Convention URCA – AERM décision 20170515
OHM Pays de Bitche (Labex DRIIHM ANR-11-LABX-0010)

Contamination pyrotechnique des Eaux Souterraines des grès du Trias inférieur

Impact de 140 années d'Activités Militaires dans le camp de Bitche

Compte-rendu du Projet CESAM

Partie 1. Contexte et approche hydrogéologique

Jessy JAUNAT, Benjamin CANCES, Béatrice MARIN
GEGENAA - EA 3795 - Université de Reims Champagne-Ardenne

jessy.jaunat@univ-reims.fr

TABLE DES MATIERES

Table des matières **2**

Liste des figures **3**

Liste des tableaux **4**

Avant - propos **5**

1. Introduction **6**

2. Contexte Général **8**

2.1 Contexte géographique et géologique *8*

2.2 Contexte hydroclimatique *11*

2.3 Contexte hydrogéologique *12*

2.3.1 La nappe des GTI 12

2.3.2 Contexte hydrogéologique local 13

2.4 Contexte historico-militaire du pays de Bitche *14*

2.4.1 Rappels historiques 14

2.4.2 Activités actuelles 14

2.5 Contamination des eaux par les activités militaires *17*

2.5.1 Modalités de contamination 17

2.5.2 Les principaux contaminants d'origine pyrotechnique 22

3. Matériels et méthodes **25**

3.1 Points de de prélèvements *25*

3.2 Prélèvements et méthodes analytiques *28*

4. Résultats et discussion **30**

4.1 Physico-chimie des eaux *30*

4.1 Variabilité physico-chimique *31*

4.2 Origine de l'eau *34*

4.3 Minéralisation *37*

4.1 Comparaison des échanges nappe-rivière *38*

4.2 Molécules d'origine militaire *39*

4.2.1 Etat des lieux 39

4.2.2 Sources de diffusion 42

5. Conclusion 43

Remerciements 44

Références 45

Annexe : Résultats d'analyses des molécules organiques d'origine pyrotechnique 48

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Localisation de la zone d'étude. En haut à gauche : Situation du département de la Moselle en France ; en haut à droite : Situation du Pays de Bitche en Moselle ; en bas : limites du camp militaire. 8

Figure 2. Carte géologique du secteur d'étude (adapté de la carte géologique vectorisée harmonisée, feuille n° 1379 ; Théobald et al., 1967– *www.infoterre.brgm.fr).* 10

Figure 3. Diagramme ombrothermique de la zone d'étude (d'après les données de 2004 à 2016 de la station de Gros-Réderching **;** 49,07°N ; 7,21°E ; http://www.meteopaysdebitche.fr). 11

Figure 4. Etendue de la nappe des Grès du Tris Inférieur (Vaute, 1999). 12

Figure 5. Évolution de la piézométrie de l'aquifère des GTI sur la zone d'étude entre 1993 et 2010 (SIGES Rhin-Meuse ; http://sigesrm.brgm.fr/, 2017 et Nguyen-Thè et al., 2010). 13

Figure 6. Organisation des zones de tirs (adapté de SYCOPARC; 2010). 15

Figure 7. Modèle conceptuel des différents modes de contamination de l'eau souterraine par les activités militaires (Jaunat et al, 2018) 17

Figure 8. Prise de vue aérienne de l'allée du galop (en haut) et au sud de la Départementale n°35 entre Bitche et Sturzelbronn en 1938 (remonterletemps.ign.fr). 19

Figure 9. Prise de vue aérienne au niveau de l'actuelle station de pompage d'Haspelschiedt en 1946 (remonterletemps.ign.fr). 20

Figure 10. Prise de vue aérienne du camp militaire aux environs du petit Hohguertel en 1951 (remonterletemps.ign.fr). 21

Figure 11 : Prise de vue aérienne du camp militaire en amont de l'étang d'Haspelschiedt prise en 1967 (remonterletemps.ign.fr). 21
Figure 12: Prise de vue satellite du petit Hohguertel, (google map). 22
Figure 13. Localisation et typologie des points de prélèvements. 26
Figure 14 : Cercles de corrélation des ions majeurs selon les axes F1 et F2 (64,16 % de la variance ; à gauche) et F2 et F3 (49 % de la variance ; à droite). 31
Figure 15 : Température et conductivité électrique mesurées en mai et juillet 2017..... 33
Figure 16 : Signature isotopique des eaux prélevées et valeurs météoriques de référence..... 35
Figure 17 : Diagramme de Piper des eaux prélevées (calculs basés sur la moyenne pour les points prélevés deux fois)..... 38
Figure 18 : Concentrations en molécules d'origine militaire retrouvées dans les eaux prélevées (LQ = limite de Quantification). 41

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Détail des activités du camp militaire de Bitche en 2008 (SYCOPARC; 2010). .. 16
Tableau 2. Seuils existants en certaines molécules d'origine pyrotechnique pour la distribution d'eau à destination de la consommation humaine. 24
Tableau 3 : Caractéristiques des points de prélèvements (N.P. : non prélevé). 27
Tableau 4 : Paramètres physico-chimiques et concentrations en ions majeurs..... 32
Tableau 5 : Importance des interactions nappe-rivières grâce aux indices physico-chimiques mesurés. 39
Tableau 6 : Concentrations en molécules d'origine militaire retrouvées dans les eaux du site d'étude (LD = Limite de détection ; LQ = Limite de Quantification ; cellule grisée = concentration inférieure à la LD ; cellule jaune = concentration entre la LD et la LQ ou très proche de la LQ ; cellule rouge = concentration supérieure à la LQ). 40

AVANT - PROPOS

Des activités militaires émettant des molécules d'origine pyrotechnique sur le camp de Bitche sont conduites depuis les années 1870. Mis à part quelques campagnes de déminage et des diagnostiques pyrotechniques très localisés (ESID METZ, 2014), aucune étude sur la qualité de l'eau en lien avec ces activités n'a été réalisée à l'heure actuelle sur ce secteur. Cette zone est située sur la partie libre de l'aquifère des grès du Trias inférieur, les échange entre la nappe et la surface peuvent donc être très rapides. La nappe concernée est utilisée localement pour l'alimentation en eau potable des 35 000 habitants du pays de Bitche. L'étude de l'impact de des activités militaires sur la qualité de l'eau de cette nappe parait donc fondamentale.

Ces travaux s'inscrivent au sein du projet CESAM (Contamination pyrotechnique des Eaux Souterraines des grès du Trias inférieur : impact de 140 années d'Activités Militaires dans le camp de Bitche) financé par l'Observatoire Homme-Milieu du Pays de Bitche (Labex DRIIHM ANR-11-LABX-0010) et l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse (AERM ; décision d'aide n°20170515). Les principaux résultats présentés au sein de ce rapport sont issus des travaux menés dans le cadre des stages de Master 2 d'Arthur Thoraval au sein de l'EA 3795 GEGENAA (Université de Reims Champagne-Ardenne) et de Mehdi Fikri au sein de l'UMR CNRS 7360 - LIEC (Université de Lorraine).

1. INTRODUCTION

Situé dans le Nord Est de la France, le Pays de Bitche regroupe 47 communes et inclut la partie lorraine du Parc Naturel Régional des Vosges du Nord (Figure 1). L'étude s'intéresse plus particulièrement au camp militaire de Bitche et à son impact sur la qualité des eaux de la nappe souterraine des grès du Trias inférieur. Les activités pyrotechniques dans le Pays de Bitche ont débuté en 1870 avec la Guerre Franco-Prussienne. Le terrain militaire actuel a également été soumis à de nombreux bombardements pendant la Première et la Seconde Guerre Mondiale. Le camp a aussi servi de terrain d'exercices militaires entre les conflits et encore actuellement.

Les munitions utilisées peuvent avoir un impact sur les concentrations en composés d'origine pyrotechnique dans l'environnement en général et les eaux souterraines et de surface en particulier. Ces composés étant souvent toxiques pour l'environnement et la ressource en eau largement utilisée pour l'alimentation en eau potable, il est important d'évaluer le risque éventuel d'une contamination liée à ces activités militaires. Dans cette zone interdite d'accès au public, des campagnes d'analyses des composés pyrotechniques dans les eaux souterraines et de surface n'ont en effet jamais été menées.

Le terrain militaire se trouve sur les formations géologiques des Grès du Trias Inférieur (GTI), faciès très poreux facilitant l'infiltration. La nappe des GTI est une ressource importante pour l'alimentation en eau potable, pour l'agriculture et les industries du Pays de Bitche. Le camp est situé sur la partie libre de la nappe qui alimente la partie captive, elle-même largement exploitée pour l'alimentation en eau potable de la Sarre (Allemagne), la Moselle (57), la Meurthe-et-Moselle (54) et les Vosges (88). Un impact des activités militaires sur la qualité des eaux de surfaces et des eaux souterraines pourrait donc avoir des conséquences non négligeables compte tenu des éventuels risques sanitaires en jeu. Le principal objectif de cette étude est donc d'évaluer l'existence d'un éventuel impact des activités militaires menées sur le camp de Bitche sur la qualité de l'eau de la nappe des GTI et, le cas échéant, de le quantifier.

Afin de répondre à cette problématique, une approche bibliographique a dans un premier temps été nécessaire pour i) améliorer la compréhension des écoulements dans l'aquifère et ii) sélectionner les points d'eau qui feront l'objet des prélèvements pour l'analyse d'une large gamme de molécules susceptibles d'être présentes au regard des archives historiques disponibles.

La banque de données ADES (www.ades.eaufrance.fr; 2018) fournit quelques données sur les ions majeurs et traces présents dans les eaux de quelques puits, forages et captages d'eaux se situant en aval hydraulique du camp. Nos campagnes de mesures ont permis de compléter et d'affiner le peu de données existantes.

Deux campagnes de prélèvements ont été menées en mai et juillet 2017. Les concentrations en ions majeurs, perchlorates et 34 molécules organiques susceptibles d'être émises dans l'environnement par les activités militaires ont ainsi été mesurées dans les eaux souterraines et de surface au sein de 18 points de prélèvements (3 sources, 8 forages, 6 points sur 4 ruisseaux et 1'étang). Ces points de prélèvements sont répartis sur le camp militaire et à son aval hydraulique. En parallèle de ces travaux, les activités microbiennes au sein de ces mêmes points de prélèvements ont elles aussi été étudiées et analysées au regard des concentrations en contaminants pyrotechnique observées. La microbiologie des eaux étant un indicateur classique de la qualité globale du milieu, l'objectif de cette approche supplémentaire était de compléter les aspects historiques, hydrogéologiques et géochimiques de la contamination souterraine par les composés pyrotechniques. Ce volet de l'étude fait l'objet d'un second rapport séparé.

Le premier volet de cette étude à caractère exploratoire sur le Pays de Bitche a permis d'une part de faire un état des lieux de l'impact de l'activité militaire sur la qualité de l'eau et d'autre part de proposer des perspectives d'études afin d'affiner ces premiers résultats.

2. CONTEXTE GENERAL

2.1 Contexte géographique et géologique

Le Pays de Bitche se situe dans le Nord Est de la France dans le département de la Moselle (Figure 1).

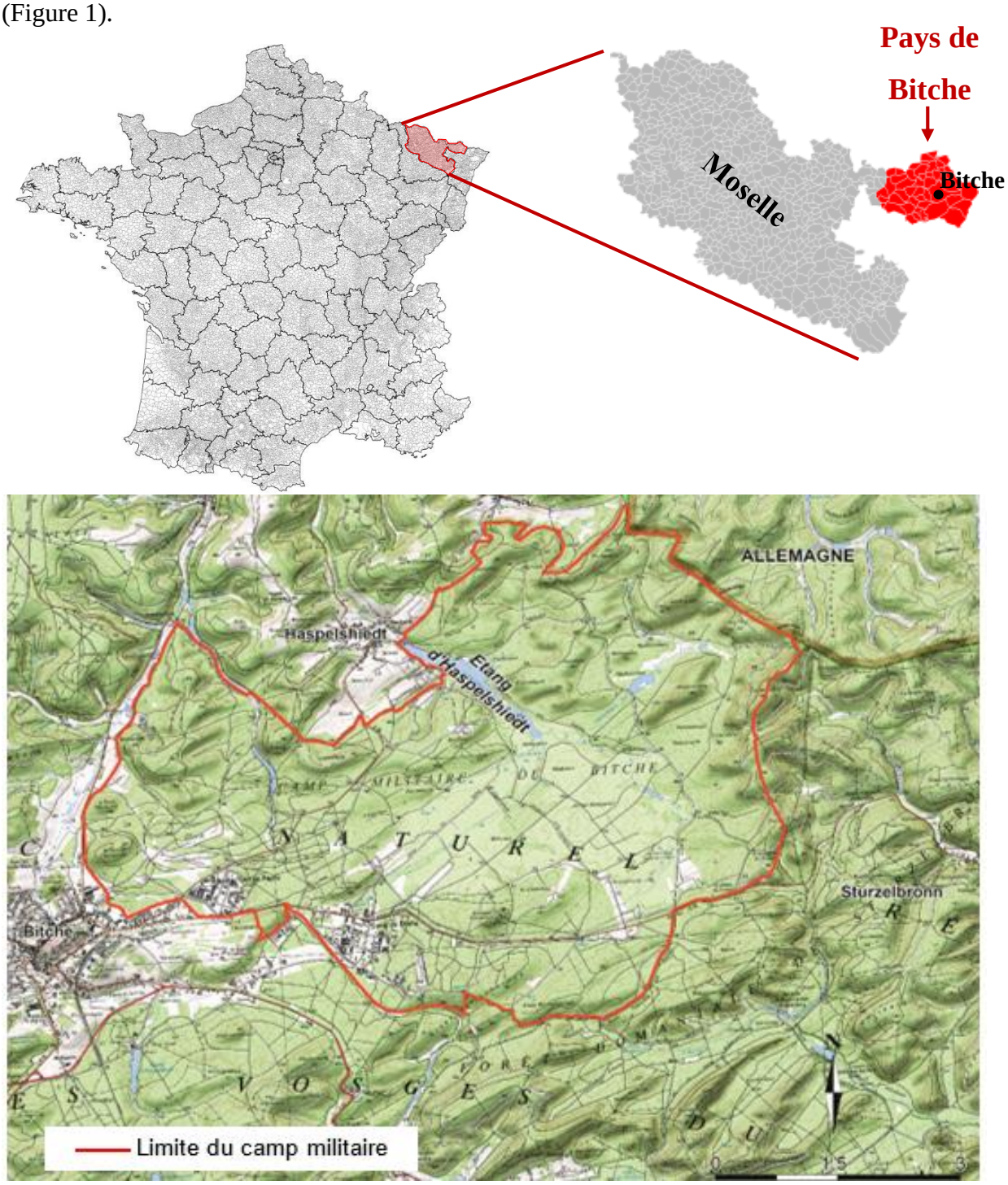


Figure 1. Localisation de la zone d'étude. En haut à gauche : Situation du département de la Moselle en France ; en haut à droite : Situation du Pays de Bitche en Moselle ; en bas : limites du camp militaire.

Aussi appelé « Bitcherland », il regroupe 47 communes et s'intègre en partie dans le parc naturel régional des Vosges du Nord.

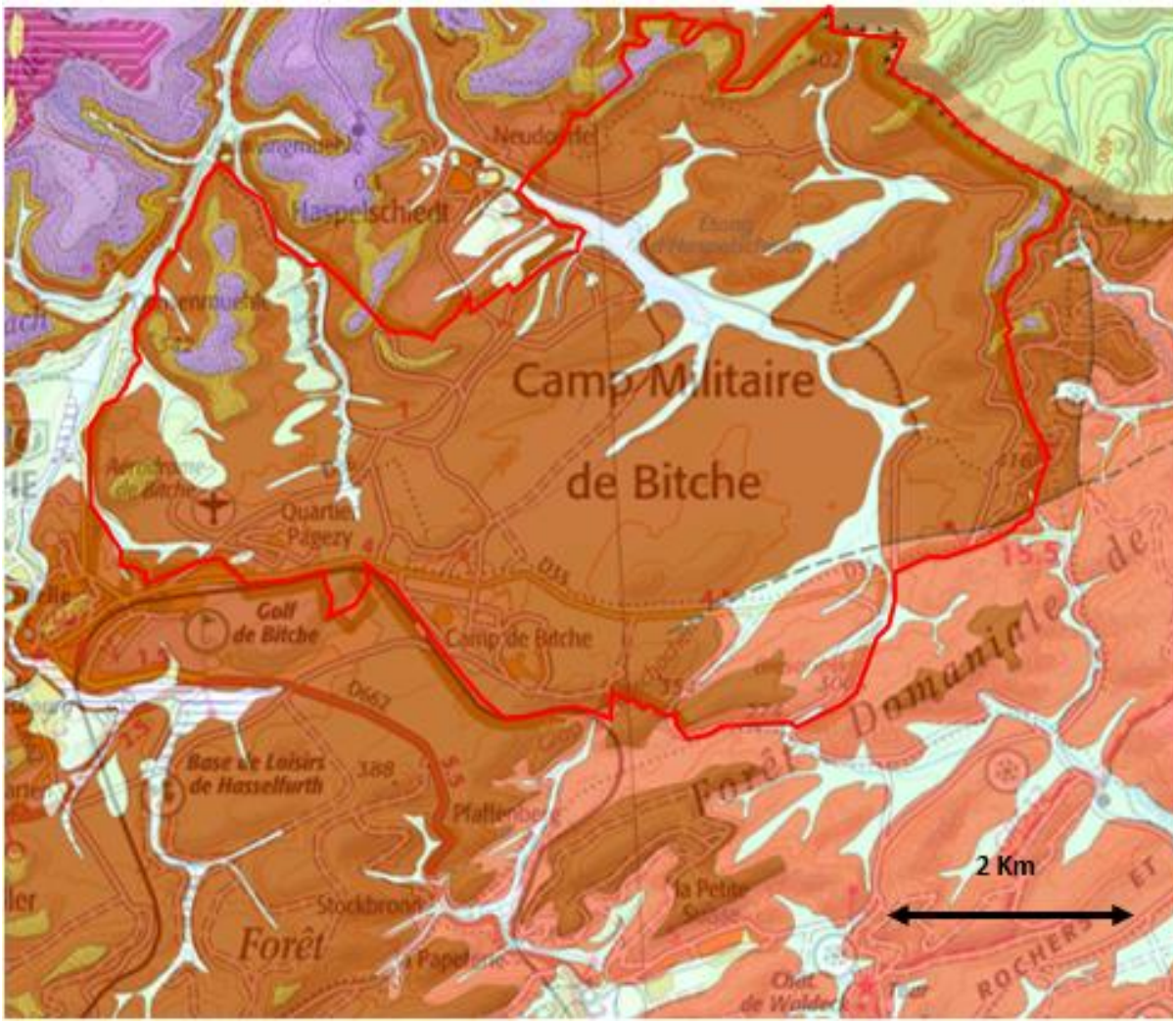
Le pays de Bitche se situe dans les Vosges gréseuses, couvertes de forêts. Les grès vosgiens du Trias inférieur y donnent un sol maigre, favorisant l'extension des grandes forêts domaniales majoritairement de conifères (Théobald et al., 1967).

Du point de vue morphologique, le paysage présente une structure monoclinale à pendage faible. Le paysage gréseux du pays de Bitche est caractérisé par un relief marqué aux vallées profondes et aux versants raides couverts de forêts. L'abondance de rochers escarpés est également caractéristique.

Les principales formations concernées par cette étude sont (Théobald et al., 1967 ; Figure 2):

- les grès du Buntsandstein supérieur : aussi appelés grès bigarré supérieur du fait de leur couleur lie de vin. Cette formation de 65 m de puissance se caractérise par une succession de bancs de grès de tailles métriques à décamétriques alternant avec de fins lits d'argiles, de brèches et de dolomies ;
- le conglomérat principal du Buntsandstein moyen : d'une épaisseur d'environ 20 m, il se présente sous la forme de bancs épais (0,5 m à 6 m) constitués de galets de quartzite et de quartz dans une matrice gréseuse de couleur rouge ;
- le grès vosgien supérieur du Buntsandstein moyen : 360 à 380 m d'épaisseur et constitué de bancs épais de grès très durs avec un ciment siliceux. Ces bancs de 6 m de puissance maximum sont espacés de fins niveaux d'argiles. Les stratifications sont ici souvent horizontales ou légèrement obliques contrairement au grès vosgien inférieur ;
- le grès vosgien inférieur : il présente des caractéristiques proches du précédent mais avec des stratifications plus souvent entrecroisées et fortement obliques.

Ces deux derniers niveaux constituent la formation majoritairement rencontrée sur l'emprise du site étudié.



Limites du camp militaire

Formations quaternaires

Argiles et marnes sableuses (zone moyenne argileuses - Muschelkalk inférieur)

Grès micacés à horizons conglomératiques (couche intermédiaire - Buntsandstein supérieur)

Conglomérat à galets de quartz et quartzite (conglomérat principal - Buntsandstein moyen)

Grès à stratification horizontale (grès vosgien supérieur - Buntsandstein moyen)

Grès grossier à passées conglomératiques (grès vosgien inférieur - Buntsandstein moyen)

Figure 2. Carte géologique du secteur d'étude (adapté de la carte géologique vectorisée harmonisée, feuille n° 1379 ; Théobald et al., 1967– *www.infoterre.brgm.fr).*

2.2 Contexte hydroclimatique

Le climat du pays de Bitche est de type continental sous influence océanique. La température moyenne annuelle est d'environ 9°C et la pluviométrie annuelle varie entre 800 et 1020 mm d'eau avec une moyenne annuelle de 924 mm (données depuis 2004 ; http://www.meteopaysdebitche.fr).

Le diagramme ombrothermique montre que la zone d'étude ne subit pas de périodes de sécheresse au cours de l'année (Figure 3). Les précipitations annuellement continues associées à une évapotranspiration moyenne permettent une recharge continue de la nappe malgré de probables variations saisonnières.

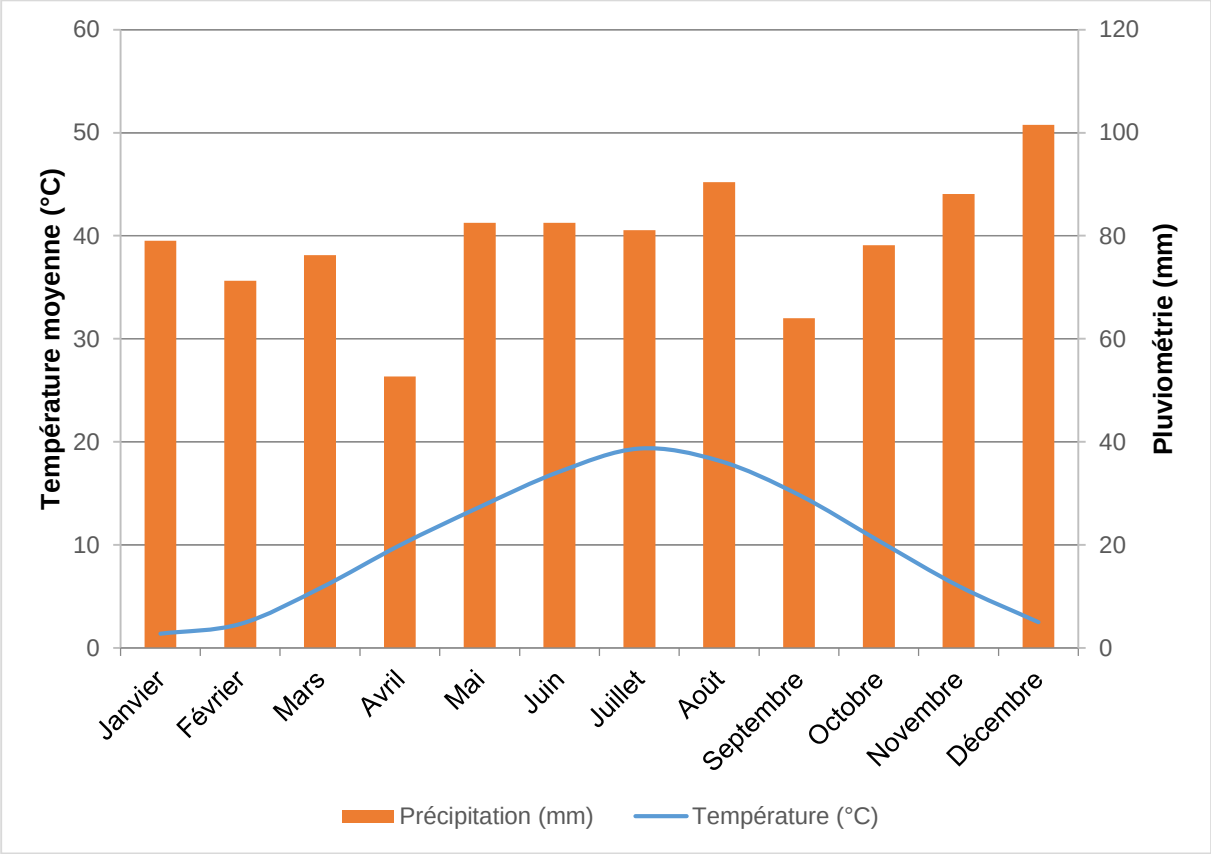


Figure 3. Diagramme ombrothermique de la zone d'étude (d'après les données de 2004 à 2016 de la station de Gros-Réderching ; 49,07°N ; 7,21°E ; http://www.meteopaysdebitche.fr).

2.3 Contexte hydrogéologique

2.3.1 La nappe des GTI

La nappe des GTI constitue la principale réserve en eau potable pour l'Alsace et la Lorraine. La zone d'alimentation de la nappe (partie affleurante de la nappe, Figure 4) est large d'une dizaine de kilomètres et s'étend du Luxembourg jusqu'au sud d'Épinal en passant par le Pays de Bitche. Le volume des eaux souterraines contenues dans l'aquifère est estimé à 30 milliards de m^3 pour la partie libre et 150 milliards de m^3 pour la partie captive. La recharge de la nappe correspond à 138 millions de m^3/an (Vaute, 2004).

Figure 4. Etendue de la nappe des Grès du Tris Inférieur (Vaute, 1999).

Le flux sortant en 1992 a été estimé à 209 millions de m^3/an, ce chiffre comprenant le drainage par les rivières (environ 84 millions de m^3/an) ainsi que les prélèvements de 125 millions de m^3/an répartis entre l'alimentation en eau potable des collectivités (70 millions de m^3/an) et les besoins industriels (55 millions de m^3/an ; Nguyen-Thé, 2012).

2.3.2 Contexte hydrogéologique local

Le camp militaire de Bitche se situe en amont hydraulique de la nappe et est implanté sur un dôme piézométrique pouvant constituer localement une zone de recharge préférentielle de la nappe des GTI (Figure 5).

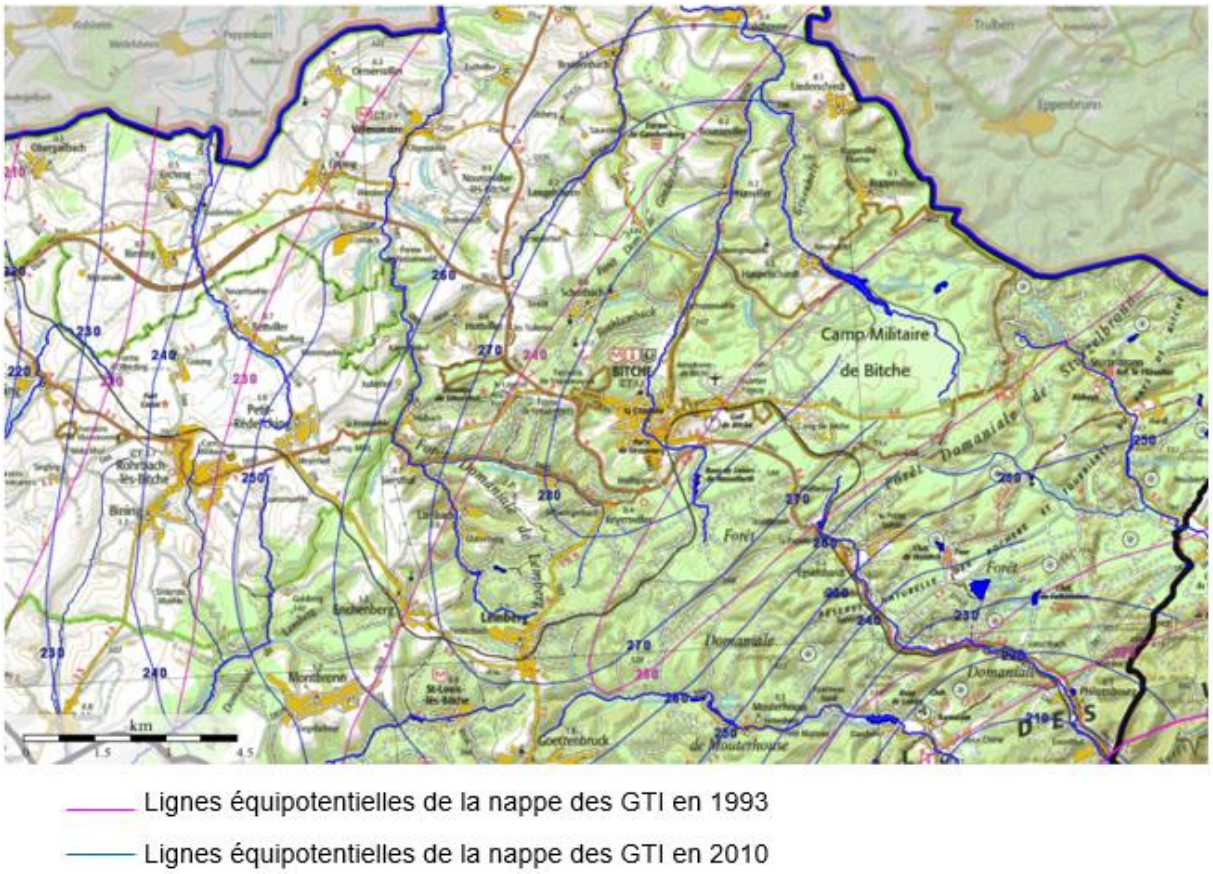


Figure 5. Évolution de la piézométrie de l'aquifère des GTI sur la zone d'étude entre 1993 et 2010 (SIGES Rhin-Meuse ; http://sigesrm.brgm.fr/, 2017 et Nguyen-Thè et al., 2010).

Des essais de pompages réalisés dans les années 1930 pour la recherche de nouvelles ressources permettent d'estimer des transmissivités de l'aquifère comprises entre 0,05 m²/s (Haspelschiedt, au Nord du camp militaire) et 0,5 m²/s (terrain de golf de Bitche ; www.infoterre.brgm.fr) en fonction notamment de la fracturation rencontrée par le forage. Ces transmissivités élevées sont caractéristiques des milieux gréseux et illustrent la bonne productivité de l'aquifère des GTI.

2.4 Contexte historico-militaire du pays de Bitche

2.4.1 Rappels historiques

La ville de Bitche est témoin d'activités militaires depuis la guerre franco-prussienne de 1870. Au cours de ce conflit, la citadelle de Bitche a été bombardée par une cinquantaine d'obus à fragmentation et plus de 20 obus incendiaires. La ville a quant à elle reçu plus de 7000 projectiles allemands (ESID METZ., 2014). Après la défaite, le camp de Bitche est annexé par le IIème Reich et est utilisé comme camp de manœuvres à partir de 1903 (ESID METZ., 2014). Le Pays de Bitche n'a pas été épargné non plus par la Première Guerre Mondiale avec l'utilisation de munitions « génériques » : grenades, obus et balles de fusils. Même si aucune bataille n'a eu lieu pendant la Grande Guerre sur le camp, il a été utilisé pour l'entrainement aux tirs (lancers de grenade et artillerie ; ESID METZ., 2014). La Deuxième Guerre Mondiale a quant à elle fortement touchée le Pays de Bitche. Des bombes de 250 kg ont été retrouvées ainsi que des roquettes, des grenades et des balles. Après la Seconde Guerre Mondiale, le camp retrouve son rôle de camp d'entrainement aux tirs et centre de manœuvres jusqu'à ce jour.

2.4.2 Activités actuelles

Une aire importante du camp n'a pas été déminée depuis 1903. Cette zone est appelée réceptacle de tirs (Figure 6). La zone du réceptacle du camp de Bitche fait actuellement l'objet de tirs et de manœuvres militaires quotidiens (sauf certains week-end et vendredis). Aujourd'hui, 1700 militaires vivent sur le camp et on compte jusqu'à 170 hommes en manœuvre par jour. Des données de 2008 recensent plus de 2 000 000 de munitions tirées dans l'année (Tableau 1 ; SYCOPARC, 2010). Parmi elles, des milliers d'obus et de grenades et des centaines de roquettes et de mortiers sont utilisés chaque année (Tableau 1, Figure 6).

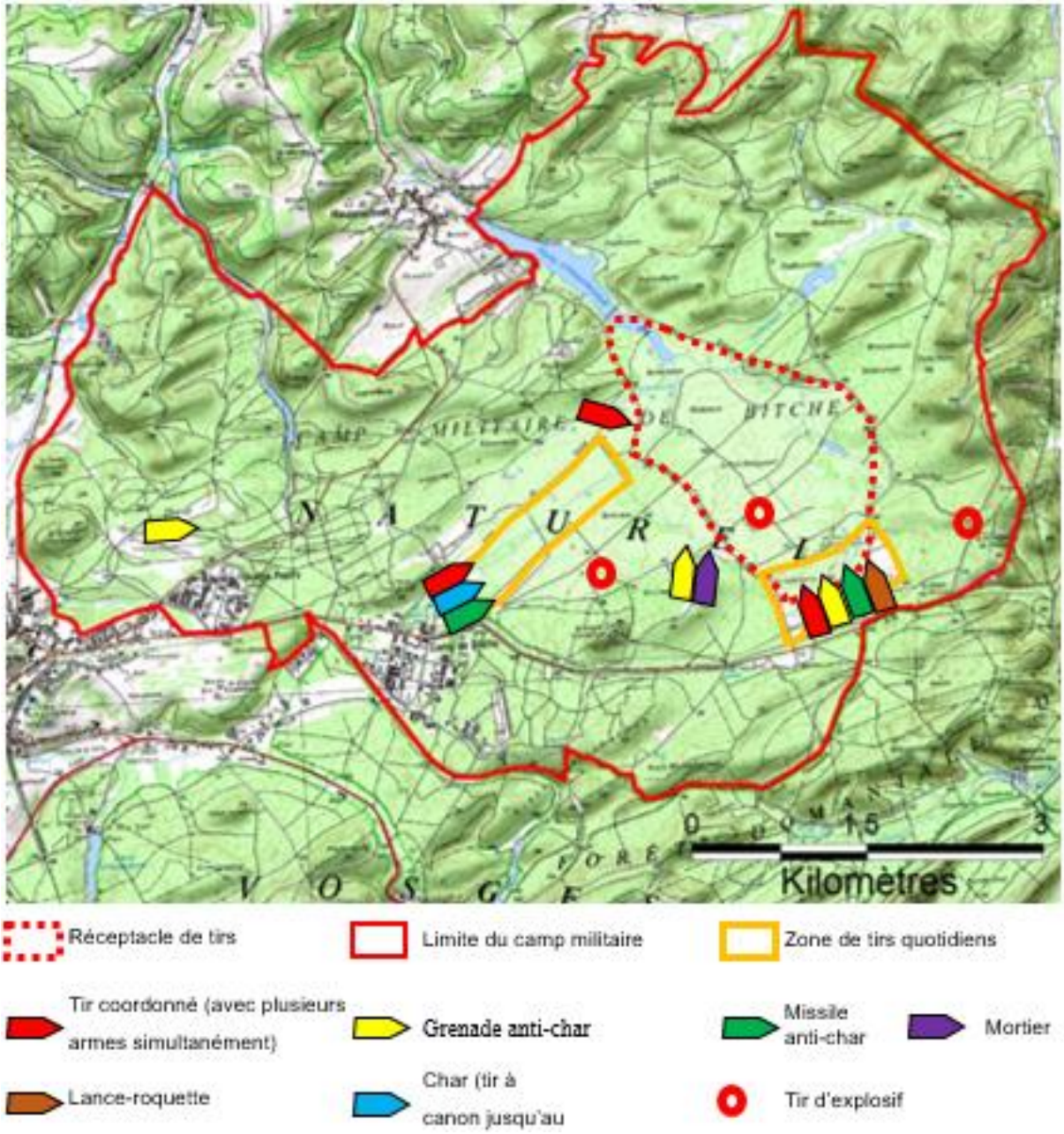


Figure 6. Organisation des zones de tirs (adapté de SYCOPARC; 2010).

Tableau 1. Détail des activités du camp militaire de Bitche en 2008 (SYCOPARC; 2010).

Type d'activités	**Détail des activités**
Tir/Manœuvre	2048 créneaux de tir (1/2 journées) soit : 1 066 043 cart. de 5,56 mm 56 896 cart. de 9 mm 64 367 cart. de 7,62 mm 63 140 cart. de 12,7 mm 4 300 obus de 20 mm 13 023 grenades à main 1 773 grenades à fusil 481 roquettes de 89 mm 367 mortiers de 81 mm
Dépôt de munitions sur roue actif	Plus de 2 millions de munitions, de tous types, entreposés, soit plus de 16 tonnes de matière active (poudre, explosifs)
Ciblerie	Plus de 6 000 sorties de cibles infanterie Plus de 200 sorties de cibles anti-char 4 000 personnels instruits au SITTAL 511 400 coups tirés en simulateur
Accueil/hébergement	204 séjours de durée variable 355 mouvements de perception-réintégration 863 demandes de travaux en infrastructure 600 interventions diverses

2.5 Contamination des eaux par les activités militaires

2.5.1 Modalités de contamination

- Cas général

Les projectiles utilisés sur le camp de Bitche depuis le début du vingtième siècle renferment une vaste gamme d'explosifs azotés : TNT, trinitrophénol, trinitronaphtalènes, etc, généralement coupés avec du nitrate d'ammonium. Des grenades et de nombreux engins d'artillerie dotés d'une paroi fine contenant jusqu'à 50 kg d'explosifs étaient composés de mélanges de paraffine et de sels de chlorate ou de perchlorate (Hubé, 2013).

La synthèse des explosifs et la fabrication des munitions est la première source potentielle de contamination (Figure 7-1) ; cette activité n'est pas connue dans le Pays de Bitche.

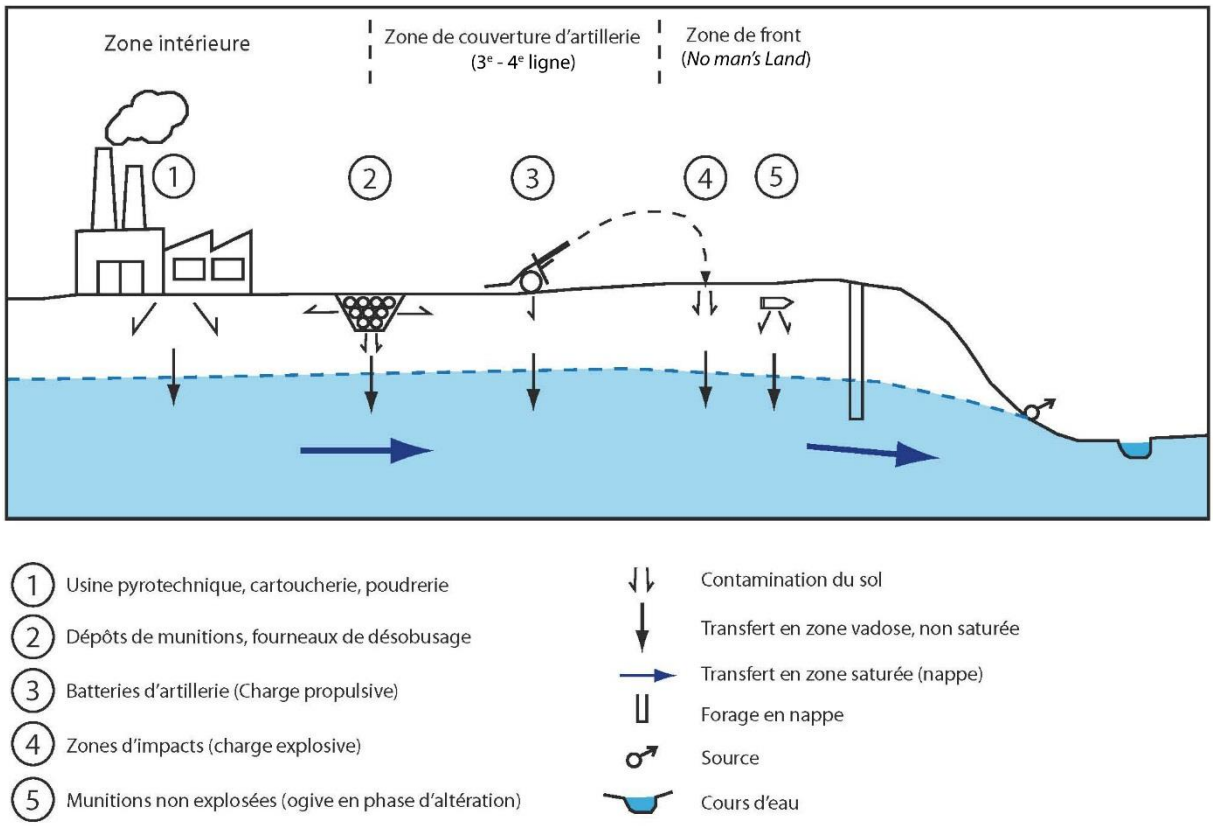


Figure 7. Modèle conceptuel des différents modes de contamination de l'eau souterraine par les activités militaires (Jaunat et al, 2018)

Vient ensuite la diffusion de molécules liée à l'utilisation des munitions (Figure 7–3 et 4). Il est aujourd'hui difficile d'évaluer l'impact direct de l'utilisation passée des engins pyrotechniques sur la qualité des eaux souterraines mais des études menées sur des systèmes analogues permettent d'en avoir une estimation. Des études sont par exemple conduites sur le camp d'entrainement Edwards (réserve militaire du Massachussetts près de Falmouth, États-Unis). Ces travaux ont notamment démontrés que les quantités libérées lors du tir (Figure 7-3) et celles libérées par l'explosion lors de l'impact (Figure 7-4) sont suffisantes pour impacter la qualité des eaux souterraines (Clausen et al., 2004) si le contexte géologique est favorable. Compte tenu de la forte solubilité de certaines des molécules utilisées et de la forte perméabilité des grès en présence, des contaminants d'origine pyrotechnique pourraient tout à fait se retrouver dans les eaux souterraines par infiltration.

Le taux de ratés des obus tirés dans la première moitié du XXème siècle est évalué entre 25 % et 50 %, ce taux montant à 80 % sur des sédiments meubles. Ces obus non-explosés vont alors s'enfoncer parfois à plus de 20 m de profondeur (Hubé, 2014). Ils restent enterrés et leur enveloppe subit alors une corrosion dont la vitesse dépend de l'oxydation du milieu, celle-ci pouvant s'étaler sur dix à plus de cent ans. Cette corrosion de l'enveloppe entraine la libération du contenu de l'explosif qui se retrouvera dissous et, s'il n'est pas dégradé, sera transporté avec les eaux d'infiltration jusqu'aux nappes d'eau souterraine (Figure 7-5).

Enfin, tout au long des conflits et à leurs issues, les champs de bataille sont partiellement « nettoyés ». Les épaves de munitions récupérées ainsi que les stocks inutilisés à la fin du conflit sont stockés et/ou détruits ou démontés pour récupérer les matières valorisables (Hubé, 2016). Le procédé de destruction consistait à regrouper les engins dans des « fourneaux » puis de les faire exploser (Figure 7-2). Cette pratique de « pétardage » ou « pétardement » ou « désobusage », qui s'est poursuivie jusque dans les années 2000 dans l'Est de la France, ne détruisait que partiellement les déchets de guerre, conduisant à la libération dans les sols de contenus potentiellement toxiques. Les sites de destruction de masse peuvent constituer, comme cela a été démontré aux USA (Clausen et al. 2004) ou en Allemagne (Hubé et Bausinger, 2013), des zones de pollutions concentrées susceptibles d'impacter la nappe en formant des panaches de pollution dans la direction des lignes d'écoulement préférentielles des eaux souterraines.

- Localement

Le désobusage a souvent été effectué *in situ* de façon sauvage et artisanale (Hubé et Bausinger, 2013). De nombreux sites de destruction sont aujourd'hui connus (par exemple : Suippes, Mourmelon ou Beine-Nauroy dans le département de la Marne, la « place à gaz » en forêt de Spincourt dans le département de la Meuse) mais la mémoire de nombre d'entre eux a disparu. Sur le camp militaire de Bitche, de nombreuses traces d'impacts ainsi que des zones de désobusages peuvent être observées sur les photographies aériennes anciennes. A titre d'exemples, les Figure 8 Figure 12 illustrent ces différents marqueurs morphologiques de l'activité pyrotechnique passée dans le secteur étudié.

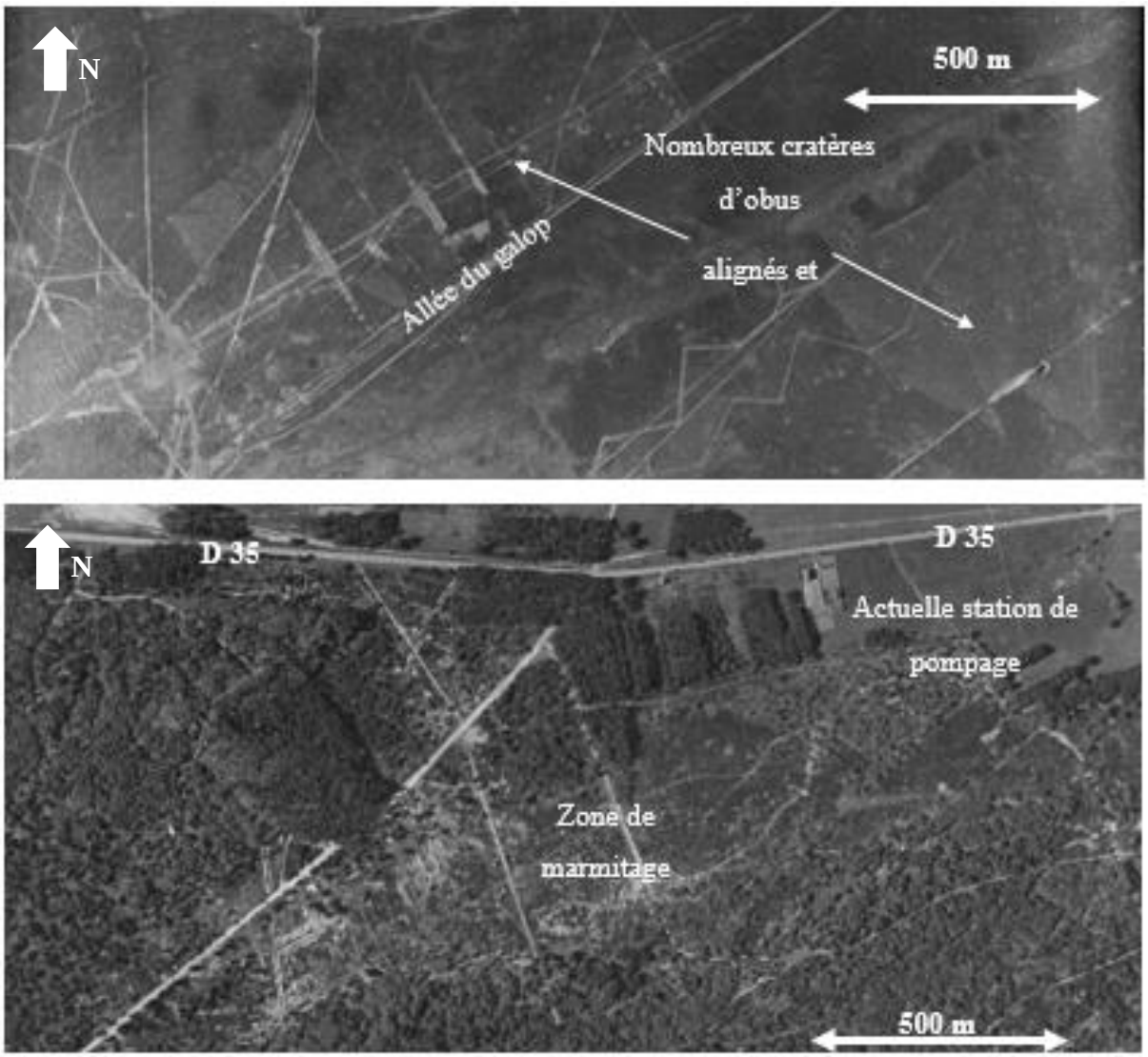


Figure 8. Prise de vue aérienne de l'allée du galop (en haut) et au sud de la Départementale n°35 entre Bitche et Sturzelbronn en 1938 (remonterletemps.ign.fr).

La quasi-totalité du camp militaire est marquée par des traces de marmitage (zone de bombardement intense résultant en de nombreux trous d'obus - Figures 8, 9, 11 et 12). Des sites de destruction de munitions sont également visibles. Ils se reconnaissent par la présence d'un cratère bien plus gros que les trous d'obus et parfois regroupés en plusieurs entités. Dans ce cas-là, on peut supposer qu'il s'agit d'un pétardage artisanal ou occasionnel (figures 9, 10, 11 et 12).

En revanche, il arrive que ces cratères soient alignés avec parfois des routes reliant les cratères (figures 8, 9, 10 et 12). On peut alors émettre l'hypothèse d'une activité bien organisée à une échelle parfois industrielle. On constate sur notre site d'étude que des traces de fourneaux de désobusage sont visibles à l'intérieur du camp mais également à l'extérieur, notamment sur le territoire de la commune de Haspelschiedt (Figure 9). Les exemples présentés ici sont des illustrations qui ne cherchent nullement l'exhaustivité des marques d'activité pyrotechnique passée sur le secteur, tant celles-ci sont nombreuses. Une approche systématique permettant de recenser l'ensemble de ces polémoformes serait néanmoins tout à fait intéressante pour localiser les zones potentiellement émettrices d'éléments contaminants.

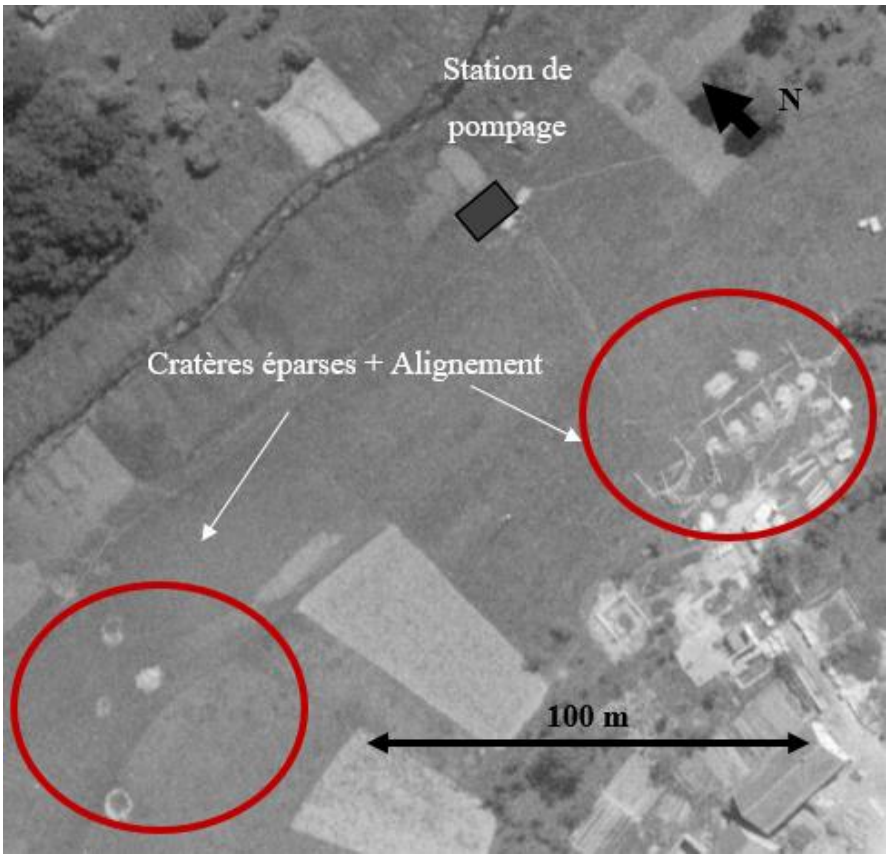


Figure 9. Prise de vue aérienne au niveau de l'actuelle station de pompage d'Haspelschiedt en 1946 (remonterletemps.ign.fr).

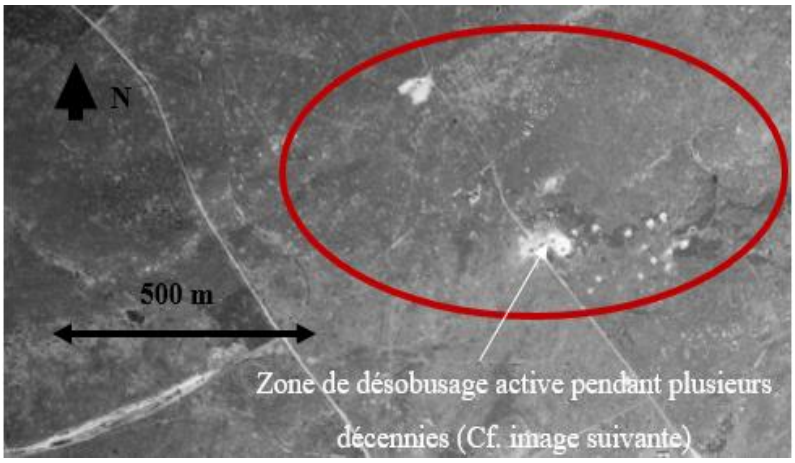


Figure 10. Prise de vue aérienne du camp militaire aux environs du petit Hohguertel en 1951 (remonterletemps.ign.fr).

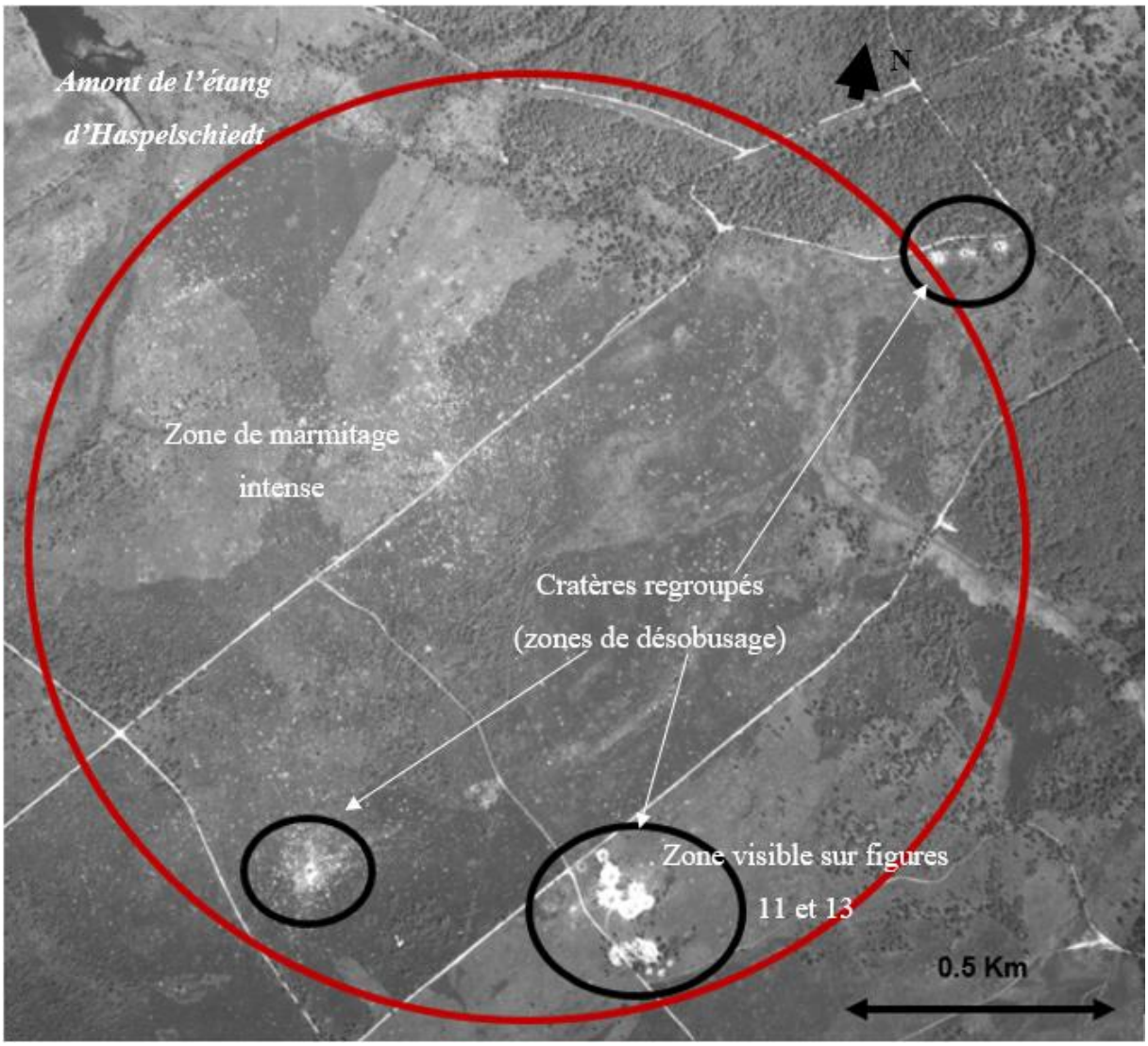


Figure 11 : Prise de vue aérienne du camp militaire en amont de l'étang d'Haspelschiedt prise en 1967 (remonterletemps.ign.fr).

La contamination des ressources en eau liée aux activités militaires peut donc présenter des modalités de pollution spatialement diffuses (munitions enfouies, zones de lancement et d'explosion des engins) ou ponctuelles (zones de destruction des munitions) mais toujours très étalées dans le temps.

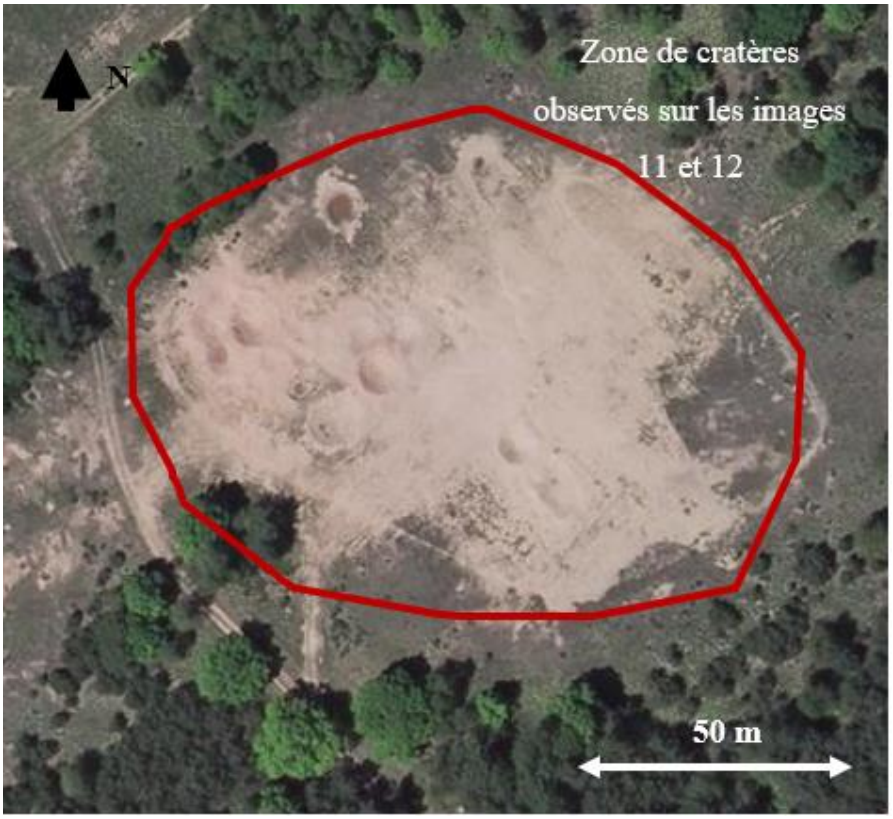


Figure 12: Prise de vue satellite du petit Hohguertel, (google map).

2.5.2 *Les principaux contaminants d'origine pyrotechnique*

Trente-six molécules connues pour faire partie du cortège classiquement retrouvé dans les environnements marqués par des activités militaires ont fait l'objet d'analyses au cours de cette étude. La liste de ces composés est présentée en annexe 1. Parmi ces substances, certaines sont plus susceptibles de se retrouver dans les eaux compte tenu de leur solubilité et de leur persistance. Seules ces molécules seront présentées ici.

- TNT et ADNT

Le TNT (2,4,6-Trinitrotoluene) et les ADNT (2-Amino-4,6-dinitrotoluène et 4-Amino-2,6-dinitrotoluène) sont des explosifs rapidement dégradés dans la plupart des sols et systèmes aquifères et, par conséquent, leur présence est typiquement limitée aux zones proches de leur introduction dans l'environnement. Le 2-4-6-TNT est soluble dans l'eau, avec des valeurs de solubilité de 86 mg/L à 13,9°C (Phelan et Barnett, 2001). Le TNT est majoritairement dégradé en 2a-DNT, 4a-DNT et 2,4-diamino-6-nitrotoluene (2,4-DANT). Dans la littérature, ces transformations sont signalées dans tout environnement anoxique et de nombreux organismes peuvent les accélérer (Spanggord et al., 1980). Tous ces composés sont toxiques à faible dose. Les normes de potabilité fixées en Allemagne (aucune norme n'existe actuellement en France) pour le TNT, le 2a-DNT et le 4a-DNT sont de 0,2 µg/L (Hubé, 2013, Tableau 2).

- Hexogènes

Les hexogènes (1,3,5-trinitroperhydro-1,3,5-triazine), également appelés RDX, ont été largement utilisés à partir de la Seconde Guerre Mondiale. Ce sont des composés solubles autour de 40 mg/L à 20°C (Talmage et al., 1999). Dans les zones affectées par des activités militaires, les RDX sont les composés les plus souvent retrouvés dans les nappes avec les perchlorates.

En conditions oxydantes, les RDX peuvent rester stables pendant une quinzaine de jours quel que soit le pH. La migration vers les eaux souterraines est toutefois limitée par une dissolution relativement lente. Une fois dissous dans des environnements aquatiques anoxiques, les RDX sont alors persistants et mobiles. Des expériences de toxicité chez les rats, les poissons ou les espèces invertébrées ont permis à l'USEPA (United States Environnemental Protection Agency) de fixer une dose maximale dans l'eau potable à 3,1 $\mu g.L^{-1}$ (D'Amico et al., 2018 ; Tableau 2).

- DNT

Les DNT (dinitrotoluènes) sont des composés nitroaromatiques qui diffèrent du TNT par l'absence d'un troisième groupe NO_2 lié au cycle aromatique. Les isomères sont le 2,4- et le 2,6-DNT qui sont deux composés produits dans le procédé de fabrication du TNT. Les DNT ont des solubilités de 180 mg/L pour le 2,6-DNT et 270 mg/L pour le 2,4-DNT, plus élevées que celle du TNT (Clausen et al., 2006).

Les DNT ne sont pas persistants et sont peu mobiles dans un environnement aérobie car rapidement adsorbés par le sol et/ou soumis à une biodégradation rapide. Un produit de la photodégradation des 2,4-DNT sont les acides 2,4-amino-4-6-dinitrobenzoïque qui peuvent eux-mêmes se photodégrader en CO_2, H_2O et HNO_3 (Clausen et al. 2006) en présence de lumière et d'eau en quantité suffisante. Ces molécules font partie du cortège également classiquement analysé dans les études portant sur des sites contaminés par les activités pyrotechniques. Les valeurs seuils recommandées en Allemagne pour les DNT sont de 0,05 µg/L (Hubé, 2013, Tableau 2).

- Perchlorates

Les sels de perchlorate (ClO_4^-) sont très solubles dans l'eau (209,6 g/L ; INERIS, 2014) et se dégradent très mal dans l'environnement. En raison de leurs solubilité et mobilité élevées, ils rejoignent facilement la zone saturée et se déplacent à des vitesses semblables à celles de la molécule d'eau.

Les seuils de toxicité pour les perchlorates sont très débattus. Les recommandations de l'ANSES (2011) proposent deux limites de concentrations pour l'eau de boisson en France. Les nourrissons ne doivent pas consommer l'eau du robinet présentant des concentrations comprises entre 4 µg/L et 15 µg/L et les femmes enceintes ou allaitantes ne doivent pas consommer l'eau lorsque les concentrations sont au-delà de 15 µg/L. Aux Etats-Unis, certains états interdisent la distribution d'eau contenant des concentrations supérieures à 4 µg/L (Tableau 2).

Tableau 2. Seuils existants en certaines molécules d'origine pyrotechnique pour la distribution d'eau à destination de la consommation humaine.

	Seuil eau potable (µg/L)	**Type de limitation**
TNT et ADNT	0,2	Norme en Allemagne
RDX	3,1	Norme aux Etats-Unis
DNT	0,05	Recommandation en Allemagne
ClO_4^-	4 (nourissons) à 15 (nourissons, femmes enceintes ou allaitantes)	Recommandation en France; norme dans certains états americains

3. MATERIELS ET METHODES

3.1 Points de de prélèvements

Le choix des points de prélèvements utilisés au cours de cette étude s'est basé sur les données disponibles dans la banque de données du sous-sol du BRGM (BSS ; référencement de l'ensemble des points d'eau souterraine répertoriés existant sur le territoire français ; *www.infoterre.brgm.fr*) et en fonction des échanges avec les interlocuteurs locaux (communes, exploitants, autorités militaires, ONF et propriétaires privés). Les points de prélèvements sélectionnés incluent des eaux de surface, des forages exploités pour l'AEP et des sources, répartis au mieux dans et autour du camp militaire. 13 points de prélèvements ont donc été échantillonnés au cours d'une première campagne qui a eu lieu du 4 au 6 mai 2017 et 16 points ont été prélevés au cours d'une seconde campagne, du 6 au 8 juillet 2017. Au total, 18 points d'eau ont donc été échantillonnés (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) dont 7 à une seule reprise (Tableau 2).

Les points de prélèvements sont de différentes natures :

- Eaux de forages (notées F ; 8 points de prélèvement) : ce sont des eaux souterraines prélevées entre 30 et 100 m de profondeur. Les forages prélevés servent à l'alimentation en eau potable ou à l'irrigation du terrain de golf de Bitche pour deux d'entre eux. Ces prélèvements nous donnent des informations sur la migration des espèces pyrotechniques dans la nappe.

- Eaux de sources (notées S ; 3 points de prélèvement) : les eaux de trois sources ont été prélevées. Ces sources permettent de connaitre les conditions physicochimiques régnant dans les eaux de sub-surface.

- Eaux de rivières (notées R ; 6 points de prélèvement) : les eaux de ruissèlement du camp militaire sont acheminées vers un exutoire principal (l'étang d'Haspelschiedt) *via* trois cours d'eaux situés en aval des zones de tirs. Ces cours d'eau drainent en partie le réceptacle de la zone de tirs. Les points de prélèvements R1-Ca et R2-Ca se situent dans des tourbières, ces deux rivières ont un débit qualitativement plus faible que la rivière R3.

Enfin, un prélèvement a été réalisé en juillet à l'exutoire de l'étang d'Haspelschiedt (noté E).

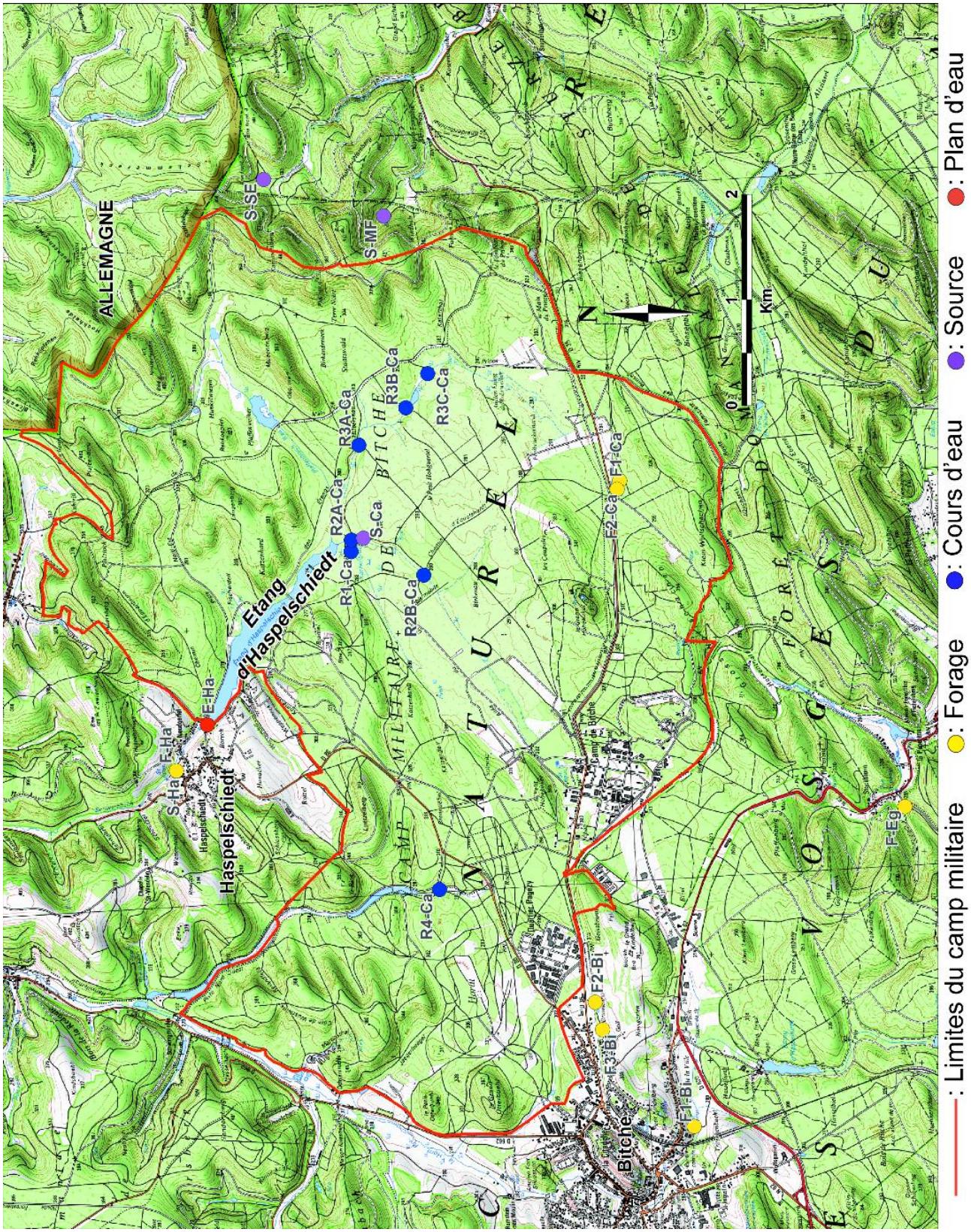


Figure 13. Localisation et typologie des points de prélèvements.

Tableau 3 : Caractéristiques des points de prélèvements (N.P. : non prélevé).

Code	Coordonnées (m Lambert 93)		Altitude (m)	Localisation	Nature	Profondeur (m)	Localisation	Utilisation	Date(s) de prélèvement(s)	
	X	Y							H.E.	B.E.
F1-Bi	1024021	6892020	286	Bitche	Forage	47	Bitche	AEP	04/05/2017	07/07/2017
F2-Bi	1025196	6892957	314	Bitche	Forage	100	Bitche	Arrosage	04/05/2017	07/07/2017
F3-Bi	1024937	6892889	315	Bitche	Forage	103	Bitche	Arrosage	05/05/2017	07/07/2017
F-Eg	1027049	6890027	265	Eguelshardt	Forage	115	Eguelshardt	AEP	05/05/2017	07/07/2017
F-Ha	1027386	6896923	273	Haspelschiedt	Forage	47,8	Haspelschiedt	AEP	N.P.	06/07/2017
F2-Ha	1027386	6896923	274	Haspelschiedt	Forage	0	Haspelschiedt	AEP	05/05/2017	06/07/2017
E-Ha	1027821	6896630	273	Haspelschiedt	Etang	0	Haspelschiedt	Baignade	05/05/2017	06/07/2017
S-MF	1032637	6894962	290	Est du camp	Source	0	Roppeviller	Usage privé	06/05/2017	07/07/2017
S-SE	1032980	6896098	300	Source	Source	0	Sturzelbronn	Non exploité	06/05/2017	N.P.
F1-Ca	1030130	6892728	285	Camp militaire	Forage	30	Camp militaire	AEP	04/05/2017	07/07/2017
F2-Ca	1030052	6892752	285	Camp militaire	Forage	30	Camp militaire	AEP	04/05/2017	07/07/2017
R1-Ca	1029460	6895272	274	Camp militaire	Rivière	0	Camp militaire		N.P.	08/07/2017
R2A-Ca	1029569	6895266	274	Camp militaire	Rivière	0	Camp militaire		06/05/2017	N.P.
R2B-Ca	1029239	6894582	280	Camp militaire	Rivière	0	Camp militaire		N.P.	08/07/2017
R3A-Ca	1030470	6895197	278	Camp militaire	Rivière	0	Camp militaire		06/05/2017	08/07/2017
R3B-Ca	1030822	6894753	280	Camp militaire	Rivière	0	Camp militaire		N.P.	08/07/2017
R3C-Ca	1031144	6894546	286	Camp militaire	Rivière	0	Camp militaire		N.P.	08/07/2017
S-Ca	1029590	6895156	274	Camp militaire	Source	0	Camp militaire		04/05/2017	08/07/2017

3.2 Prélèvements et méthodes analytiques

Les prélèvements ont été effectués sur des eaux brutes non traitées, en amont de toute chloration. Pour les eaux de source et de rivière, les prélèvements ont été effectués directement dans l'écoulement. Dans le cas des forages d'eau potable, il convenait de :

- s'assurer que le robinet et le point de prélèvement étaient propres (piquage directement sur la colonne d'exhaure) ;

- purger un minimum le système de canalisation en laissant couler l'eau au moins trois minutes. Dans tous les cas, la stabilité des paramètres physico-chimiques (température, conductivité, pH) devait être atteinte ;

- prélever les échantillons et mesurer les paramètres physico-chimiques dans un récipient débordant et alimenté en continu.

Les paramètres physico-chimiques ont été mesurés sur le terrain. La conductivité électrique (précision de ± 0,5 % de la valeur mesurée), la température (précision de ± 0,1°C), le pH (précision de ± 0,01 unité pH) et le potentiel redox ont été mesurés avec un appareil multiparamètres WTW 3310. Les concentrations en ions hydrogénocarbonates (HCO_3^-) ont également été mesurés *in situ* avec un titrateur numérique HACH par dosage volumétrique. Les échantillons pour l'analyse des ions majeurs et traces ont été filtrés sur le terrain à 0,45 µm (filtres en fluorure de polyvinylidène), acidifiés (pour les cations), stockés dans des flacons en polyéthylène de 50 mL, transportés dans des glacières puis stockés à 4°C avant analyse.

Après échantillonnage des différents points de prélèvements sélectionnés, les concentrations en ions majeurs et traces, perchlorates et espèces pyrotechniques ont été analysées. Les concentrations en cations majeurs et en éléments traces (Al, Ca, Fe, Mg, K, Na, Mn, K, NH_4, Cu, As, Pb, Sb et Zn) ont été mesurées au GEGENAA par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry ; ICAP 6300 DUO-Thermoniton). Les limites de détection sont de 1 mg/L pour K^+, Ca^{2+} et Mg^{2+}, de 0,1 mg/L pour Na^+ et de 2µg/L pour les éléments traces. Mis à part les concentrations en bicarbonates mesurées sur le terrain, les anions majeurs (Cl^-, NO_2^-, NO_3^-, SO_4^{2-}) ont également fait l'objet d'analyses au GEGENAA. Les concentrations sont mesurées par chromatographie ionique (colonne IonPac AS17-C 2*250 mm ; limite de détection : 1 mg/L). La qualité de l'analyse est systématiquement contrôlée par le calcul de la balance ionique. Les analyses présentant une balance supérieure à 5 % sont rejetées.

Les échantillons pour l'analyse des éléments d'origine pyrotechnqiue ont été prélevés dans des bouteilles en verre ambrée de 1 L. Les échantillons ont été transportés et stockés à 4°C avant analyse. Les concentrations en espèces pyrotechniques ont été mesurées par le laboratoire Envilytix (Wiesbaden, Allemagne) par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC). La limite de quantification pour chacune des 34 molécules mesurées (Annexe 1) est de 0,10 µg/L.

Les échantillons destinés à l'analyse des perchlorates sont prélevés dans des flacons en polyéthylène de 50 mL puis transportés et conservés à 4°C. La détermination des concentrations en perchlorates a été réalisée par le laboratoire EUROFINS (Maxéville, Meurthe-et-Moselle) par chromatographie ionique. La précision des mesures est de 30 %. La limite de quantification est de 0,5 µg/L. La détection d'ions perchlorates en-dessous de la limite de quantification apporte une information qualitative sur la présence ou non des espèces mesurées.

Pour les isotopes stables de la molécule d'eau, les échantillons ont été collectés dans des flacons en verre ambré de 20 ml et conservé au réfrigérateur à une température d'environ 4°C avant analyse. Les valeurs de $\delta^{18}O$ et $\delta^{2}H$ ont été mesurées au laboratoire d'hydrogéologie de l'Université de Corse Pascal Paoli (Corte). Un spectromètre laser DLT-100 (LGR) a été utilisé en respectant le schéma analytique recommandé par l'Agence Internationale pour l'Energie Atomique (Aggarwal et al., 2009). La qualité de l'analyse a été systématiquement contrôlée en admettant un écart type maximum de 2 ‰ pour $\delta^{2}H$ et de 0,3 ‰ pour $\delta^{18}O$ pour six analyses d'un même échantillon.

4. RESULTATS ET DISCUSSION

4.1 Physico-chimie des eaux

L'ensemble des résultats issus des deux campagnes de prélèvements sont présentés dans le Tableau 4. Les eaux étudiées sont faiblement minéralisées avec des conductivités électriques allant de 18 µS/cm (R1-Ca en mai 2017) à 155 µS/cm (F-Eg en mai 2017). Les eaux captées au sein du forage d'alimentation en eau potable d'Eguelshardt (F-Eg) subissent une minéralisation artificielle avant le point de prélèvement. La minéralisation mesurée y est donc artificiellement augmentée. Si l'on exclut ce point, la conductivité électrique maximum mesurée est de 151 µS/cm au point S-MF. Ces conductivités particulièrement faibles sont tout à fait cohérentes avec le contexte géologique et anthropique du secteur d'étude. Les grès encaissants étant très peu solubles, les interactions eau-roche sont faibles et l'eau se charge faiblement en éléments terrigènes au contact de la roche. De même, mis à part le camp militaire, les activités potentiellement polluantes sont rares sur le secteur étudié. Hormis d'éventuels éléments d'origine militaire et de rares activités agricoles, peu d'apports anthropiques sont donc susceptibles de contaminer les masses d'eau.

Les pH et potentiels d'oxydo-réduction sont également en accord avec le contexte de cette étude, à savoir des pH stables et légèrement acides dans les eaux souterraines, liés à l'encaissant gréseux et des pH proches de la neutralité dans les eaux de surface (Tableau 4). Le potentiel d'oxydo-réduction est artificiellement élevé dans les eaux souterraines du fait des modes de prélèvements en sortie de robinet, après passage dans les conduites, entrainant une modification des conditions caractéristiques de l'aquifère.

L'analyse factorielle réalisée sur les concentrations en ions majeurs permet de mettre en évidence les différentes origines de la minéralisation mesurée au sein de l'ensemble des points de mesures. Les cercles de corrélations entre les facteurs F1 et F2 ou entre F2 et F3 montrent très clairement trois groupes de variables (Figure 14). Un premier groupe est caractérisé par des descripteurs d'impacts anthropiques (NO_3^- et, dans une moindre mesure, K^+), le second groupe décrit les éléments d'origine atmosphérique (Cl^-, Na^+ et SO_4^{2-}). Enfin, le troisième groupe représente une origine terrigène (HCO_3^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}). Concernant les apports anthropiques, représentés par les nitrates (Figure 14), seuls les forages AEP de Haspelschiedt présentent des concentrations proches du seuil de vigilance pour l'eau potable en France de 25 mg/L (F-Ha avec une concentration moyenne de 21,30 mg/L et F2-Ha avec une moyenne de 18,86 mg/L).

Cette valeur légèrement élevée pour le Pays de Bitche s'explique par la présence d'activités agricoles à proximité du périmètre de protection du captage. Les concentrations en nitrates des autres points de prélèvements sont faibles avec une moyenne globale de 7,05 mg/L.

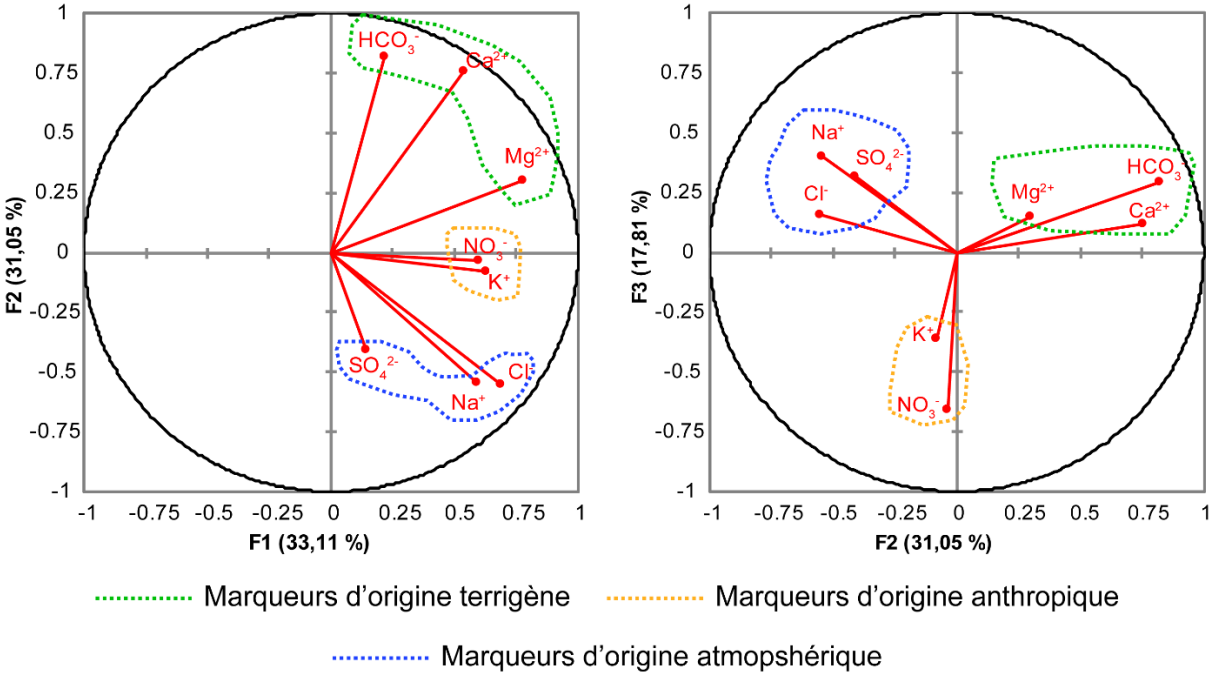


Figure 14 : Cercles de corrélation des ions majeurs selon les axes F1 et F2 (64,16 % de la variance ; à gauche) et F2 et F3 (49 % de la variance ; à droite).

4.1 Variabilité physico-chimique

La Figure 15 permet de visualiser la variation spatiale de la température et de la conductivité électrique mesurées dans les différents points de prélèvements sélectionnés.

La température est logiquement très différente entre les eaux de surface et les eaux souterraines, avec une moyenne de 15,5°C pour les eaux de surface et de 10,9°C pour les eaux souterraines. La température des eaux de surface tend vers la température atmosphérique au moment de la mesure, ce qui explique que celle-ci soit plus élevée en été qu'au printemps. En ce qui concerne les eaux souterraines, la température y est au contraire très stable spatialement et temporellement.

Cette observation est due à l'isolement des eaux circulant dans le sous-sol vis-à-vis des paramètres atmosphériques. La différence de température entre mai et juillet observée pour le point F-Eg s'explique par le mode de prélèvement au robinet du forage, après un pré-traitement au cours duquel la température de l'eau a le temps de s'équilibrer avec celle de l'atmosphère.

Tableau 4 : Paramètres physico-chimiques et concentrations en ions majeurs.

Localisation	Code	Nature	date de prélèvement	CE	pH	Eh	T	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+	BI	$\delta^{18}O$	δ^2H
				µS/cm		mV	°C	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	%	‰	‰
Bitche	F1-Bi	Forage	04/05/2017	97	5,6	296	10,6	3,66	12,87	6,33	7,86	5,10	1,15	6,41	3,43	0,30	-8,66	-57,74
			07/07/2017	91	5,5	338	10,9	7,15	13,22	6,62	8,19	6,23	1,21	6,85	4,09	2,30	-8,32	-6,19
	F2-Bi	Forage	04/05/2017	84	5,3	335	10,6	5,49	7,11	6,97	12,73	2,82	0,95	6,87	4,20	4,57	-8,77	-58,30
			07/07/2017	52	5,9	301	11,1	5,86	3,84	2,19	7,49	1,68	0,51	4,01	3,48	1,08	-9,12	-60,12
	F3-Bi	Forage	04/05/2017	71	5,5	338	10,8	4,27	4,45	4,63	13,22	1,92	0,81	5,70	3,63	4,65	-8,58	-56,92
			07/07/2017	46	5,6	315	11,5	5,49	3,58	1,73	9,45	1,67	0,53	4,17	3,63	1,77	-8,63	-59,08
Eguelshardt	F-Eg	Forage	04/05/2017	155	7,9	400	10,5	80,00	2,22	2,37		1,41	2,30	25,04	2,64	4,95	-8,90	-58,54
			07/07/2017	148	7,6	410	12,9	83,00	2,37	2,46	1,40	1,53	2,21	25,60	2,98	3,11	-8,75	-58,47
Haspelschiedt	F-Ha	Forage	05/05/2017	88	6,0	293	10,7	4,15	8,58	2,45	20,39	2,78	1,77	8,77	3,84	0,12	-8,46	-58,92
			06/07/2017	96	5,5	307	10,9	6,59	9,04	2,63	22,20	3,07	1,76	9,06	4,31	3,47	-8,56	-58,54
	F2-Ha	Forage	05/05/2017	89	5,8	326	10,6	2,81	7,52	1,17	19,71	2,24	1,53	7,68	3,60	0,90	-8,65	-59,10
			06/07/2017	103	5,7	293	10,8	8,00	7,00	4,59	18,00	3,06	1,83	9,45	4,42	3,12	-8,81	-59,13
	E-Ha	Etang	N.P.															
			06/07/2017	65	7,6	222	27	12,00	4,28	4,59		2,21	0,84	4,36	2,72	4,53	-6,97	-50,64
Est du camp	S-MF	Source	05/05/2017	68	5,7	327	9,1	1,83	3,36	12,08	6,77	1,58	1,45	5,07	2,80	0,98	-8,49	-57,30
			07/07/2017	151	5,3	335	9,4	3,66	3,44	12,31	6,23	1,86	1,51	5,16	3,39	0,10	-8,90	-58,37
	S-SE	Source	05/05/2017	55	5,8	283	9,8	3,56	4,65	9,17	<L.D.	2,02	0,69	3,74	2,75	2,67	-8,55	-58,32
			N.P.															
Camp militaire	F1-Ca	Forage	04/05/2017	48	5,6	296	10,6	3,66	4,07	9,03	0,90	2,01	0,78	2,99	2,76	1,49	-883	-58,58
			07/07/2017	50	5,4	152	10,1	2,68	3,00	8,94	0,75	1,76	0,73	2,89	3,15	4,42	-8,95	-58,77
	F2-Ca	Forage	04/05/2017	97	5,3	335	10,6	5,49	9,59	17,76	1,79	5,67	1,80	5,15	2,49	3,70	-872	-58,53
			07/07/2017	106	5,0	301	9,3	3,66	14,06	16,17	2,28	8,65	1,78	5,17	3,03	0,73	-8,77	-58,69
	R1-Ca	Rivière	06/05/2017	18	5,9	230	9,9	0,43	1,39	2,31	<L.D.	0,26	0,22	0,57	1,03	5,63	-8,33	-54,78
			08/07/2017	81	6,6	74	19,3	12,00	1,20	0,17	<L.D.	1,39	0,57	1,77	0,92	3,24	-7,42	-50,22
	R2A-Ca	Rivière	06/05/2017	78	6,2	181	10,2	4,05	7,61	9,85	1,47	2,74	1,13	5,93	2,68	5,20	-8,70	-57,82
			N.P.															
	R2B-Ca	Rivière	N.P.															
			08/07/2017	81	7,4	277	9,7	19,84	3,04	4,03	1,32	2,07	0,86	6,88	2,98	5,18	-8,25	-56,20
	R3A-Ca	Rivière	06/05/2017	44	5,8	210	11,2	4,39	3,99	6,19	0,26	1,38	0,59	3,06	1,90	1,60	-8,85	-58,99
			08/07/2017	45	5,9	87	16,2	7,56	3,83	5,03	1,32	1,95	0,67	3,35	2,62	1,17	-8,57	-57,48
	R3B-Ca	Rivière	N.P.															
			08/07/2017	55	6,3	237	26,3	8,66	5,77	6,86	0,28	3,07	0,94	3,29	2,90	0,66	-8,25	-58,20
	R3C-Ca	Rivière	N.P.															
			08/07/2017	72	6,4	42	25,2	15,23	8,91	4,34	0,03	5,06	1,03	3,73	2,29	3,83	-7,71	-53,71
	S-Ca	Source	N.P.															
			08/07/2017	64	6,7	22	16,6	11,25	7,33	9,81	5,26	3,12	1,20	6,47	3,86	4,01	-8,9	-58,32

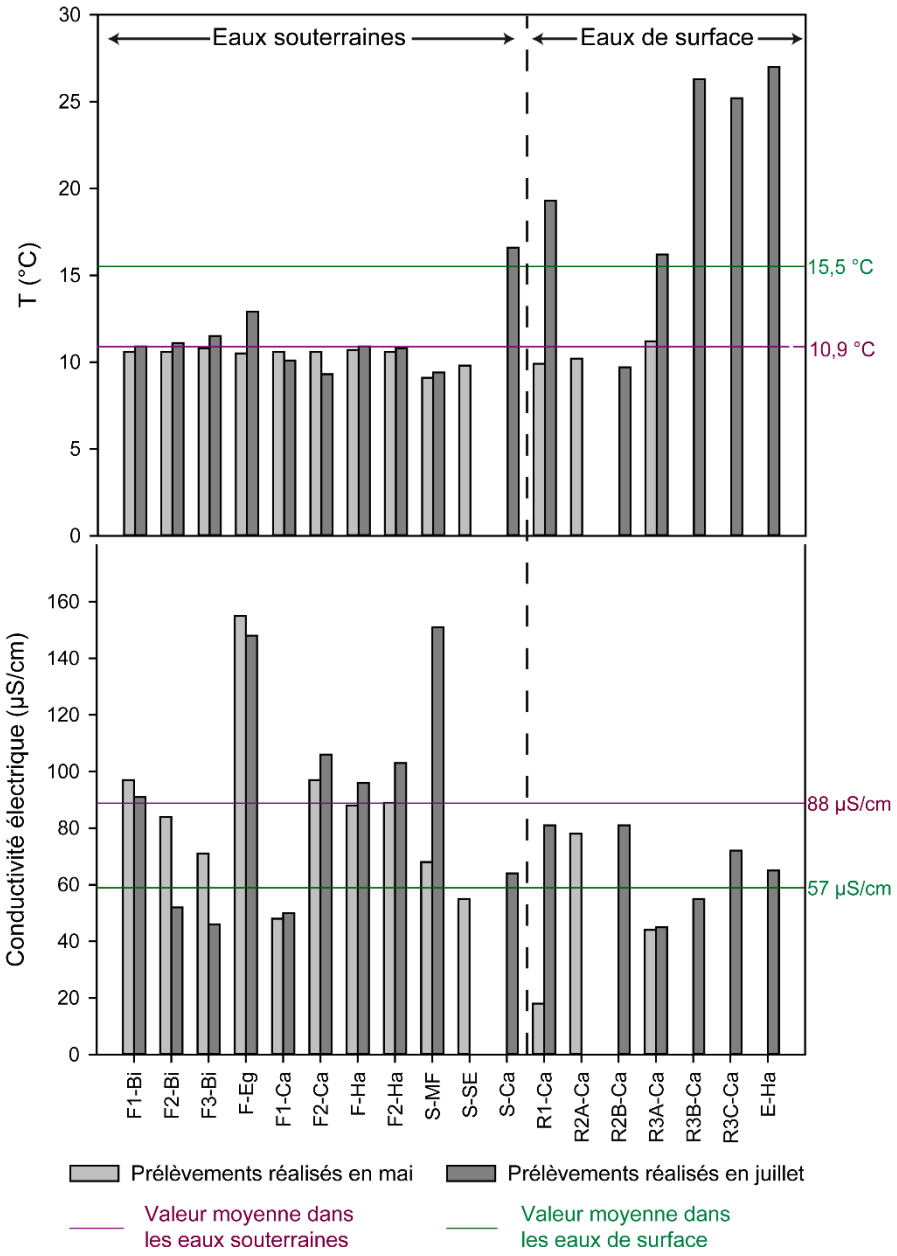


Figure 15 : Température et conductivité électrique mesurées en mai et juillet 2017.

La conductivité électrique représente la minéralisation de l'eau. Plus elle est élevée, plus l'eau est riche en minéraux et inversement. On constate ici que les eaux souterraines sont globalement plus minéralisées que les eaux de surface (conductivité électrique moyenne de 88 µS/cm pour les eaux souterraines contre 57 µS/cm pour les eaux de surface). Pour les eaux souterraines, cette moyenne n'inclut pas la conductivité électrique de F-Eg puisque l'eau prélevée au sein de cet ouvrage subit une minéralisation artificielle avant le point de prélèvement (forte valeur observée pour ce point). Lors de sa circulation dans le sous-sol, l'eau souterraine se charge en minéraux au contact des grès.

Les eaux de surface sont en partie alimentées par drainage de la nappe mais également par l'eau de pluie très peu minéralisée. On retrouve donc des eaux diluées dans la majorité des cours d'eau. La conductivité électrique des points F2-Bi et F3-Bi présente des différences notables entre les deux campagnes de prélèvements avec des valeurs estivales bien plus faibles que les valeurs printanières (Tableau 4 et Figure 15) et largement inférieures aux valeurs observées classiquement pour les eaux souterraines du secteur. Cette minéralisation s'apparente alors plus à des eaux de surface. Il est surprenant de noter que dans les rapports que nous avons pu retrouver faisant référence à ces points, la conductivité électrique mesurée est de 450 µS/cm à 500 µS/cm pour F2-Bi (Robertson Geologging SARL ; 1994). Nous devons donc émettre des doutes quant à l'origine des eaux réellement prélevées. Ces forages sont utilisés pour remplir une bâche de reprise qui est elle-même pompée pour l'arrosage du terrain de golf de Bitche. Les informations à notre disposition sur les modalités de fonctionnement de ces pompages sont très sommaires et ne permettent pas de s'assurer de l'origine des prélèvements.

Les échantillons prélevés dans les points S-MF et R1-Ca en été sont plus minéralisés que ceux prélevés au printemps. Pour le point R1-Ca, on peut supposer une décharge estivale de la nappe plus importante, avec un apport d'eau plus minéralisée. Ceci est corroboré par les concentrations en éléments terrigènes, HCO_3^- notamment, bien plus importantes en juillet qu'en mai (respectivement 0,43 mg/L et 12 mg/L ; Tableau 4). La source S-MF présente également une conductivité plus élevée en été mais qu'il est impossible d'expliquer par les concentrations en ions majeurs mesurées. La présence d'éléments non mesurées au cours de cette étude doit être envisagée (silice et/ou molécules organiques par exemple). Des mesures de débits associés aux prélèvements des cours d'eau et des sources permettraient d'apporter des précisions. Une stagnation (ou un débit plus faible) dans le réservoir en été pourrait en effet expliquer la présence d'une eau plus chargée.

4.2 Origine de l'eau

La signature isotopique des eaux prélevées sur la zone d'étude est présentée sur la Figure 16. Ces teneurs isotopiques sont comparées au signal isotopique moyen des eaux météoriques de la station de référence la plus proche, à savoir celle de Karlsruhe, en Allemagne, située à environ 70 km du site d'étude (Stumpp et al., 2014). Cette station appartient au réseau international GNIP (Global Network of Isotopes in Precipitations) et présente des données fiables compte tenu de sa longévité de fonctionnement (1977 – 2016).

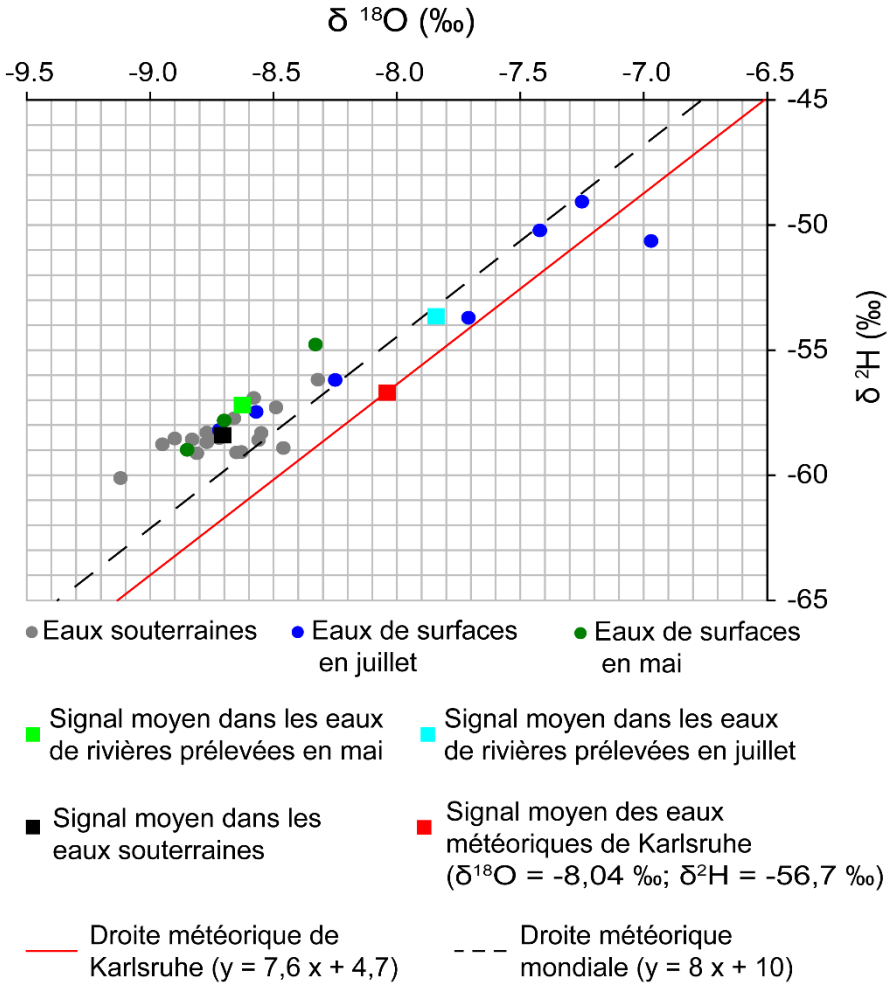


Figure 16 : Signature isotopique des eaux prélevées et valeurs météoriques de référence.

Les signatures isotopiques des eaux de surface prélevées aux mois de mai et de juillet sont significativement différentes (Figure 16). En effet, la moyenne des teneurs en $\delta^{18}O$ pour les eaux de surface au printemps est de -8,63 ‰ (-57,20 ‰ pour ^{2}H) contre une moyenne de -7,84 ‰ en été ($\delta^{2}H$ = -53,65 ‰ ; Tableau 4). Ceci s'explique par (i) un phénomène d'évaporation sur les masses d'eau de surface et (ii) l'origine de ces eaux de surface. Les masses d'eaux de surface sont exposées aux éléments atmosphériques et notamment à l'évaporation. L'évaporation entraine un enrichissement en isotopes lourds des masses d'eau qui la subissent, par un effet de fractionnement (les isotopes légers sont plus facilement évaporés). Il est donc logique de trouver des valeurs plus enrichies en isotopes lourds dans les eaux de surface estivales. Ce phénomène est parfaitement illustré par la signature isotopique du point E-Ha, correspondant à l'eau de l'étang d'Haspelschiedt, prélevée en surface. C'est le point le plus enrichi ($\delta^{18}O$ = -6,97 ‰ et $\delta^{2}H$ = -50,64 ‰).

Ceci s'explique par l'importante surface exposée de cette masse d'eau et par le faible débit de vidange de l'étang entrainant une évaporation très importante en été. D'autre part, les eaux de surface trouvent leur origine à la fois dans les eaux souterraines par drainage de la nappe et dans les eaux de pluie. La variabilité saisonnière de la signature en isotopes stables de l'eau de pluie est un phénomène bien connu avec des valeurs appauvries en isotopes lourds en hiver et des valeurs enrichies en été. La participation de l'eau de pluie à l'alimentation des cours d'eau est donc bien illustrée par cette différence de signature entre le printemps et l'été.

Néanmoins, certains points présentent des signatures printanières et estivales très proches. Il s'agit particulièrement de R3A-Ca ($\delta^{18}O_{mai}$ = -8,70 ‰ et $\delta^{2}H_{mai}$ = -57,82 ‰ ; $\delta^{18}O_{juillet}$ = -8,57 ‰ et $\delta^{2}H_{juillet}$ = -57,48 ‰). De plus, ce point, de même que R3B-Ca (un seul prélèvement en juillet avec un $\delta^{18}O$ = -8,72 ‰ et $\delta^{2}H$ = -58,20 ‰) et, dans une moindre mesure, R2B-Ca (un seul prélèvement en juillet avec un $\delta^{18}O$ = -8,25 ‰ ; $\delta^{2}H$ = -56,20 ‰), présentent des signatures estivales dans la gamme des valeurs printanières, proches de la moyenne des eaux de surfaces prélevées au mois de mai (Figure 16). Ces signatures printanières sont elles-mêmes dans la même gamme que celle des eaux souterraines. Ceci signifie que les eaux de surfaces sont majoritairement alimentées par les eaux souterraines au printemps, lorsque la nappe est plus haute. Cette différence saisonnière aurait certainement été encore plus marquée si des campagnes de prélèvements avaient été réalisées en hiver. En revanche, les relations nappe-rivières sont continues au cours de l'année pour les points R2A-Ca, R3B-Ca et dans une moindre mesure R2B-Ca avec une alimentation majeure par les eaux souterraines en été comme au printemps.

La signature isotopique des eaux souterraines montre une certaine stabilité au cours de l'année avec une valeur moyenne de $\delta^{18}O$ de -8,71 ‰ et de -58,40 ‰ pour le $\delta^{2}H$ (Figure 16 ; Tableau 4). Cette absence de variations saisonnières montre l'existence de mélanges au sein de l'aquifère qui homogénéisent les différentes phases de recharge. Cette moyenne est légèrement inférieure à la signature isotopique des précipitations de Karlsruhe ($\delta^{18}O$ = -8,04 ‰ ; $\delta^{2}H$ = -56,70 ‰ ; Figure 16) et à la valeur de $\delta^{18}O$ estimée localement par Millot et al. (2010) de l'ordre de 8,5 ‰. Comme la signature isotopique des précipitations présente une saisonnalité marquée par un appauvrissement en hiver, ceci signifie que la recharge de l'aquifère des grès du trias se fait préférentiellement pendant les périodes au cours desquelles les précipitations sont les plus appauvries, en hiver et en automne.

Enfin, même si les eaux souterraines présentent des signatures temporellement stables, elles sont relativement variables d'un point de vue géographique. Ainsi, la valeur de $\delta^{18}O$ la plus appauvrie pour les eaux souterraines est de -8,32 ‰ (F1-Bi en été : $\delta^{2}H$ = -56,19 ‰) et la plus enrichie est de -9,12 ‰ (F2-Bi en été : $\delta^{2}H$ = -60,12 ‰). Cette variabilité spatiale démontre l'existence de modalités d'écoulements différentes au sein même de l'aquifère. Celles-ci peuvent être liées à des temps de séjour différents, la variabilité de l'épaisseur de la zone non saturée ou à l'existence de chemins d'écoulements préférentiels engendrés par la structure des formations en présence : faille, bancs présentant des structures ou des compostions particulières (présence d'argiles ou d'indurations) au sein de l'encaissant gréseux.

La signature isotopique des eaux prélevées permet donc de mettre en évidence des modalités d'alimentation variables des cours d'eau dont certains sont alimentés en continu par le drainage de la nappe contrairement à une majorité de masses d'eau de surface alimentées principalement par les précipitations. Concernant les eaux souterraines, celles-ci sont bien homogénéisées et présentent une recharge plutôt hivernale. En revanche, des spécificités notamment géologiques et /ou structurales entrainent l'existence de modalités d'écoulement individuelles qui restent à caractériser.

4.3 Minéralisation

Le diagramme de Piper permet de classifier les eaux analysées selon leur faciès chimique (Figure 17). Cette classification est basée sur la proportion des ions présents dans les différents échantillons en s'affranchissant des minéralisations totales. Pour les points prélevés deux fois, la moyenne de deux mesures est utilisée.

On retrouve une nouvelle fois un contraste entre les faciès des eaux souterraines de type chlorurées-calciques et les eaux de surface de type bicarbonatées-calciques à chlorurées-calciques. Pour les eaux souterraines, seul le point F-Eg présente un faciès clairement bicarbonaté-calcique témoignant de la minéralisation artificielle effectuée au sein du forage AEP d'Eguelshardt en amont du robinet de prélèvement.

Pour les eaux de surface, la variabilité chimique observée témoigne à nouveau d'interactions nappe-rivières pouvant être très différentes sur le site d'étude, avec un pôle bicarbonaté-calcique pour les eaux de surface alimentées par le ruissèlement et un pôle chloruré-sodique de plus en plus marqué lorsque le drainage de la nappe augmente (Figure 17).

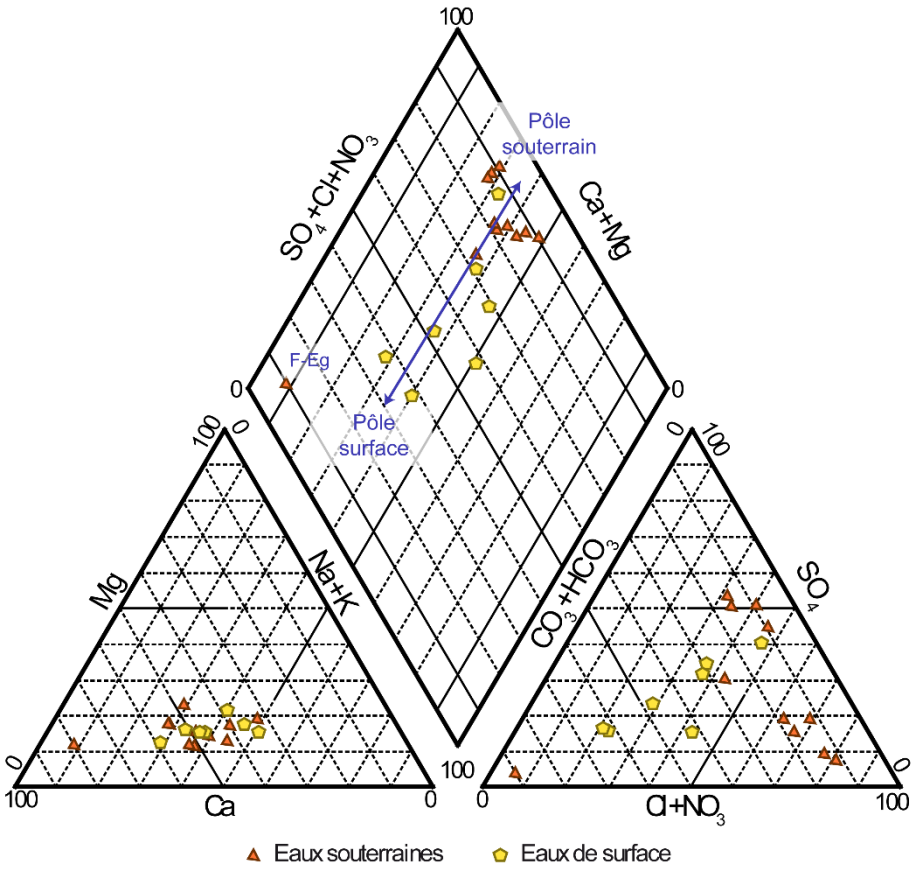


Figure 17 : Diagramme de Piper des eaux prélevées (calculs basés sur la moyenne pour les points prélevés deux fois).

4.1 Comparaison des échanges nappe-rivière

L'ensemble des données précédemment évoquées permettent de classifier les eaux prélevées dans les cours d'eau en fonction de leur origine (Tableau 5). Trois modalités d'échanges différentes entre la nappe et les eaux de surface peuvent être mises en évidence. Les points R2A-Ca et R3A-Ca sont majoritairement alimentés par le drainage de la nappe des GTI. Les points R1-Ca et R2B-Ca semblent au contraire déconnectés de la nappe. Enfin, nous observons un comportement intermédiaire pour les points R3B-Ca et R3C-Ca avec un mélange entre des eaux de la nappe et des eaux de ruissèlement.

Ces conclusions mériteraient d'être étayés par des prélèvements supplémentaires dans le cadre d'un suivi régulier de ces variations physico-chimiques. Néanmoins, cette réflexion pourra être utile dans la compréhension de la diffusion des molécules d'origine militaire au sein du camp de Bitche.

Tableau 5 : Importance des interactions nappe-rivières grâce aux indices physico-chimiques mesurés.

Point	Périodes	Outils Conductivité	Signature isotopique	Minéralisation	Interactions nappes-rivières
R1-Ca	Mai et juillet	Faible en mai / forte en juillet	Enrichie en été	HCO_3 - Ca	+
Origine majeure		*Surface printemps / Souterrain en été*	*Surface*	*Surface*	
R2A-Ca	Mai	Forte	Appauvrie	Cl-Ca	+++
Origine majeure		*Souterrain*	*Souterrain*	*Souterrain*	
R2B-Ca	Juillet	Forte	Moyen	HCO_3-Ca	+
Origine majeure		*Souterrain*	*Mélange*	*Surface*	
R3A-Ca	Mai et juillet	Moyenne, stable	Appauvrie	Cl-Ca	+++
Origine majeure		*Souterrain*	*Souterrain*	*Souterrain*	
R3B-Ca	Juillet	Moyenne	Appauvrie	Limite Cl-Ca / HCO_3-Ca	++
Origine majeure		*Surface*	*Souterrain*	*Mélange*	
R3C-Ca	Juillet	Forte	Moyen	Limite Cl-Ca / HCO_3-Ca / Cl-Na	++
Origine majeure		*Souterrain*	*Mélange*	*Mélange*	
E-Ha	Juillet	Moyen	Evaporation	Limite Cl-Ca / HCO_3-Ca	++
Origine majeure		*Mélange*	*Inutilisable*	*Mélange*	

4.2 Molécules d'origine militaire

4.2.1 Etat des lieux

Les molécules d'intérêt ont été retrouvées dans 13 des 18 points de prélèvements (Tableau 6) mais presque toujours dans des concentrations très faibles. Ainsi, des perchlorates sont retrouvés dans les deux forages du golf de Bitche en été mais à l'état de traces (concentrations comprises entre la limite de détection (LD) et la limite de quantification (LQ), soit entre 0,17 µg/L et 0,5 µg/L). Il en est de même pour les ouvrages d'alimentation en eau potable de la commune d'Haspelschiedt, en été pour F-Ha et au printemps pour F2-Ha. Compte tenu des très faibles concentrations mesurées, on peut supposer que ces molécules sont présentes tout au long de l'année mais que les capacités analytiques actuelles ne permettent pas toujours de les détecter. Ce schéma est également valable pour les forages F1-Ca et F2-Ca avec des concentrations entre la LD et la LQ ou proches de la LQ en mai et juillet pour F1-Ca et en mai pour F2-Ca.

En ce qui concerne les eaux de surface, les perchlorates sont retrouvés à l'état de traces (concentrations entre LD et LQ) dans les eaux prélevées en R2B-Ca et S-Ca et à des concentrations plus importantes au point R3A-Ca, en mai comme en juillet (respectivement 2,6 µg/L et 3,1 µg/L).

Concernant les molécules organiques d'origine pyrotechnique, des concentrations mesurables ne sont observées que dans le point R3A-Ca lors des deux campagnes de prélèvements : une moyenne de 7,61 µg/L de RDX, 0,25 µg/L de TNT, 0,4 µg/L de 2a-DNT et 0,68 µg/L de 4a-DNT. Des RDX sont également retrouvés dans des concentrations très proches de la limite de quantification (0,55 µg/L) à l'exutoire de l'étang d'Haspelschiedt (Figure 18).

Tableau 6 : Concentrations en molécules d'origine militaire retrouvées dans les eaux du site d'étude (LD = Limite de détection ; LQ = Limite de Quantification ; cellule grisée = concentration inférieure à la LD ; cellule jaune = concentration entre la LD et la LQ ou très proche de la LQ ; cellule rouge = concentration supérieure à la LQ).

Localisation	**Nom**	**Nature**	**Prélèvement**	**ClO_4^-**	**RDX**	**TNT**	**2a-DNT**	**4a-DNT**
				µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
LD				*0,17*	*0,01*			
LQ				*0,5*	*0,05*			
Bitche	**F1-Bi**	Forage	Mai					
			Juillet					
	F2-Bi	Forage	Mai					
			Juillet	0,17 à 0,5				
	F3-Bi	Forage	Mai					
			Juillet	0,17 à 0,5				
Eguelshardt	**F-Eg**	Forage	Mai					
			Juillet					
Haspelschied t	**F-Ha**	Forage	Mai					
			Juillet	0,17 à 0,5				
	F2-Ha	Forage	Mai	0,17 à 0,5				
			Juillet					
	E-Ha	Etang	Juillet		0,55			
Est du camp	**S-MF**	Source	Mai					
			Juillet					
	S-SE	Source	Mai					
Camp militaire	**F1-Ca**	Forage	Mai	0,5				
			Juillet	0,17 à 0,5				
	F2-Ca	Forage	Mai	0,17 à 0,5				
			Juillet					
	R1-Ca	Rivière	Mai					
			Juillet					
	R2A-Ca	Rivière	Mai	0,17 à 0,5				
	R2B-Ca	Rivière	Juillet					
	R3A-Ca	Rivière	Mai	2 ,6	7,18	0,16	0,27	0,66
			Juillet	3,1	8,04	0,35	0,13	0,7
	R3B-Ca	Rivière	Juillet		0,53			
	R3C-Ca	Rivière	Juillet					
	S-Ca	Source	Juillet	0,17 à 0,5				

La première conclusion pouvant être tirée de ces mesures concerne l'absence de problématique sanitaire liée à des molécules issues de l'activité militaire. En effet, le seul point affecté par des concentrations dépassant les seuils relatifs à l'alimentation en eau potable est un ruisseau dont l'eau n'est pas utilisée. De plus, le prélèvement effectué en aval de ce point dans l'étang d'Haspelschiedt montre que les concentrations diminuent rapidement, probablement par un effet de dilution.

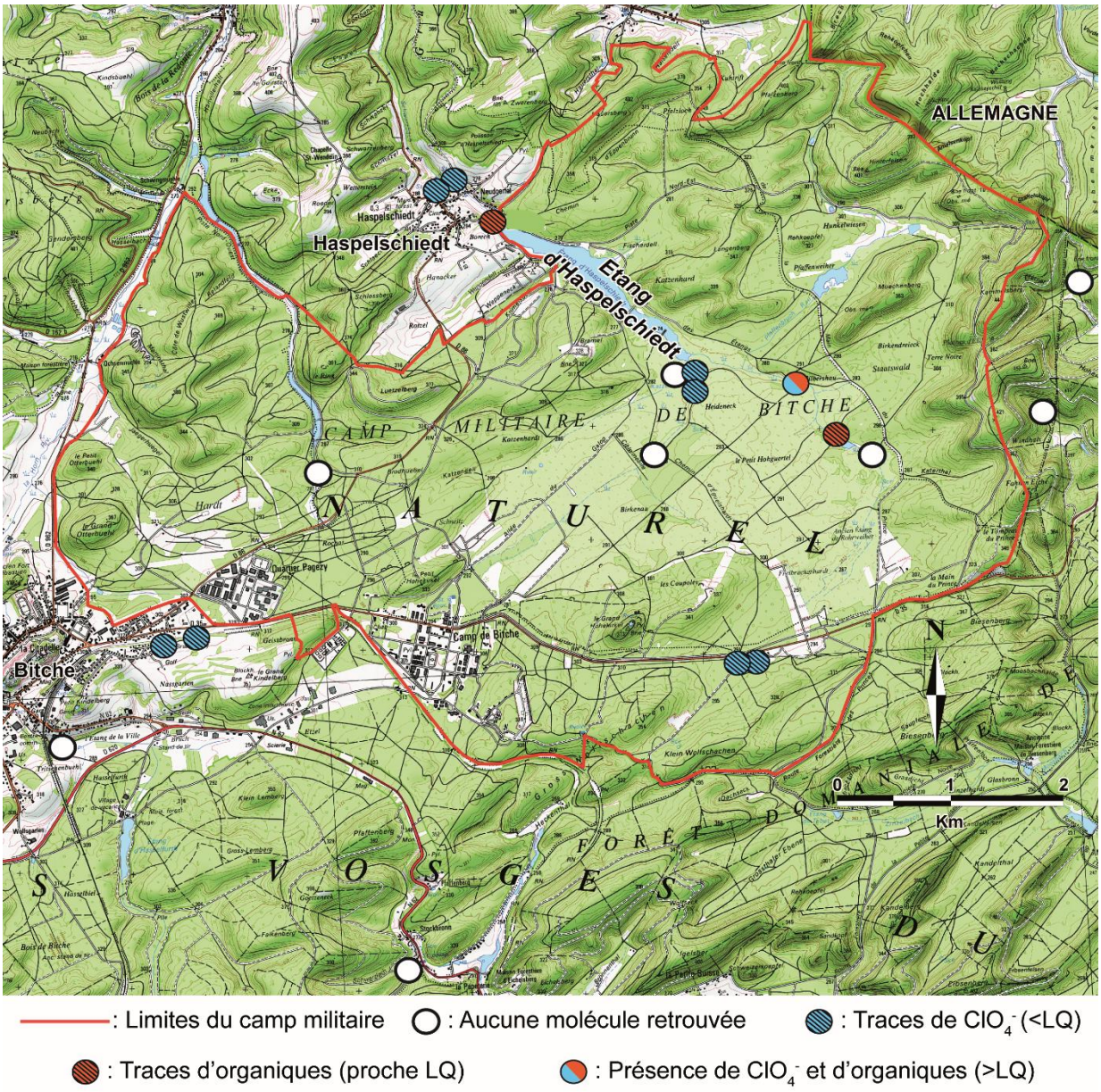


Figure 18 : Concentrations en molécules d'origine militaire retrouvées dans les eaux prélevées (LQ = limite de Quantification).

4.2.2 Sources de diffusion

Comme nous l'avons vu au paragraphe 2.5.2, les molécules organiques étudiées ici ont des vitesses de dégradation élevées et leur présence dans l'eau signifie que leur diffusion est récente. Les perchlorates sont au contraire très persistants dans l'environnement et leur présence n'apporte que peu d'information sur la source de contamination.

La présence de perchlorates au sein de la majorité des forages peut signifier une origine ancienne de ces molécules. En effet, l'eau y est captée à plusieurs dizaines de mètres de profondeur, avec des temps de transferts de la surface vers la profondeur de captage pouvant être pluri-décadaires. Des indices historiques corroborent cette hypothèse d'une origine ancienne. Ainsi, la Figure 9 prouve l'existence d'un important site de désobusage à une centaine de mètres en amont de la station de pompage d'Haspelschiedt. Cette activité est connue pour être une source potentielle de perchlorates, même des décennies après son arrêt (Hubé, 2016). Concernant F1-Ca et F2-Ca, les traces à la fois d'explosions d'obus et de pétardement à proximité sont très nombreuses et parfois relativement récentes (Figure 10 à 13). Enfin, les nombreux bombardements de la ville de Bitche au cours de la seconde guerre mondiale peuvent tout à fait expliquer la présence de perchlorates au sein des échantillons prélevés dans les forages du golf.

La présence de ClO_4^- au sein des eaux de surface du camp peut également être liée à l'existence de sources anciennes de contaminants. Ceci peut être le cas pour les points R2A-Ca et S-Ca, mais pas pour R3A-Ca. En effet, ce point contient des molécules organiques en quantités non négligeables, prouvant l'existence d'une source de diffusion récente à proximité. Cette source semble également affecter le point R3B-Ca qui contient des traces de RDX. Ceci ne signifie pas forcément l'existence d'une pollution liée aux activités militaires actuellement menées (même si cette hypothèse ne peut être exclue) mais la présence d'une source de diffusion actuelle. L'hypothèse la plus probable serait l'existence d'un site de stockage et/ou désobusage et/ou retraitement de munitions, qui serait aujourd'hui enfouie mais continuerait à diffuser les molécules étudiées. Selon les autorités militaires, une ancienne zone de stockage de munitions se trouvait effectivement sur le bassin versant du cours d'eau R3 (communication personnelle). Dans ce cadre, il est intéressant de noter que le point le plus affecté (R3A-Ca) est également le point d'eau de surface présentant l'origine souterraine la plus marquée (Tableau 5). De même, les points R3B-Ca et R2-a ont été décrits dans le paragraphe 4.1 comme fortement influencés par les eaux souterraines. Evidemment, il en est de même pour la source S-Ca.

Ces points sont ceux qui, au cœur du camp, contiennent des marqueurs d'activité militaire, contrairement à ceux qui ont été décrits comme ayant peu d'échanges avec le milieu souterrain (Tableau 5). Ces arguments ne permettent malheureusement pas de localiser et de caractériser avec précision la source de ces éléments mais ils prouvent que leur diffusion se fait localement par le milieu souterrain et non par le ruissèlement, ce qui corrobore l'hypothèse d'une source aujourd'hui enfouie dans le sous-sol.

5. CONCLUSION

Le Pays de Bitche est situé à l'aplomb de la zone d'alimentation de l'aquifère stratégique des GTI. La vulnérabilité avérée de ce réservoir est maximale dans les zones de recharge. Ces secteurs géographiques doivent donc faire l'objet d'une attention particulière afin de garantir la pérennité de la qualité de cette ressource en eau. Compte tenu de la morphologie de la nappe étudiée et des directions d'écoulements de l'eau souterraine, le secteur occupé par le Bitcherland en constitue une zone d'alimentation préférentielle. L'occupation du sol et les activités économiques, industrielles et agricoles peuvent donc avoir à plus ou moins long terme un impact sur la qualité de cette ressource en eau. L'objectif majeur de cette étude était d'évaluer les risques encourus par cet aquifère en lien avec les activités militaires passées et actuelles, notamment dans le camp militaire de Bitche.

Pour répondre à cette problématique, des recherches bibliographiques ont permis de mieux cerner le contexte hydrogéologique et historico-militaire de la zone étudiée. Deux campagnes de prélèvements ont ensuite été réalisées dans des forages et des cours d'eau à des fins d'analyse des ions majeurs et traces, des isotopes stables de la molécule d'eau et des molécules d'origine pyrotechnique. Les résultats permettent, en l'état actuel des connaissances, d'éliminer tout risque sanitaire lié à l'activité militaire. Les travaux menés permettent également de mieux cerner les relations entre les cours d'eau circulant sur le camp militaire et les eaux souterraines des GTI, avec des minéralisations et des signatures isotopiques permettant de discriminer les différents types d'échanges nappe-rivières. Cette différenciation permet notamment de supposer l'existence d'une source active de contaminants pyrotechniques enfouie à l'intérieur du camp.

Un suivi physico-chimique et isotopique mensuel sur les points sélectionnés au cours de cette étude pendant au moins deux cycles hydrologiques permettrait d'apporter des précisions à ces résultats préliminaires. De la même façon, la détermination des temps de séjour de l'eau au sein de cette aquifère serait utile pour la compréhension de l'origine des perchlorates, *a priori* ancienne, retrouvés dans certains ouvrages L'ensemble de ces données pourraient venir alimenter un modèle numérique hydrodynamique offrant une vision à long terme de l'évolution de la qualité de l'eau du Bitcherland. En 2018, des prélèvements de sols et de tourbes ont été effectués à l'intérieur du camp militaire afin d'y mesurer les concentrations des même molécules d'origine pyrotechnique mesurées au cours de cette étude. Les analyses sont toujours en cours et pourraient corroborer certaines des hypothèses émises ici.

REMERCIEMENTS

Pour les accès aux points de prélèvements, merci au personnel de Véolia (Bitche), de l'ONF, des mairies d'Eguelshardt, d'Haspelschiedt et de Bitche, au Parc Naturel des Vosges du Nord et tout particulièrement à Marie l'Hospitalier, aux autorités militaires et particulièrement à l'Adjudant Martin et au Capitaine Goetzmann.

REFERENCES

Rapports et publications

Aggarwal, P., Araguas-Araguas, L. Gröning, M. Kulkami, K., Kurttas, T., Newman, B. & Tanweer, A. (2009). Laser spectroscopic analysis of liquid water samples for stable hydrogen and oxygen isotopes. *IAEA, 49 p.*

ANSES (Agence Nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail), (2011). Avis de 18 juillet 2011 relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés à la présence d'ions perchlorates dans les eaux destinées à la consommation humaine. *Saisine n°2011-SA-0024, 56 p.*

Clausen, J. L., Korte, N., Dodson, M., Robb, J., & Rieven, S. (2006). Conceptual Model for the Transport of Energetic Residues from Surface Soil to Groundwater by Range Activities. *ERDC/CRREL TR-06-18.*

Clausen, J., Robb, J., Curry, D., & Korte, N. (2004). A case study of contaminants on military ranges: Camp Edwards, Massachusetts, USA. *Environmental Pollution, 129(1), 13-21.*

ESID (Etablissement du Service d'Infrastructure de la Défense) METZ (014). Etude historique Technique de pollution pyrotechnique (EHPP) Emprises situées à BITCHE (57). *Ministère de la défense, service d'infrastructure de la défense, 54 p.*

Hubé, D. (2013). Potentialités d'un marquage des eaux souterraines par des substances pyrotechniques en relation avec les zones de combats de la première guerre mondiale - les cas des perchlorates. *Rapport final. BRGM/RP-62008-FR. 26 p.*

Hubé, D. (2014). Perchlorates : éléments historiques et d'expertise pour une évaluation de l'impact environnemental. http://centenaire.org/fr/espace-scientifique/societe/perchlorates-elements-historiques-et-dexpertise-pour-une-evaluation-de.

Hubé, D. (2016) Sur les secrets d'un secret enfoui. Enquête sur l'héritage toxique de la Grande Guerre. *ed. Michalon, 284 p.*

Hubé D. & Bausinger, T. (2013) Marquage pyrotechnique : analyse de la problématique environnementale. Comparatif entre Allemagne et France. *Géologues, 179, 32 – 36.*

INERIS, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, (2014). Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Perchlorate d'ammonium. *DRC-13-126866-06964C, 71 p.*

Jaunat, J., Taborelli, P. and Devos, A. (2018) Impacts de La Grande Guerre sur la qualité des eaux souterraines : le cas des perchlorates, In 14-18 La Terre et le Feu Géologie et géologues sur le front occidental. *AGBP-COFRHIGEO-SGN Co-Éd. 480 p.*

Millot, R., Petelet-Giraud, E., Guerrot, C. & Négrel, P. (2010). Multi-isotopic composition (δ7Li–δ11B–δD–δ18O) of rainwaters in France: Origin and spatio-temporal characterization. *Applied Geochemistry, 25, 1510-1524.*

SYCOPARC (Syndicat de Coopération pour le PARC naturel régional des Vosges du Nord), (2010). Document d'objectifs Natura 2000, Landes et tourbières du camp militaire de Bitche. *205 p.*

Nguyen-Thé, D., Ollagnier, S., & Pétrignet, M. (2010). Carte piézométrique de la nappe des grès du Trias inférieur en 2010. *Rapport BRGM/RP-59294-FR, 30 p.*

Nguyen-Thé, D. (2012). Etat initial et diagnostic du SAGE de la nappe des GTI, Synthèse des données hydrogéologiques existantes. *Rapport BRGM/RP-61377-FR, 30 p.*

Phelan, J. M., & Barnett, J. L. (2001). Solubility of 2,4-Dinitrotoluene and 2,4,6-Trinitrotoluene in Water. *Journal of Chemical & Engineering Data, 46(2), 375-376.*

Robertson Geologging SARL, (1994). Forage Numéro 2 du golf de Bitche, VAUTHRIN FORAGE DIAGRAPHIES CAMERA, *10 p.*

Siegel, P., Sauty, J-P., Durand, F. & Baubron, J-C. (1997). Modèle de gestion de la nappe des grès du Trias inférieur en Lorraine, Phase 2 – Mise en œuvre d'un modèle régional en deux dimensions. *Rapport BRGM R39733, 64 p.*

Spanggord, R. J., Mill, T., Chou, T.-W., Mabey, W. R., Smith, J. H., & Lee, S. (1980). Environmental fate studies on certain munitions wastewater constituents. Final report, Phase II-Laboratory studies. *U.S. Army Medical Research and Development Comand, Report Number AD-A099256, 209 p.*

Stumpp, C., J. Klaus and W. Stichle (2014) Analysis of long-term stable isotopic composition in German precipitation. *Journal of Hydrology 517, p. 351-361.*

Talmage, S. S., Opresko, D. M., Maxwell, C. J., Welsh, C. J. E., Cretella, F. M., Reno, P. H., & Daniel, F. B. (1999). Nitroaromatic Munition Compounds: Environmental Effects and Screening Values. *In D. G. W. Ware (Éd.), Reviews of Environmental Contamination and Toxicology (p. 1-156). Springer New York.*

Théobald, N., Perriaux, J., Langenfeld, F. & Both, J. (1967). Carte géologique au 1/50 000 de Bitche-Walschbronn, feuille n° 1379. *BRGM, 1 carte, 1 notice, 12 p.*

D'Amico, L, Blessinger, T., Subramaniam, R. & Brinkerhoff, C. (2018). Toxicological Review of Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX). *US EPA, National Center for Environmental Assessment, CASRN 121-82-4, 187 p.*

Vaute, L. (1999). Zone de repartition des eaux de la nappe des grès du Tris inférieur en Lorraine. *Rapport BRGM R40604, 27 p.*

Vaute, L. (2003). Révision du modèle hydrogéologique de gestion de la nappe des grès du Trias inférieur en Lorraine. *Rapport BRGM/RP-51355-FR, 59 p.*

Vaute, L. (2004). Scénarios d'exploitation de la nappe des grès du Trias inférieur dans le département de la Moselle. *Rapport BRGM/RP-52822-FR, 47 p.*

Vaute, L., Gigleux, S., & Nguyen-Thé, D. (2007). Eaux souterraines du département des Vosges. *Rapport BRGM/RP-55653-FR, 145 p.*

Sites internet

ADES, Accès aux Données sur les Eaux Souterraines, http://www.ades.eaufrance.fr/. Dernière consultation décembre 2018.

Google Map, https://www.google.com/maps. Dernière consultation décembre 2018.

Infoterre, http://infoterre.brgm.fr/. Dernière consultation décembre 2018.

http://www.meteopaysdebitche.fr.L-1e-site/. Dernière consultation juin 2017.

SIGES Rhin-Meuse, Système d'Information Géographique sur les Eaux Souterraines du bassin Rhin-Meuse; http://sigesrm.brgm.fr/. Dernière consultation décembre 2018.

Remonter le temps, https://remonterletemps.ign.fr

ANNEXE : RESULTATS D'ANALYSES DES MOLECULES ORGANIQUES D'ORIGINE PYROTECHNIQUE

Première campagne

#	Parameter	Test method	Sample	Unit	S-Se
1	2-Amino-4,6-dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
2	4-Amino-2,6-dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
3	3,5-Dinitroaniline	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
4	2,4-Dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
5	2,6-Dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
6	1,3,5-Trinitrobenzene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
7	2,4,6-Trinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
8	1,2-Dinitrobenzene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
9	1,3-Dinitrobenzene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
10	2-Nitroaniline	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
11	3-Nitroaniline	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
12	1-Nitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
13	2-Nitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
14	1,3-Dinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
15	1,5-Dinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
16	1,8-Dinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
17	1,3,5-Trinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
18	1,3,8-Trinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
19	1,4,5-Trinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
20	Hexogen	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
21	Octogen	KORA (2008)	water	µg/l	< loq
22	Tetryl	KORA (2008)	water	µg/l	< loq
23	PETN	KORA (2008)	water	µg/l	< loq
24	Akardit 1	KORA (2008)	water	µg/l	< loq
25	Akardit 2	KORA (2008)	water	µg/l	< loq
26	Centralit 1	KORA (2008)	water	µg/l	< loq
27	Centralit 2	KORA (2008)	water	µg/l	< loq
28	Diphenylamine	KORA (2008)	water	µg/l	< loq
29	2-Amino-4,6-dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	< loq
30	4-Amino-2,6-dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	< loq
31	2,4-Dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	< loq
32	2,6-Dinitrobenzoic acid	Envilytix GmbH	water	µg/l	< loq
33	2,4,6-Trinitrophenol	Envilytix GmbH	water	µg/l	< loq
34	2,4,6-Trinitrobenzoic acid	Envilytix GmbH	water	µg/l	< loq

#	Parameter	Test method	Sample	Unit	S-Se
1	2-Amino-4,6-dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
2	4-Amino-2,6-dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
3	3,5-Dinitroaniline	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
4	2,4-Dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
5	2,6-Dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
6	1,3,5-Trinitrobenzene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
7	2,4,6-Trinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
8	1,2-Dinitrobenzene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
9	1,3-Dinitrobenzene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
10	2-Nitroaniline	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
11	3-Nitroaniline	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
12	1-Nitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
13	2-Nitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
14	1,3-Dinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
15	1,5-Dinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
16	1,8-Dinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
17	1,3,5-Trinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
18	1,3,8-Trinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
19	1,4,5-Trinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
20	Hexogen	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq
21	Octogen	KORA (2008)	water	µg/l	< loq
22	Tetryl	KORA (2008)	water	µg/l	< loq
23	PETN	KORA (2008)	water	µg/l	< loq
24	Akardit 1	KORA (2008)	water	µg/l	< loq
25	Akardit 2	KORA (2008)	water	µg/l	< loq
26	Centralit 1	KORA (2008)	water	µg/l	< loq
27	Centralit 2	KORA (2008)	water	µg/l	< loq
28	Diphenylamine	KORA (2008)	water	µg/l	< loq
29	2-Amino-4,6-dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	< loq
30	4-Amino-2,6-dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	< loq
31	2,4-Dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	< loq
32	2,6-Dinitrobenzoic acid	Envilytix GmbH	water	µg/l	< loq
33	2,4,6-Trinitrophenol	Envilytix GmbH	water	µg/l	< loq
34	2,4,6-Trinitrobenzoic acid	Envilytix GmbH	water	µg/l	< loq

#	Parameter	Test method	Sample	Unit	F-Ha	R1-Ca	R2-Ca	R3-Ca	S-Ha	S-MF
1	2-Amino-4,6-dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	**0,27**	< loq	< loq
2	4-Amino-2,6-dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	**0,66**	< loq	< loq
3	3,5-Dinitroaniline	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
4	2,4-Dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
5	2,6-Dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
6	1,3,5-Trinitrobenzene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
7	2,4,6-Trinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	**0,16**	< loq	< loq
8	1,2-Dinitrobenzene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
9	1,3-Dinitrobenzene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
10	2-Nitroaniline	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
11	3-Nitroaniline	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
12	1-Nitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
13	2-Nitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
14	1,3-Dinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
15	1,5-Dinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
16	1,8-Dinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
17	1,3,5-Trinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
18	1,3,8-Trinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
19	1,4,5-Trinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
20	Hexogen	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	**7,18**	< loq	< loq
21	Octogen	KORA (2008)	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
22	Tetryl	KORA (2008)	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
23	PETN	KORA (2008)	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
24	Akardit 1	KORA (2008)	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
25	Akardit 2	KORA (2008)	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
26	Centralit 1	KORA (2008)	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
27	Centralit 2	KORA (2008)	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
28	Diphenylamine	KORA (2008)	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
29	2-Amino-4,6-dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	**0,55**	< loq	< loq
30	4-Amino-2,6-dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	**0,89**	< loq	< loq
31	2,4-Dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
32	2,6-Dinitrobenzoic acid	Envilytix GmbH	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
33	2,4,6-Trinitrophenol	Envilytix GmbH	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
34	2,4,6-Trinitrobenzoic acid	Envilytix GmbH	water	µg/l	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq

#	Parameter	Test method	Sample	Unit	LOQ	F1-Bi	F1-Ca	F2-Ca	F3-Bi	F-Eg
1	2-Amino-4,6-dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
2	4-Amino-2,6-dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
3	3,5-Dinitroaniline	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
4	2,4-Dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
5	2,6-Dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
6	1,3,5-Trinitrobenzene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
7	2,4,6-Trinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
8	1,2-Dinitrobenzene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
9	1,3-Dinitrobenzene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
10	2-Nitroaniline	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
11	3-Nitroaniline	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
12	1-Nitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
13	2-Nitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
14	1,3-Dinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
15	1,5-Dinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
16	1,8-Dinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
17	1,3,5-Trinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
18	1,3,8-Trinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
19	1,4,5-Trinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
20	Hexogen	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
21	Octogen	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
22	Tetryl	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
23	PETN	KORA (2008)	water	µg/l	0,25	< loq	< loq	< loq	< loq	**0,40**
24	Akardit 1	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
25	Akardit 2	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
26	Centralit 1	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
27	Centralit 2	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
28	Diphenylamine	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
29	2-Amino-4,6-dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
30	4-Amino-2,6-dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
31	2,4-Dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
32	2,6-Dinitrobenzoic acid	Envilytix GmbH	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
33	2,4,6-Trinitrophenol	Envilytix GmbH	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq
34	2,4,6-Trinitrobenzoic acid	Envilytix GmbH	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq	< loq

La concentration de 0,4 µg/L de PETN retrouvée dans le forage d'Egeulshartd doit être interprétée. Le PETN est une espèce très peu soluble qui se dégrade très rapidement dans l'environnement (Clausen et al., 2004). Il est donc peu probable de retrouver du PETN dans un forage très éloigné de la source potentielle d’éléments d’origine pyrotechnique et à des profondeurs d'environ 100 m. La concentration de 0,4 µg/L de PETN retrouvée dans le forage d'Egeulshartd est probablement une erreur analytique, comme cela nous a été confirmé par le laboratoire d’analyses.

Deuxième campagne

#	Parameter	Test method	Sample	Unit	LOQ	F1-Bi	F1-Ca	F2-Bi	F2-Ca
						07.07.2017	07.07.2017	07.07.2017	07.07.2017
1	2-Amino-4,6-dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
2	4-Amino-2,6-dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
3	3,5-Dinitroaniline	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
4	2,4-Dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
5	2,6-Dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
6	1,3,5-Trinitrobenzene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
7	2,4,6-Trinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
8	1,2-Dinitrobenzene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
9	1,3-Dinitrobenzene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
10	Hexogen	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
11	Octogen	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
12	Tetryl	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
13	2-Nitroaniline	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
14	3-Nitroaniline	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
15	1-Nitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
16	2-Nitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
17	1,3-Dinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
18	1,5-Dinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
19	1,8-Dinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
20	1,3,5-Trinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
21	1,3,8-Trinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
22	1,4,5-Trinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
23	PETN	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,25	< loq	< loq	< loq	< loq
24	Akardit 1	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
25	Akardit 2	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
26	Centralit 1	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
27	Centralit 2	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
28	Diphenylamine	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
29	2-Amino-4,6-dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
30	4-Amino-2,6-dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
31	2,4-Dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
32	2,6-Dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
33	2,4,6-Trinitrophenol	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
34	2,4,6-Trinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq

#	Parameter	Test method	Sample	Unit	LOQ	F3-Bi	F-Eg	F-Ha	R1-Ca
						07.07.2017	07.07.2017	06.07.2017	08.07.2017
1	2-Amino-4,6-dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
2	4-Amino-2,6-dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
3	3,5-Dinitroaniline	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
4	2,4-Dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
5	2,6-Dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
6	1,3,5-Trinitrobenzene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
7	2,4,6-Trinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
8	1,2-Dinitrobenzene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
9	1,3-Dinitrobenzene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
10	Hexogen	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
11	Octogen	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
12	Tetryl	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
13	2-Nitroaniline	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
14	3-Nitroaniline	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
15	1-Nitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
16	2-Nitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
17	1,3-Dinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
18	1,5-Dinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
19	1,8-Dinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
20	1,3,5-Trinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
21	1,3,8-Trinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
22	1,4,5-Trinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
23	PETN	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,25	< loq	< loq	< loq	< loq
24	Akardit 1	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
25	Akardit 2	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
26	Centralit 1	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
27	Centralit 2	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
28	Diphenylamine	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
29	2-Amino-4,6-dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
30	4-Amino-2,6-dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
31	2,4-Dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
32	2,6-Dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
33	2,4,6-Trinitrophenol	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
34	2,4,6-Trinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq

#	Parameter	Test method	Sample	Unit	LOQ	R2A-Ca	R2B-Ca	R3B-Ca	R3C-Ca
						08.07.2017	08.07.2017	08.07.2017	08.07.2017
1	2-Amino-4,6-dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	**0,13**	< loq
2	4-Amino-2,6-dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	**0,70**	< loq
3	3,5-Dinitroaniline	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
4	2,4-Dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
5	2,6-Dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
6	1,3,5-Trinitrobenzene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
7	2,4,6-Trinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	**0,35**	< loq
8	1,2-Dinitrobenzene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
9	1,3-Dinitrobenzene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
10	Hexogen	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	**8,04**	**0,53**
11	Octogen	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
12	Tetryl	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
13	2-Nitroaniline	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
14	3-Nitroaniline	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
15	1-Nitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
16	2-Nitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
17	1,3-Dinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
18	1,5-Dinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
19	1,8-Dinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
20	1,3,5-Trinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
21	1,3,8-Trinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
22	1,4,5-Trinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
23	PETN	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,25	< loq	< loq	< loq	< loq
24	Akardit 1	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
25	Akardit 2	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
26	Centralit 1	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
27	Centralit 2	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
28	Diphenylamine	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
29	2-Amino-4,6-dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
30	4-Amino-2,6-dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
31	2,4-Dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
32	2,6-Dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
33	2,4,6-Trinitrophenol	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
34	2,4,6-Trinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq

#	Parameter	Test method	Sample	Unit	LOQ	R3D-Ca	R4-Ca	R-Ha	S-Ha
						08.07.2017	08.07.2017	06.07.2017	06.07.2017
1	2-Amino-4,6-dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
2	4-Amino-2,6-dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
3	3,5-Dinitroaniline	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
4	2,4-Dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
5	2,6-Dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
6	1,3,5-Trinitrobenzene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
7	2,4,6-Trinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
8	1,2-Dinitrobenzene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
9	1,3-Dinitrobenzene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
10	Hexogen	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	**0,55**	< loq
11	Octogen	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
12	Tetryl	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
13	2-Nitroaniline	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
14	3-Nitroaniline	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
15	1-Nitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
16	2-Nitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
17	1,3-Dinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
18	1,5-Dinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
19	1,8-Dinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
20	1,3,5-Trinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
21	1,3,8-Trinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
22	1,4,5-Trinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
23	PETN	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,25	< loq	< loq	< loq	< loq
24	Akardit 1	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
25	Akardit 2	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
26	Centralit 1	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
27	Centralit 2	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
28	Diphenylamine	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
29	2-Amino-4,6-dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
30	4-Amino-2,6-dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
31	2,4-Dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
32	2,6-Dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
33	2,4,6-Trinitrophenol	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq
34	2,4,6-Trinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq	< loq	< loq	< loq

#	Parameter	Test method	Sample	Unit	LOQ	S-MF
						07.07.2017
1	2-Amino-4,6-dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq
2	4-Amino-2,6-dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq
3	3,5-Dinitroaniline	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq
4	2,4-Dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq
5	2,6-Dinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq
6	1,3,5-Trinitrobenzene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq
7	2,4,6-Trinitrotoluene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq
8	1,2-Dinitrobenzene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq
9	1,3-Dinitrobenzene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq
10	Hexogen	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq
11	Octogen	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq
12	Tetryl	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq
13	2-Nitroaniline	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq
14	3-Nitroaniline	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq
15	1-Nitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq
16	2-Nitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq
17	1,3-Dinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq
18	1,5-Dinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq
19	1,8-Dinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq
20	1,3,5-Trinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq
21	1,3,8-Trinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq
22	1,4,5-Trinitronaphthalene	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq
23	PETN	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,25	< loq
24	Akardit 1	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq
25	Akardit 2	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq
26	Centralit 1	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq
27	Centralit 2	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq
28	Diphenylamine	DIN EN ISO 22478	water	µg/l	0,10	< loq
29	2-Amino-4,6-dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq
30	4-Amino-2,6-dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq
31	2,4-Dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq
32	2,6-Dinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq
33	2,4,6-Trinitrophenol	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq
34	2,4,6-Trinitrobenzoic acid	KORA (2008)	water	µg/l	0,10	< loq