennes (pour reprendre le terme Altlasten de nos collègues allemands) dans leur contexte à la fois historique et géographique. Avant tout, il ne faut pas considérer ces nuisances comme un ensemble actuel et homogène, mais bien comme la présence de millions de points de pollutions diverses en qualité, en quantité (de la simple bille de plomb au tas de plusieurs tonnes d'obus) et en évolutions variables au fil des siècles, dépendant pour une part de conditions environnementales imprévisibles comme la nature chimique et biologique du terrain d'un sous bois précis dans trois siècles.

Il n'incombe pas à un démineur, fonctionnaire de l'Etat, de chiffrer la pollution en fonction de normes contemporaines, et il n'est pas formé pour cela. En s'impliquant par ailleurs dans une bataille de chiffres plus ou moins fiables et exploitables par des politiques ou des industriels, il contreviendrait à la règle d'objectivité qui doit rester celle de tout service public. Il peut par contre attirer l'attention du lecteur par des remarques sur des points particuliers pour lesquels sa profession lui permet un point de vue non engagé.

Comme la plupart des activités humaines, la guerre modifie plus ou moins le territoire sur lequel elle s'exerce. Lorsque cette modification génère des nuisances pour le maintien des espèces, on la qualifie de pollution.

La bataille de Verdun a considérablement bouleversé les sites. Des villages ont été détruits ou anéantis, les rares zones boisées ont été hachées par l'artillerie et les tirs d'armes d'infanterie. Les deux camps ont déversé d'énormes quantités de munitions, notamment des projectiles d'artillerie et de pièces de tranchée.

La majeure partie de ces engins a fonctionné, et leur chargement s'est transformé en vapeurs plus ou moins toxiques qui retournèrent dans le circuit naturel, de même que les vapeurs nitreuses, l'oxyde de carbone et autres produits résultant de la combustion des poudres propulsives qui servirent à les lancer.

Les matières solides restant sur le terrain consistent donc essentiellement en métaux ferreux : fonte, fonte aciérée et acier constituant les corps des projectiles.

Beaucoup de plomb a également été déversé sur les champs de bataille, essentiellement sous la forme de balles sphériques chassées par des obus à balles que l'on surnommait les Shrapnell. D'autres métaux – cuivre, laiton, bronze, zinc, aluminium,... sont également présents, en quantités moindres toutefois car issus pour l'essentiel des dispositifs de fonctionnement : fusées, détonateurs.

Un cas particulier est représenté par le mercure. De formulation CNO – Hg – ONC, le fulminate de mercure fut l'explosif primaire le plus couramment utilisé pour la confection des détonateurs de la Première Guerre Mondiale. Dans un gramme de fulminate de mercure, on trouve donc 0,704 g de mercure. Un détonateur français modèle 1899 du type équipant la quasi-totalité des fusées pour obus explosifs ou chimiques était chargé à deux grammes de fulminate de mercure. La charge des détonateurs allemands initiant les obus explosifs variait avec le type de fusée; elle était en moyenne de l'ordre du gramme, fréquemment constituée de fulminate de mercure, parfois aussi d'azoture de plomb. A l'explosion du projectile, les composés mercuriques étaient vaporisés et finissaient par retomber dans la nature.

Tous les projectiles parvenus dans la zone des combats n'ont pas fonctionné. Certains n'ont tout simplement pas été tirés : stocks abandonnés, dépôts détruits par faits de guerre, approvisionnements cachés, perdus ou oubliés. Une part appréciable des projectiles tirés n'a pas éclaté, souvent par manque de sensibilité de la fusée à l'impact sur un sol trop meuble.

A la fin des combats, des opérations dont l'envergure était bien évidemment en rapport avec les faibles moyens de l'époque ont été brièvement menées en vue de nettoyer les champs de bataille. D'importantes quantités de métaux ont été ainsi récupérées pour être valorisées dans une France qui devait renforcer son industrie métallurgique pour se reconstruire. On ramassa ainsi beaucoup de laiton et de ferrailles.

Des stocks de projectiles furent plus ou moins correctement détruits par pétardement, dispersant trop fréquemment des engins seulement endommagés et qui n'en devinrent que plus dangereux.

Bien souvent de grandes quantités d'obus et de projectiles de tranchée furent simplement enfouies ou immergées dans des mares ou des cratères remplis d'eau. Ce fut à de nombreuses reprises le cas des projectiles chimiques, probablement à l'issue d'expériences malheureuses. En effet la destruction en masse d'engins chimiques à faible charge d'éclatement nécessite l'emploi de beaucoup plus d'explosif que dans le cas des engins à chargement brisant, et le chargement chimique est de toute façon libéré, avec les nuisances que l'on pouvait attendre d'une dispersion rapide et concentrée. Aujourd'hui encore une forte proportion des dépôts découverts enfouis ou immergés consiste en projectiles chimiques. Nous avons déjà dit que les chargements actifs des projectiles non-éclatés restés sur le terrain peuvent être très variés et qu'il pouvait s'agir notamment d'explosifs brisants, de toxiques de combat, d'agents fumigènes ou incendiaires, de phosphore, solide ou en solution par du sulfure de carbone.

La mélinite (acide picrique, trinitrophénol) était le chargement classique des obus et relais d'amorçage de l'artillerie française. Les Allemands l'avaient également adoptée en 1888, mais remplacée depuis 1902 par le trinitrotoluène. L'acide picrique en poudre comprimée constituait toutefois l'essentiel des relais de détonation des obus explosifs et chimiques allemands.

Outre le trinitrotoluène et le trinitrophénol, d'autres explosifs furent utilisés sur le champ de bataille, non seulement pour le chargement des projectiles les plus divers, mais aussi comme explosifs de démolition, pour garnir par exemple les fourneaux de mine que l'on faisait exploser sous les positions adverses. On observera ainsi des explosifs nitrés, des explosifs à base de nitrate d'ammonium et des explosifs perchloratés, ces deux dernières familles s'incorporant assez vite au milieu ambiant en se décomposant lorsqu'elles ne sont plus protégées.

Avec le temps, les corps des projectiles se corrodent, l'acier bien plus rapidement que la fonte, l'agression dépendant surtout du milieu qui les renferme. La détérioration de l'enveloppe aboutit logiquement à soumettre plus ou moins rapidement le chargement à l'action du milieu ambiant, et donc à sa dégradation, avec production de nouvelles substances de dangers variables.

Il faut bien comprendre que le processus de dégradation est lent mais inéluctable à échéance relativement longue, à moins que l'engin ne soit auparavant découvert et éliminé par des spécialistes. Dans l'état des techniques actuelles, seules les activités humaines permettent la découverte d'un maximum d'engins de guerre. Il ne faut pas réellement compter sur la détection électromagnétique, dont les possibilités sont trop limitées en raison notamment de l'impossibilité de faire la différence entre une simple ferraille et un engin chargé, de sa faible portée en profondeur, des perturbations par l'environnement, et donc de son manque de fiabilité, pour ne pas parler de son coût et de sa lenteur.

Une bonne détection préalable à la dépollution du champ de bataille exigerait un terrain propre, exempt de perturbations, plat et dégagé de tout obstacle et de toute végétation ligneuse, bref un champ de bataille qui aurait été déjà nettoyé.

Interdire pour cause de pollution toute activité professionnelle ou autre sur un ancien champ de bataille supprimerait toute chance pour un engin de guerre d'être jamais découvert et détruit, et lui permettrait donc de vieillir lentement, de se dégrader et de se transformer au fil des siècles en un nouveau point de pollution chimique.

Il importe par contre d'informer les visiteurs et professionnels sur les risques présentés par les engins de guerre et de prohiber toutes les actions susceptibles de provoquer un accident. Il s'agira d'ailleurs le plus souvent de rappel d'interdictions déjà en vigueur, concernant par exemple la recherche et la collecte des engins de guerre, le pillage des sites historiques, les feux en forêt, le camping sauvage. Encore faudra-t-il se donner les moyens de faire respecter ces interdictions.

Il conviendra en outre d'inviter les visiteurs permanents du champ de bataille à faire preuve de civisme en signalant aux services spécialisés les engins de guerre qu'ils auraient repérés.

La protection des visiteurs des sites historiques peut être assurée par la mise en place de nombreux panneaux explicatifs et l'établissement d'itinéraires recommandés. Chacun a le droit de trouver sa place dans l'histoire, et il n'y a pas d'exemple qu'un touriste visitant les lieux où son arrière-grand-père s'est battu pour son pays ait été

victime d'un accident par munition de la Première Guerre Mondiale sans qu'il y ait eu, de sa part ou d'une autre personne, un acte dangereux, délibéré et illégal.

Le fait que les forêts qui couvrent d'anciennes zones de combat sont régulièrement parcourues par des personnels de l'office forestier et de la fédération des chasseurs assure déjà un minimum de surveillance dont la cessation laisserait le champ libre aux pillards et autres détracteurs de l'ordre et de la sécurité publique. Dans le cas particulier de la chasse, il conviendrait d'ailleurs de démontrer, analyses sérieuses et objectives à l'appui, que la consommation des bêtes abattues assure un transfert de la pollution des sols vers l'homme. N'oublions pas que c'est avant tout la chasse raisonnable qui empêche la prolifération de prédateurs et protège l'agriculture.

Sans le concours des agents de l'Office National des Forêts, les quelques dizaines de tonnes d'engins dangereux que les démineurs extraient chaque année des zones de combat de Verdun resteraient en place et amplifieraient la contamination des sols dans les siècles à venir.

Ces munitions, datant de presque un siècle, présentent-elles encore aujourd'hui des risques réels ? Si oui, lesquels?

Henry Belot. - Ces munitions, même datant de presque un siècle, présentent encore aujourd'hui des risques réels mais le plus souvent différents de ceux du temps de la bataille. Considérons un obus allemand de 7,7 cm : il se compose du corps de l'obus, du chargement qui lui est associé, et du dispositif destiné à faire fonctionner l'ensemble : la fusée.

Le chargement d'un obus au calibre de 7,7 cm peut être très varié :

- balles en plomb ou balles incendiaires chassées par une charge de poudre noire pour les obus Shrapnell de 7,7 cm modèles 1896 explosif brisant (mélinite, trinitrotoluène,...) pour les obus explosifs de 7,7 cm modèles 1896, 1914, 1915, 1915 allongé, 1916, modèle C à longue portée,
- Fumigène sulfurique pour certains obus modèle 1916 modifiés en 1918, toxiques : lacrymogènes, suffocants, vésicants (ypérite), arsines, ... chargés dans des corps d'obus initialement prévus pour l'explosif.

De fait, la munition devient le plus souvent plus dangereuse à mesure de son vieillissement. Certains engins qui étaient encore transportés sans problèmes voici vingt ans doivent être impérativement détruits sur place par les démineurs. On constate fréquemment que ce qui se dégrade le plus vite dans un engin de guerre, ce sont avant tout les dispositifs de la fusée destinés à éviter les accidents au tir et en cours de manipulation : les ressorts se fatiguent, les goupilles se corrodent, les grains de poudre calant certains mécanismes sensibles se désagrègent et tombent en poussière...

Les explosifs et détonateurs par contre restent toujours actifs, et même plus sensibles. A titre d'exemple, certains explosifs comme la mélinite française ou la GrF 88 allemande réagissent avec les métaux ferreux des corps d'obus pour produire des sels sensibles au choc, au frottement, à la chaleur. On isolait donc le métal par une très mince couche d'étain, qui s'est avariée avec le temps : des sels sensibles se sont formés, notamment dans les secteurs filetés qui ne pouvaient être étamés ou émaillés. Dévisser une fusée ou une gaine sans savoir si le frottement ne va pas faire exploser l'obus est aujourd'hui un peu comme jouer à la roulette russe : inutile et dangereux, et donc idiot.

Faire du feu en forêt sans savoir si l'on ne va pas chauffer un vieil obus enterré jusqu'à ce qu'il explose est aussi faire preuve d'une belle inconscience. Pire encore : on a vu des fous jeter un obus dans un feu : l'explosion peut se produire tout de suite ou quelques heures plus tard.

La collectionnisme ne concerne pas uniquement les timbres ou les coquillages. De plus en plus de gens collectionnent les engins de guerre, le plus souvent en parfaite violation de la législation. Ces matériels font fréquemment l'objet d'échanges ou de ventes, parfois sans même avoir été neutralisés. La grande majorité des accidents par engins de guerre touche des collectionneurs, lesquels se figurent bien à tort tout savoir ou ne rien risquer avec d'aussi vieilles munitions.

Il arrive aussi qu'avec l'âge les corps d'obus, de grenades ou d'autres projectiles perdent de leur étanchéité. Lorsque le chargement de la munition consiste en toxique de combat, cet agent se vaporise plus ou moins vite et

le gaz risque d'intoxiquer la faune, la flore et les promeneurs. Si l'engin chimique est encore dans le sol, il n'y a le plus souvent qu'une pollution locale, et avec le temps la nature reviendra à la normale. Si la munition a été extraite par contre, la diffusion du gaz est bien plus rapide, surtout par temps chaud. Et dans le cas de l'ypérite le toxique qui s'évade est liquide et toxique par simple contact.

Quand l'agent chimique qui s'évade de son contenant est constitué de phosphore, en solution ou solide, il prend feu spontanément au contact de l'air, et la petite charge qui était destinée à le disperser finit par exploser à son tour, projetant tout le chargement dans un rayon de quelques dizaines de mètres avec des risques graves d'incendie et surtout de contamination des personnels.

La présence des munitions ne doit toutefois pas interdire les activités raisonnables. Il convient avant tout d'interdire et de sanctionner la collection et le trafic d'engins de guerres, de même que le pillage des sites des champs de bataille qui appartiennent à l'histoire de la France et de l'Allemagne. Il faut aussi informer tous ceux qui œuvrent sur les anciennes zones de combat des risques que présentent les engins de guerre en cas de manipulation intempestive. Le Centre du Déminage de Metz prend en charge depuis plusieurs années les actions de sensibilisation des personnels forestiers du département de la Meuse.

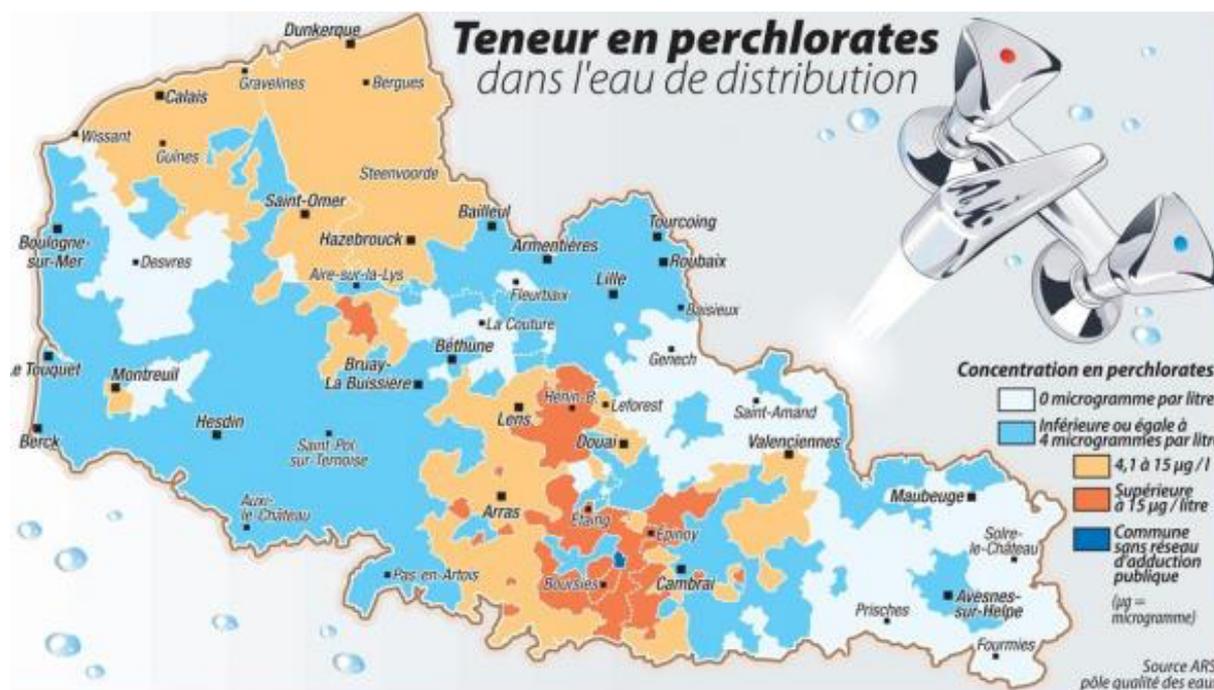
Le fait qu'un risque existe pour les imprudents ne doit pas faire obstacle au devoir de mémoire, lequel se traduit aujourd'hui par une forme particulière de tourisme, louable lorsqu'il forme l'esprit des nouvelles générations et s'exerce avec respect et sans recherche du spectaculaire.

Nous n'avons pas d'exemple d'accident entièrement fortuit survenu à des promeneurs des champs de bataille. Tous les accidents de personnes survenus résultent de l'action délibérée d'une des victimes, et d'une faute impardonnable dans la grande majorité des cas.

Perchlorates dans l'eau : pourquoi rien ne bouge (publié le 28/01/2016)

Sophie Filippi-Paoli

Octobre 2012 : une alerte à la pollution aux ions perchlorates est lancée dans la région. Les bébés de moins de six mois et les femmes enceintes et allaitantes de 544 communes du Nord-Pas-de-Calais sont priés de ne plus boire l'eau du robinet. Aujourd'hui, la situation n'a pas beaucoup évolué.



1. Le constat.

Les perchlorates, c'est quoi ? Les perchlorates sont issus des explosifs et de certains engrais produits au Chili. **Dans le Nord - Pas-de-Calais, la pollution provient essentiellement des bombardements liés à la guerre 14-18 et des munitions stockées depuis ce conflit.** Ce qui explique que les communes les plus touchées se trouvent sur la ligne de front de la Première Guerre mondiale. Deux arrêtés préfectoraux ont été pris dans la région pour restreindre la consommation d'eau en 2012. Celui du Nord a été réactualisé en 2014.

Au départ, il y a une alerte on ne peut plus sérieuse. Avec conférence de presse et arrêté préfectoral de restriction d'eau du robinet pour les femmes enceintes, allaitantes (à partir de 15 microgrammes (μg) par litre) et les nourrissons de moins de six mois (à partir de $4\mu\text{g/l}$) dans 544 communes du Nord - Pas-de-Calais.

On en parle beaucoup, on s'inquiète. **À dose élevée et prolongée, les perchlorates peuvent devenir des perturbateurs endocriniens et agir sur le fonctionnement de la thyroïde.** Rien de moins.

Aujourd'hui, la pollution aux ions perchlorates concerne encore... 436 communes dont 124 qui présentent des taux supérieurs à 15 µg par litre. Le seuil maximal de notre infographie. Donc, quatre ans plus tard, rien, ou presque, n'a changé.

2. Les solutions.

Des solutions existent pourtant. Chez Véolia (160 communes, 80 % de la population concernée par la pollution), on a même **trouvé le moyen de dépolluer l'eau en la traitant** : « Nous avons fait des essais pendant un an et on a mis au point une technique efficace, explique Michel Chaumontet, directeur des services techniques Veolia

Eau Nord-Ouest. *Actuellement, on se penche sur la façon de traiter cette pollution en amont. Nous cherchons comment situer les matériels métalliques issus de la Première Guerre qui polluent l'eau aux ions perchlorates. Les premiers résultats sont encourageants.* »

Un groupe de travail avec les grandes métropoles de la région a été constitué et planche sur ces techniques. « *Aujourd'hui, nous nous interrogeons sur le coût pour aller retirer ces masses. L'autre solution serait de bloquer les mécanismes de transfert des ions perchlorates vers l'eau.* »

3. Les freins.

Une solution, des réflexions, un groupe de travail... et une carte de pollution qui n'évolue pas. Directeur du pôle aménagement à la communauté urbaine de Douai, spécialiste de la question et membre du groupe de travail, Jean-Jacques Hérin explique : « *Les moyens de traitement qui existent n'ont pas les agréments nationaux.* » Là, on aborde aussitôt la question du coût, évalué par un spécialiste de l'eau entre 10 et 20 centimes supplémentaires par m³. De quoi jouer un rôle central dans l'apparent immobilisme des collectivités (communes et communautés urbaines). « *C'est vrai mais il n'y a pas que cela*, se défend le technicien. La véritable solution serait de réduire la pollution à la source, ce sur quoi nous réfléchissons. *Comme il s'agit de perchlorates liés à des faits de guerre puisque la ligne de pollution suit celle du front de 14-18, ce serait plutôt à l'État de dépolluer. Ce n'est pas gagné !* »

4. Une restriction justifiée ?

La Direction générale de la santé parle dans sa directive du 27 avril 2015 de recommandation et non de restriction. « *Nous sommes les deux seuls départements de France à avoir pris un arrêté de restriction alors que nous ne sommes pas les seuls à être pollués* », insiste Jean-Jacques Hérin.

À titre d'exemple, la Somme largement concernée par une pollution entre 4 et 12 microgrammes par litre n'a pas demandé un usage restreint aux consommateurs d'eau du robinet. Cela dit, comme l'indique Olivier Thibaut, directeur de l'Agence de l'eau Artois-Picardie, une étude technique de l'ANSES (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation) sur la pollution aux ions perchlorates est en cours depuis deux ans et on ne connaît pas encore ses résultats.

« *Le problème avec ce genre de phénomène est qu'on n'aura le fin mot de l'histoire que dans quelque temps. Les études épidémiologiques sont très compliquées à mener. Un principe de précaution n'est donc pas forcément la mauvaise décision. Il faut simplement ensuite la réévaluer dès que l'on a des nouvelles données.* »

Annexe IV: Méthodes de dosage du perchlorate

Les perchlorates représentent aujourd'hui un défi analytique. Ils sont suffisamment dangereux pour justifier le développement de techniques de dosage spécifiques. La plupart des techniques actuelles demeurent assez récentes et nécessitent du matériel de laboratoire lourd rendant impossible une analyse sur le terrain.

- Méthode de référence :

La technique de référence actuellement préconisée par l'ANSES et l'EPA repose sur la chromatographie à échange d'ion. Une colonne à échange d'anions est utilisée et les anions ClO_4^- sont séparés des autres ions en utilisant une phase mobile qui est une solution aqueuse de KOH; la plus petite concentration déterminée selon leurs standards de qualité est de 0,1 $\mu\text{g/L}$. La limite de détection de la méthode a été déterminée comme étant de 0,02 $\mu\text{g/L}$ dans l'eau et un standard interne de $\text{Cl}^{18}\text{O}_4^-$ est utilisé. L'EPA a utilisé une solution aqueuse de 65 ou 75 mM en KOH pour la phase mobile ce qui assurait d'avoir la force d'élution désirée. Cette limite de détection est particulièrement basse par rapport à d'autres, mais implique de disposer d'un couteux détecteur de spectromètre de masse.

- Exemple de méthode en développement, cas du LASEM de Toulon :

La méthode décrite ci-dessus présente de nombreux avantages : forte sensibilité, limite de détection basse. Elle présente aussi de nombreux freins à son utilisation : elle reste couteuse, nécessite des techniciens formés à l'utilisation d'un chromatographe à échange d'ions et n'est pas réalisable en ambulatoire.

Le LASEM de Toulon travaille actuellement sur le développement d'une méthode d'analyse rapide et réalisable sur le terrain avec du matériel simple. Son principe repose sur la précipitation sélective des perchlorates au moyen d'une solution de chlorure de tétraphénylarsonium en milieu acide. La concentration est ensuite déterminée par analyse de la turbidité et comparaison sur une courbe d'étalonnage.

Cette méthode ne permet pas d'obtenir la même sensibilité que les techniques de laboratoire mais présente l'avantage d'être facilement réalisable. La fabrication de kit de réactifs prêts à l'emploi pourrait permettre à des personnels peu formés d'obtenir rapidement une estimation de la concentration en perchlorate dans l'eau, les sols ou l'air ce qui intéresse particulièrement les militaires. Le seul équipement alors nécessaire serait un turbidimètre portable comme il en est couramment utilisé lors des analyses de routine des eaux de captage.

Serment de Galien

Je jure en présence des maîtres de la faculté et de mes condisciples :

- D'honorer ceux qui m'ont instruit dans les préceptes de mon art et de leur témoigner ma reconnaissance en restant fidèle à leur enseignement ;
- D'exercer dans l'intérêt de la santé publique, ma profession avec conscience et de respecter non seulement la législation en vigueur, mais aussi les règles de l'honneur, de la probité et du désintéressement ;
- De ne jamais oublier ma responsabilité, mes devoirs envers le malade et sa dignité humaine, de respecter le secret professionnel.

En aucun cas, je ne consentirai à utiliser mes connaissances et mon état pour corrompre les mœurs et favoriser des actes criminels.

Que les hommes m'accordent leur estime si je suis fidèle à mes promesses.

Que je sois couvert d'opprobre et méprisé de mes confrères si j'y manque

Nicolas GAILLARD

Risque toxicologique environnemental des résidus de munitions dans la région Nord-Pas-de-Calais-Picardie

Thèse pour le diplôme d'état de Docteur en pharmacie

Université de Picardie Jules Verne

2017

Mots clés : résidus de munitions – perchlorate – toxicologie – Nord-Pas-de-Calais-Picardie

Résumé : Les deux conflits mondiaux dont la région a été l'un des principaux théâtres ont fortement marqués les sols. Encore aujourd'hui de nombreux résidus sont retrouvés et traités par les services de déminage. Si le risque en matière de sécurité publique est connu et pris en compte par les autorités, la récente découverte de perchlorate dans les eaux de captage en 2012 pose la question du devenir dans l'environnement de ces munitions et de leur potentiel impact sur la santé humaine. Or de nombreux composants de ces munitions ou leurs sous-produits de dégradation présentent des profils toxicologiques peu étudiés. Il est donc nécessaire de poursuivre les études afin de déterminer la nature et l'ampleur du risque ainsi que des moyens à mettre en œuvre.

Key words : ammunition remnants – perchlorate – toxicology – Nord-Pas-de-Calais-Picardie

Abstract : The two World War in which the region has been one of the main theaters have strongly marked the soil. Even today, many residues are found and treated by demining services. While the risk on public safety is known and taken into account by the authorities, the recent discovery of perchlorate in catchment waters in 2012 raises the question of the environmental fate of these ammunition and their potential impact on human health. However, many components of these ammunitions or their by-products of degradation present little-studied toxicological profiles. It is therefore necessary to continue the studies in order to determine the nature and the extent of the risk as well as the means to be implemented.

JURY

Président et directeur de thèse : Dr Jean-Pierre Arnould (HDR)

Membres : Pr Vincent Göeb, Dr François Marcus