

Université du Québec
INRS-Eau, Terre et Environnement

**Devenir environnemental des résidus de propulsif
aux positions de tir anti-char à travers
la zone non saturée**

Par
Aurélie Bellavance-Godin

Mémoire présenté
pour l'obtention
du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en sciences de la Terre

Jury d'évaluation

Examinatrice interne	Sonia Thiboutot, Ph.D. Recherche et Développement pour la Défense Canada RDDC - Valcartier
Examineur externe	Jean Caron, Ph.D. Département des Sols et de Génie agroalimentaire Université Laval
Directeur de recherche	Richard Martel, Ph.D., ing. INRS-Eau, Terre et Environnement

Janvier 2009

©droits réservés de Aurélie Bellavance-Godin, 2009

RÉSUMÉ

L'objectif principal de ce projet était l'étude du devenir environnemental des résidus de propulsif dissouts dans l'eau d'infiltration à travers la zone non saturée à l'aide de colonnes expérimentales d'échelle intermédiaire. L'étude vise à caractériser les impacts des activités militaires plus précisément aux positions de tir antichar. Le type de munitions utilisé lors des tirs antichar comprend la roquette à l'épaule de type M72 66mm ou 84 mm Karl Gustav, contenant un propulsif de type double base composé de 54,6% de nitrocellulose (NC), 35,5% de nitroglycérine (NG) et de 7,8% de perchlorate de potassium. Le processus de combustion lors des tirs est incomplet et entraîne le dépôt et l'accumulation de résidus de propulsif à la surface des sols (14% de la masse initiale pour chaque Karl Gustav et 0,2% pour chaque M72 tirées). Les composés étudiés sont la NG et de ses produits de dégradation (1,2-dinitroglycérine, 1,3-dinitroglycérine, 1-mononitroglycérine, 2-mononitroglycérine, nitrites, nitrates) et le perchlorate. Une méthode analytique consistant en une extraction en phase solide (solid phase extraction ou SPE) couplée à une analyse au HPLC-UV a été développée afin de détecter la NG et ses produits de dégradation à des concentrations traces dans l'eau. Les sols derrière deux positions tirs à la Garnison de Valcartier, Québec, et à la Base des Forces canadiennes (BFC) de Petawawa, en Ontario ont été échantillonnés. Les concentrations initiales de NG et de perchlorate dans les sols de surface sont de 3145 mg/kg et 3,52 µg/kg à Gagetown et 5652 mg/kg et 53,5 µg/kg à Petawawa. Les concentrations initiales de nitrites et nitrates sont de 307 mg/kg et 296 mg/kg à Gagetown et 483 mg/kg et 634 mg/kg à Petawawa.

Les sols contaminés aux résidus de propulsif de Gagetown et de Petawawa ont été répartis sur la surface de quatre colonnes contenant des sols non contaminés provenant de Valcartier et de Petawawa. Les deux sols non contaminés sont des sables ayant une fraction négligeable de silt et d'argile, une faible capacité d'échange cationique (CEC) et une faible teneur en carbone organique total (COT). Le sable provenant de Valcartier est plus grossier que le sable provenant de Petawawa. Les sols ont été arrosés suivant la recharge calculée à leur site respectif pour deux années (deux printemps et deux

automnes). L'eau interstitielle a été échantillonnée au bas des colonnes afin d'évaluer les concentrations de contaminant ayant transitées à travers la zone non saturée. Le pourcentage de récupération des différents composés a été évalué et est défini par la masse totale du composé dans l'effluent comparé à la masse initiale contenue dans les résidus de propulsif à la surface des colonnes.

Pour Valcartier, une importante concentration de nitrates a été détectée au début de l'expérience et atteint un maximum de 128 mg/L. La limite maximale permise pour l'eau potable (maximal concentration limit ou MCL) est de 45 mg/L. Le pourcentage de récupération des nitrates pour les colonnes de Valcartier a été d'environ 130% indiquant une légère production, possiblement provenant de l'oxydation des nitrites. Les concentrations en nitrites pour les colonnes de Valcartier ont également un maximum au début de l'expérience de 45 mg/L (MCL = 3,2 mg/L). Le pourcentage de récupération a été d'environ 60%, en raison de l'oxydation rapide des nitrites en nitrates dans la zone non saturée. Les concentrations en NG, DNG et MNG pour les colonnes de Valcartier ont présenté un maximum à un volume de pores de transport, signifiant que la NG et ses métabolites dissouts sont transportés à la même vitesse que l'eau est non adsorbés par la matrice de sol. Les maxima successifs pourraient être expliqués par une dissolution graduelle de la NG provenant de la matrice de nitrocellulose. Les concentrations en NG ont atteint un maximum de 174 mg/L (MCL = 0,28 mg/L). Le faible pourcentage de récupération de la NG (environ 12%) est expliqué par la dégradation de la NG dans l'effluent à travers la zone non saturée.

Pour Petawawa, la concentration en perchlorate dans l'effluent a été suivie. La concentration maximale de 14 mg/L détectée dans l'effluent a été observée à un volume de pores de transport, signifiant que ce composé n'est pas retardé ou adsorbé dans la matrice de sol. La MCL est de 6 mg/L. Le pourcentage de récupération des perchlorates a été de 95%. Les concentrations en nitrates ont été observées à la fin du premier printemps et ont atteint un maximum de 111 mg/L sans retard comparé aux perchlorates, ce qui signifie que les nitrates ne sont pas adsorbés sur la matrice de sol. Ensuite, une phase importante de production de nitrates a été observée avec un maximum de 102 mg/L au second printemps. Le pourcentage de récupération des

nitrate pour les colonnes de Petawawa a été de plus de 600%, indiquant une importante production de nitrate, de six fois la masse initiale dans les résidus. La production de nitrates peut être reliée à son relâchement de la nitrocellulose et à l'oxydation des nitrites. En fait, aucuns nitrites n'ont été observés dans l'effluent a cause de leur oxydation dans les sols des colonnes de Petawawa avec un temps de résidence plus long que dans les sols des colonnes de Valcartier. Finalement, aucune concentration n'a été détectée en NG, DNG et MNG pour les colonnes de Petawawa.

L'eau souterraine contenue dans la zone non saturée sous les positions de tir anti-char peut être contaminée par de la NG, ses métabolites, du nitrite, du nitrate et du perchlorate dissouts. Toutefois, dans la zone saturée, la concentration de ces contaminants est diluée dans le volume d'eau souterraine.

ABSTRACT

The main goal of this paper is to study the fate of propellant residues on large soil columns. The study is aimed at characterizing the impact on soil and groundwater of military activities related to antitank firing position. The type of ammunition used at the antitank ranges is the M72 66mm and 84 mm Karl Gustav shoulder rocket, containing a double base propellant comprising 54.6% of nitrocellulose (NC), 35.5% of nitroglycerin (NG) and 7.8% of potassium perchlorate. The combustion processes in the rockets when fired is incomplete, and resulted in the deposition and accumulation of propellant residues at the soil surface (14% of initial mass in each Karl Gustav and 0.2% in each M72 fired). The compounds of interest were NG and its metabolites (1,2-dinitroglycerine, 1,3-dinitroglycerine, 1-mononitroglycerine, 2-mononitroglycerine, nitrites, nitrates) and perchlorate. A solid phase extraction method coupled with HPLC-UV analysis was developed to monitor both NG and its degradation products at a trace level in water samples. The soil behind 2 firing position at CFB Gagetown, New-Brunswick and CFB Petawawa, Ontario were sampled. Initial concentrations of NG and perchlorate in the surface soil were 3145 mg/kg and 3.52 ug/kg at Gagetown and 5652 mg/kg and 53.5 ug/kg at Petawawa. Nitrite and nitrate initial concentrations were 307 mg/kg and 296/mg/kg at Gagetown and 483 mg/kg and 634 mg/kg at Petawawa.

The soils containing propellant residues from Gagetown and Petawawa were spreaded on the surface of four columns containing uncontaminated soils from CFB Valcartier and CFB Petawawa. Both soils consisted of sand with negligible silt and clay fractions, low cation exchange capacity (CEC) and negligible total organic carbon content (TOC). The Valcartier sand is coarser than the Petawawa sand. Those soils were watered following the recharge patterns of their respective location for two years (two springs and two falls). Effluent of the columns was sampled in order to evaluate the contaminants transport through the unsaturated zone. Percentage of recovery of chemicals was evaluated and defined as the total mass of the chemical in the effluent to the initial mass in the propellant residues at the surface of the column.

For Valcartier, a significant nitrate concentration at the beginning of the experiment shown up in the effluent and reached a maximum of 128 mg/L. The MCL is 45 mg/L. Percentage of recovery of nitrates for Valcartier was around 130% indicating a slight production from, possibly, nitrites oxidation. The nitrite concentration in the effluent has shown a significant wash out at the beginning of experiment and has reached a maximum of 45 mg/L. The MCL is 3.2 mg/L. Percentage of recovery of nitrites for Valcartier was around 60%, because of nitrite oxidation into nitrate. The NG, DNG and MNG concentrations in the effluent have presented a peak of concentration at one pore volume, meaning that dissolved NG and its metabolites is transported at the same velocity of water and not absorbed to the soil matrix. The following successive peaks of NG could be explained by its release from the nitrocellulose matrix during dissolution events. NG concentrations have reached a maximum of 174 mg/L. The MCL is 0.28 mg/L. The low percentage of recovery of NG (around 12%), is explained by NG degradation in the effluent along the flow path.

For Petawawa, perchlorate concentrations in the columns effluent were followed. The maximum concentration of 14 µg/L was observed at one transport pore volume meaning that this compound is not retarded or adsorbed onto soil matrix. The maximum concentration limit (MCL) is 6 µg/L. Percentage of recovery for perchlorates is 95%. Nitrate concentrations in the effluent was observed at the end of the first spring infiltration period and have reached a maximum of 111 mg/L with no delay compare to perchlorate meaning the nitrate is not absorb onto the soil matrix. Then, an important phase of nitrate production was observed with a maximum of 102 mg/L at the second spring. Percentage of recovery of nitrates was more than 600% indicating an important nitrate production of six times its initial mass on top of the sand column. Production of nitrate may be related to its release from the nitrocellulose and from transformation of nitrite into nitrate. In fact, no nitrite was observed in the column effluent because of its oxidation in the Petawawa soil column with longer residence time than Valcartier soil column. No concentrations of NG, DNG and MNG were detected in the effluent of the Petawawa column.

Groundwater in the unsaturated zone under antitank firing position may be contaminated by dissolved NG, NG metabolites, nitrite, nitrate and perchlorate. However, in the saturated zone the concentration of these pollutants are diluted by the flowing groundwater.

REMERCIEMENTS

Évidemment, un grand merci à mon directeur de recherche, Richard Martel. Grâce à lui, j'ai découvert le monde passionnant de l'hydrogéologie et, surtout, les gens qui y travaillent. Merci de m'avoir offert les moyens et les possibilités de me développer professionnellement et personnellement. Merci également à René Lefebvre, sa rigueur scientifique et son parcours professionnel sont une source d'inspiration.

Au cours de cette maîtrise, j'ai eu la chance de côtoyer une équipe extraordinaire et motivée. Ce sont des collègues de travail mais aussi des amis. Je pense à Geneviève Parent, Guillaume Comeau, Marie-Catherine Poulin-Talbot, Geneviève Bordeleau, Lise Lamarche, Laurie Tremblay, Jean-Marc Ballard.

Merci à Luc Trépanier pour son esprit ingénieux qui est venu à bout de l'instrumentation des colonnes en début de projet.

Merci à Nicolas Audet qui m'a aidé à effectuer le remplissage interminable des colonnes de sable. Sa disponibilité pour la rédaction de différents rapports a également été grandement appréciée.

Merci à Jeff Lewis pour ses réponses rapides à mes multiples questions en début de projet.

Merci à Étienne Girard pour les heures sauvées grâce à ses connaissances sur Excel et à sa disponibilité infinie.

Merci à l'équipe des laboratoires de l'INRS-ETE qui m'ont fait apprivoiser la chimie. Au laboratoire d'hydrogéologie, je pense à Pauline Fournier et Richard Lévesque qui ont littéralement sauvé ma maîtrise. Leur persévérance et leur compétence sont sans limites, ils ont toute mon admiration. Merci également à Michelle Bordeleau pour les nombreuses analyses. Merci enfin à Stéfane Prémont pour ses conseils judicieux.

Enfin, merci à l'équipe de RDCC-Valcartier : Annie Gagnon, André Marois au laboratoire, Sonia Thiboutot et Guy Ampleman.

TABLE DES MATIÈRES

Résumé.....	iii
Abstract.....	vii
Remerciements.....	xi
Table des matières.....	xiii
Liste des tableaux.....	xv
Liste des figures.....	xvii
Structure du mémoire.....	xix
CHAPITRE 1 : Introduction.....	1
1.1 Contexte du projet.....	1
1.2 Objectifs du mémoire.....	1
1.3 Problématique générale : les matériaux énergétiques.....	2
1.4 Problématique spécifique : les résidus de propulsif provenant des positions de tir anti-char ...	4
1.4.1 Composition.....	4
1.4.2 La nitroglycérine et ses produits de dégradation	5
1.4.3 Le perchlorate de potassium	17
1.5 Caractéristique de la zone non saturée.....	19
1.5.1 Définition.....	19
1.5.2 L'état d'énergie de l'eau dans les pores.....	21
1.5.3 Courbe de rétention et modèle de capillarité	21
1.5.4 Équation d'écoulement en milieu non saturé.....	24
1.6 Transport des solutés.....	25
1.6.1 Dispersion hydrodynamique	26
1.6.2 Interactions chimiques	29
1.7 Représentation des phénomènes de contamination.....	30
CHAPITRE 2 : Article sur le transport de la nitroglycérine provenant des résidus de propulsif à travers la zone non saturée.....	33
Environmental fate and transport of nitroglycerin from propellant residues at firing positions in the unsaturated zone.....	33
Abstract.....	33
Résumé.....	34
2.1 Introduction.....	35
2.2 Soil and propellant sampling methodology	36
2.2.1 Uncontaminated soil sampling.....	36
2.2.2 Propellant residues sampling	37
2.3 Laboratory methodology.....	39

2.3.1	Soil columns.....	39
2.3.2	Soils sampling in columns	42
2.3.3	Chemical analysis	42
2.4	Results and interpretation	43
2.4.1	Propellant residues.....	43
2.4.2	Hydrogeological Characteristics of Soils.....	44
2.4.3	Observed infiltration flow and outflow.....	46
2.4.4	Time domain reflectometry results	48
2.4.5	Laboratory temperature.....	51
2.4.6	Solute fate and transport	52
2.4.7	Nitrites and nitrates	56
2.4.8	Soils.....	66
2.4.9	Surface and groundwater quality at firing positions.....	67
2.5	Conclusion	68
CHAPITRE 3 : Article sur la quantification de la nitroglycérine et de ses métabolites à l'aide de l'extraction en phase solide et du hplc-uv.....		69
Determination of nitroglycerin and its metabolites by solid-phase extraction and HPLC-UV.....		69
3.1	Introduction.....	69
3.1	Experimental section.....	70
3.1.1	Chemicals and reagents.....	70
3.1.2	Model water samples	71
3.1.3	Water sample from a lab experiment.....	71
3.1.4	Extraction procedure with SPE cartridges	71
3.1.5	HPLC-UV system	72
3.1.6	Method validation	74
3.1.7	Results and discussion	76
3.2	Conclusion	80
3.3	Acknowledgements.....	81
CHAPITRE 4 : Conclusions et recommandations.....		83
Bibliographie.....		87
ANNEXE A - CARACTERISTIQUES DES COLONNES DE SOLS		95
ANNEXE B - PROPRIETES HYDROGEOLOGIQUES DES SOLS		99
ANNEXE C - GRAPHIQUES DES TENEURS EN EAU.....		105
ANNEXE D - PROGRAMMATION CR10X		109
ANNEXE E - RESULTATS EAUX SOUTERRAINE ET DE SURFACE POUR VALCARTIER ET PETAWAWA		128

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.	Critère de qualité pour la nitroglycérine.....	17
Tableau 2.	NG, ClO ₄ ⁻ , NO ₂ ⁻ and NO ₃ ⁻ concentrations in the firing position surface soil and the calculated source term at the surface of the soil columns B,C,E and F.....	44
Tableau 3.	Physical parameter of uncontaminated soils	45
Tableau 4.	ClO ₄ ⁻ , NO ₂ ⁻ and NO ₃ ⁻ concentrations in the firing position surface soil after the experiment at the surface of the soil columns B, C, E and F.....	67
Tableau 5.	Maximum concentrations detected for each compound at each simulated site after two years of recharge.	68
Tableau 6.	Recharge appliquée sur les colonnes pour les deux sites.	96
Tableau 7.	Propriétés physique des sols de Valcartier et Petawawa	99
Tableau 8.	Propriété des sols de Valcartier et Petawawa	100
Tableau 9.	Valeurs moyennes de porosité et densité pour chaque sol	101
Tableau 10.	Concentration en métaux pour chaque sol.....	101
Tableau 11.	Valeur moyenne de conductivité hydraulique saturée (cm/s) pour chaque colonne	102
Tableau 12.	Résultats eau souterraine pour Valcartier	128
Tableau 13.	Résultats eau souterraine et de surface pour Petawawa	128

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Structure chimique des nitroaromatiques, nitramines et esters nitrés (EPA 2003).....	3
Figure 2. Roquette anti-char M72 66mm.....	4
Figure 3. Chaîne de dénitrification de la nitroglycérine (Oh et al. 2004).....	6
Figure 4. Positionnement des carbones sur la molécule de nitroglycérine	12
Figure 5. Réduction préférentielle de la nitroglycérine	13
Figure 6. Schéma de la répartition de l'eau dans le sol (Earth Science Australia 2007)	20
Figure 7. Courbe de rétention de l'eau dans le sol (Bear 2001).....	22
Figure 8. Effet des paramètres m et α (Lefebvre 2006)	23
Figure 9. Courbe de fuite tenant compte de l'advection-dispersion (U.S Department of Energy 2007)..	26
Figure 10. Phénomène entraînant la dispersion mécanique (Carte hydrogéologique de Wallonie 2007)	27
Figure 11. Courbe de fuite d'un composé injecté en continu et en discontinu	28
Figure 12. Influence de la sorption sur la courbe de fuite (Grimsel Test Site consulté le 22 novembre 2007).....	29
Figure 13. Schéma conceptuel du transport des résidus de propulsif à travers la zone non saturée	31
Figure 14. Schématisation des phénomènes de terrain au laboratoire à grande échelle	32
Figure 15. Sampling of propellant residues at firing position 2 of the Wellington antitank range, CFB Gagetown.....	38
Figure 16. Firing position 1 of the Wellington antitank range, following propellant residue sampling at CFB Gagetown.	38
Figure 17. Sampling of propellant residues at the firing positions on antitank training range A, at CFB Petawawa.....	39
Figure 18. Dimensions of the sand columns.	40
Figure 19. Mean unsaturated hydraulic conductivity vs. tension for both soils.....	46
Figure 20. Cumulative measured outflow for each column	47
Figure 21. TDR data from springtime infiltration in column A – Valcartier.....	48
Figure 22. TDR data from springtime infiltration in column F – Petawawa	49
Figure 23. TDR data from fall time infiltration in column A – Valcartier	50
Figure 24. TDR data of column A – Valcartier	51
Figure 25. Laboratory temperature during the experimentation	52
Figure 26. Bromides vs. total pore volume from column A (Valcartier) and D (Petawawa)	53
Figure 27. Bromides vs. transport pore volumes from column A (Valcartier) and D (Petawawa).....	54
Figure 28. Perchlorate concentration vs. total pore volumes	54
Figure 29. Perchlorate concentration vs. transport pore volumes.....	55
Figure 30. Perchlorate (ClO_4^-) and bromides (Br^-) vs. transport pore volumes.....	56
Figure 31. Nitrate (NO_3^-) effluent concentration as a function of transport pore volumes for columns B and C of Valcartier.	57

Figure 32. Nitrate (NO ₃ ⁻) effluent concentration as a function of transport pore volumes from column E (Petawawa)	58
Figure 33. Nitrate (NO ₃ ⁻) leachate concentration vs. transport pore volumes from column F (Petawawa)	59
Figure 34. Nitrate (NO ₃ ⁻) and perchlorate (ClO ₄ ⁻) concentration in column effluent as a function of transport pore volume from column F (Petawawa)	60
Figure 35. Nitrite (NO ₂ ⁻) concentration in effluent as a function of transport pore volumes for column B and C (Valcartier)	61
Figure 36. Nitrite and nitrate concentration in effluent as a function of transport pore volumes for column B (Valcartier)	61
Figure 37. NG, DNG, MNG leachate concentration vs. transport pore volumes from column B-Valcartier	62
Figure 38. NG, DNG, MNG leachate concentration vs. transport pore volumes from column C-Valcartier	63
Figure 39. NG, DNG, MNG leachate concentration between 0 to 3 transport pore volumes from column C-Valcartier	64
Figure 40. NG, DNG, MNG leachate concentration between 1.7 to 2.9 transport pore volumes from column C-Valcartier	64
Figure 41. Ratio for DNG's and MNG's from column C (Valcartier)	65
Figure 42. Total cell count (TCC) for soils from col.C (Valcartier) and col.E (Petawawa) at 21°C	66
Figure 43. Réservoir d'eau distillé alimentant les colonnes	95
Figure 44. CR-10X board	96
Figure 45. Sondes TDR installées à trois niveaux dans les colonnes	97
Figure 46. Courbe granulométrique des sols de Valcartier et Petawawa	100
Figure 47. Conductivité hydraulique non saturée moyenne en fonction de la tension des deux sols.	102
Figure 48. TDR data of column A – Valcartier	105
Figure 49. TDR data of column B – Valcartier	105
Figure 50. TDR data of column C – Valcartier	106
Figure 51. TDR data of column D – Petawawa	106
Figure 52. TDR data of column E – Petawawa	107
Figure 53. TDR data of column F – Petawawa	107

STRUCTURE DU MÉMOIRE

Le document se divise en quatre sections distinctes. En introduction, une revue de la littérature décrivant les matériaux énergétiques est faite afin de situer les composés à l'étude, la nitroglycérine (NG) et ses produits de dégradation. La seconde section présente les différentes propriétés physiques et chimiques des composés contenus dans les résidus de propulsif ; la NG, la 1,2 et 1,3-DNG, la 1 et 2-MNG, le nitrite, le nitrate et le perchlorate. Dans la troisième section, une description de la zone non saturée et des principaux processus de transport des solutés dans l'eau d'infiltration est présentée. Enfin, le chapitre 1 se termine par un modèle conceptuel illustrant les processus de transport à travers la zone non saturée des composés à l'étude aux positions de tir des secteurs d'entraînement militaire à travers la zone non saturée. La transposition des processus de terrain au montage de laboratoire est également décrite et prépare le lecteur au chapitre 2.

Le chapitre 2 est l'ébauche d'un article rédigé dans la langue anglaise afin d'être soumis à une revue scientifique sur le transport de la nitroglycérine provenant des résidus de propulsif aux positions de tir anti-char dans l'eau d'infiltration de la zone non saturée. Le texte présente les résultats obtenus par l'expérience sur des colonnes de sol s'étant échelonnée sur un an et qui est le corps de cette maîtrise. L'auteure a préparé avec l'aide de Nicolas Audet et Luc Trépanier les colonnes de sol pour l'expérimentation, a procédé aux différents tests sur les sols et a effectué la totalité de l'échantillonnage de l'eau et des sols. Les eaux souterraines pour fin de comparaison ont été échantillonnées sur les bases militaires de Valcartier et Petawawa par les membres de l'équipe de Richard Martel.

Au chapitre 3 se retrouve l'article en langue anglaise sur la méthode d'extraction en phase solide de la nitroglycérine et de ses produits de dégradation qui a été développée pour cette étude. En effet, en début de projet, aucune méthode n'existait afin de concentrer la 1,2, la 1,3-DNG, la 1-MNG et la 2-MNG contenues dans des échantillons d'eau afin de permettre leur détection à des niveaux traces. L'auteure a participé aux

différents tests d'extraction des échantillons d'eau en laboratoire. Toutefois, la méthodologie a été élaborée et les analyses au HPLC ont été effectuées par Pauline Fournier, Richard Lévesque et Sébastien Côté.

Enfin, le dernier et quatrième chapitre comprend les conclusions générales du projet ainsi que des recommandations.

L'information supplémentaire est présentée en annexe, par exemple les caractéristiques détaillées des colonnes, les propriétés hydrogéologiques détaillées des deux sols non contaminés, les graphiques des variations de teneur en eau en cours d'expérimentation, la programmation de la précipitation à l'aide du CR10x ainsi que les résultats en NG, DNG et MNG des eaux souterraines et de surface pour les bases militaires de Valcartier et Petawawa.

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

1.1 CONTEXTE DU PROJET

Traditionnellement, la gestion des secteurs d'entraînement militaire se limitait aux activités d'entraînement, sans tenir compte des impacts environnementaux pouvant résulter de ces pratiques comme la contamination par les matériaux énergétiques et les métaux lourds. Toutefois, depuis quelques années déjà, ces questions occupent une place importante dans les programmes du Ministère de la Défense National (MDN). En effet, une contamination à la surface des sols peut être dissoute dans l'eau de précipitation qui s'infiltré dans la zone non saturée et peut atteindre éventuellement les eaux souterraines. Celles-ci sont quelques fois utilisées comme source d'eau potable pour les militaires et les populations environnantes. Les inquiétudes ont été également catalysées par l'annonce de la fermeture d'une base militaire américaine au Massachusetts, où l'eau potable fut jugée de trop mauvaise qualité pour permettre de continuer la pratique des activités militaires (Arel 2004 ; Clausen 2004).

En réponse aux inquiétudes du ministère de la Défense Nationale du Canada, un programme de caractérisation de la contamination des eaux de surface et souterraines et des sols par les matériaux énergétiques a été élaboré et se déroule actuellement sur plusieurs bases militaires canadiennes. Le présent projet fait partie de cette initiative et a été subventionné par le directeur général à l'environnement des Forces Armées Canadienne (DGE) et le programme de recherche américain SERDP (Strategic Environmental Research and Development Program).

1.2 OBJECTIFS DU MÉMOIRE

Ce projet de recherche a comme objectif à long terme de prédire le comportement des résidus de matériaux énergétiques, plus précisément de propulsifs, dans l'eau souterraine, de surface et les sols en relation avec différents types d'activités dans les champs de tir. Le projet porte particulièrement sur le transport des différents composés

provenant des résidus de propulsif aux positions de tir suite aux exercices de tir anti-char dans l'eau d'infiltration de la zone non saturée.

Afin d'atteindre cet objectif, le projet est divisé en sous objectifs spécifiques;

- Développer une méthode d'extraction et d'analyse des produits de dégradation de la nitroglycérine (1,2-DNG (1,2-dinitroglycérine), 1,3-DNG (1,3-dinitroglycérine), 1-MNG (1-mononitroglycérine), 2-MNG (2-mononitroglycérine).
- Évaluer la charge de résidus de propulsif (nitroglycérine (NG), ses produits de dégradation, la 1,2-DNG, la 1,3-DNG, la 1-MNG, la 2-MNG, le nitrite et le nitrate et le perchlorate dans les sols aux zones sources (positions de tir anti-char).
- Monter des colonnes de sol afin de simuler le transport des résidus de propulsif à travers la zone non saturée pour deux sites étudiés.
- Mesurer les concentrations des composés qui atteignent l'exutoire des colonnes et les concentrations résiduelles dans les sols de la zone non saturée pour deux régimes de précipitation donnés associés à deux types de sol.

1.3 PROBLÉMATIQUE GÉNÉRALE : LES MATÉRIAUX ÉNERGÉTIQUES

Avant de procéder à l'expérimentation, il est important de bien comprendre ce que sont les résidus de propulsif et la zone non saturée. Les caractéristiques de la NG, de ses produits de dégradation et du perchlorate qui ont un impact sur leur transport dans la zone non saturée telles que la solubilité, la sorption, les transformations abiotiques et biotique ainsi que leur toxicité sont abordées.

Les matériaux énergétiques entrants dans la composition des munitions sont des composés contenant des groupements nitro (NO_2^-). Dépendamment de l'endroit où se trouve le groupement NO_2^- , les matériaux énergétiques sont classés soit comme nitroaromatiques, nitramines ou esters nitrés. Dans le premier cas, le NO_2^- est attaché à un atome de carbone situé sur un anneau aromatique. Pour les nitramines, le NO_2^- est lié à un atome d'azote sur un anneau alicyclique, alors que pour les esters nitrés, il est lié

à un atome d'oxygène attaché à un carbone aliphatique. Les différentes configurations sont montrées à la Figure 1.

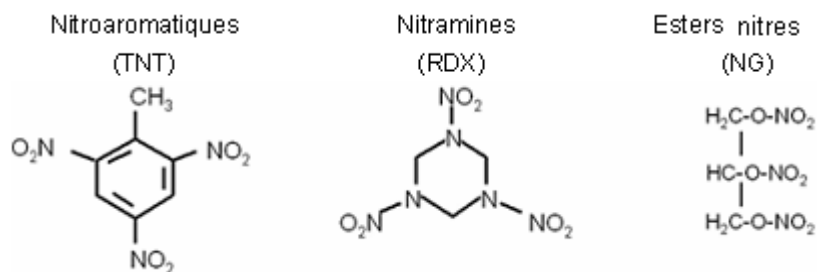


Figure 1. Structure chimique des nitroaromatiques, nitramines et esters nitrés (EPA 2003)

Les principaux nitroaromatiques sont le TNT (2,4,6-trinitrotoluène), le 2,4 et 2,6-DNT (2,4 et 2,6-dinitrotoluène). Les nitramines les plus répandus sont le RDX (1,3,5-hexahydro-1,3,5-trinitrotriazine) et le HMX (1,3,5,7-octahydro-1,3,5,7-tetranitrotetrazocine). Enfin les esters de nitrate incluent le PETN (pentaerythriol tetranitrate), la NG (nitroglycérine) et la NC (nitrocellulose).

Les matériaux énergétiques présents dans les munitions jouent soit un rôle de propulsifs ou d'explosifs. Les principaux explosifs sont le TNT, RDX et HMX. Les résidus d'explosif se retrouvent principalement dans les sols aux zones d'impact (Jenkins and Bjella 2005; Pennington et al. 2005; Pennington and Brannon 2002; Pennington et al. 2001; Clausen 2004; Walsh 2004; USCHPPM 2003; AMEC 2001). La majorité des poudres propulsives canadienne sont à base de NG. Les propulsifs réagissent à une vitesse contrôlée afin de produire une pression qui permet la propulsion de la munition. La composition des propulsifs est classifiée en simple base (NC uniquement), double base (NC et plus de 50% de NG) ou triple base (NC, NG et nitroguanidine). Ces composés se retrouvent principalement aux positions de tir (Jenkins and Bjella 2005; Pennington et al. 2005; Pennington and Brannon 2002; Pennington et al. 2001; Clausen 2004; AMEC 2001; Ogden 2000; Thiboutot and Thorne 1998).

1.4 PROBLÉMATIQUE SPÉCIFIQUE : LES RÉSIDUS DE PROPULSIF PROVENANT DES POSITIONS DE TIR ANTI-CHAR

1.4.1 Composition

Un type de munitions fréquemment utilisé aux sites étudiés soit les champs de tir anti-char est la roquette de type M72 66mm (Figure 2), contenant 71% d'explosif et 29% de propulsif. L'explosif est de l'Octol, composé d'environ 70% de HMX et de 30% de TNT (Parent 2008). Le propulsif est de type M7, c'est-à-dire une double base composé à 54,6% de nitrocellulose, 35,5% de nitroglycérine (NG) et 7,8% de perchlorate de potassium, utilisé comme un oxydant (Hewitt and Bigl 2005).



Figure 2. Roquette anti-char M72 66mm

Lors des entraînements militaires aux champs de tir anti-char, la majeure partie de la nitroglycérine est brûlée et permet la propulsion de la munition. Toutefois, environ 0.1% de la nitroglycérine est projetée en arrière des positions de tir sous forme de résidus de propulsif dans le cas des munitions 66 mm (Thiboutot et *al.*, 2009) et environ 14% dans le cas des munitions 84 mm (Thiboutot et *al.*, 2007). C'est cette quantité de nitroglycérine qui s'accumule aux positions de tir qui peut devenir problématique pour les sols et l'eau souterraine. Les produits de dégradation de la NG ont également été identifiés dans les sols contaminés aux propulsifs non brûlés. Leur présence initiale dans le propulsif ou leur présence due à l'hydrolyse de la NG est en investigation (Jenkins et al. 2007). Une fois déposée, la NG est persistante sur le sol de surface. En effet, à la base militaire de Petawawa, un secteur d'entraînement anti-char fermé depuis 30 ans présentait toujours des concentrations sur les sols de surface de 250 mg/kg.

Toutefois, même à des concentrations aussi élevées que 3000 mg/kg détectées dans les sols aux positions de tir anti-char, la NG n'a pas été détectée dans les eaux souterraines (Jenkins et al. 2007). Ceci pourrait être causé par la dégradation rapide et complète de la NG dans les premiers mètres de sol et également à l'immobilité de la NG à l'intérieur d'une matrice de nitrocellulose (Martel 2008). Des échantillonnages sur des profils de 30 cm de sol ont été effectués et démontrent que les concentrations en NG diminuent rapidement (Thiboutot 2004).

1.4.2 La nitroglycérine et ses produits de dégradation

La nitroglycérine ou 1,2,3-trinitroglycérine ($C_3H_5N_3O_9$) est un composé organique dans la classe des esters nitrés. C'est un liquide dense, incolore, huileux et reconnu comme étant toxique, obtenu par nitration de la glycérine à l'aide d'acide nitrique. Dans un contexte médical, la nitroglycérine est utilisée comme agent vasodilatateur pour les troubles cardiaques comme l'angine (Oh et al. 2004). Pour une application civile et militaire, elle est utilisée respectivement comme composé de la dynamite et des propulsifs de munitions. La nitroglycérine est une matière très sensible à la friction, aux chocs, aux élévations de températures et aux étincelles. Des composés inertes ou des combustibles absorbants sont donc ajoutés à la nitroglycérine afin de créer une matrice protectrice facilitant ainsi son transport et sa manipulation. Par exemple dans la roquette M72 66 mm, la nitrocellulose est ajoutée à la nitroglycérine comme combustible absorbant actif formant ainsi une composition appelé propulsif à double base. La nitrocellulose est un polymère énergétique obtenu par la nitration de la cellulose. Dans les compositions double base, elle permet une matrice polymétrique extrêmement stable qui forme plusieurs liens covalents et dipôle avec la NG, stabilisant celle-ci.

Lors de sa décomposition, la nitroglycérine prend une teinte jaune en raison de l'acidification du milieu. Ses produits de dégradation sont la 1,2-DNG (1,2-dinitroglycérine), la 1,3-DNG (1,3-dinitroglycérine), la 1-MNG (1-mononitroglycérine), la 2-MNG (2-mononitroglycérine), la glycérine, le nitrite et le nitrate. La 1,2 et la 1,3-DNG sont des puissants explosifs ayant une sensibilité au choc comparable à la nitroglycérine. La 1-MNG et la 2-MNG sont considérées comme des explosifs faibles

ayant peu de sensibilité aux impacts (Christodoulatos 1997). La chaîne de dénitrification menant à la dégradation complète de la NG est montée à la Figure 3.

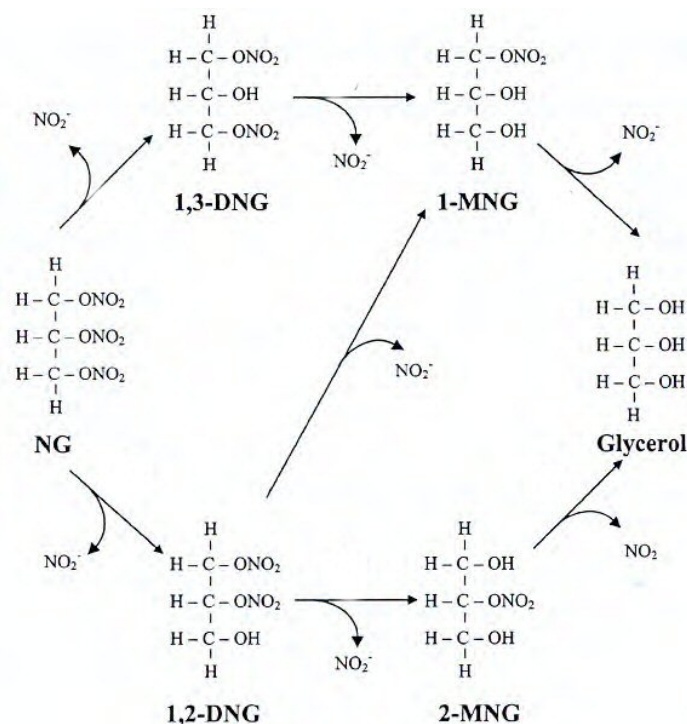
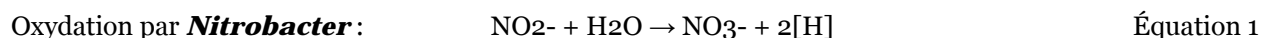


Figure 3. Chaîne de dénitrification de la nitroglycérine (Oh et al. 2004)

Le dernier produit de dégradation est la glycérine et survient lorsque tous les groupements nitro (NO_2^-) ont été retirés. A chaque étape de dénitrification, un groupement nitrite est produit. Le nitrite produit peut, en présence d'oxygène, être oxydé en nitrate. La nitrification est une réaction d'oxydation accomplie par des organismes autotrophes dans le but d'obtenir de l'énergie, ce qui cause de l'acidité. Dans les milieux non saturés, ce processus peut être responsable d'une importante augmentation de la concentration en nitrate (Bordeleau 2007). L'oxydation du nitrite en nitrate se fait rapidement selon l'équation suivante.



Il a été démontré en laboratoire que la dégradation du TNT et du RDX peut causer l'apparition de nitrate et autres composés azotés (Behrens Jr. 1992; Binks 1995; Brill

1993; Coleman 1998; Esteve-Nunez 2001; Fournier 2002; Hawari 2000, 2002; McCormick 1981; Peyton 1999; Ringelberg 2003; Son 2004; Thompson 2005; Wight 1992; Zhao 2002; Zhao 1988; Bordeleau et al. 2008). La production de nitrite et nitrate a également été observée lors de la dégradation de la nitroglycérine (Accashian 2000; Christodoulatos 1997; Oh et al. 2004). Le nitrate (NO_3^-) fait partie des contaminants les plus répandus dans les aquifères superficiels (Chen 2005), et peut provenir de sources naturelles ou anthropiques. Il est souvent associé aux activités agricoles, et représente une menace grandissante pour les ressources en eau souterraine (Spalding 1982). Le nitrate est très mobile dans l'environnement.

La matrice de nitrocellulose dans laquelle la NG est imbibée peut avoir une influence importante sur la dynamique de dissolution de la NG et de ses produits de dégradation. En effet, la matrice de nitrocellulose retarde le relâchement des différents composés et explique la persistance de composés habituellement rapidement lessivés ou dégradés, comme la NG, le nitrite et le nitrate.

1.4.2.1 Dissolution et solubilité

La solubilité est décrite comme la concentration aqueuse maximale qu'une substance solide peut atteindre à une température spécifique. Le taux de dissolution d'un solide est la vitesse à laquelle il devient complètement dissous dans un liquide à une température donnée. Ces deux paramètres ont une influence sur la mobilité des explosifs en phase solide et ils imposent une limite de masse de composé au contact de l'eau de précipitation et pouvant être transportée par l'eau infiltrée à travers la zone non saturée jusqu'à la nappe. C'est lors d'événement pluvieux et de la fonte de la neige que les notions d'intensité et de durée entrent en jeu et peuvent accentuer la migration des contaminants jusqu'à l'aquifère. De plus, c'est sous forme dissoute que le contaminant est accessible aux populations microbiennes. De façon générale, les composés ayant une solubilité de moins de 100 mg/L sont considérés comme ayant une faible solubilité. Les composés ayant une solubilité allant de 100 à 1000 mg/L sont considérés comme modérément solubles. Enfin, les composés très solubles ont une solubilité supérieure à 1000 mg/L (Clausen 2006).

Les caractéristiques de solubilité et de taux de dissolution peuvent être influencées par la présence de plus d'un composé dans la solution. A cause de cette compétition, les valeurs de solubilité déterminées en laboratoire sont rarement atteintes sur le terrain. De plus, les conditions utilisées pour déterminer la solubilité en laboratoire (produit pur, fines particules, température constante etc.) sont rarement reproduites sur le terrain. La taille et la surface spécifique des particules de composés, l'intensité des précipitations et le taux de dissolution affectent grandement la concentration des matériaux énergétiques dans les eaux souterraines (Lynch 2002).

La solubilité de la nitroglycérine dans l'eau est élevée à 1 500 mg/L @ 20°C (Hewitt and Bigl 2005). La solubilité est souvent variable d'une étude à l'autre en raison des impuretés contenues dans la nitroglycérine. De plus, les paramètres décrivant le transport de la NG tiennent en compte la NG relâchée de la matrice de nitrocellulose. La nitrocellulose est un composé immiscible (Budavari S 1996) excepté en présence de base forte (NaOH ou NH₃) et de températures élevées (Mirecki 2006). La solubilité des composés de propulsif ne permet pas d'expliquer seul le relâchement de la NG de la matrice de nitrocellulose. Tout d'abord, l'exposition prolongée aux conditions d'humectation libère seulement une petite fraction de la masse des composés énergétiques. Le changement d'état de la nitrocellulose après une humectation prolongée est subtil, suggérant que la matrice de nitrocellulose est chimiquement stable. La libération des composés énergétiques de la matrice de nitrocellulose peut être accélérée par des conditions qui favorisent la décomposition de la nitrocellulose, par les processus de biodégradation et de phototransformation (Mirecki 2006).

Enfin, la solubilité des produits de dégradation de la NG est plus élevée que celle de la nitroglycérine. La solubilité est de 80 g/L pour la 1,2 et 1,3 DNG et de 700 g/L pour la 1 et 2 MNG @ 20°C (Spain 2000). Compte tenu de leur plus grande solubilité, les produits de dégradation de la nitroglycérine représentent un danger plus important pour l'environnement puisqu'ils peuvent migrer plus rapidement à travers la zone non-saturée et engendrer des panaches de contamination plus étendus (Christodoulatos 1997).

1.4.2.2 Sorption

La sorption est un terme général qui regroupe quatre processus importants : l'adsorption, la chémisorption, l'absorption et l'échange d'ions (Fetter 1993). L'adsorption étant le principal processus qui agit sur les composés étudiés, seulement celui-ci sera abordé. L'adsorption est le mécanisme par lequel un contaminant se répartit entre la solution aqueuse et les particules incluses dans la matrice du sol (Wiedemeier 1995). Ce phénomène se caractérise par un ralentissement, ou un retard, de la progression d'un contaminant par rapport à celle de l'eau d'infiltration. L'adsorption d'un contaminant ne ralentit pas seulement sa migration mais également son taux de dégradation en limitant son accès chimique et physique aux bactéries et éléments chimiques. En général, la réhabilitation totale d'un site est quasi impossible à cause de la difficulté de désorber certains contaminants de la surface des particules de sol. La sorption est un phénomène habituellement réversible, également pour les explosifs (Hains 2002). La désorption se produit lorsque la concentration du composé diminue significativement dans l'eau des pores et le composé est donc remis en solution. La cinétique de désorption est égale à celle de sorption. Toutefois, l'adsorption peut aussi être irréversible.

La sorption est souvent plus efficace et linéaire à des faibles concentrations de contaminants car la capacité d'un composé à s'associer aux particules de sol atteint un degré de saturation. À de fortes concentrations, la sorption devient non linéaire car les sites de fixation des composés sur les particules de sols sont occupés. Il existe des isothermes de sorption permettant de représenter la masse de composé adsorbé ($\text{mg}/\text{kg}_{\text{sec}}$) par rapport à sa concentration dans l'eau des pores (mg/L). L'isotherme non-linéaire Freundlich est plus générale et a été appliquée à la sorption de différents métaux et composés organiques.

Il semble que la sorption est un phénomène complexe et influencé par plusieurs propriétés intrinsèques du sol et du contaminant. D'ailleurs, cette complexité est discernable par le désaccord dans la littérature des coefficients d'adsorption. Par contre, la majorité des études semble être en accord avec la corrélation de la capacité d'échange

cationique (CEC) avec l'adsorption. La CEC est influencée par la présence de matière organique et de composés argileux. Les cations faiblement hydratés (K^+ , NH_4^+ , Cs^+ , Rb^+) favoriseraient l'adsorption par échange de cations, tandis que les cations fortement hydratés (H^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}) diminueraient la capacité d'adsorption des minéraux argileux (Haderlein, Weissmahr, and Schwarzenbach 1996; Weissmahr et al. 1999). Les autres facteurs affectant la sorption des contaminants sont les conditions d'oxydoréduction, le pH, la texture du sol etc. Le coefficient de partition, ou d'adsorption, (K_d) indique la facilité d'un contaminant à être adsorbé. Un K_d d'une valeur de zéro indique qu'aucune sorption n'est observée. Un K_d plus élevé indique qu'une plus grande quantité de composés est sorbée sur les particules de sol. Les valeurs de K_d pour les composés organiques semi-volatiles (COSV), incluant les propulsifs, varient généralement entre 10 à 10000 L/kg. Ces composés sont considérés peu mobiles dans le sol (Clausen 2006).

Très peu d'études ont été faites sur la sorption de la nitroglycérine. Des valeurs de K_d de 2,02 et 0,64 L/kg ont été publiées (Speitel 2002). Les études ont été effectuées sur le sol de la Massachusetts Military Reservation, aux Etats-Unis. Malgré la grande corrélation des valeurs aux paramètres du sol, ces valeurs suggèrent une très bonne mobilité.

1.4.2.3 Transformation abiotique

Plusieurs processus de transformation abiotique affectent le devenir des composés. C'est le cas de la photodégradation, de la réduction des groupements et de la transformation par volatilisation.

Photodégradation

La photodégradation est définie comme étant l'altération chimique d'un composé causée par l'effet direct ou indirect de l'énergie lumineuse (McGrath 1995). Lorsque le soleil émet suffisamment d'énergie et que ses rayonnements comportent une longueur d'onde appropriée, les molécules se dissocient. Il s'agit alors d'une photodégradation directe. La photodégradation indirecte implique le transfert de l'énergie induite par la lumière d'une molécule photosensible à une autre molécule (Hains 2002). La photodégradation

peut se produire dans les eaux superficielles et dans les premiers centimètres du sol. Toutefois, puisque dans le cas présent, le transport de la nitroglycérine dissoute dans les eaux d'infiltration à travers le profil de sol jusqu'à la nappe est principalement étudié, la photodégradation ne joue pas un rôle important.

La demi-vie par photodégradation de la nitroglycérine est de 4,87 jours (EPA 2004).

Réduction

La réduction des groupements d'un composé est possible de manière abiotique, c'est-à-dire en l'absence de microorganismes. Toutefois, les composés suivent en général une série de réactions qui inclue des réactions abiotiques et biotiques. La faisabilité thermodynamique de la dégradation complète de la nitroglycérine a été examinée (Smets 1995). Les auteurs ont conclu que la dégradation complète est possible sous des conditions aérobiques et anaérobiques sans addition d'une source externe de carbone et d'azote. Toutefois, les conditions anaérobiques assurent une plus grande efficacité de conversion et demandent une plus faible quantité de co-substat qui accélère la dégradation (Bhaumik et al. 1997). La dégradation en milieu aérobique est possible moyennant un apport important en matière carbonique (Accashian 2000).

Comme exposé précédemment, la réduction du groupement nitrite (NO_2^-) est la première étape d'une série de transformations qui conduisent à la minéralisation complète de la 1,2,3-trinitroglycérine (NG). Cette réduction se produit de manière séquentielle, i.e. que chacun des groupements peut être réduit un à la suite de l'autre tout dépendant des conditions réductrices du milieu. La première dénitrification génère 2 isomères de DNG en enlevant un groupement nitrite soit au premier carbone (position C1), produisant de la 1,2-DNG ou au deuxième carbone (position C2) produisant de la 1,3-DNG (Figure 4).

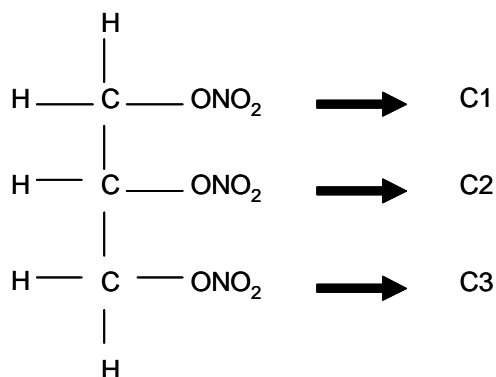


Figure 4. Positionnement des carbones sur la molécule de nitroglycérine

À la seconde dénitrification les 2 isomères de DNG peuvent produire de la 1-MNG. Toutefois, la 2-MNG est produite seulement via la 1,2-DNG. Aussi, le rythme de dénitrification de la 1,2-DNG est plus élevé que celle de la 1,3-DNG. Une sélectivité sur le second groupement nitrite (C2) de la NG est observée puisque la production de 2-MNG est négligeable, indiquant une faible conversion de 1,2 DNG en 2-MNG. La production de 1,3-DNG et 1-MNG est donc supérieure compte tenu de la dénitrification préférentielle sur le carbone à la seconde position de la NG (Christodoulatos 1997). Suite à ces informations, le schéma de dégradation de la NG est repris à la Figure 5.

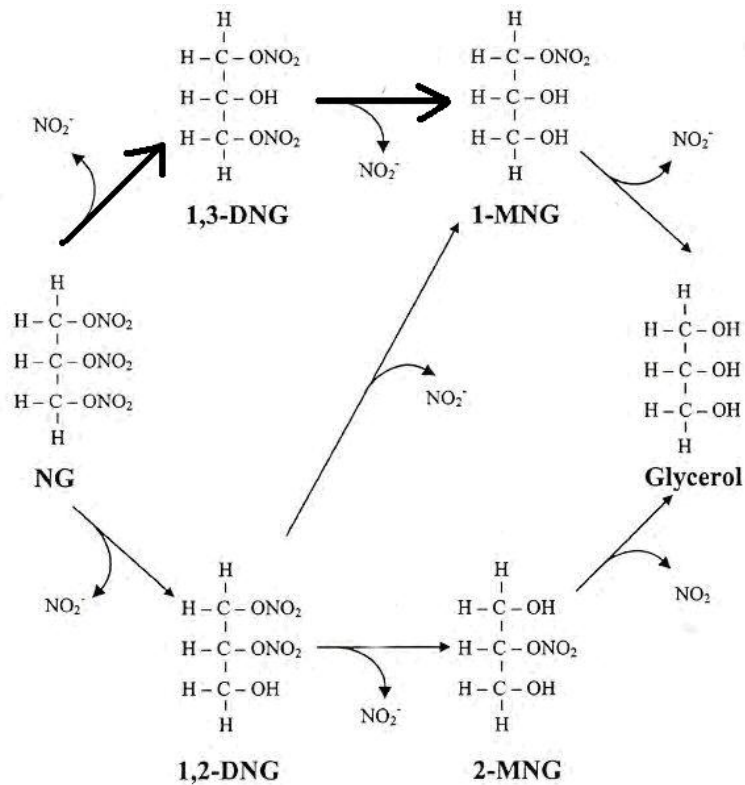


Figure 5. Réduction préférentielle de la nitroglycérine

Le taux de dénitrification diminue successivement de la première à la troisième dénitrification, produisant la glycérine. Les taux de dégradation sont habituellement de premier ordre (Christodoulatos 1997).

Plusieurs autres facteurs influencent la vitesse de dégradation de la NG, DNG et MNG : l'état redox, le pH, la concentration de matières organiques, la CEC et la présence d'argiles (Brannon 2002). Les éléments réducteurs, appelés aussi donneurs d'électrons potentiels, les plus étudiés dans la réduction des matériaux énergétique sont le fer (Oh et al. 2004; Oh 2008), le soufre (Hains 2002) et le manganèse (Brannon 2002; Oh 2008).

Volatilisation

La volatilisation est le transfert des composés chimiques à partir de la phase aqueuse à la phase gazeuse. Les vapeurs émises peuvent être contenues dans le sol ou libérées dans l'atmosphère. La tendance d'un composé dissout à se volatiliser à partir de la phase

aqueuse ou d'un sol humide est évaluée par la constante de Henry. La pression de vapeur permet d'estimer la perte par volatilisation à partir du composé pur à l'état liquide à la surface du sol ou adsorbé sur les particules de sol. Un composé dissout ayant une constante de Henry supérieure à 10^{-3} atm/m³/mol se volatilise rapidement. Un composé dissout ayant une constante de Henry inférieure à 10^{-7} atm/m³/mol se volatilise lentement (Clausen 2006). Un composé pur liquide ayant une pression de vapeur supérieure de 0,5 à 1 mm Hg se volatilise facilement (Martel 2007).

La constante de Henry pour la nitroglycérine est de $2,71 \cdot 10^{-6}$ atm·m³/mol (FOCIS 2004). La volatilisation de la NG dissoute peut donc être considérée comme peu importante. Toutefois, la littérature montre à ce sujet de nombreuses contradictions et les valeurs de la constante de Henry et des pressions de vapeur peuvent varier de quelques ordres de grandeur selon les études (Mirecki 2006). La DNG est deux fois plus volatile que la nitroglycérine (Urbanski 1965).

1.4.2.4 Transformation biotique

La biodégradation est un processus intervenant dans la transformation d'un composé en un ou des métabolites par les microorganismes présents dans le sol. Elle met à contribution les microorganismes du milieu (bactéries, champignons et algues) dans le processus de changement de la structure moléculaire. Les réactions de dégradation sont contrôlées par le type de microorganismes présents, l'adaptation des microorganismes au composé et à ses produits de dégradation, l'état d'oxydo-réduction du milieu, la concentration du composé et son impact potentiellement toxique sur les microorganismes, l'accessibilité aux nutriments, la teneur en eau du sol, sa température et son pH (Clausen 2006). Ces propriétés sont souvent dépendantes les unes des autres. Les microorganismes facilitent les réactions de transfert d'électron entre les donneurs d'électrons riches en carbone telle que la nitroglycérine et les accepteurs d'électron tels que l'oxygène, le nitrate, le sulfate ou le fer ferrique pour obtenir de l'énergie (Mirecki 2006). Peu importe les conditions du sol, des colonies bactériennes différentes seront capables d'y croître. Par contre, leur capacité à dégrader des composés ne sera pas semblable. Typiquement, la biodégradation réduit la toxicité des composés organiques. Toutefois, dans certains cas, des sous-produits plus toxiques sont formés. Dans le cas de la nitroglycérine, les produits de dégradation (DNG

et MNG) ne sont pas nécessairement plus toxiques mais présentent des caractéristiques, comme la solubilité, les rendant plus sujets à la contamination des eaux souterraines. La biodégradation peut se produire en condition aérobie et anaérobie. La demi-vie d'un composé est le temps nécessaire pour dégrader la moitié de la masse de ce composé. La demi-vie d'un composé peut varier de quelques minutes à plusieurs années dépendamment de la structure chimique du composé et des conditions environnementales.

La nitroglycérine contient une chaîne d'hydrocarbure qui la rend fortement susceptible à la biodégradation aérobie (Clausen 2006). La nitroglycérine se dégrade rapidement dans les sols et n'est pas considérée comme persistante (Jenkins et al. 2006). Toutefois, la NG enveloppée de nitrocellulose (NC), comme c'est le cas dans les résidus de propulsif aux positions de tir, devient beaucoup moins disponible à la dégradation (Jenkins 2003).

La biodégradation de la nitroglycérine est richement documentée. La première publication concernant la dégradation de la nitroglycérine montre le schéma de dégradation microbienne de la NG (Wendt 1978). Les auteurs ont proposé la dénitrification séquentielle de la nitroglycérine passant par la DNG et la MNG et la formation éventuelle de glycérine. Toutefois, rien n'a été fait afin de déterminer la présence de glycérine au cours de ces expériences et sa présence est simplement postulée par analogie avec le métabolisme de la NG chez les mammifères. La présence de DNG et MNG a été observée, signe d'une biodégradation incomplète. Par la suite, la biodégradation fongique a été étudiée en utilisant *Phanerochaete chrysosporium* et *Geotrichum candidum* (Ducrocq, Servy, and Lenfant 1990; Servent et al. 1992). La formation de DNG et MNG a été observée. La biodégradation de la NG en DNG et MNG par *Pseudomonas* a été rapportée (White 1993). Toutefois, ce microorganisme n'est pas habilité à dégrader la MNG. La dénitrification séquentielle complète de la nitroglycérine par une longue incubation avec des cellules de *Bacillus thuringiensis*, *Bacillus cereus* et *Enterobacter agglomerans* a été effectuée (Meng et al. 1995). Toutefois, *Bacillus cereus* et *Enterobacter agglomerans* sont des microorganismes toxiques pour les mammifères ainsi que *Bacillus thuringiensis* est un pathogène pour les insectes. Les auteurs

suggèrent donc une application à petite échelle. Également, *Agrobacterium radiobacter* transforme la NG en DNG sous des conditions aérobiques (White 1996). La DNG est ensuite dégradée en MNG mais la dégradation ne progresse plus. En somme, les bactéries capables d'utiliser la NG comme une source d'azote sont bien connues. Toutefois, la dénitrification complète de la NG est observé seulement dans une population bactérienne mixte (Accashian 2000; Meng et al. 1995) ou avec des cultures de *Penicillium corylophilum* Dierckx nécessitant une longue incubation avec du glucose et du nitrate d'ammonium (Zhang et al. 1997). Enfin, la biodégradation complète de la NG à l'aide de *Pseudomonas putida*, une espèce *Arthrobacter*, une espèce *Klebsiella* et une espèce *Rhodococcus* a été effectuée (Marshall and White 2001). Pour une première fois, il a été observé que les microorganismes *Rhodococcus* ont dénitrifié le dernier groupement nitrite de la MNG sans ajout de co-substrat, procédant ainsi à la dénitrification complète de la NG. Enfin, des essais de dégradation de la NG par des extraits de plantes ont également été faits jusqu'à la formation de MNG (Goel et al. 1997).

Les taux de conversion de la NG par les microorganismes sont significativement plus élevés en milieu anaérobique. Les taux diminuent à chaque étape de dénitrification où la dénitrification de la 1-MNG s'avère la plus lente (Bhaumik et al. 1997). L'efficacité de dénitrification est plus grande en milieu anaérobique et requiert peu ou pas de co-substrat. La demi-vie en biodégradation anaérobique de la nitroglycérine varie entre 0,15 et 1,88 jour (Christodoulatos 1997). La demi-vie de la NG a également été déterminé dans trois sols humides, non saturés (milieu aérobique) (Jenkins 2003). Les demi-vies estimées sont toutes inférieures à une journée. La demi-vie des produits de dégradation n'est pas connue mais devrait être inférieure en milieu anaérobique.

1.4.2.5 Limites permise, Exposition et Toxicité

La nitroglycérine et ses produits de dégradation sont reconnus toxiques pour les microorganismes, les poissons, les rats et les humains à des concentrations de 30 à 1300 mg/kg_{sol} pour la NG, 800 à 2 300 mg/kg_{sol} pour la 1,2-DNG, 500 à 800 mg/kg_{sol} pour la 1,3-DNG, 900 à 6 000 mg/kg_{sol} pour la 1-MNG et plus de 5 000 mg/kg_{sol} pour la 2-MNG

(Lee 1975). Il existe très peu d'informations dans la littérature sur la toxicité des métabolites de la NG. Toutefois, à la lumière de ces valeurs, il apparaît que les produits de dégradation de la NG, notamment la 1,3 DNG, pourraient être plus toxiques que la NG. L'exposition à la nitroglycérine et ses métabolites peut se produire lorsqu'on mange, boit, touche, ou respire du sol, de l'eau, de la nourriture ou de l'air contaminés à ces produits. Les symptômes d'une exposition à la nitroglycérine sont une chute de la tension artérielle, des maux de tête, des vertiges, des nausées et vomissements et des palpitations cardiaques (Meyjohann 2001).

Présentement, Santé Canada n'a pas émis de critère sur la concentration maximale en nitroglycérine dans l'eau potable. Le tableau suivant présente les critères préliminaires élaborés par le Conseil National de la Recherche (CNRC) pour les sols et l'eau souterraine sur les sites d'entraînements militaires (Robidoux 2006). Les produits intermédiaires de la nitroglycérine ne sont pas soumis à des critères pour le moment.

Tableau 1. Critère de qualité pour la nitroglycérine

	Critère santé humaine			Critère environnemental	
	Sol-santé humaine (mg/kg _{sec})	Sol-eau souterraine (mg/kg _{sec})	Eau-critère préliminaire (mg/L)	Sol-Environnement (mg/kg _{sec})	Sol-vie aquatique (mg/kg _{sec})
NG	2 500	7,8	0,28	65	2,4

1.4.3 Le perchlorate de potassium

Comme vu précédemment, le perchlorate de potassium (KClO₄) est utilisé comme oxydant dans le propulsif des roquettes de type M72 66 mm utilisées aux champs de tir anti-char. Le perchlorate de potassium est un sel inorganique formé de cristaux inodores blancs ou incolores. Il peut se décomposer à des températures élevées et libérer des gaz toxiques comme le chlore. Même s'il ne brûle pas, le ClO₄⁻ est un puissant oxydant qui, mélangé à des matières combustibles comme la nitroglycérine, forme des mélanges explosifs. Il est fortement réactif et un impact ou une exposition à des températures élevées peuvent causer une violente décomposition ou une explosion

(Schilt 1979). L'ion perchlorate (ClO_4^-) a plusieurs impacts sur la santé humaine, principalement sur le fonctionnement de la glande thyroïde (ATSDR 2005). Toutefois, très peu d'études sont disponibles sur les perchlorates mais la situation évolue rapidement suite à la découverte de concentrations importantes dans l'eau potable aux États-Unis.

1.4.3.1 Dissolution et solubilité

Le perchlorate de potassium est fortement soluble dans l'eau et dissocié en ions K^+ et ClO_4^- . L'ion ClO_4^- possède une seule charge négative et cette faible densité de charge réduit son affinité pour les ions chargés positivement et son pouvoir d'agent liant. Puisqu'il n'y a pas présence de forces liantes, la dissolution du perchlorate dans l'eau se fait rapidement. La solubilité est de 20,6 g/L @ 25°C (Budavari 1996). Le taux de dissolution n'est pas connu.

1.4.3.2 Sorption

Dû à sa forte solubilité, le perchlorate se comporte comme un traceur conservatif. Le coefficient d'adsorption (K_d) pour le perchlorate est de 0,83 L/kg, ce qui indique une grande mobilité (Clausen 2006). En effet, l'ion perchlorate est peu ou pas adsorbé sur les particules de sol et son transport dans le sol n'est pas retardé (Logan 2001). De plus, le transport des perchlorates dans le sol n'est pas influencé par le pH du milieu (Bodek 1988).

1.4.3.3 Transformation abiotique

La demi-vie par photodégradation du perchlorate de potassium n'est pas connue mais est considérée comme négligeable (Jaegle et al. 1996). La constante de Henry pour le perchlorate de potassium n'est pas connue. Toutefois, les sels de perchlorate sont essentiellement non volatils à température ambiante et donc les pertes par volatilisation sont négligeables. Puisque le perchlorate est chimiquement stable, la réduction abiotique dans l'environnement est non significative (Clausen 2006).

1.4.3.4 Transformation biotique

Les sels de perchlorate sont stables et persistants dans l'environnement et ne sont pas dégradés par des procédés chimiques ou biologiques. Des études récentes ont démontré que des bactéries sont capables de dégrader le perchlorate en milieu anaérobie mais la dégradation s'avère peu probable dans les conditions normales de sol et d'eau souterraine (Logan 2001; Tipton 2003)

1.4.3.5 Limites permises, Exposition et Toxicité

L'exposition aux perchlorates se produit principalement via l'eau potable. Les perchlorates ont un impact sur la glande thyroïde en empêchant le transport de l'anion d'iode (I⁻) du sang aux cellules thyroïdiennes, essentielles au développement normal du système nerveux et au règlement du métabolisme cellulaires (ATSDR 2005). L'EPA a formulé une dose de référence (RfD) préliminaire de 0.0007 mg/kg/jour pour les perchlorates basé sur les recommandations de la US National Academy of Science (NAS 2005). La recommandation actuelle sur le niveau maximal permis pour l'eau potable est de 6 µg/L (DHS 2004).

1.5 CARACTÉRISTIQUE DE LA ZONE NON SATURÉE

Les principes d'écoulement de l'eau et le transport subséquent des composés organiques dissous dans la zone non saturée sont exposés dans cette section. La zone non saturée, ou zone vadose, est également importante à prendre en considération dans l'étude hydrogéologique du transport de contaminants. Effectivement, le temps de transport dans cette zone peut être important. La zone non saturée peut donc agir comme tampon à la contamination des aquifères.

1.5.1 Définition

La zone non saturée est définie comme une ou des couches géologiques entre la surface du sol et le niveau de la nappe d'eau à pression atmosphérique, aussi appelée niveau piézométrique. Elle peut être inexistante dans une zone marécageuse ou s'étendre sur une centaine de mètres dans les zones les plus sèches de la planète. La partie supérieure de la zone vadose inclut généralement la zone racinaire. Contrairement à ce que son

nom indique, à certains endroits, la zone non saturée peut devenir saturée. Un endroit où cette situation se produit est juste au-dessus du niveau de la nappe, où les forces de capillarité remplissent les pores du sol d'eau. Ces pores sont essentiellement saturés mais l'eau est maintenue sous tension, c'est-à-dire que la pression de l'eau est moindre que la pression atmosphérique. La hauteur d'eau au-dessus du niveau de la nappe définit la limite supérieure de la frange capillaire. La frange capillaire peut être à moins de 1 cm de profondeur dans les sables et graviers et à plus de quelques mètres pour les argiles (Charbeneau 2000). Enfin, des conditions saturées peuvent également se développer localement et temporairement dans la zone non saturée, par exemple, près de la surface du sol, après une forte infiltration. La Figure 6 montre de façon schématique les différentes zones de répartition de l'eau dans les sols.

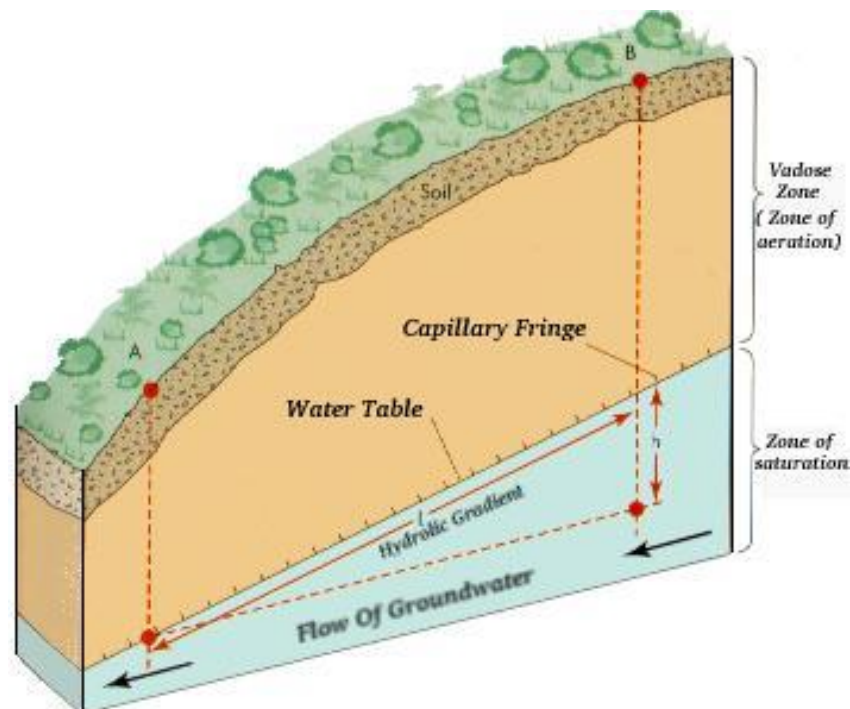


Figure 6. Schéma de la répartition de l'eau dans le sol (Earth Science Australia 2007)

De la surface du sol jusqu'à la surface de la nappe libre, les propriétés hydrauliques changent en fonction du degré de saturation en eau du sol. Cette variation spatiale des propriétés hydrauliques, telle que la conductivité hydraulique, est une différence importante entre la zone non saturée et l'aquifère, c'est-à-dire la zone saturée.

1.5.2 L'état d'énergie de l'eau dans les pores

L'écoulement de l'eau dans la zone non saturée se fait d'un point d'énergie potentielle élevée à un point d'énergie potentielle plus faible. Le potentiel total (ϕ_T en Pa) de l'eau dans le sol est exprimé par la formule suivante :

$$\phi_T = \phi_{matriciel} + \phi_{élévation} \quad \text{Équation 2}$$

Le potentiel matriciel ($\phi_{matriciel}$) est attribué aux forces capillaires, qui prédominent dans les sols à teneur en eau élevée, et aux forces d'adsorption, qui sont plus importantes dans les sols à faible teneur en eau. Lorsque le sol est complètement saturé et qu'aucune interface air-eau n'est présente, $\phi_{matriciel} = 0$.

Pour convertir le potentiel total (ϕ_T en Pa) en colonne d'eau totale équivalente (ψ_T en m), l'équation suivante est employée.

$$\psi_T = \frac{\phi_T}{\rho \cdot g} \quad \text{Équation 3}$$

Où ρ est la densité de l'eau et g , la constante gravitationnelle. Lorsque l'énergie potentielle totale de l'eau dans le sol est exprimée sur une base de poids spécifique, l'équation du potentiel total devient la suivante.

$$\psi_T = \psi_{matricielle} + z \quad \text{Équation 4}$$

Où ψ_T est la colonne d'eau équivalente totale et z , l'élévation à partir d'un point arbitraire, par exemple, la surface du sol.

1.5.3 Courbe de rétention et modèle de capillarité

Il y a un rapport important entre la pression capillaire (potentiel matriciel) et la saturation en eau du sol. Cette relation est illustrée par la courbe de rétention de l'eau dans le sol, ou courbe capillaire (Figure 7).

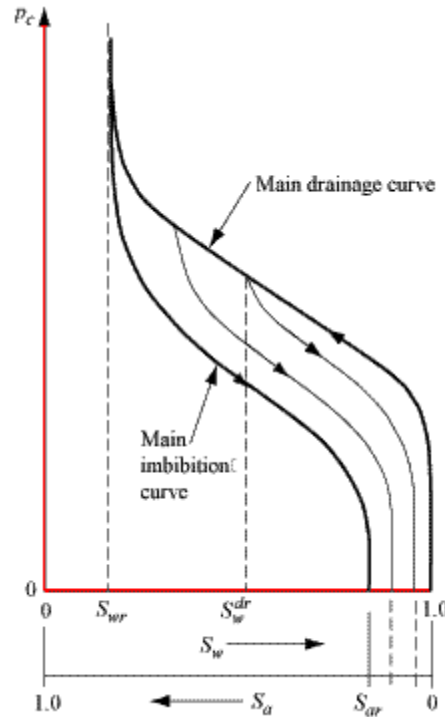


Figure 7. Courbe de rétention de l'eau dans le sol (Bear 2001)

La saturation en eau du sol correspond à la teneur en eau par rapport à la porosité totale. À saturation, la teneur en eau est maximale et correspond à la porosité. À tout point au niveau de la nappe, le potentiel matriciel est zéro et la teneur en eau maximale correspond à la porosité du sol en l'absence de poches d'air. Les courbes d'imbibition et de drainage présentent des différences de saturation en eau pour une même tension matricielle. Cette différence s'appelle l'hystérèse. Une des raisons de l'hystérèse est que l'air emprisonné dans les pores réduit la saturation en eau durant la phase d'imbibition. Le degré d'hystérèse peut être influencé par la vitesse des cycles d'imbibition et de drainage. Également, si le sol n'est pas drainé à saturation résiduelle, l'hystérèse sera moindre pour le cycle d'imbibition subséquent (Fetter 1993). L'hystérèse n'a pas à être considérée lors d'une étude à l'échelle régionale mais devient importante à l'échelle du laboratoire.

Puisque la détermination des propriétés capillaires est difficile, il existe des modèles afin de représenter le comportement des fluides immiscibles (air et eau) dans les sols. Les

modèles de capillarité ont pour but de fournir des expressions analytiques représentant les courbes capillaires. Ces modèles ne sont que des équations empiriques choisies parmi des fonctions mathématiques dont la forme permet de représenter les courbes en S typiques des courbes capillaires. L'expression des propriétés capillaires par des fonctions est particulièrement utile pour décrire ces propriétés lors de la modélisation d'écoulement multiphase (Lefebvre 2006).

Van Genuchten, (Van Genuchten 1980), a proposé une expression analytique simple qui permet la représentation des courbes capillaires en établissant la relation entre la saturation effective en eau (S_{we}) et le potentiel matriciel ou pression capillaire (P_c en Pa) à l'aide de deux paramètres empiriques, α (Pa^{-1}) et m .

$$P_c = \frac{1}{\alpha} \left[(S_{we})^{-1/m} - 1 \right]^{1-m} \quad \text{Équation 5}$$

où $m = 1 - \frac{1}{n}$

La modification des paramètres α et m a un effet sur la forme de la courbe capillaire représentée (Figure 8). Le m contrôle la courbure tandis que le α détermine l'élévation du plateau de pression capillaire.

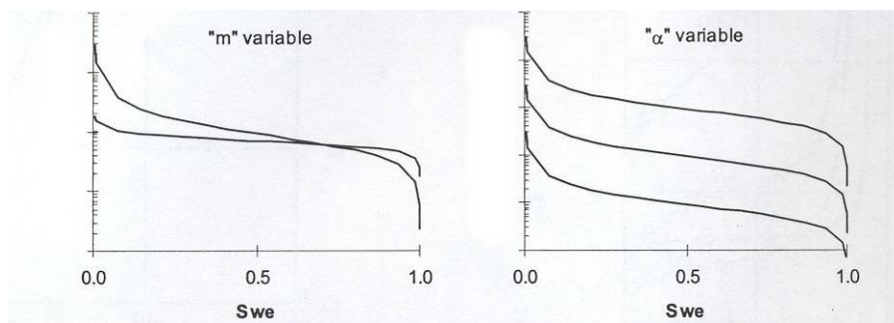


Figure 8. Effet des paramètres m et α (Lefebvre 2006)

1.5.4 Équation d'écoulement en milieu non saturé

Équation de Darcy

Si l'eau est le seul fluide d'intérêt et que le sol est homogène et isotrope, alors l'équation de Darcy est la suivante.

$$q_z = -K(\theta) \cdot \left(\frac{\partial \psi}{\partial z} + 1 \right) \quad \text{Équation 6}$$

Où

q_z = flux (LT⁻¹)

$K(\theta)$ = conductivité hydraulique non-saturée (LT⁻¹)

$\delta\psi/\delta z$ = gradient hydraulique

Le gradient hydraulique dans la zone non saturée peut changer sensiblement en réponse à la teneur en eau. Toutefois, dans la majorité des cas, un gradient unitaire dans la direction vers le bas est considéré, particulièrement au-dessous de la zone racinaire.

La conductivité hydraulique non saturée diminue rapidement avec une teneur en eau décroissante. En effet, lorsque la teneur en eau diminue, la tortuosité de la trajectoire d'écoulement de l'eau dans les pores augmente. Il est à noter qu'à une teneur en eau peu élevée, la conductivité hydraulique non saturée d'un sol fin est plus grande que celle d'un sol grossier en raison du lien hydraulique plus difficile à maintenir dans des pores de plus grandes dimensions.

Équation de Richards

L'équation qui décrit l'écoulement de l'eau dans la zone non saturée est dérivée en combinant l'équation de Darcy avec l'équation de conservation de la masse. Le milieu poreux est considéré incompressible. La description de l'écoulement non saturé n'est pas aisée et de nombreuses hypothèses doivent être posées. La plupart des problèmes d'écoulement de l'eau dans la zone non saturée sont décrits de façon satisfaisante en

supposant que l'eau est l'unique élément en phase liquide présent et que la phase gazeuse (air) est continue et partout à la pression atmosphérique. Ainsi, l'équation d'écoulement en milieu non saturée, l'équation de Richards, se présente comme suit.

$$\nabla \cdot K(\psi) \cdot \nabla H = C(\psi) \cdot \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad \text{Équation 7}$$

Où

$K(\psi)$ = conductivité hydraulique non saturée (LT⁻¹)

$C(\psi)$ = capacité spécifique (L⁻¹)

$H = \psi + z$ = charge hydraulique ou colonne d'eau équivalente (L)

ψ = tension (L).

Les solutions à l'équation de Richards pour l'écoulement non saturé produisent des modèles montrant la distribution des charges hydrauliques dans le temps et dans l'espace pour des conditions spécifiques, telles la géométrie du domaine d'écoulement et les propriétés du matériel poreux. Modéliser l'écoulement dans la zone non saturée est particulièrement difficile en comparaison au milieu saturé. L'équation de Richards est non-linéaire compte tenu des coefficients K et C qui sont fonctions d'une variable dépendante (ψ). Le degré de non-linéarité est en général plus grand pour des sables. En outre, la résolution d'une équation non-linéaire doit admettre des hypothèses de simplification par rapport aux conditions aux limites et/ou aux propriétés hydrauliques (Stephans 1996).

1.6 TRANSPORT DES SOLUTÉS

L'écoulement advectif de l'eau dans le sol est en général le principal moyen par lequel les composés migrent à travers la zone non saturée jusqu'à l'aquifère. Toutefois, les autres processus de transport, individuellement ou en association, peuvent également affecter les concentrations de composés pendant leur transport advectif dans la zone non saturée tel que démontré dans les sections suivantes. Il faut également retenir que dans un sol partiellement saturé en eau, seule une partie des pores totaux participe à la circulation de l'eau et donc au transport de contaminant. Cette proportion doit être prise

en compte lors de l'estimation du volume des pores participant au transport. Cet aspect sera développé au chapitre 2.

1.6.1 Dispersion hydrodynamique

La dispersion hydrodynamique, D' (L^2T^{-1}) définit le processus par lequel les composés dissous se mélangent dans l'eau interstitielle à cause des effets combinés de la diffusion moléculaire (D^*) et de la dispersion mécanique (D_m). La Figure 9 montre l'effet de la dispersion sur la concentration à l'exutoire par rapport à un soluté non dispersé. Le pulse rectangulaire en bleu montre un soluté non dispersé tandis que la courbe en forme de cloche en rouge montre l'arrivée d'un soluté dispersé.

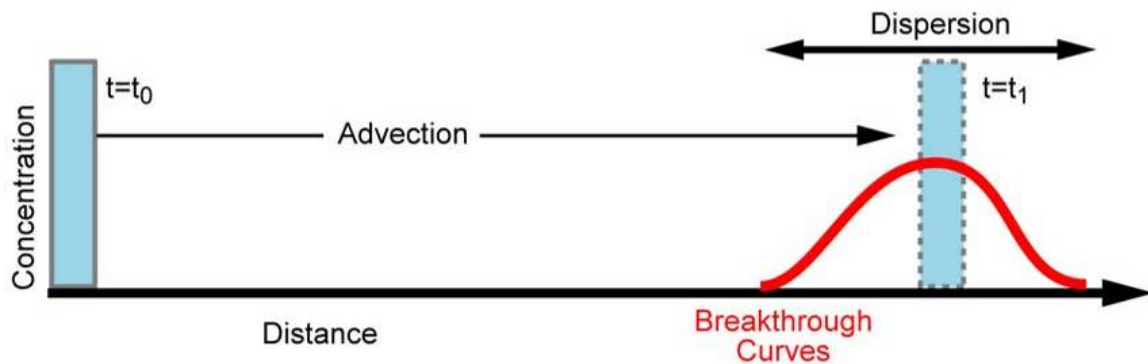


Figure 9. Courbe de fuite tenant compte de l'advection-dispersion (U.S Department of Energy 2007)

La dispersion mécanique est causée par trois principaux phénomènes. Tout d'abord, l'eau qui circule dans les pores de plus grandes dimensions acquiert une plus grande vitesse. Aussi, les trajectoires sont différentes et donc également les temps de transport. Enfin, à cause de la friction avec les particules de sol, la vitesse de l'eau à l'interface eau-sol est nulle alors qu'au centre du pore, elle est maximale (Figure 10).

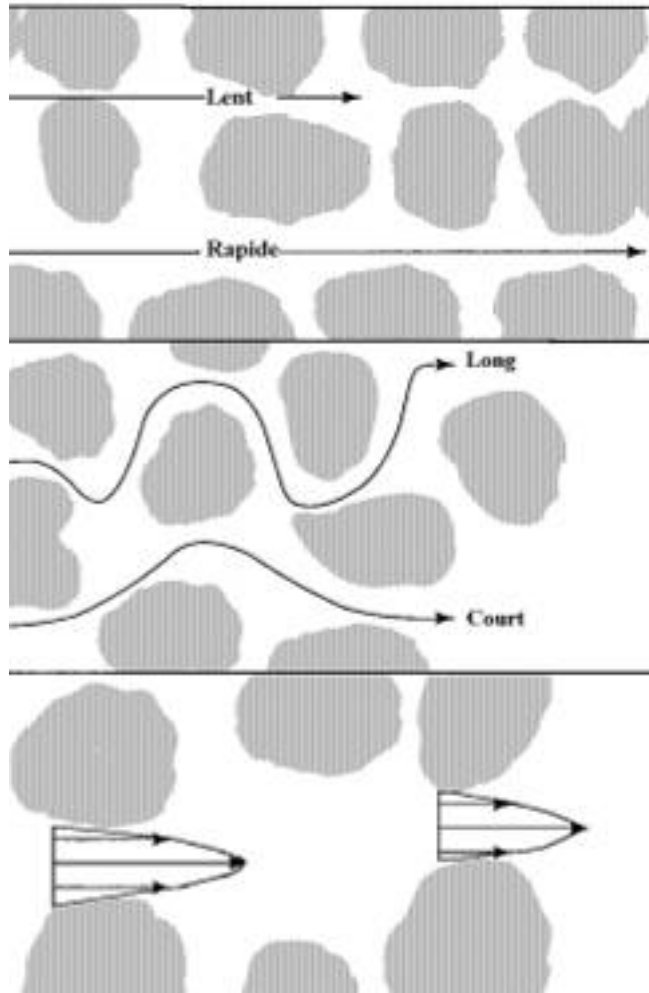


Figure 10. Phénomène entraînant la dispersion mécanique
(Carte hydrogéologique de Wallonie 2007)

La diffusion en milieu poreux non saturé est considérablement moindre que celle dans l'eau libre en raison de l'interférence avec les particules de sol et de l'air dans le sol. De plus, lors de l'écoulement dans le milieu non saturé, l'eau suit un parcours tortueux au long duquel la vitesse d'écoulement est variable. La dispersion mécanique est liée à la vitesse moyenne de l'eau dans les pores (V) par l'équation suivante.

$$Dm = \alpha_d \cdot V \quad \text{Équation 8}$$

Où α_d (L) est la dispersivité. Celle-ci dépend de la teneur en eau. À un degré intermédiaire de saturation, certains chemins sont rapides tandis que d'autres sont très

lents. En conséquence, le dispersivité maximale se produit à saturation intermédiaire (Krupp 1968).

L'équation d'advection-dispersion définit la courbe de fuite des composés dissous dans l'eau dans un milieu poreux, c'est-à-dire la concentration du composé ($C = \text{ML}^{-3}$) dans l'eau en fonction du temps.

$$\nabla \cdot D' \cdot \nabla C - \nabla \cdot C \cdot V = \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{Équation 9}$$

Dans le cas d'un front continu d'un composé non réactif, après qu'un volume d'eau équivalent à un volume des pores participant au transport ait traversé le milieu poreux, la concentration au front sera de $C_0/2$ où C_0 est la concentration initiale du composé. Dans le cas d'un soluté injecté selon un régime discontinu, la concentration maximale dans l'effluent s'observe après qu'un volume des pores participant au transport ait traversé le milieu poreux (Figure 11).

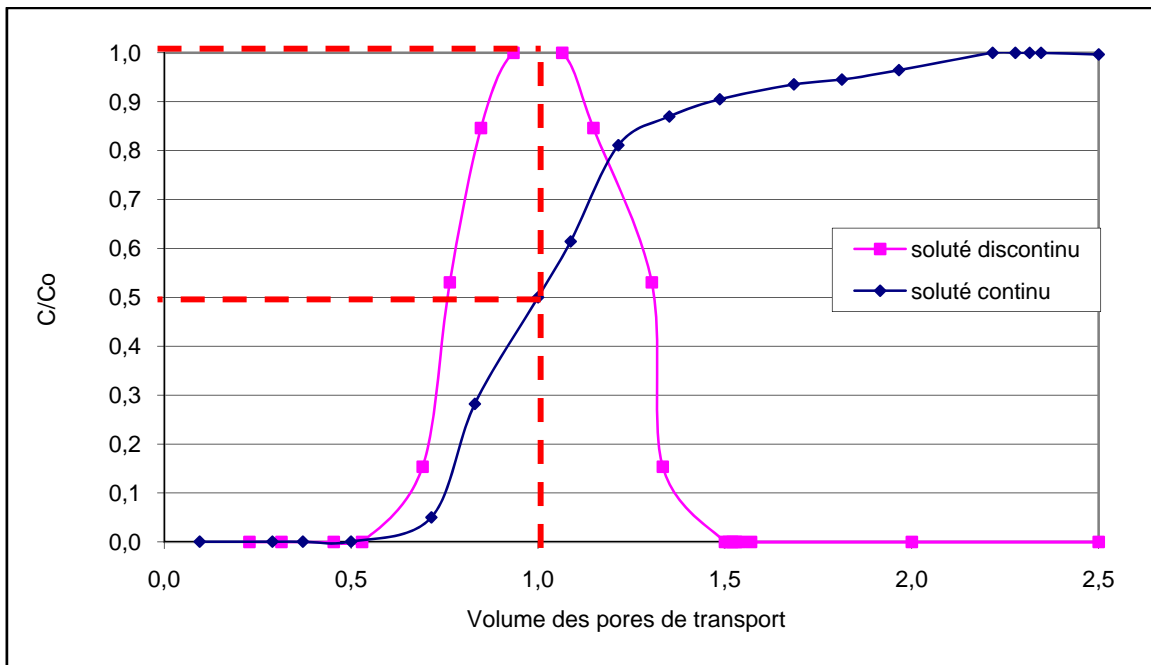


Figure 11. Courbe de fuite d'un composé injecté en continu et en discontinu

1.6.2 Interactions chimiques

Les composés dissous dans l'eau des pores peuvent être sujets à des changements de concentration lors de la migration dans le milieu non saturé. Les processus affectant l'évolution de la chimie de l'eau incluent des réactions de dissolution, de précipitation, d'oxydation-réduction, d'adsorption et de désorption. L'échange ionique est le principal mécanisme causant le retard d'un soluté. Les interactions ioniques se produisent entre les ions chargés positivement ou négativement et les particules de sol chargées négativement. Les échanges sont particulièrement importants dans un sol ayant une grande surface spécifique comme les argiles. Les cations dissous dans l'eau des pores sont attirés par les colloïdes du sol chargés négativement. Les anions, en revanche, sont généralement repoussés des colloïdes. Ainsi les anions peuvent se déplacer à une vitesse plus élevée que le front d'eau.

L'effet net de l'atténuation des composés est de retarder leur migration relativement à la vitesse moyenne du front d'eau (Figure 12). Le tableau ci-dessous représente des courbes de concentrations d'un soluté en fonction du temps. La première courbe à gauche représente un soluté non sorbé, celle du milieu un soluté légèrement sorbé et celle de droite, un soluté sorbé.

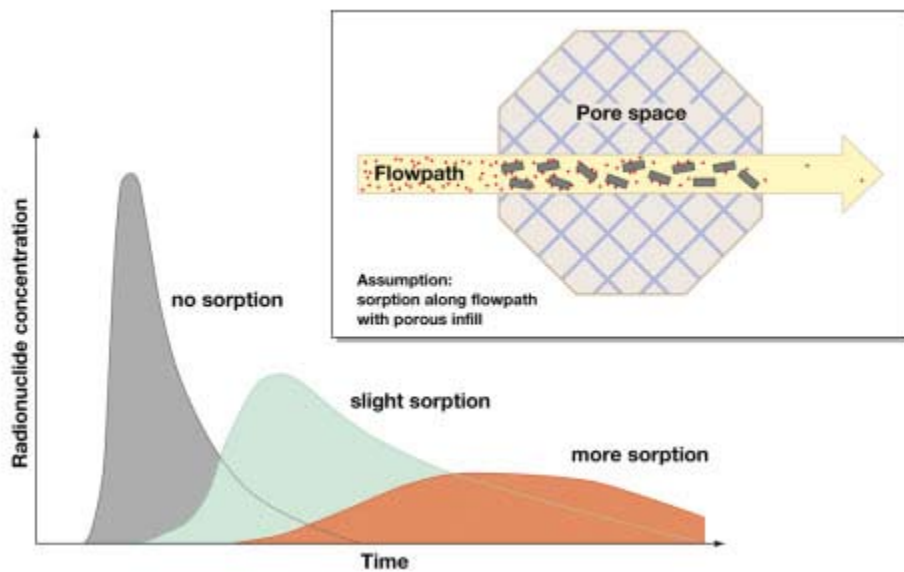


Figure 12. Influence de la sorption sur la courbe de fuite (Grimsel Test Site consulté le 22 novembre 2007)

Le rapport de la vitesse du soluté, V_c (LT⁻¹) et de la vitesse moyenne du front d'eau, V (LT⁻¹), est le facteur de retard, R_f .

$$R_f = \frac{V_c}{V} = 1 + \left(\frac{\rho_b}{\theta} \right) \cdot K_d \quad \text{Équation 10}$$

Où

ρ_b = densité globale du milieu poreux (ML⁻³)

θ = teneur en eau volumétrique (L³L⁻³)

K_d = coefficient de partition du composé entre la phase solide et liquide (L³M⁻¹).

L'équation d'advection-dispersion d'un soluté retardé et transformé est la suivante (Van Genuchten 1982).

$$\nabla \cdot D' \nabla C - \nabla \cdot C \cdot V = R_f \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + \lambda \cdot C \quad \text{Équation 11}$$

Où

D' = coefficient de dispersion hydrodynamique

C = concentration du composé dissout dans l'eau des pores (ML⁻³)

V = vitesse moyenne du front d'eau (LT⁻¹)

λ = constante de transformation

t = temps (T)

1.7 REPRÉSENTATION DES PHÉNOMÈNES DE CONTAMINATION

Après avoir vu le comportement de la nitroglycérine et de ses produits de dégradation et les caractéristiques de la zone non saturée, les processus de transport des composés présents sur le terrain peuvent être schématisés (Figure 13). Tout d'abord, le militaire effectue les tirs à la position de tir anti-char. Suite au tir de la roquette M72 66 mm et 84 mm, les résidus de propulsifs sont dispersés derrière la position de tir sur une distance pouvant atteindre 30 mètres (Martel 2008). Les résidus de propulsifs contiennent de la nitroglycérine et du perchlorate. La NG peut être rapidement dégradée et produit de la

dinitroglycérine, de la mononitroglycérine, du nitrite et du nitrate. Lors des évènements de précipitation, les résidus de propulsifs sont dissous et peuvent s'infiltrer dans la zone non saturée. Dans la zone non saturée, les résidus peuvent être biodégradés, transformés ou retardés. Enfin, lors de la dilution dans l'eau souterraine, les résidus migrent par les processus d'advection et de dispersion.

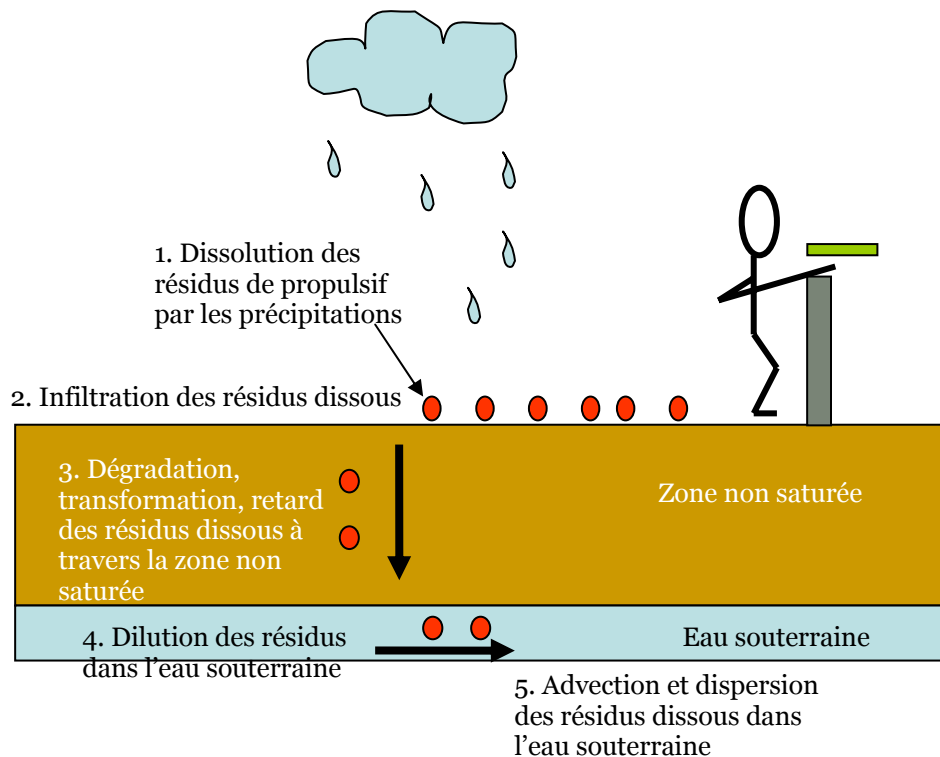


Figure 13. Schéma conceptuel du transport des résidus de propulsif à travers la zone non saturée

Maintenant, il s'agit de représenter le phénomène de transport de la NG, de ses produits de dégradation et du perchlorate à travers la zone non saturée à l'échelle du laboratoire. Cette démarche permet de contrôler différents paramètres, notamment la recharge et la température, afin d'obtenir des données pertinentes au transport et à la transformation de la NG. Le laboratoire permet également de simuler une période de temps plus importante en contractant les périodes où la recharge est presque nulle. Bref, le laboratoire est l'étape préliminaire à une étude sur le terrain. La représentation du transport de la NG, de ses produits de dégradation et du perchlorate à travers la zone

non saturée est faite à l'aide de grande colonne contenant 60 cm de sol non saturé ayant les mêmes caractéristiques que les sols aux positions de tir anti-char étudiées (Figure 14). Les colonnes sont munies de buses permettant un arrosage intermittent reproduisant la recharge aux sites étudiés. Les colonnes sont dans une pièce à température contrôlée.

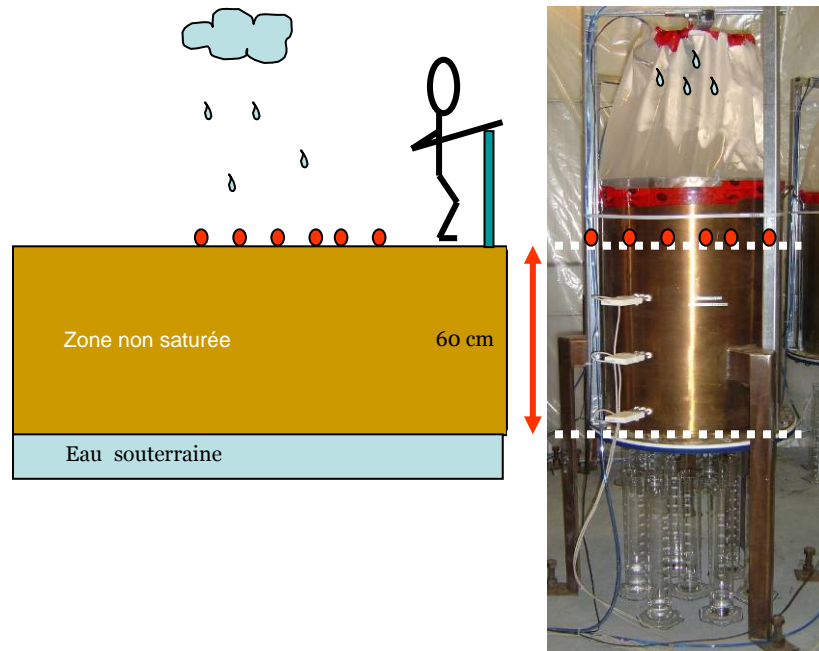


Figure 14. Schématisation des phénomènes de terrain au laboratoire à grande échelle

Le montage des colonnes est expliqué plus en détails au chapitre 2 du présent mémoire.

CHAPITRE 2 : ARTICLE SUR LE TRANSPORT DE LA NITROGLYCÉRINE PROVENANT DES RÉSIDUS DE PROPULSIF À TRAVERS LA ZONE NON SATURÉE

Environmental fate and transport of nitroglycerin from propellant residues at firing positions in the unsaturated zone

Aurélie Bellavance-Godin¹, Richard Martel¹, Guy Ampleman², Sonia Thiboutot²

¹National Scientific Research Institute (INRS-ETE), Québec, Qc, Canada

²Ministry of Defense, DRDC-Valcartier, Valcartier, Qc, Canada

ABSTRACT

The surface soils from firing positions with M-72 66 mm antitank shoulder rockets at the Canadian Forces Base (CFB) Gagetown, New Brunswick, and those at the CFB Petawawa, Ontario were sampled. These soils were known to be contaminated with propellant residues and were spread at the surface of four columns containing 60 cm of uncontaminated soil from the CFB Valcartier, Quebec, and the CFB Petawawa, Ontario. The soils were watered in the laboratory following the groundwater recharge pattern of their respective region (Valcartier and Petawawa). The bottom of each column had nozzles to sample interstitial water output. The compounds of interest were NG (nitroglycerin), and its degradation metabolites, DNG (1,2-dinitroglycerine and 1,3-dinitroglycerine), MNG (1-mononitroglycerine and 2-mononitroglycerine), nitrites and nitrates as well as perchlorate. Results presented high concentrations of NG, DNG, MNG, nitrites and nitrates in the Valcartier case. Only perchlorate and nitrate were detected in the Petawawa situation, the main difference being the residence time of compounds in the unsaturated zone associated to a different recharge regime and finer soil texture on a site versus the other site.

RÉSUMÉ

Des sols de surface provenant des positions de tir anti-char à la roquette M-72 66 mm des bases militaires de Gagetown, au Nouveau-Brunswick, et de Petawawa, en Ontario ont été échantillonnés. Ces sols étaient contaminés par des résidus de propulsif et ont été déposés à la surface de colonne de 60 cm de sols propres provenant de la base militaire de Valcartier, au Québec, et de Petawawa, en Ontario. Ces quatre colonnes ont été arrosées en laboratoire suivant la recharge de l'aquifère observée aux deux sites étudiés (Valcartier et Petawawa). Le fond des colonnes possédait des orifices permettant l'écoulement et l'échantillonnage de l'effluent. Les composés suivis sont la NG (nitroglycérine), ses produits de dégradation, la DNG (1,2-dinitroglycérine et 1,3-dinitroglycérine), la MNG (1-mononitroglycérine et 2-mononitroglycérine), le nitrite et le nitrate, ainsi que le perchlorate. Les résultats présentent de fortes concentrations en NG, DNG, MNG, nitrites et nitrates pour le site de Valcartier. Seuls le perchlorate et le nitrate ont été détectés dans le cas de Petawawa, la principale différence étant le temps de résidence des composés dans la zone non saturée associé à une recharge différente et à une texture de sol plus fine sur un site versus l'autre site.

2.1 INTRODUCTION

In the last decade, an increased environmental awareness has led the Canadian Forces to undertake studies to evaluate the environmental impact of military activities such as live firing on training ranges on soil and water.

The main goal of this project is to study the fate of propellant residues on large soil columns, as no data were available in the literature on this topic, at the exception of a two studies conducted on a smaller scale (Mirecki 2006; Hewitt and Bigl 2005). Soils from firing positions sampled in various training ranges across North America have proven to be impacted with high levels of NG from shoulder rocket and small arm propellants or 2,4-DNT from artillery or tank live firings respectively (Dubé et al. 2006; Faucher *et al.* 2008). This study is aimed at characterizing the impacts of military activities on water quality at antitank firing positions. The sites selected for the study are located at Garrison Valcartier, Québec, and at Canadian Force Base (CFB) Petawawa, Ontario. The type of ammunition used in antitank ranges include the M72 66mm or 84 mm Karl Gustav shoulder rocket, containing a double base propellant comprising 54.6% of nitrocellulose (NC), 35.5% of nitroglycerin (NG) and 7.8% of potassium perchlorate, used as an oxidant (Hewitt and Bigl 2005). Nitroglycerin is a highly toxic substance used as an energetic plasticizer for both gun and rocket propellants (Christodoulatos 1997). The combustion processes in the rockets is incomplete, and resulted in the deposition and accumulation of propellant residues at the soils surface. Approximately 14% of NG in the Karl Gustav ammunition and 0.2% for the M72 remains at the firing position in the form of residual propellant (Jenkins *et al.* 2007; Thiboutot *et al.*, 2007; Thiboutot *et al.*, 2009). The polymeric NC matrix protects the NG, as its environmental half-life has been determined to be less than a day (Jenkins 2003). NC leads to slow desorption processes of the embedded energetic materials. The compounds of interest were NG and its metabolites (1,2-dinitrolycerine, 1,3-dinitrolycerine, 1-mononitrolycerine, 2-mononitrolycerine, nitrites and nitrates) and perchlorate since NC is considered non toxic and not soluble.

For the purpose of the study, the soils from two firing positions containing propellant residues were spreaded on the surface of four columns containing uncontaminated sand from the Arnhem training range of CFB Valcartier, and from CFB Petawawa. The soils were watered following the recharge patterns of their respective region, and interstitial water output of the columns was sampled in order to evaluate the contaminants fate and transport through the unsaturated zone.

2.2 SOIL AND PROPELLANT SAMPLING METHODOLOGY

The sampling was conducted in two steps; the first step consisted in collecting uncontaminated soil samples representative of the geological formations of the two contaminated sites (Valcartier and Petawawa), and the second consisted in collecting soils containing high levels of propellant residues behind antitank firing positions, which were later spread across the surface of the uncontaminated soil columns. The contaminated soils were collected at CFB Petawawa and CFB Gagetown.

2.2.1 Uncontaminated soil sampling

The uncontaminated soil samples used in the column tests are representative of the soil at the two anti-tank firing positions. The Petawawa uncontaminated soil sample was collected outside of the impact area, east of the transcanadian highway, and put into six 200-liter drums. Prior to sampling, the six drums were cleaned using acetone and distilled water in order to eliminate any trace of contamination that may have potentially occurred in past usage. In order to ensure a homogeneous sample, shovels of soil were alternately distributed in the six drums during their filling. These soils were used in the lab to fill two columns.

The Valcartier uncontaminated soil was collected in a sand pit next to the Arnhem anti-tank training range but outside of the danger template of the weapon. Three 200-L drums of soil collected by Lewis (Lewis 2007), as well as three other similar drums were filled, according to the above-mentioned procedure, and were used to fill three sand columns in the laboratory.

The clean soil of both locations were tested for NG, perchlorate, nitrite and nitrate content with analytical method described in the following section and showed none of the products.

2.2.2 Propellant residues sampling

The soils containing high levels of propellant residues were collected on training range A of CFB Petawawa, and at the Wellington training range of CFB Gagetown, New-Brunswick. The soil with residues from Wellington Range replaced those from Arnhem, originally planned, because a gravel pad was laid over the firing position at CFB Valcartier firing positions thus making the sampling of residues impossible. These residues from Gagetown were placed on clean soil from Valcartier. The contaminated soils of Gagetown are considered equivalent to those of Valcartier.

The Gagetown propellant residues were collected from firing positions 1 and 2 of Wellington Range. The residues were collected over a thickness of approximately 1 cm using a stainless steel spoon (Figure 15). Sampling was performed 1 meter behind the firing position. Sampling at firing position 1 was done within an area having a length of 3 m and a width of 2 m, for a triangular sampling pattern of approximately 3 m² (Figure 16) while sampling at position 2 was done over an area of approximately 7.5 m². Three 20-L pails, previously washed with acetone and distilled water, were filled. The soil was sieved at INRS in order to eliminate the grain size fraction superior to 5 mm. The final volume of propellant residues mixed with soil was approximately 10 L.



Figure 15. Sampling of propellant residues at firing position 2 of the Wellington antitank range, CFB Gagetown.

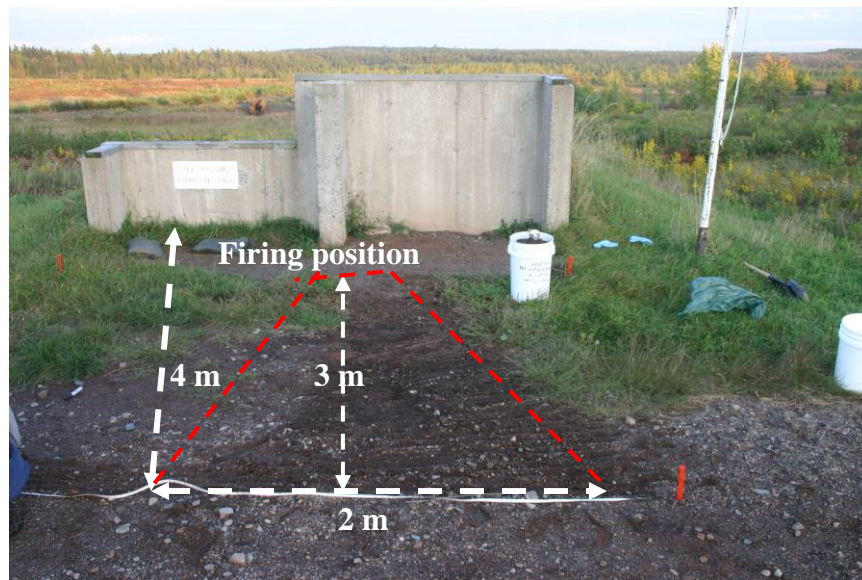


Figure 16. Firing position 1 of the Wellington antitank range, following propellant residue sampling at CFB Gagetown.

The Petawawa propellant residues were collected at firing positions 4 and 5 of the antitank range A (Figure 17). The residues were collected across a thickness of 1 to 2 cm and over an area of 25 m², using a shovel, and were stored in five 20-L pails. As the soil texture in this area is very coarse, a preliminary sieving with the objective of removing particles superior to 5 mm was attempted, followed by further sieving in the laboratory at INRS in order to remove all the particles larger than 5 mm in diameter. The final

volume of propellant residues and soil was reduced to one 20-L pail. The samples from the Petawawa and Gagetown firing positions were stored in darkness at 4°C, in order to prevent degradation and/or transformation of the compounds prior to lab test.



Figure 17. Sampling of propellant residues at the firing positions on antitank training range A, at CFB Petawawa.

2.3 LABORATORY METHODOLOGY

2.3.1 Soil columns

The columns are built from stainless steel and the inside is layered with Teflon^{MD} in order to prevent any interaction with energetic material (EM). The base of the columns consisted of a Teflon^{MD} plate held in place by a steel plate. The Teflon^{MD} plates at the base of the columns are machined with seven outflow holes. Each of these holes is located in the middle of a cone of approximately 1 mm depth and 20 cm in diameter, in order to avoid the accumulation of a water lense at the base of the columns. Dimensions of columns are shown in Figure 18. The columns dimensions were chosen to avoid wall effects, by respecting a height to diameter ratio inferior to 2 (Martel and Gelinas 1996).

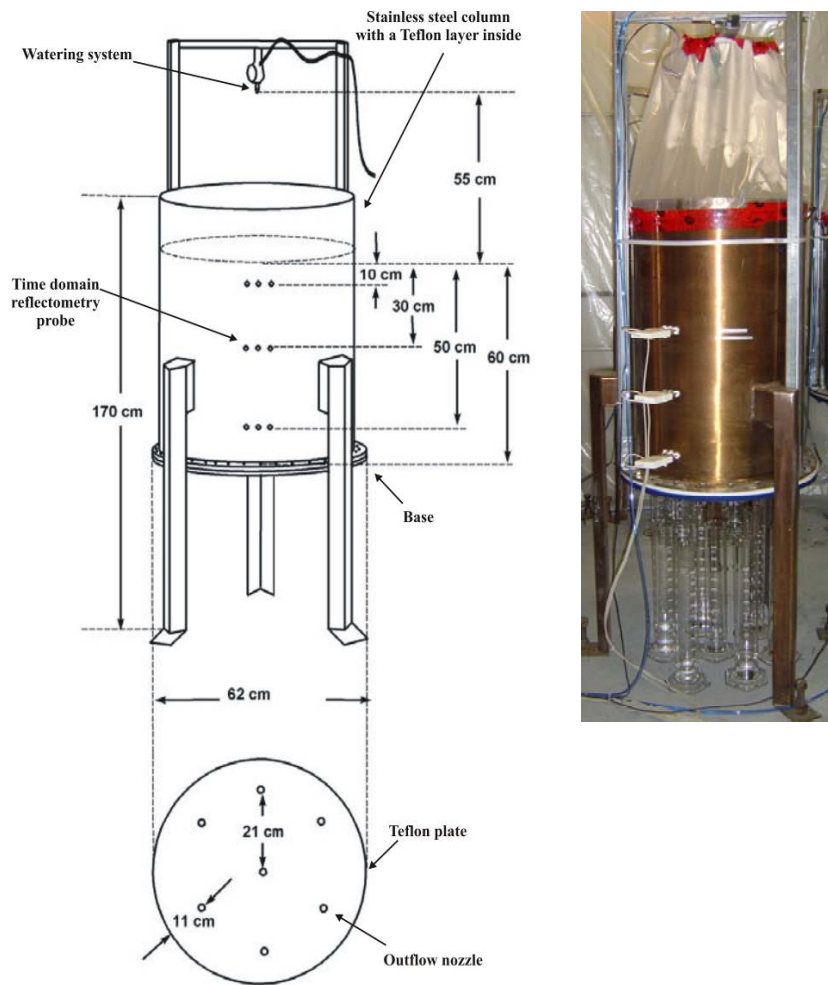


Figure 18. Dimensions of the sand columns.

Fiberglass rods were inserted in each of the seven holes in order to maintain a similar minimum tension in all holes of the soil columns. The rods had an average length of $15.2 \text{ cm} \pm 0.2 \text{ cm}$ from the base of the column to the opposite extremity of the rod. The rods covered the bottom of each cone depression at the base of the column.

The six columns were filled by successive layers of 1.6 cm in thickness, whose mass amount to 8 kg. The clean soil was previously sieved to remove the grain size fraction superior to 8 mm. The column diameter (59.6 cm) was at least 100 times greater than the d_{50} of the sand (0.277 mm for the Petawawa sand, and 0.375 mm for the Valcartier sand), and respected the criterion for avoiding preferential flow on the walls of columns

(Martel and Gelinas 1996). The height of soil in each column was 60 cm. A group of three columns containing the same soil was simultaneously filled in order to ensure homogeneity. The water content was determined from the average of the water content values of the collected samples at each day of filling. Each soil layer was compacted using an electrical compactor with a 25-cm circular plate. Before adding the following layer, the soil was scarred with a comb to a depth of around 2 mm, so as to create an hydraulic contact between the soil layers.

The propellant contaminated soils from both sampling sites were applied at the surface of the columns. A mass of 5 kg of uncompacted soil contaminated with propellant residues resulted in a thickness of around 2 cm of residues on each column. The Gagetown residues were placed on the two columns containing the Valcartier soil (column B and C). Column A containing Valcartier soil was used for the application of sodium bromide (NaBr), a non-reactive solute which allows the determination of the transport pore volume, of the retardation factor, and thus of the adsorption coefficient. The NaBr was diluted in distilled water contained in the column watering containers at a concentration of around 400 mg/L of Br⁻. The propellant residues from Petawawa were placed on the two columns containing the Petawawa soil (column E and F). Column D containing the Petawawa soil was used for the application of NaBr.

The automated watering system allowed the exact measurement of the water volume applied to the columns. Each column was fed from individual 30-L distilled water container simulating rainwater at pH around 6 or 7. The containers were connected in parallel to a pressurized air system, which ensures a 30-psi pressure. The flow rates at the nozzles used for watering were similar for each column. The watering rates applied to the columns corresponded to the specific recharge observed at Valcartier or Petawawa. For the experiment, 2 years (2 springs and 2 falls) were simulated into 1 year. The opening of the valves, and thus of the nozzles of the watering system, was controlled by a programmed CR-10X, which also allowed to measure and record basic parameters (battery voltage, programme signature, temperature) and the water content in soil column profile.

Time domain reflectometry (TDR) probes were placed at three levels in the columns in order to precisely measure the water content in the soil profile. The TDR probes were installed at 10 cm, 30 cm and 50 cm from the top of the columns.

2.3.2 Soils sampling in columns

At the end of the experiment, soils were sampled to determine residual concentrations of energetic materials adsorbed to soil particles. The first two centimeters of soil containing residues of propellants have been sampled and three sub-samples of 500 ml each were taken. The sampling was done deeper in the sand column by layer of 5, 10 or 15 cm. In each layer, five to seven sub-samples were taken with a stainless steel trowels washed with acetone, distilled water and ethanol for bacterial asepsis purposes between each layer.

2.3.3 Chemical analysis

The NG initial concentrations in the soils collected at both firing positions were analytically determined at DRDC-Valcartier laboratory using the EPA 8330 HPLC method using High Pressure Liquid Chromatography (EPA 1994). The detection limit for NG was 500 µg/kg. A representative soil sample was collected from the two source zones soils (Gagetown and Petawawa) after careful homogenization. Neither the acetone slurry nor the grinding was conducted prior to analysis on the whole sample to avoid changing the physicochemical properties of the source term. The source soils were homogenized through mixing and sub-sampled at various locations. The samples collected for analysis were then further homogenized with the use of the acetone slurry for homogenization. Pierced aluminium paper foil was used to minimize the risk of analyte lost while evaporating the acetone. The NG, DNG and MNG concentrations in the effluent collected at the bottom of columns were analytically determined at Institut National de la Recherche Scientifique (INRS-ETE), Québec laboratory using a method developed at INRS and using solid phase extraction and High Performance Liquid Chromatography (HPLC). The practical quantitation limit for such analyses was, in water samples, 5 to 50 µg/L for 1-MNG, 2 to 20 µg/L for 2- MNG, 20 to 200 µg/L for 1,2-DNG, 10 to 100 µg/L for 1,3-DNG and 4 to 400 µg/L for NG. Analyses on soils for DNG and MNG are still in development. The perchlorate concentrations were

analytically determined at the Environment Canada laboratory in Burlington, Ontario and/or at Maxxam laboratory, following the LC/MS/MS method, whose detection limit was 0.5 µg/kg in soil and 0.02 µg/L in water. Anion (nitrite, nitrate and bromides) concentration analyses were performed at INRS-ETE using a DIONEX ion chromatograph (ICS-2000 Ion Chromatography System). The detection limit was from 0,001 to 0,1 mg/L for nitrite, from 0,022 to 2,2 mg/L for nitrate and from 0,015 to 0,15 mg/L for bromide in water. The detection limit was 1,5 mg/kg for nitrite and 9,3 mg/kg for nitrate in soil. Bacterial analyses were also performed at INRS-ETE using the Total Cell Count (TCC). 0.5 g of soil was diluted in 4.5 ml of saline (0.85% NaCl) demineralized water all sterilized. Then 0.1 ml was taken and spread on petri plates. It was incubated at 4 ° C and 21 ° C for 24h-30h before cell count and identification.

2.4 RESULTS AND INTERPRETATION

2.4.1 Propellant residues

The NG, perchlorates (ClO_4^-), nitrites (NO_2^-) and nitrates (NO_3^-) concentrations in the soils collected at firing positions were analytically determined (Tableau 2). The high concentrations of NG, NO_2^- and NO_3^- are explained by the nitrocellulose matrix of the propellant residues that protects NG from biotic and abiotic processes. NG, NO_2^- and NO_3^- are likely still imbedded within the nitrocellulose matrix and are not in contact with the soil for possible biodegradation or washing (Jenkins 2003). Normally, NO_2^- and NO_3^- are compounds quickly washed through the unsaturated zone. NG is also known to be soluble and not retarded. Higher concentration of perchlorate in Petawawa residues than in Gagetown residues may indicate that they are more recent or that more M72 66 mm were used instead of 84 mm. With these results and knowing the mass of residues applied on columns (5 kg), the source term for NG, ClO_4^- , NO_2^- and NO_3^- , can be calculated for both Gagetown and Petawawa source terms. Results for DNG and MNG will soon be processed when analytical method for soils will be completed.

Tableau 2. NG, ClO₄⁻, NO₂⁻ and NO₃⁻ concentrations in the firing position surface soil and the calculated source term at the surface of the soil columns B,C,E and F.

	Gagetown (column B and C)		Petawawa (column E and F)	
	Propellant residues	Source term of 5 kg	Propellant residues	Source term of 5 kg
NG	3145 mg/kg _{soil}	15,73 g	5652 mg/kg _{soil}	28,26 g
ClO ₄ ⁻	3,52 µg/kg _{soil}	17,60 µg	53,46 µg/kg _{soil}	267,3 µg
NO ₂ ⁻	307 mg/kg _{soil}	1,54 g	483 mg/kg _{soil}	2,42 g
NO ₃ ⁻	296 mg/kg _{soil}	1,48 g	634 mg/kg _{soil}	3,17 g

2.4.2 Hydrogeological Characteristics of Soils

Both uncontaminated soils from Valcartier and Petawawa consisted of sand with negligible silt and clay fractions. The cation exchange capacity (CEC) is therefore low, as cation exchanges take place on the fine grain size fraction. The carbon content is also negligible for both soils (<1%). The mean water content of each column, average values for pore volume, porosity and bulk density were determined for each soil (Tableau 3). The Valcartier sand, which was coarser than the Petawawa sand, has a lower pore volume. The pore volume which participates to the transport of water was determined with tracers. Bromides were used for columns A and results were extended for column C. The transport pore volume for column B was determined by nitrites and nitrates, which are considered as non transformed or retarded as tracers. Bromides were also used for columns D and results were extended for column E. The transport pore volume for column F was determined by perchlorate, which is considered a tracer that is not transformed nor retarded. The determination of transport pore volume is explained in more details in the solute results section.

Tableau 3. Physical parameter of uncontaminated soils

Parameter	Valcartier	Petawawa
Total soil volume (L)	168	168
Pore volume (L)	64	66
Water content (kg/kg)	0,07	0,04
Transport pore volume (L)	Col.A : 33	Col.D : 28
	Col.B : 36	Col.E : 28
	Col.C : 33	Col.F : 34
Effective porosity	0.259	0.328
Total porosity	0.383	0.390
Bulk density (kg/m ³)	1778	1757

The hydraulic conductivity of soils was measured using a Guelph infiltrometer. The average saturated hydraulic conductivity (K_{sat}) values obtained were $3.75 \cdot 10^{-2}$ cm/s for the Valcartier sand, and $4.55 \cdot 10^{-2}$ cm/s for the Petawawa sand. The unsaturated hydraulic conductivity of the soil, which depends on the soil saturation level and the tension applied to each column, was also measured with the Guelph tension infiltrometer. The relatively finer Petawawa sand presented higher unsaturated hydraulic conductivity versus applied tension values than the coarser Valcartier sand (Figure 19). Those results were in agreement with theoretical notions, as finer sand possesses a higher capillarity, and has a lower risk of hydraulic break down.

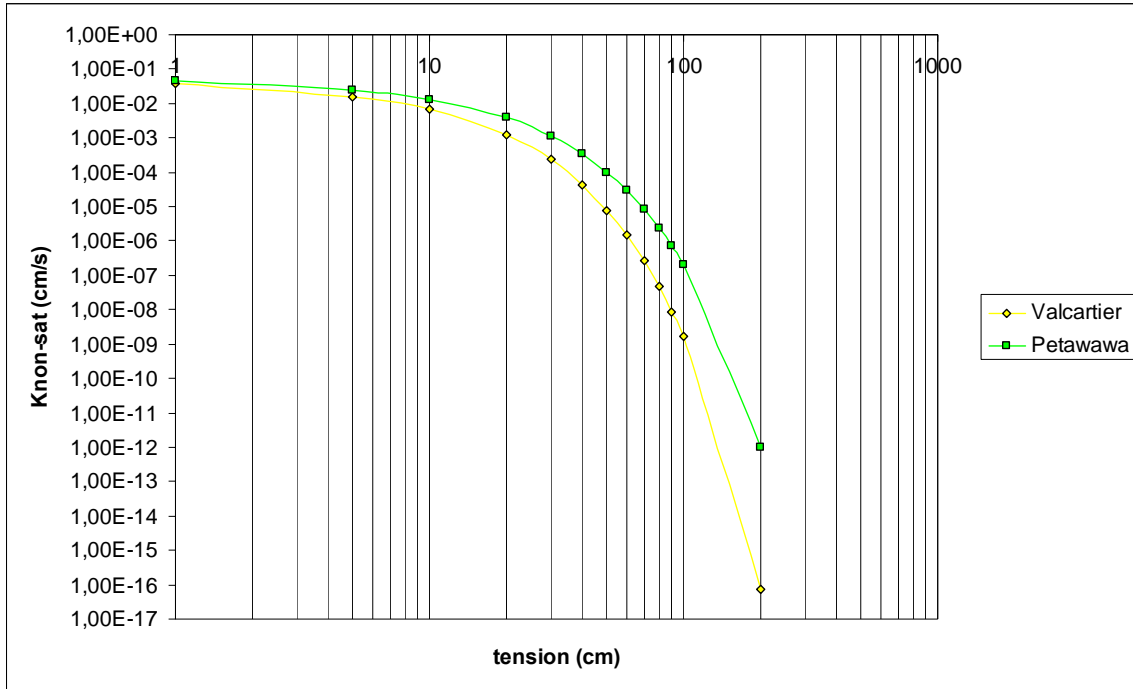


Figure 19. Mean unsaturated hydraulic conductivity vs. tension for both soils.

2.4.3 Observed infiltration flow and outflow

The columns were brought to a steady state of flow prior to the experiments. The springtime infiltration period had two significant deviations for the inflow rate. The electric valve on column E jammed open on day 1 of the infiltration, and was stopped the day after. During this 24 hour period, column E was completely flooded. The infiltration for column E was stopped and restored on day 6. Then, the electric valve jammed again and flooded the column. Again, the infiltration for column E was stopped the day after and restored on day 19. The valve was repaired and worked properly after there.

The measured infiltrated water quantities were similar to the expected values from each recharge regime for column A, C, D and F. Leaks in Containers B and E were however visible. Container B had important leaks at the base, which explains the high infiltrated water volume read on the container graduated scale during the first spring infiltration period. Because of the too important leaks, experience with container B was abandoned

during first autumn infiltration period. The E container had leaks too, but those were discontinuous. These reservoirs were sealed again during the first summer drying period without noticeable improvements.

Figure 20 shows that the outflow of Valcartier columns is higher than Petawawa column according to precipitation/recharge regime of these respective areas. Also, spring outflow is about two times fall outflow. The slope also shows that the recharge intensity is more important in spring than in fall. The outflow water volumes for the columns A and C (Valcartier) were relatively similar. Column B is not shown because it was abandoned earlier during fall period. However, the outflow water volumes for the columns D, E and F (Petawawa) varied (Figure 20). Column A and D, the columns with the bromide tracer, were stopped after the second spring period since the objective of having the transport pore volume was reached.

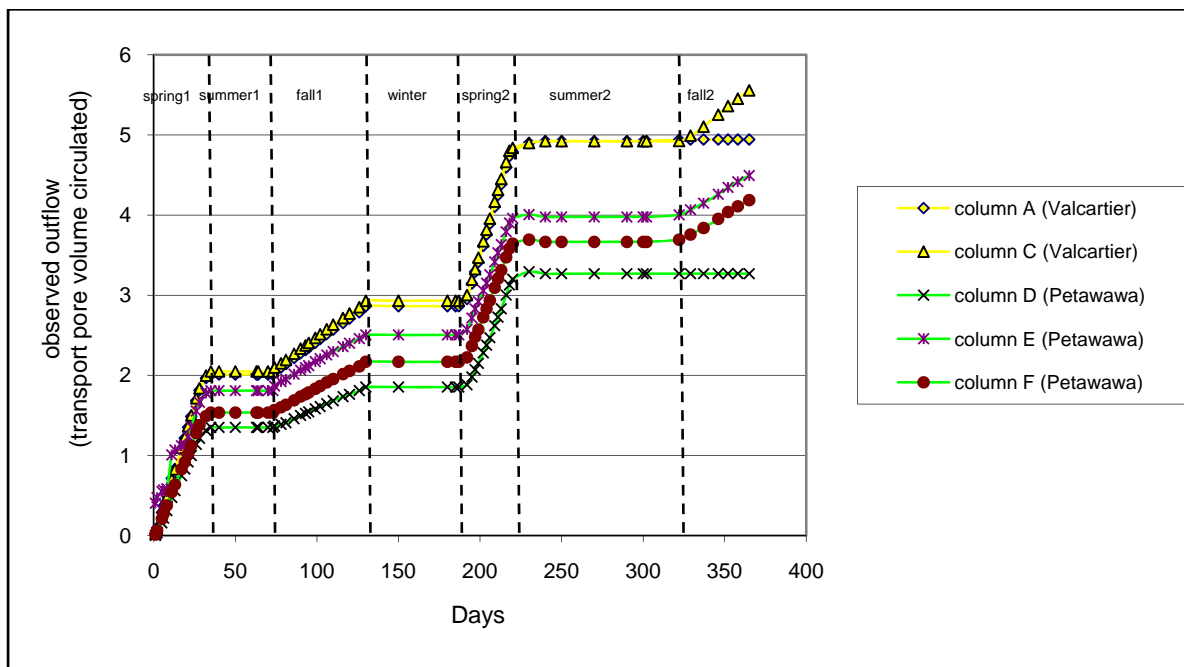


Figure 20. Cumulative measured outflow for each column

Column F was the most conform to infiltration flow. Outflow rate for column D was too slow because of the performance of nozzle. Rather, the watering system nozzle on column E was leaking slightly, increasing the amount of water applied on the column

and the amount of water sampled at the bottom of the column. Also, the outflow water volumes for Column E were quite important following the two step flood.

2.4.4 Time domain reflectometry results

The moisture content in the columns was monitored using time domain reflectometers (TDRs) at 10 cm, 30 cm and 50 cm depths. Moisture content in sand columns increases with depth and is consistent with tension profile within the column. The data from the TDRs in columns A and F during springtime infiltration is shown on Figure 21 and Figure 22. Precipitations were scheduled every 15 minutes for eight hours a day during 31 days of springtime.

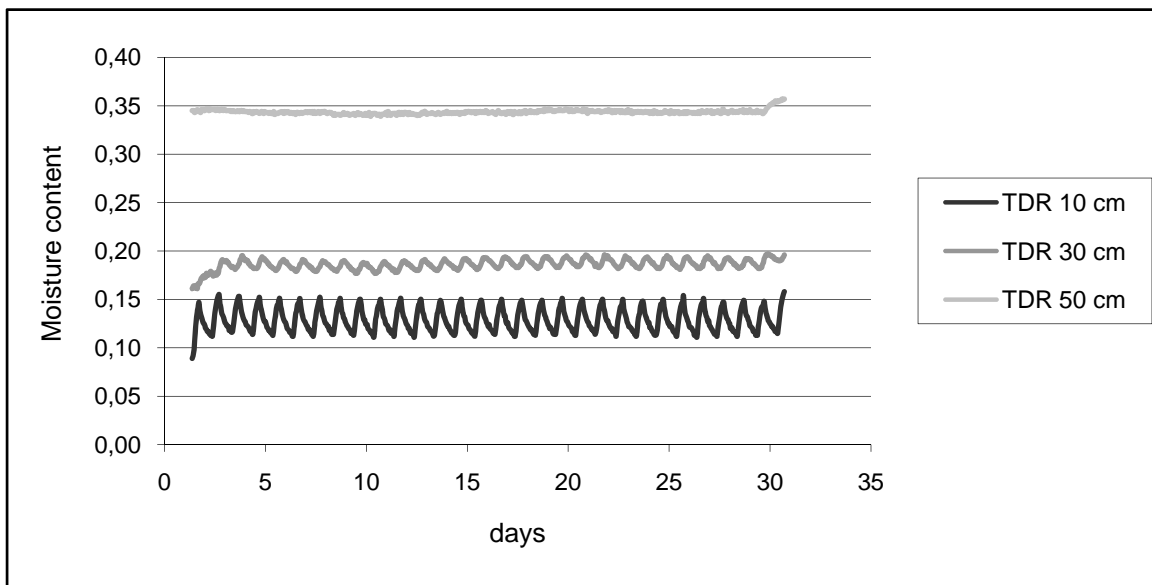


Figure 21. TDR data from springtime infiltration in column A – Valcartier

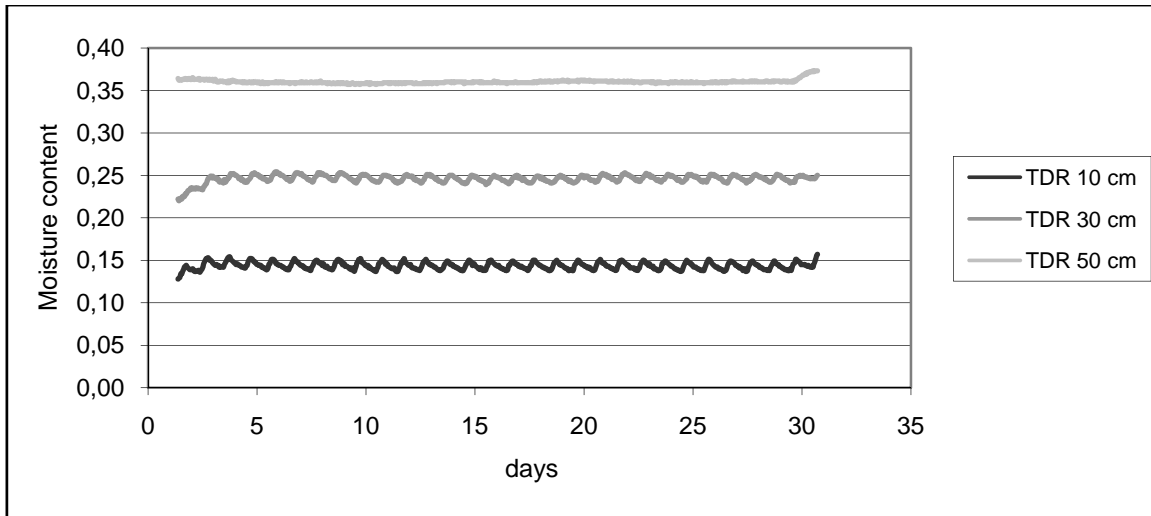


Figure 22. TDR data from springtime infiltration in column F – Petawawa

The transient daily fluctuations in moisture content were clearly visible during this period in the upper part of the soil profile and attenuate with depth. The flow, although transient, is at equilibrium. This means that from one day to the next, the overall moisture content did not increase or decrease during the springtime flow. In other words, the daily fluctuations did not show long-term upward or downward trends during the springtime infiltration period. However the magnitude of changes in moisture content between column A and F are quite different. Two reasons explain this difference. First, the patterns of infiltration on the two sites are different. The recharge at Valcartier is more important than at Petawawa (369 mm/year compared to 237 mm/year). Also, the Petawawa soil texture is finer than Valcartier, therefore the water is more closely related to soil particles and the residual moisture content is higher.

The data from the TDRs in column A during fall time infiltration in Valcartier is shown on Figure 23. Precipitations were scheduled every four hours for 24 hours a day during 61 days. The transient daily fluctuations in moisture content were not visible during this period. However, from one day to the next, the overall moisture content did not increase or decrease during the fall time flow.

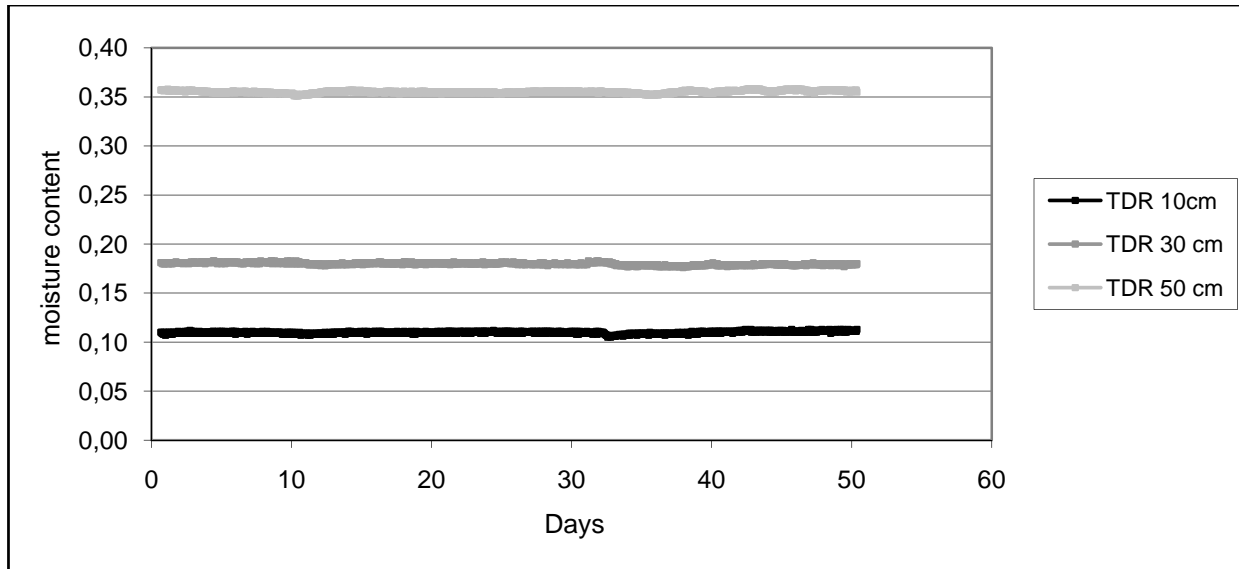


Figure 23. TDR data from fall time infiltration in column A – Valcartier

The average moisture content at 10, 30 and 50 cm in column A are presented on Figure 24 for the total duration of the test. The water content in the soil decreased significantly at 10 and 30 cm after the first springtime infiltration. This drop occurred rapidly at the beginning of the drying period and moistures reached equilibrium afterwards. Also, at the beginning of the second springtime infiltration, the moisture quickly returned to its maximum value. The phenomenon of moisture variation was less pronounced following the first autumn infiltration since precipitations are less abundant than in the springtime. In contrast, at 50 cm, no variation of moisture was noted, until the second summer period. A too short summer (30 days) has not allowed to desaturate the column at the base (50 cm). Only summer 2 that last around 90 days has this effect. Given the little difference between the values of moisture at 50 cm and the value of porosity at the beginning of the experiment, it is possible that the soil at 50 cm had reached saturation. Finally, due to a programming error, moisture data for the first 10 days of fall time were not available.

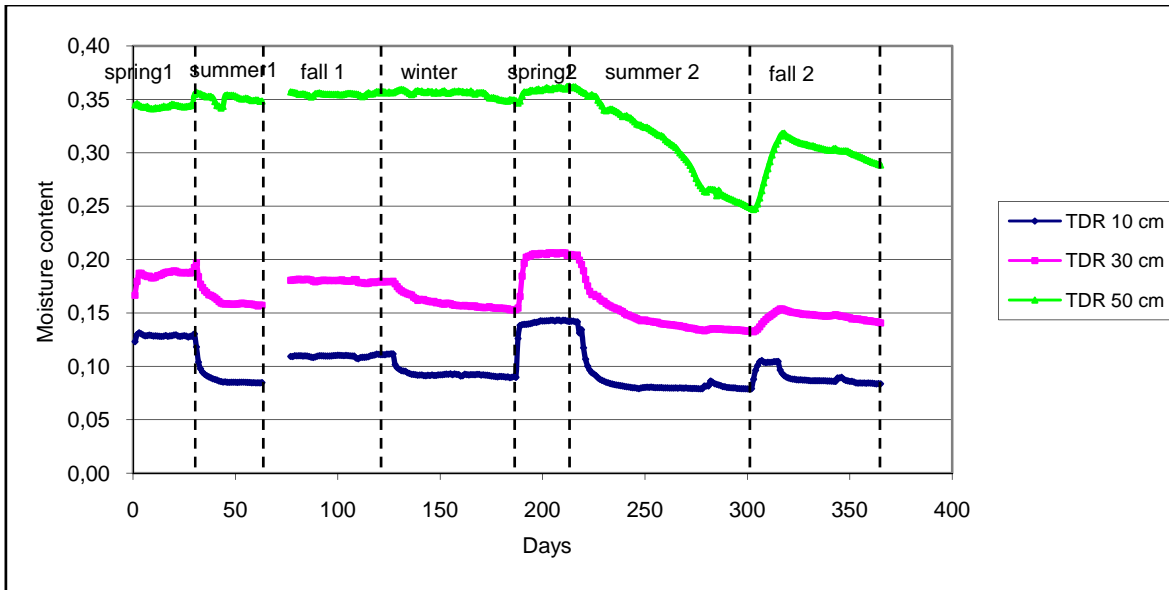


Figure 24. TDR data of column A – Valcartier

2.4.5 Laboratory temperature

The experiment was housed in a climate controlled laboratory in order to reproduce subsurface conditions (Figure 25). Also, temperature has an impact on the solute dissolution. Seasonal fluctuations in temperature will impact the unsaturated zone to a depth of approximately 10 m. The experimental plan called for refrigerating the laboratory to 8 °C during the springtime, fall infiltration and the winter period. However, temperatures have varied between 5 °C to 15 °C. Following the springtime infiltration period, the lab would be warmed to approximately 15 °C to reproduce subsurface conditions during the summer dry period. Obviously, during winter period, the laboratory can not be frozen.

However, a major mechanical failure of the refrigeration unit which cooled the laboratory caused temperatures to begin to rise at the beginning of the first springtime infiltration until they reached 31 °C and at the end of the second fall infiltration. These periods of warm temperatures may have had an impact on the dissolution rates and solubility of residues in water. In fact, the average temperature of spring 1 is in the order of 25°C whereas it is 13°C for fall 1, 8°C for spring 2 and 12°C for first half of fall 2 and 25°C for the last third of fall 2.

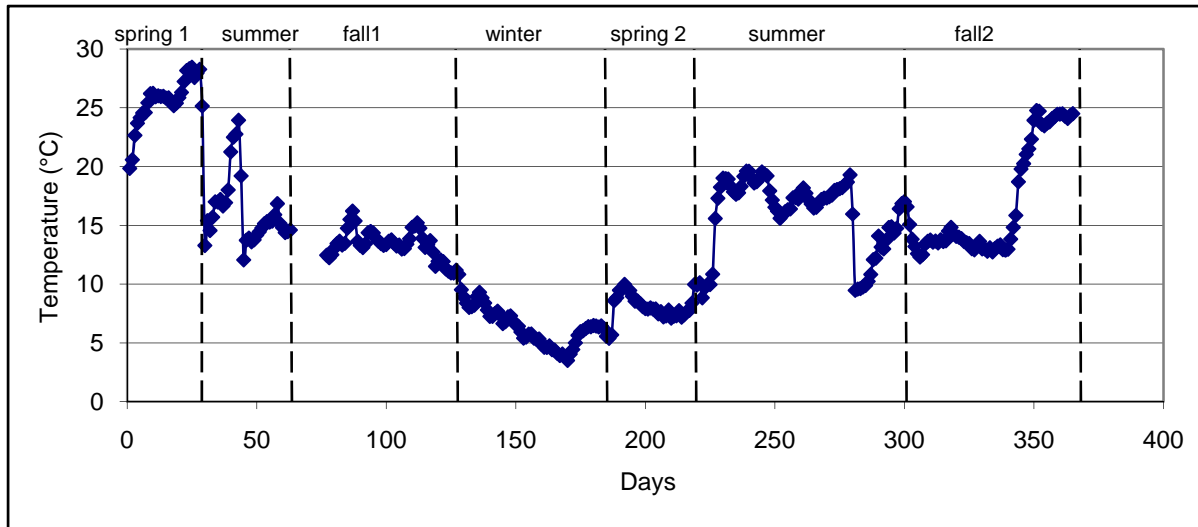


Figure 25. Laboratory temperature during the experimentation

2.4.6 Solute fate and transport

2.4.6.1 Bromides

The graphical data are presented with respect to transport pore volumes eluted. In the saturated regime, one pore volume is the quantity of water required to completely fill the pore spaces of a given quantity of soil. Most contaminant transport studies are performed in saturated conditions, and the concept of pore volume is commonly used in the literature to describe the quantity of fluid which has passed through a saturated soil column (Lewis 2007). Thus, the breakthrough of fluid travelling at the average linear velocity is achieved when one pore volume has passed through a column of soil. Of course, in the unsaturated regime, the pores are filled with both water and air, so one pore volume will not represent the point at which all the water in a column has been theoretically replaced. Pore volume which participates to transport in the unsaturated zone is found using a tracer.

Indeed, a transport pore volume, for a continuous source of solute, is attained when concentrations sampled at the bottom of the columns correspond to half of the initial concentration. According to this assumption, and because a continuous source of dissolved bromides was applied on columns, considered as tracer, transport pore volume is 51,1% of the total pore volume for column A (Valcartier) and 42,7% for

Petawawa sand (column D) corresponding to 33 L (col.A) for Valcartier and 28 L (col.D) for Petawawa (Figure 26). The significantly higher concentrations in bromides correspond to the first sample following a period of drying (Figure 27). The water in the fiberglass wicks evaporates during the drying period, thus concentrating the Br⁻. This phenomenon is more pronounced for samples of the Petawawa soil since the volumes of water at each sampling period are less important due to the precipitation regime, therefore, the dilution is lower. Furthermore, the decreasing slope in bromide concentrations corresponds to a stop of supply in bromides (Figure 27). Indeed, when the equilibrium in bromide concentration was reached (around 400 mg/L), columns were watered with distilled water only. Recovery percentage for bromides, i.e. quantity sampled at the bottom of columns versus quantity diluted in distilled water contained in the column watering containers, was 91% for column A (Valcartier) and 100% for column D (Petawawa).

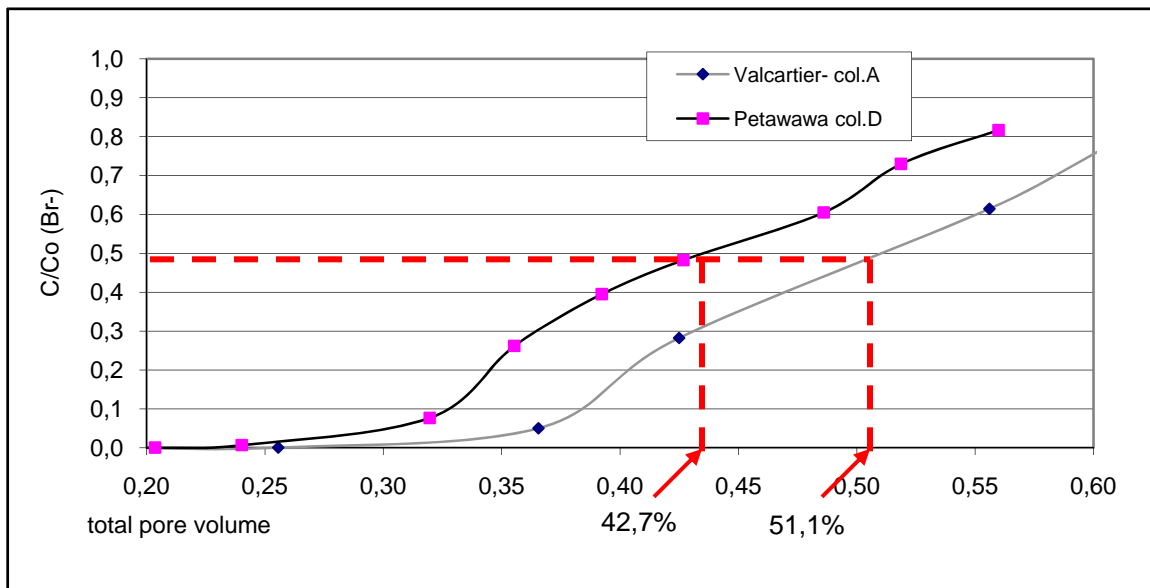


Figure 26. Bromides vs. total pore volume from column A (Valcartier) and D (Petawawa)

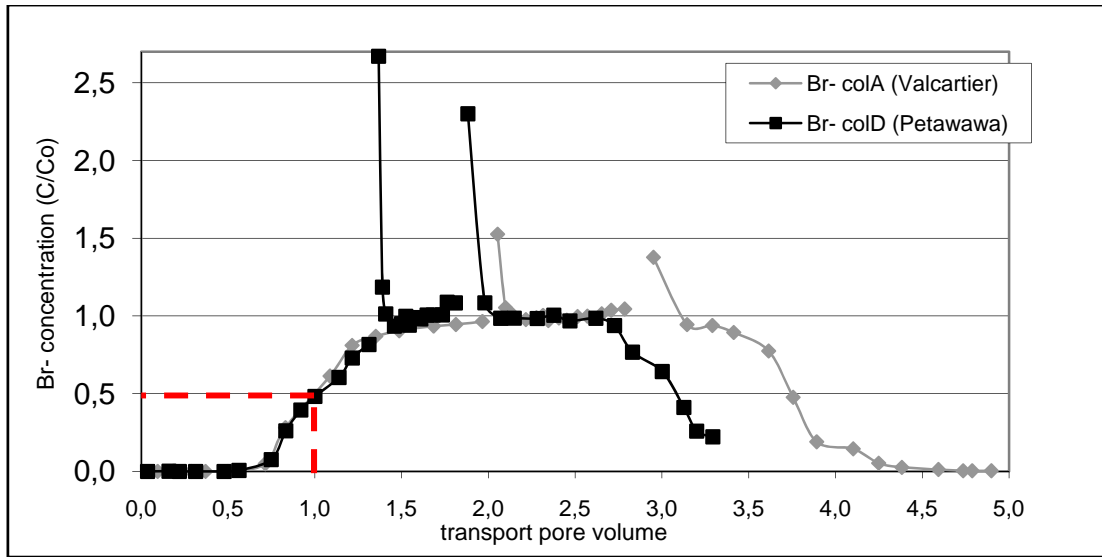


Figure 27. Bromides vs. transport pore volumes from column A (Valcartier) and D (Petawawa).

2.4.6.2 Perchlorates

Perchlorate concentration as a function of total pore volume for column F (Petawawa) shows that the transport pore volume for this column with Petawawa sand is 51,3% of the total pore volume or 34 L (figure 28).

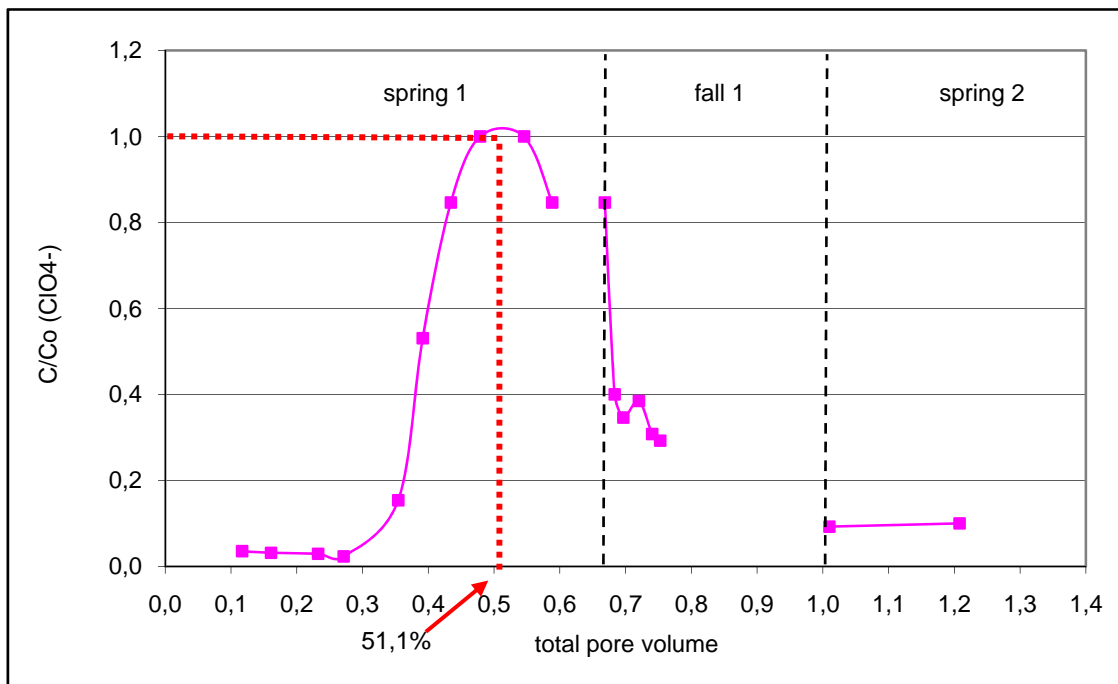


Figure 28. Perchlorate concentration vs. total pore volumes

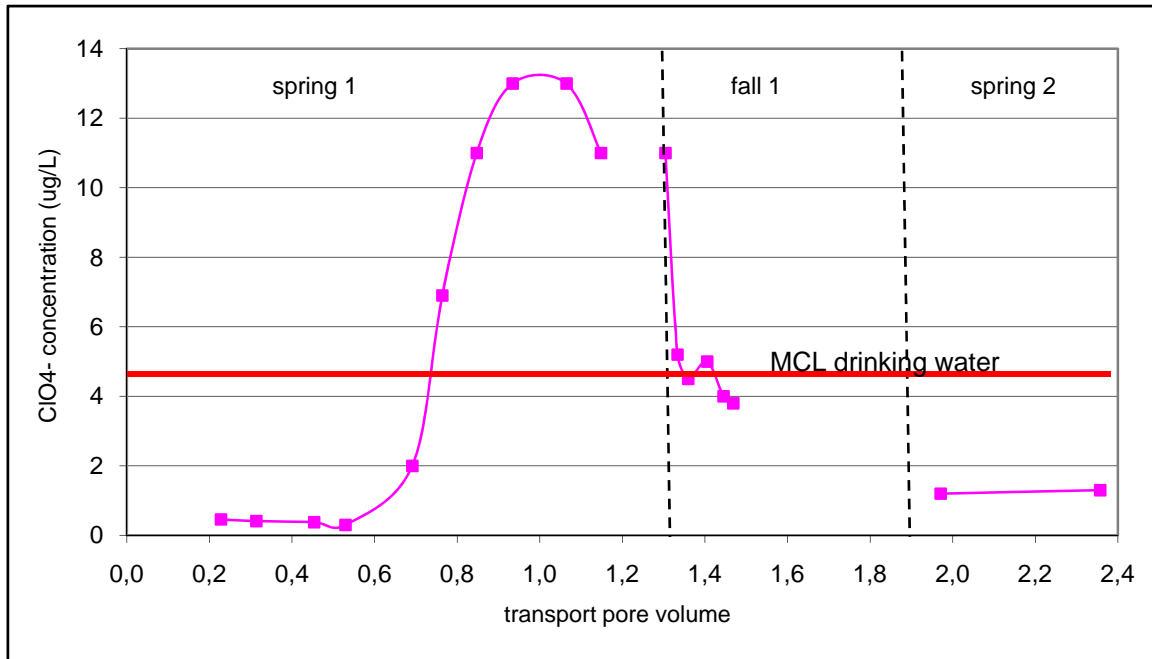


Figure 29. Perchlorate concentration vs. transport pore volumes

Perchlorate is known to flow through soil without adsorption, transformation and biodegradation under aerobic conditions. Thus, perchlorate is released from nitrocellulose particles and can be seen as a pulse of tracer in this experiment. Perchlorate concentrations were followed only for column F considering the higher initial concentration of perchlorates in Petawawa residues (53.46 µg/kg) compared to Gagetown (3.52 µg/kg). A sharp rise in concentration is observed even at 0.6 transport (Figure 29) pore volume for this element (Figure 29). The maximum of 13 µg/L was observed at one transport pore volume. The maximum concentration limit (MCL) is 6 µg/L (Health Canada 2007). The breakthrough curves of perchlorate and bromide were compared and demonstrate that perchlorate is not retarded because the pulse of perchlorate fits with the bromide continuous delivery breakthrough curve (Figure 30). Perchlorate is also not affected by anionic exclusion. Both, bromides and perchlorates, have similar behaviour and are considered as tracers (Tipton et al. 2003). The transport pore volume, for a pulse of solute, is attained when concentrations in the effluent correspond to the maximum concentration. Percentage recovery of perchlorates (quantity of perchlorate in the effluent versus quantity in propellant residues) is 95%. 5% lost is within the experimental analytical error.

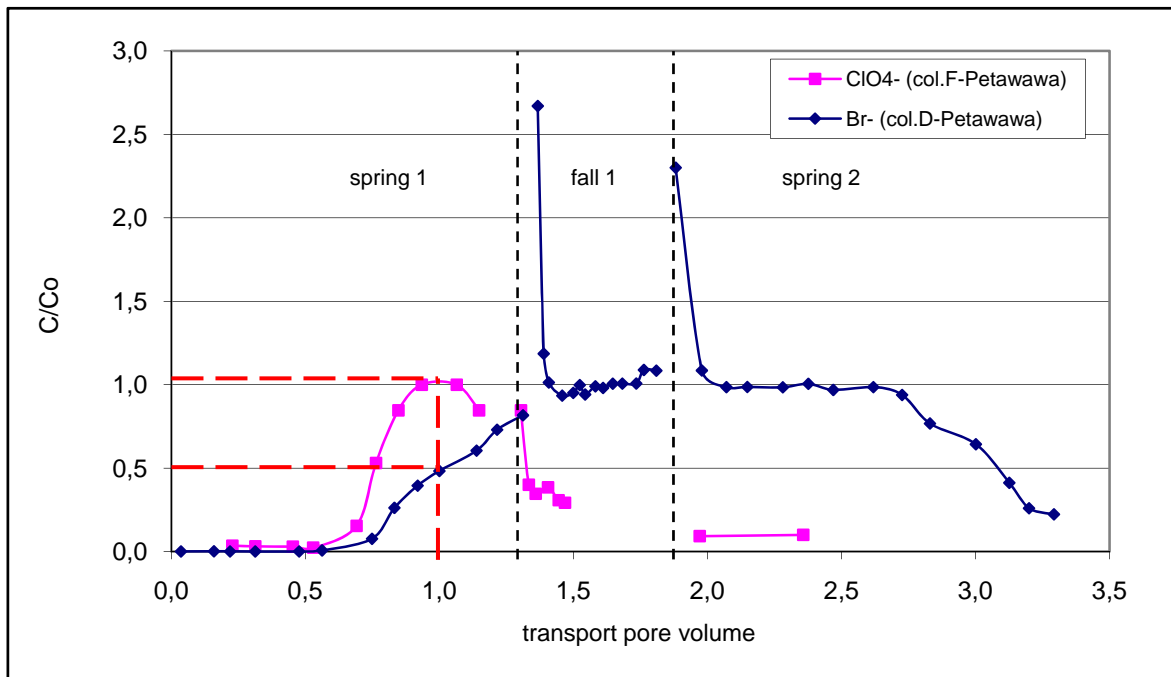


Figure 30. Perchlorate (ClO_4^-) and bromides (Br^-) vs. transport pore volumes

2.4.7 Nitrites and nitrates

The effluent samples were also analysed for their nitrite (NO_2^-) and nitrate (NO_3^-) concentrations. In the literature, the degradation of NG does not produce nitrate because experiments were done under anaerobic conditions or under conditions where the optimal mass of bacteria capable of using nitrate as a source of energy were reached (Wendt 1978; White 1996; Christodoulatos 1997; Accashian 2000). Results in the present study were different because the fate and transport processes of NG took place in aerobic condition and optimal mass of bacteria was not reached.

Nitrate concentrations in Valcartier sand effluent of columns B and C followed a similar trend (Figure 31). The data collection for column B has been stopped at the beginning of the first autumn infiltration period, because the column was abandoned. Also, samples bottles around one transport pore volumes for column C were accidentally broken. The nitrate concentration in column B effluent has shown a significant nitrate peak at the beginning of the experiment and has reached a maximum of 112 mg/L. The MCL is 45

mg/L (Health Canada 2007). The possible peak for column C effluent could not be seen. However, the nitrate concentration for column C effluent have shown a slight nitrate production associated probably to biodegradation of NG and metabolites during fall 1, after a dry summer and a residence time of 30 days. There was also a slight production of nitrate during fall 2, after a period of drying and a warmer temperature during the summer period of 90 days. For background value, the average nitrate concentration in effluent samples from column A, the reference column, was 2.4 mg/L. Percentage of nitrates recovery was 136% and 105% for column B and C respectively, relative to the initial concentration in the contaminated soils. These values did not include the possible peak at one transport pore volume for column C. Evidence of nitrate production is not significant in the Valcartier sand because recharge, and a dilution factor, for Valcartier is more important, thus implying a residence time in the Valcartier column too short to have nitrate production.

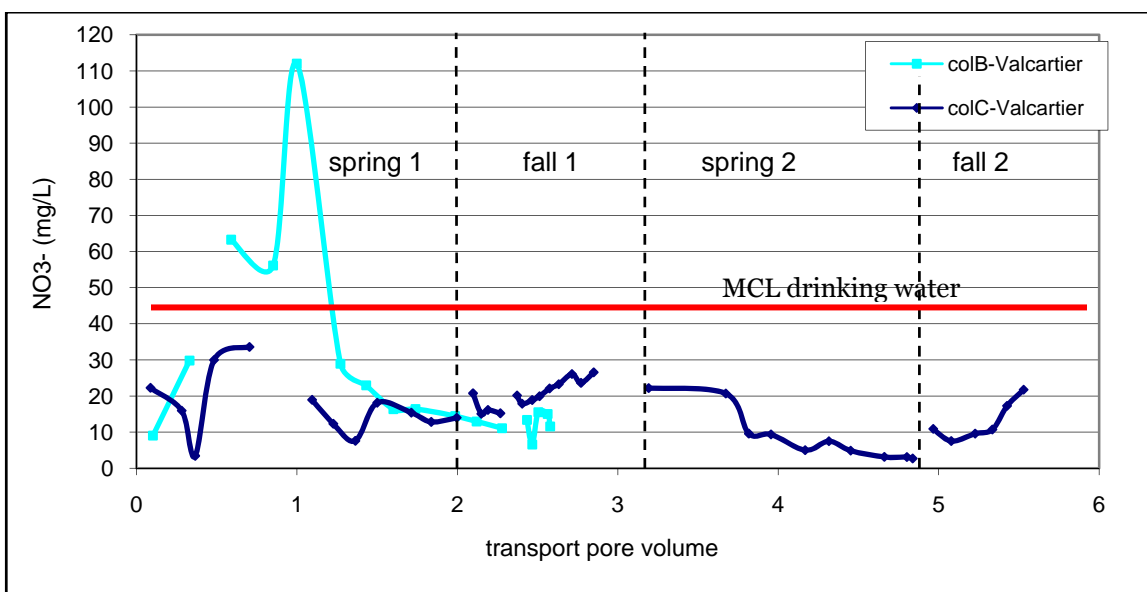


Figure 31. Nitrate (NO_3^-) effluent concentration as a function of transport pore volumes for columns B and C of Valcartier.

Nitrate concentrations in column E effluent for Petawawa sand have two peaks at the beginning of experimentation at spring 1 (Figure 32). A phase of nitrate production was observed with a maximum 116 mg/L at approximately 3.1 transport pore volume at the second spring. Nitrate concentrations for column F have shown the first nitrate peak at

the end of the first spring infiltration period and have reached a maximum of 111 mg/L. Then, a phase of nitrate production was observed with a maximum of 102 mg/L at the second spring after a longer and warmer summer (Figure 33). The average nitrate concentration in effluent samples from column D of Petawawa, for background value, was 6.4 mg / L. The second nitrate peak was clearly the result of a nitrate production from NG or metabolites. Percentage recovery of nitrates in the effluent compare to mass of nitrate in the source term was 698% and 607% for column E and F respectively. Differences between nitrates production of column B and C (slight production) and column E and F (production) may be explained by the difference in recharge pattern and residence time in the column. Recharge was more important for Valcartier and nitrates were washed through the unsaturated zone and NG has been less degraded.

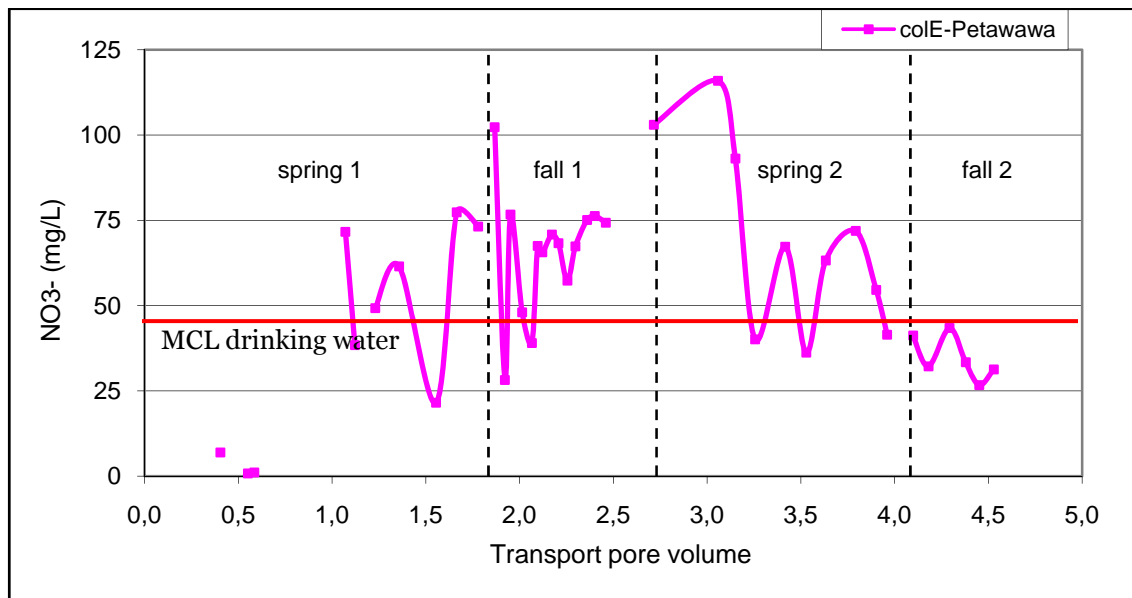


Figure 32. Nitrate (NO₃⁻) effluent concentration as a function of transport pore volumes from column E (Petawawa)

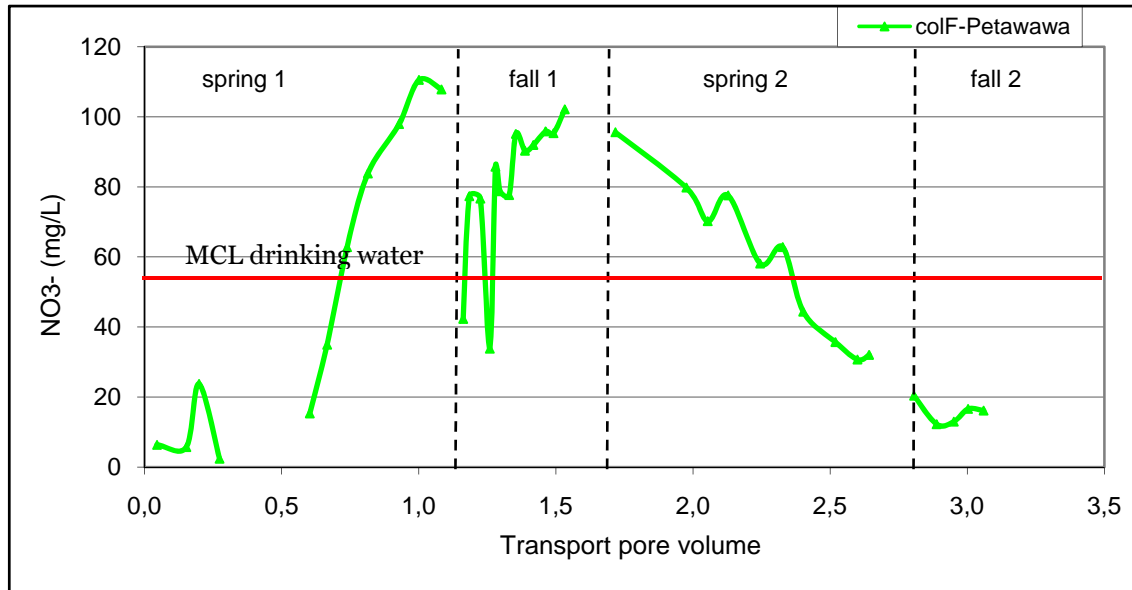


Figure 33. Nitrate (NO₃⁻) leachate concentration vs. transport pore volumes from column F (Petawawa)

Nitrate and perchlorate concentrations were also compared (Figure 34). Perchlorate is an ion which is neither retarded nor transformed during its transport through the unsaturated zone and there were no possibilities of perchlorate production during the experiment. The first maximum in concentration for nitrate observed at the end of spring 1, is at the same time of the maximum for perchlorate, proving that nitrate can be a good tracer for evaluation of transport pore volume in Petawawa sand. The second nitrate peak observed at the end of fall 1 is clearly the result of a nitrate production from NG because no second maximum appeared on the perchlorate curve.

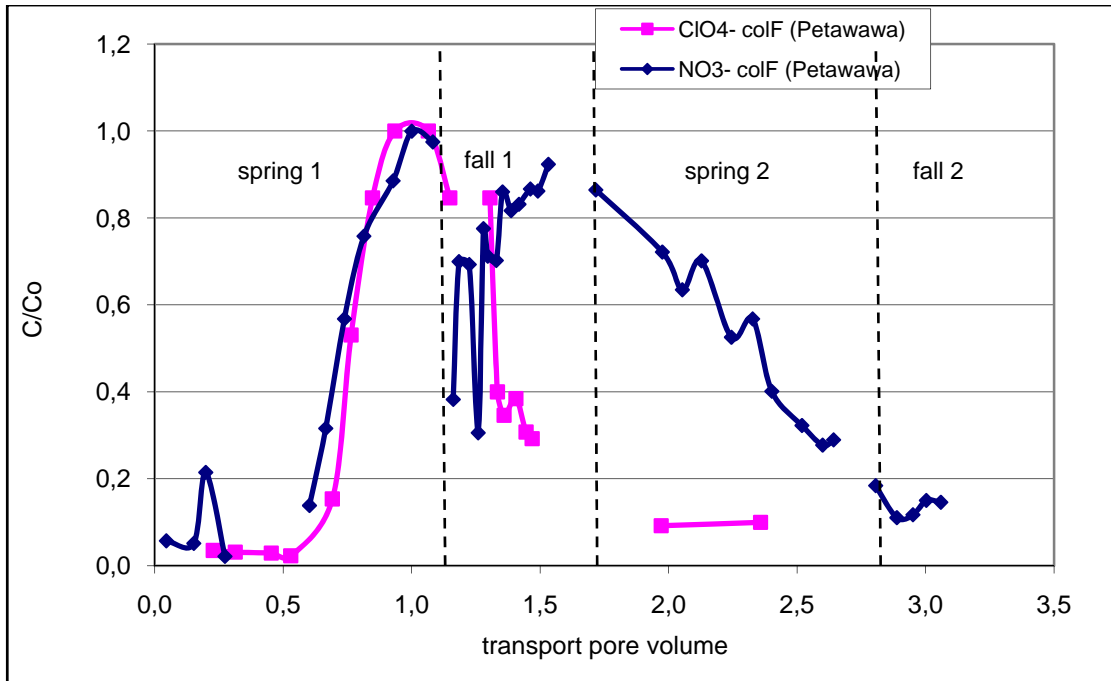


Figure 34. Nitrate (NO₃⁻) and perchlorate (ClO₄⁻) concentration in column effluent as a function of transport pore volume from column F (Petawawa).

Nitrite concentrations in effluent of columns B and C of Valcartier followed a similar trend (Figure 35). The nitrite concentration for column B has shown a significant concentration at the beginning of experiment at spring 1 and reaches a concentration of 45 mg/L. The MCL for nitrite is 3.2 mg/L (Health Canada 2007). Some results were not available for column C because bottles samples were broken. Percentage of recovery for nitrites was 57% and 21% for column B and C (without considering a possible initial peak) respectively. Recovery of nitrites was not complete because of the fast degradation of nitrites into nitrates in aerobic conditions. Column E and F of Petawawa have not shown nitrites production in the columns effluent because recharge is less than in Valcartier sand and contact time with oxygen is more important allowing transformation of nitrites into nitrates.

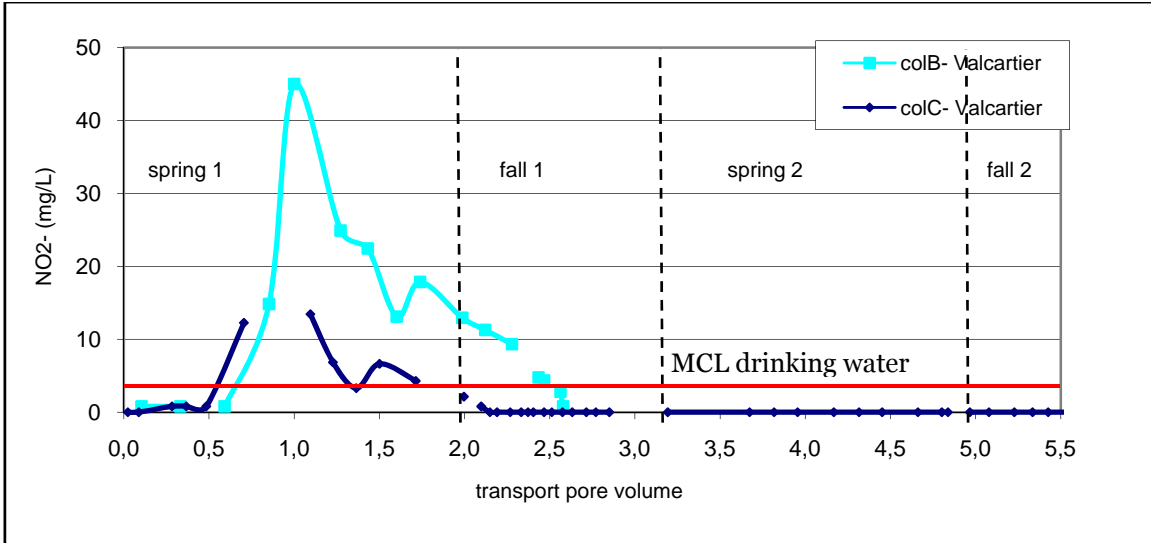


Figure 35. Nitrite (NO_2^-) concentration in effluent as a function of transport pore volumes for column B and C (Valcartier).

Nitrite and nitrate concentrations were also compared for column B (Figure 36). The maximum concentration for nitrite and nitrate has arrived at the same time. Actually, NO_2^- and NO_3^- are compounds quickly washed through the unsaturated zone as shown by maximum at one transport pore volume.

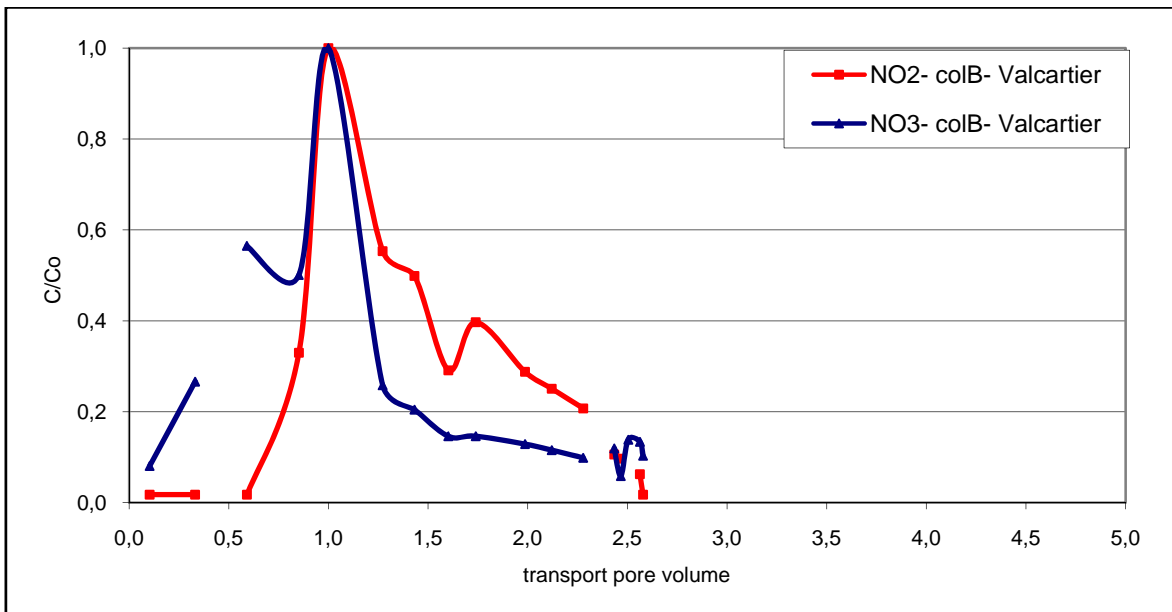


Figure 36. Nitrite and nitrate concentration in effluent as a function of transport pore volumes for column B (Valcartier).

2.4.7.1 NG, DNG and MNG

NG, 1,2-DNG, 1,3-DNG, 1-MNG and 2-MNG concentrations were corrected in function of their percentage of recovery during the solid phase extraction (see chapter 3). NG, 1,2-DNG, 1,3-DNG, 1-MNG and 2-MNG concentrations for columns B followed a similar trend (Figure 37). The data collection has been stopped at the beginning of the first autumn infiltration period, as the column was abandoned. Also, samples were broken around one and two transport pore volumes.

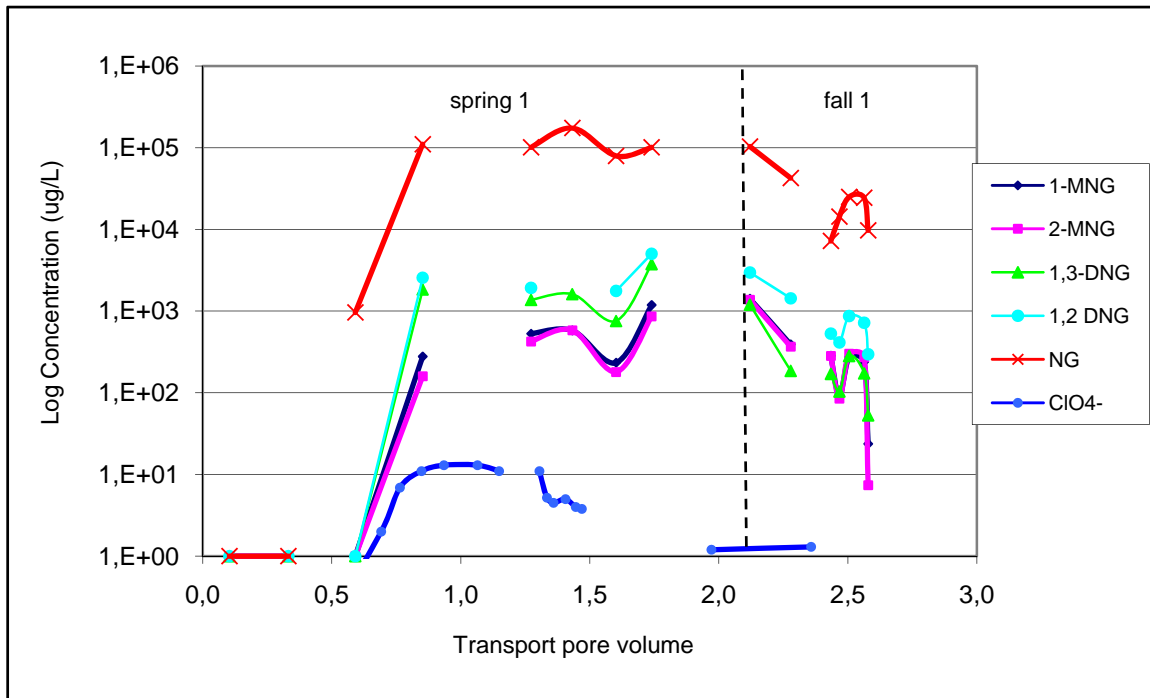


Figure 37. NG, DNG, MNG leachate concentration vs. transport pore volumes from column B-Valcartier

The NG, DNG and MNG concentration results have presented a possible peak at the beginning of experiment, at one transport pore volume. It would mean that the transport of the NG and its metabolites would not be delayed in the soil, as perchlorate showed also on the graph. Another peak seemed to arrive at two transport pore volumes. Also, there was a third peak at two and a half transport pore volumes. The successive peaks could be explained by a release of NG from its nitrocellulose matrix during the dissolution process. NG concentrations have reached a maximum of 174 mg/L. The MCL is 0.28 mg/L (Robidoux 2006). Percentage of recovery for NG was 23% for column B. It

means that NG is readily degraded through the unsaturated zone. It could also mean that NG is still imbedded in the nitrocellulose matrix and cannot be leached through the unsaturated zone. 1-MNG and 2-MNG concentrations were similar but 1-MNG concentrations were higher than 2-MNG. However, 1,2-DNG concentrations were higher than 1,3-DNG, contrary to what was described in literature (Christodoulatos 1997).

NG, 1,2-DNG, 1,3-DNG, 1-MNG and 2-MNG concentrations for columns C followed a similar trend until the first peak (Figure 38 and 39). The NG, DNG and MNG concentration results have presented a possible peak at one transport pore volume as from column B. NG concentrations have reached a maximum of 110 mg/L. The peak of MNG was still contrary to NG, i.e. that when there was a maximum concentration of NG, there was a minimum concentration of MNG (Figure 40). Percentage of recovery for NG was 12% for column C.

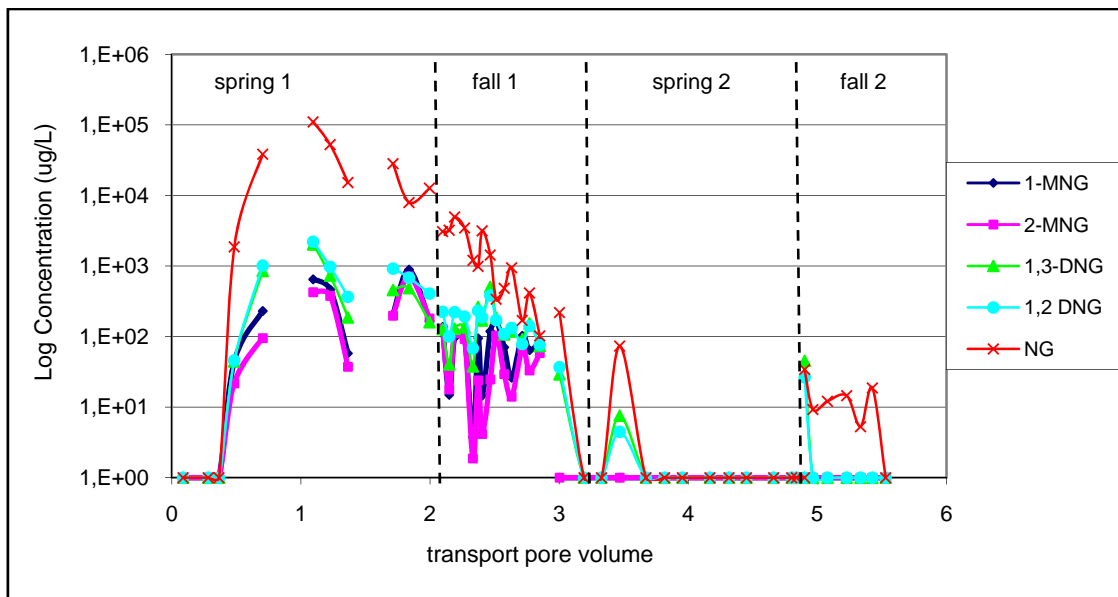


Figure 38. NG, DNG, MNG leachate concentration vs. transport pore volumes from column C-Valcartier

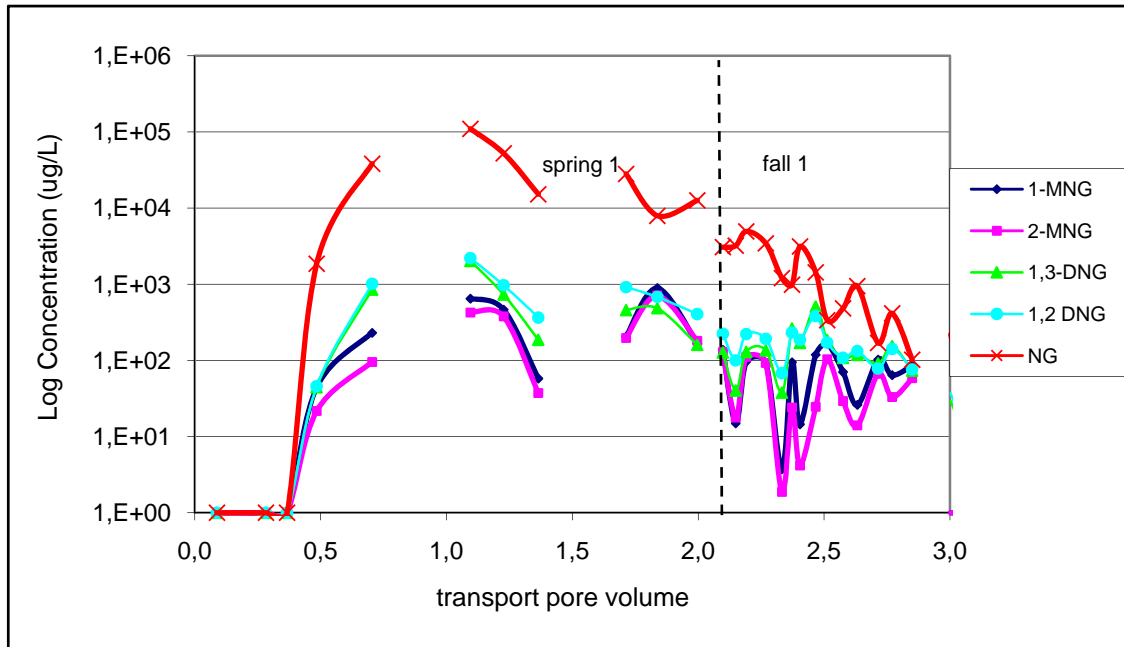


Figure 39. NG, DNG, MNG leachate concentration between 0 to 3 transport pore volumes from column C-Valcartier

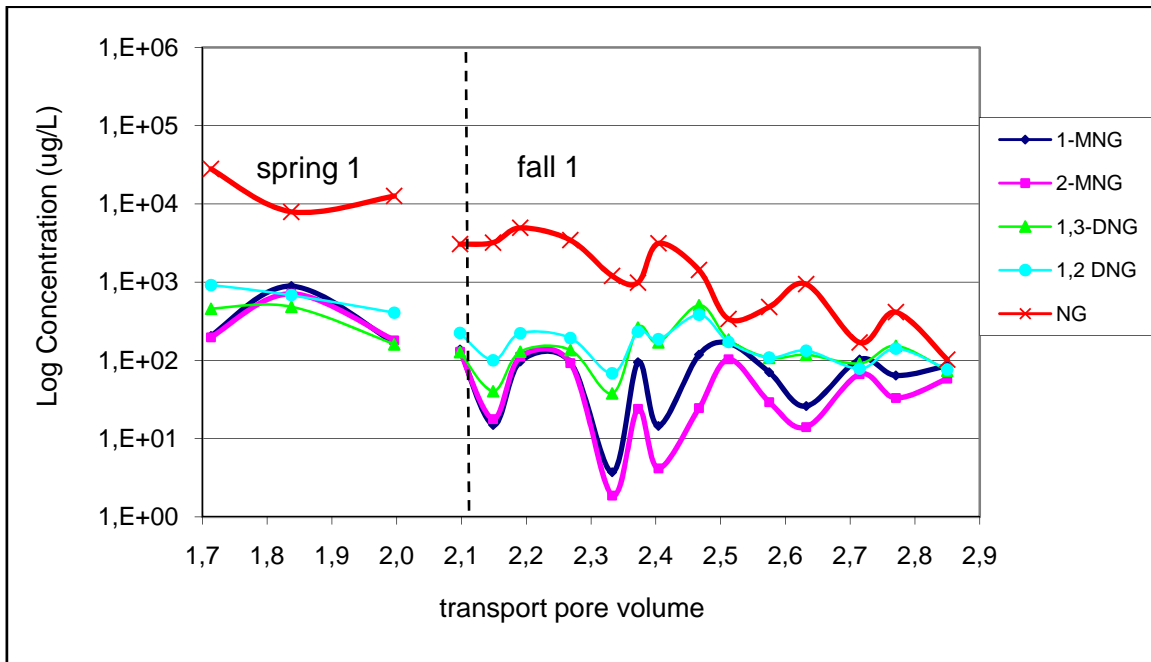


Figure 40. NG, DNG, MNG leachate concentration between 1.7 to 2.9 transport pore volumes from column C-Valcartier

1-MNG concentrations were clearly higher than 2-MNG and 1,2-DNG concentrations were higher than 1,3-DNG as from column B (Figure 41).

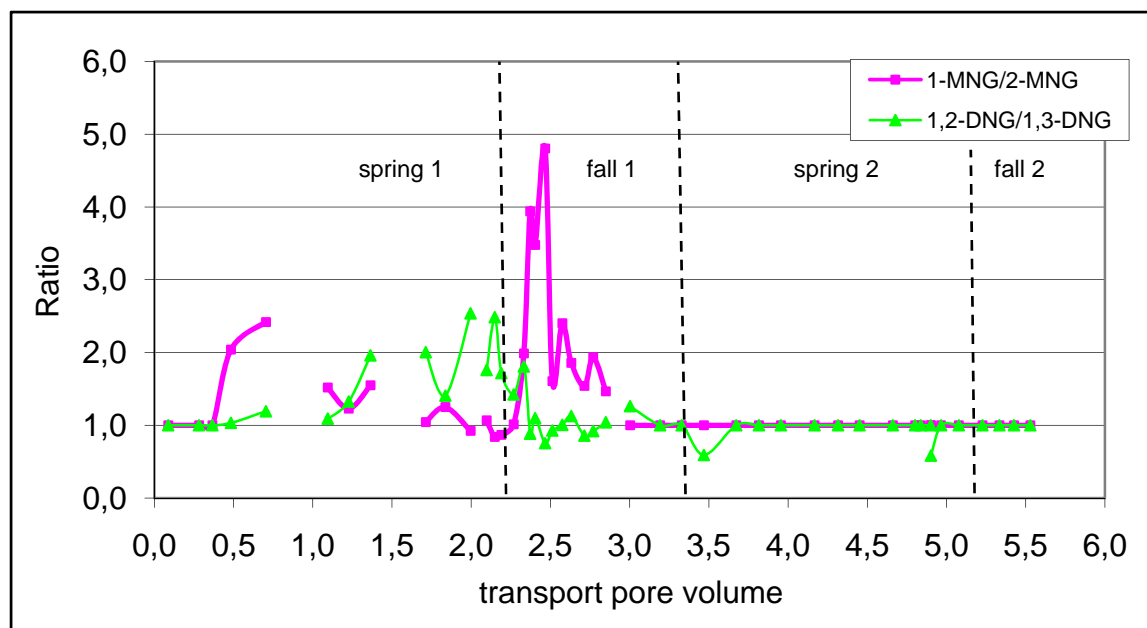


Figure 41. Ratio for DNG's and MNG's from column C (Valcartier)

No concentrations were sampled at the bottom of columns from Petawawa. It should mean that the totality of NG, DNG and MNG concentrations were still in the soil or completely degraded. It should be explained by the less important recharge pattern from Petawawa. Nevertheless, it seems surprising because of the slightly difference between recharge pattern. New results have shown that initial residues at the surface of columns have not contained NG or its degradation products. These new results are different from the previous ones (high concentration) but could explain what have happened.

2.4.7.2 Bacterial analysis

At the end of the sand column experiment, a total cell count was done at different depths in the soil profile of column C (Valcartier) and E (Petawawa) (Figure 42). Initial concentrations in the uncontaminated soils from Valcartier and Petawawa were $1.9E+03$ and $2.5E+03$ colony-forming units (CFU) respectively. These values are higher than expected for sand with less than 1% of organic carbon.

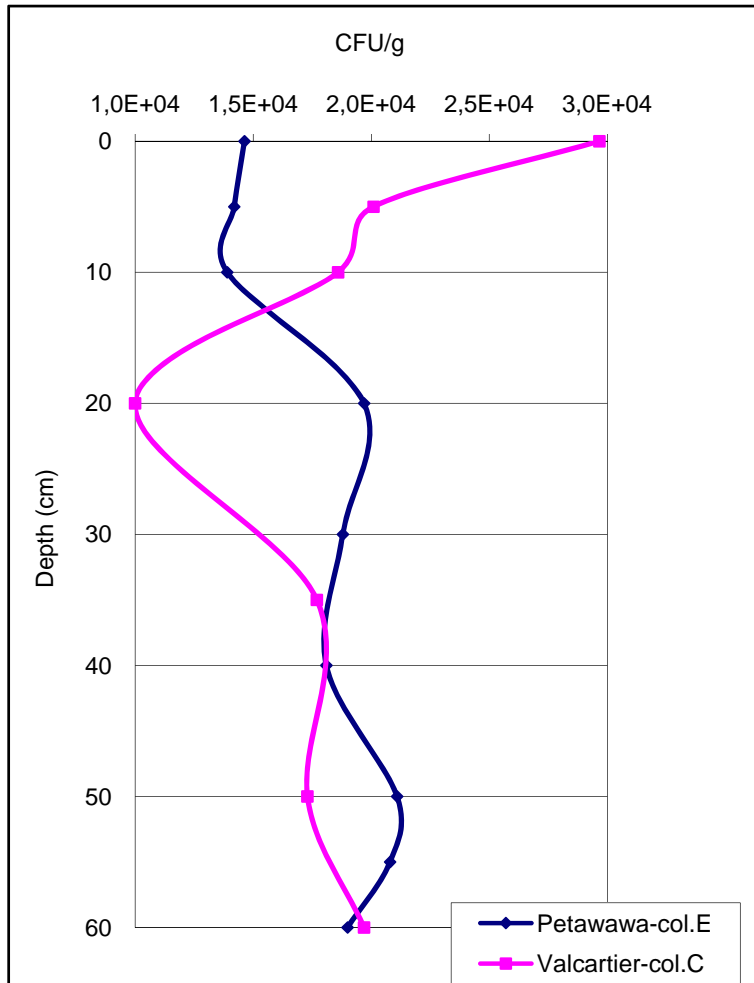


Figure 42. Total cell count (TCC) for soils from col.C (Valcartier) and col.E (Petawawa) at 21°C.

No bacterial activities were noted at 4°C. Soils from columns C and E have presented bacterial activities at 21°C, mostly constant along depths. Bacterial activities were higher in soils which were in contact with propellant residues diluted in water than in the initial uncontaminated soil.

2.4.8 Soils

After the experiment, perchlorates, nitrites and nitrates concentrations in the soils collected at firing positions and spread at the top of columns were analytically determined. The mass lost for each compounds were determined (Tableau 4). Soil from column C (Valcartier) and E (Petawawa) will be soon analyzed for their NG, DNG, MNG concentrations. It is particularly interesting to analyze residual concentration in soil

from column E (Petawawa) since water samples have shown no concentration of energetic materials.

Tableau 4. ClO_4^- , NO_2^- and NO_3^- concentrations in the firing position surface soil after the experiment at the surface of the soil columns B, C, E and F.

	Gagetown (column B and C)		Petawawa (column E and F)	
	Propellant residues	Loss at the source term	Propellant residues	Loss at the source term
ClO_4^-	-	-	5.8 $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{soil}}$	89 %
NO_2^-	25 $\text{mg}/\text{kg}_{\text{soil}}$	92 %	58 $\text{mg}/\text{kg}_{\text{soil}}$	88 %
NO_3^-	159 $\text{mg}/\text{kg}_{\text{soil}}$	46 %	329 $\text{mg}/\text{kg}_{\text{soil}}$	48 %

Nitrites and perchlorates were almost completely washed through the unsaturated zone. Moreover, nitrites were not stable and they were quickly transformed into nitrates in contact with oxygen. Nitrate concentrations in the source term remained high after the experiment and losses are only about 50%. These findings reinforce the hypothesis that the degradation products of NG, such as nitrates, are caught in the matrix of nitrocellulose. It delays the dissolution of compounds and their transport in the unsaturated zone.

2.4.9 Surface and groundwater quality at firing positions

Groundwater samples from Valcartier (6 groundwater) and Petawawa (10 groundwater and 2 surface water) were taken downstream of firing positions in summer 2008. Samples were analysed for NG, 1,3-DNG, 1,2-DNG, 1-MNG and 2-MNG. All samples for NG, DNG and MNG showed concentrations below the detection limit, even if wells were near of firing position (< 10 m), the groundwater was shallow (< 2 m) and the unsaturated zone was mainly a sand. More details are shown in appendices. Moreover, in the literature, there have been no reports of NG in groundwater samples from antitank rocket range areas, or at any other range (Jenkins et al. 2007).

2.5 CONCLUSION

The propellant residues sampled at the anti-tank firing positions may pass through the unsaturated zone and may have an impact on the quality of groundwater. However, to reach the groundwater, specific conditions have to be present: important recharge, shallow sandy unsaturated zone. Perchlorates were readily washed and concentrations were above the maximum concentration limit (MCL). Soils contained initially high concentrations of nitrites and nitrates, imbedded in the nitrocellulose matrix. A percentage of nitrites and nitrates delivered from the matrix of nitrocellulose were washed through the unsaturated zone. A fraction of nitrites were transformed into nitrates in contact with oxygen. When recharge pattern was less important (Petawawa), nitroglycerin degradation has produced significant concentrations of nitrates and nitrites were completely transformed into nitrates. Nitrates concentrations were above the MCL during the initial wash and during the production. Nitrites were also above the MCL during the initial wash from a high recharge pattern (Valcartier). These compounds, when diluted into the upper part of the aquifer, may not be a concern. Soils were also initially highly contaminated with NG, imbedded in the nitrocellulose matrix. Thus, NG and its degradation products were in high concentrations in water for an important recharge pattern (Valcartier). NG and its degradation products were not retarded through the sandy unsaturated zone. For a low recharge pattern (Petawawa), no compounds were found in water samples after 60 cm of unsaturated soil. It suggested that all the compounds remained in soils, are completely degraded or are not in the initial residue.

Table 5 summarizes the maximum concentrations detected for each compound after 60 cm of unsaturated zone at each simulated site and after the simulation of two years of recharge.

Tableau 5. Maximum concentrations detected for each compound at each simulated site after two years of recharge.

	NG	1,3-DNG	1,2-DNG	1-MNG	2-MNG	NO ₂ -	NO ₃ -	ClO ₄ -
	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L	mg/L	µg/L
Valcartier	174	3758	5040	1417	1377	45	128	-
Petawawa	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	111	14

BDL : below detection limit

CHAPITRE 3 :ARTICLE SUR LA QUANTIFICATION DE LA NITROGLYCÉRINE ET DE SES MÉTABOLITES À L'AIDE DE L'EXTRACTION EN PHASE SOLIDE ET DU HPLC-UV.

Determination of nitroglycerin and its metabolites by solid-phase extraction and HPLC-UV

Aurélié Bellavance-Godin, Richard Martel*, Richard Lévesque and Sébastien Côté

National institute of scientific research, earth water and environment center, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9

[*Richard.martel@ete.inrs.ca](mailto:Richard.martel@ete.inrs.ca)

KEYWORDS: NG, nitroglycerin, degradation, HPLC-UV, solid phase extraction, SPE, quantification

3.1 INTRODUCTION

Nitroglycerin is industrially important as a result of two major applications. Firstly, it is widely used as powerful explosives (Yinon 1993) and secondly, it is an effective vasodilators in the treatment of heart disease (Wendt 1978). Degradation products of nitroglycerin include dinitroglycerine (DNG) such as 1,2-dinitroglycerine (1,2-DNG), 1,3-dinitroglycerine (1,3-DNG) and mononitroglycerin (MNG) such as 1-mononitroglycerine (1-MNG), and 2-mononitroglycerine (2-MNG) (Wendt 1978). These compounds can be detected in waste waters and soil at production sites and soil at storage site. Nitroglycerin is use in ammunition as a propellant and as explosive in energetic material or in dynamite. The environmental monitoring of degradation products of NG is also important because DNG and MNG are much more soluble than NG and potentially more toxic (Ellis et al. 1978). Therefore it can threaten surface of ground water quality. Also, sensitive techniques for their monitoring are needed because, in natural samples, they are usually limited to trace levels ($\mu\text{g/L}$). The first step of their quantification is the extraction technique, capable of isolating the compounds

and removing matrix interferences. The most widely used technique for quantification is the combination of extraction and chromatographic analysis.

Currently analytical methods for the determination of explosives include gas chromatography equipped with a thermal energy analyzer (Yinon 1993), or electron capture (Yinon J. 1993; Jenkins et al. 2001; Furton et al. 2000; Yinon 1993), or nitrogen phosphorus detector (Battle et al. 2003) or mass spectrometry detector (Yinon 1996). Liquid chromatography (HPLC) may be also used with ultraviolet detector (Oh 2008; Oh et al. 2004; Accashian 2000; Marshall and White 2001; Christodoulatos 1997; Zhang et al. 1997; White 1996; Bhaumik et al. 1997; Meng et al. 1995) or mass spectrometry detector (Gates et al. 1996; Casetta 1994).

Current methods for extracting explosives are liquid-liquid extraction (LLE) (Feltes et al. 1990), salting-out liquid-liquid extraction (SOE) (Leggett 1990; Jenkins et al. 1994), solid-phase microextraction (SPME) (Monteil-Rivera et al. 2004; Jezová et al. 2007; Calderara 2003) and solid-phase extraction (SPE) (Feltes et al. 1990; Jenkins et al. 1994; EPA 1998; Cassada et al. 1999; Smith, Collins, and Wang 2003; Smith 2003). LLE and SOE are time consuming, require large volumes of solvents, and can lead to different extraction efficiencies depending on the compounds investigated (Monteil-Rivera et al. 2004). SPE is a robust method, which offers the advantage of a lower consumption of organic solvent. Moreover, detection limit of SPE method is significantly lower than SPME method (Monteil-Rivera et al. 2004).

In this study, the potential use of SPE/HPLC-UV to analyze nitroglycerin and its degradation products is investigated. To our knowledge, no publications exist dealing with the use of extraction method for the quantification of nitroglycerin degradation products.

3.1 EXPERIMENTAL SECTION

3.1.1 Chemicals and reagents.

All the solvents (methanol (MeOH), acetonitrile (AcN), acetone (Ac)) were from Sigma-Aldrich and filtrated before use. Distilled water was further purified by flowing it

through a milli-Q Plus apparatus. The control solutions were prepared with a standard solution of 0.1 ppm of 1-MNG, 2-MNG, 1,2-DNG, 1,3-DNG in AcN:MeOH (1:1) and a solution of 1 mg/L of NG in EtOH:MeOH (97:3) (Accustandard, New Haven, CT).

3.1.2 Model water samples

Three model water samples were prepared: 1) Model water sample A (MWS-A) for nitroglycerin and its metabolites detection limits evaluation from 40 mL of de-ionized water spiked with NG, MNG and DNG in a concentration of 0.1 mg/L for each compound; 2) Model water sample B (MWS-B) for mononitroglycerin detection limits evaluation from 20 mL of de-ionized water spiked with NG, MNG and DNG in a concentration of 0.2 mg/L for each compound; and 3) Model water sample C (MWS-C) for very low nitroglycerin and dinitroglycerin detection limits from 400 mL of de-ionized water spiked with NG, MNG and DNG in a concentration of 0.01 mg/L for each compound;

3.1.3 Water sample from a lab experiment

Water samples were collected in amber glass bottle from a large sand column test (60 cm high by 60 cm of diameter). Soils containing propellant residues, from firing position of an anti-tank range of a Canadian military training facility, were spread at the top of the sand column fill with natural clean sand from a sand pit near the range. The sand column was watered following the recharge patterns of its location for a period of two years (two springs and two falls). Effluent of the column was sampled in order to evaluate NG and its metabolites transport through the unsaturated zone. The samples were acidified with hydrochloric acid to a pH of 2. All the samples were stored in a freezer and thaw and analyzed within 24-hours period.

3.1.4 Extraction procedure with SPE cartridges

Various sorbents and solvents were tested to compare their interaction properties in the extraction process of NG and its metabolites in water sample. SPE procedure was tested

using various types of SPE cartridges and several sorbents: Water Oasis Max 6 cc 500 mg, C-18 Plus, Water Diol, Prapak RDX 500 mg and Water HLB 200 mg and 500 mg (Water, Milford, MA, USA). The general sample preparation procedure for SPE cartridges is as follow: i) Conditioning the SPE cartridge by successive washing with 3 mL of methanol and two times 3 mL of de-ionized water; ii) loading the Model Sample waters (MSW-A or MSW-B or MSW-C) in the cartridge; iii) eluting the analytes with 2 mL of solvent (methanol or acetonitrile or acetone) off the SPE cartridge; iv) completing this solution to 4 mL with de-ionized water in order to have a solvent: water ratio of 1:1 and v) injecting 20 μ L of this solution into the HPLC-UV system.

3.1.5 HPLC-UV system

NG and its metabolites are analyzed separately using a HPLC (Agilent 1200 series) equipped with a Zorbax Eclipse XDB-C18 column (4,6 mm X 150 mm, 5 μ m, Whatman Inc.) a first eluting method for the analysis of NG was developed using an isocratic mobile phase containing 50% methanol and 50% deionized water. For the metabolites a second eluting method was developed using an isocratic mobile phase of 5% methanol and 95% deionized water.

The two eluted methods were used because no condition can be found to analyze at the same time NG and, 1-MNG and 2-MNG. In the first elution method, the two MNG are not separated from each other (Figure 1). In the second elution method, NG is not eluted at all but the four metabolites are perfectly separated and can be quantified (Figure 2).

The analyses were conducted at flow rate of 1 mL/min and the column temperature was kept at 25°C. 20 μ L sample was injected into chromatographic column. NG eluted with the first method is observed within 10 min ; 1,3-DNG, 1,2-DNG, 1-MNG, and 2-MNG were eluted with the second method within 20 min. UV-detector wavelength was set at 205 nm. Quantification was carried out using calibration curve and peak area measurements.

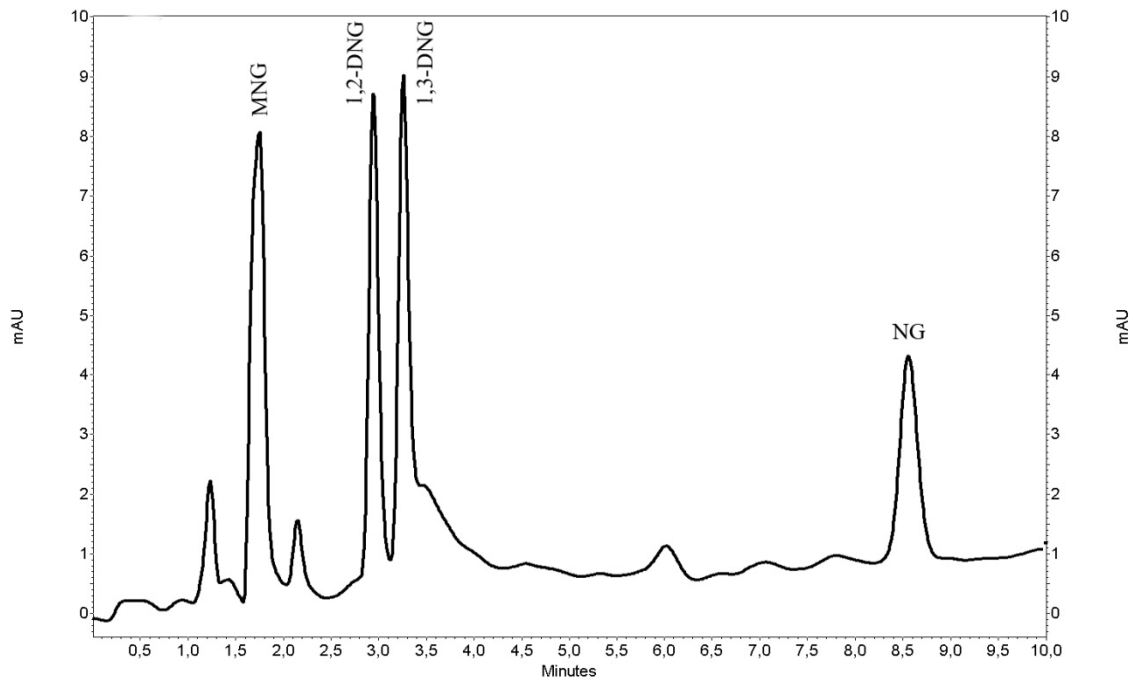


Figure 1. HPLC separation of NG with UV detection.

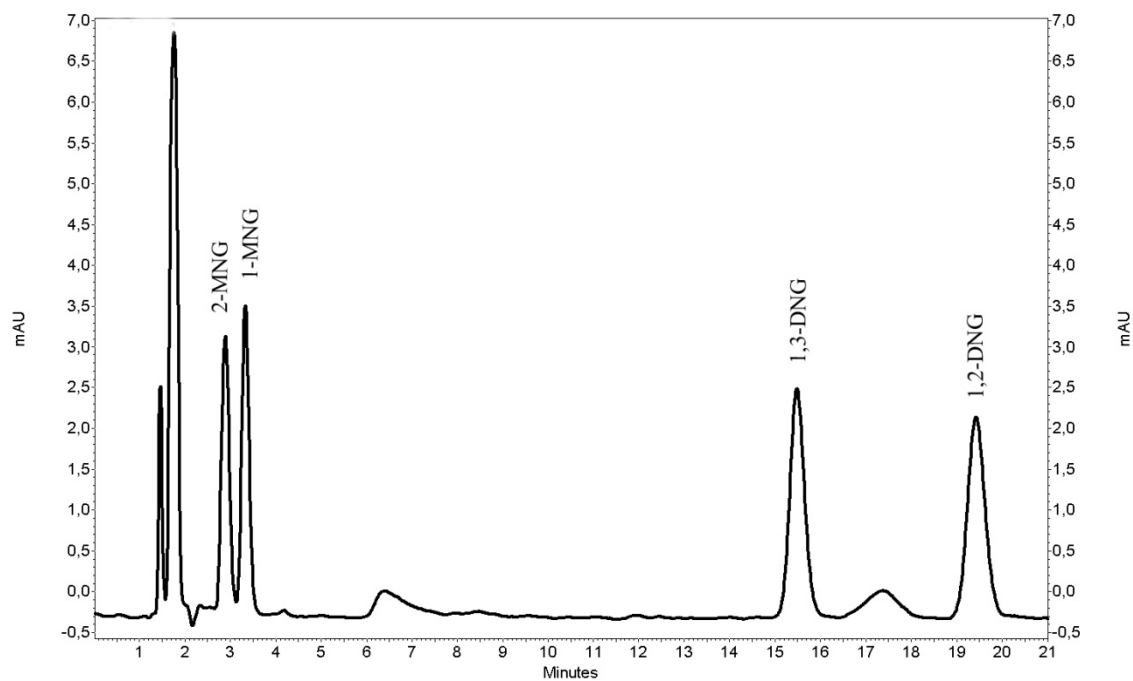


Figure 2. HPLC separation of MNG and DNG with UV detection.

3.1.6 Method validation

Calibration curves were created ranging from 0.2 to 4 mg/L (0.2, 0.5, 1, 2 and 4 mg/L) for all analytes. A five-point calibration curve was created for each of the analyte. Good linearity was observed for all the analytes in 0.2 to 4 mg/L ranges ($r^2 = 0.999$). The calibration curves resulting from analysis and corresponding equations are shown in Figure 3. The precision and accuracy of the method were evaluated intra- and inter-day by analyzing six replicates. The accuracy of the method was determined as percent of error, while precision was evaluated by intra- and inter-day relative standard deviation. All parameters were in acceptable range of 1-5% depending on the analyte. The analytical results of a spiked water solution at 1 mg/L with each analyte (samples S1 to S10) are shown in Table 1.

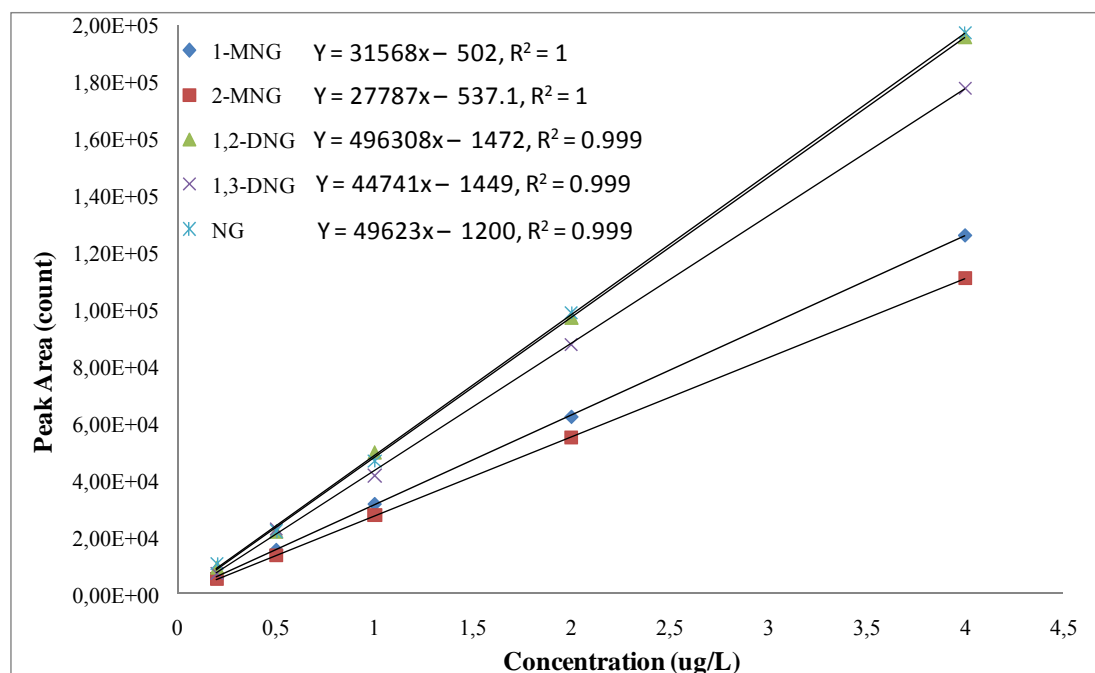


Figure 3. Calibration curve for the SPE extraction.

Tableau 1. Concentration of NG and its metabolites in model water samples spiked with 1 mg/L of each analyte.

Sample	Measured concentration (mg/L)				
	Water Oasis HLB 500 mg cartridge				
	NG	1-MNG	2-MNG	1,2-DNG	1,3-DNG
S1	0.990	1.003	0.980	0.982	0.978
S2	1.010	0.966	0.970	1.027	1.013
S3	0.950	1.001	0.976	1.018	1.003
S4	0.966	0.987	0.972	1.045	0.961
S5	1.029	0.963	0.971	0.977	1.036
S6	0.944	0.995	0.979	1.097	0.986
S7	0.994	0.969	0.985	1.023	0.993
S8	0.899	0.961	0.976	1.043	1.039
S9	1.002	0.973	0.980	0.964	0.975
S10	0.981	0.978	0.984	0.961	0.969
Average	0.977	0.980	0.977	1.014	0.995
Standard deviation	0.038	0.016	0.005	0.043	0.027

The limit of quantification (LOQ) is the lowest concentration that can be determined in a sample with acceptable precision under stated operational conditions of the method. The limit of detection (LOD) is the lowest quantity of a substance that can be distinguished from the absence of that substance (a blank value). The limit of detection (LOD) was determined by analysis of ten replicates of concentration equal to 10 times the noise level of the chromatograph. The LODs for the NG and its metabolites (2-MNG, 1-MNG, 1,3-DNG and 1,2-DNG) obtained were 0.12, 0.0055, 0.015, 0.029 and 0.035 mg/L respectively. The LOQs were about three times the LODs with 0.39, 0.018, 0.049, 0.096 and 0.12 mg/L respectively for NG and its metabolites.

3.1.7 Results and discussion

3.1.7.1 SPE optimization

Extraction recoveries with various SPE cartridges

Selection of proper SPE cartridges with the most suitable sorbent material plays an important role in achieving high and reproducible recovery of NG and its metabolites. Several types of SPE sorbents were tested for extraction of NG and its metabolites from model water sample A (MWS-A) at different pH (neutral and acid). Sorbent efficiency can greatly depend on the pH of the solution eluted. Basic pH were discarded because energetic materials are known to degrade or react under basic conditions. Methanol was used as elution solvent in tests. The best extraction for all analytes was obtained with Water Oasis HLB 500 mg cartridges (Figure 4) at acid pH of 3. So, Water Oasis HLB copolymer cartridges were chosen to be used for further testing. The use of water diol cartridges at pH 3 and 7 did not trap any of the analytes and was discarded.

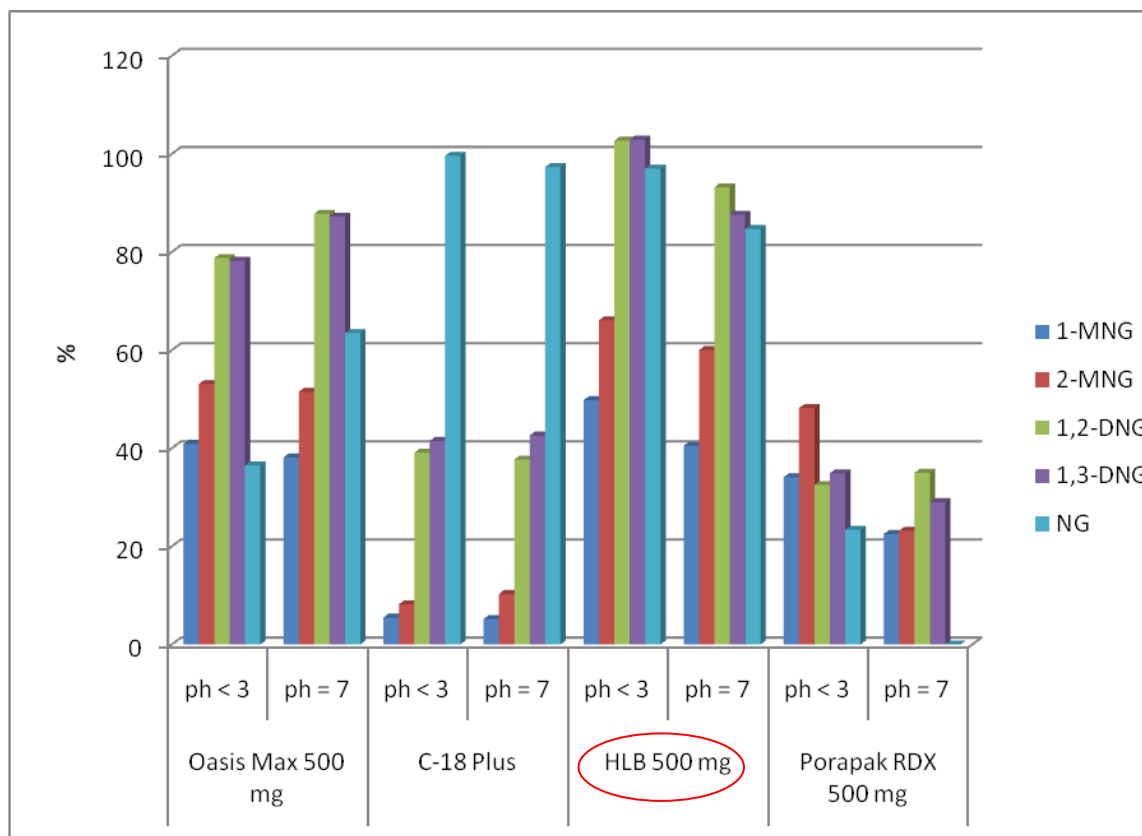


Figure 4. Extraction recoveries obtained with tested SPE cartridges.

Elution with different solvent

The recovery of analytes by SPE cartridges is highly dependent on the polarity of the eluents. Acetone, acetonitrile and methanol as eluents were tested for the elution of NG and its metabolites with MWS-A and Waters Oasis HLB 500 mg cartridge. Comparison of these extraction recoveries with all solvents is shown in Figure 5. The best extraction recovery for the tested cartridge is observed with methanol as eluent. Acetone shows no recovery for the two MNGs.

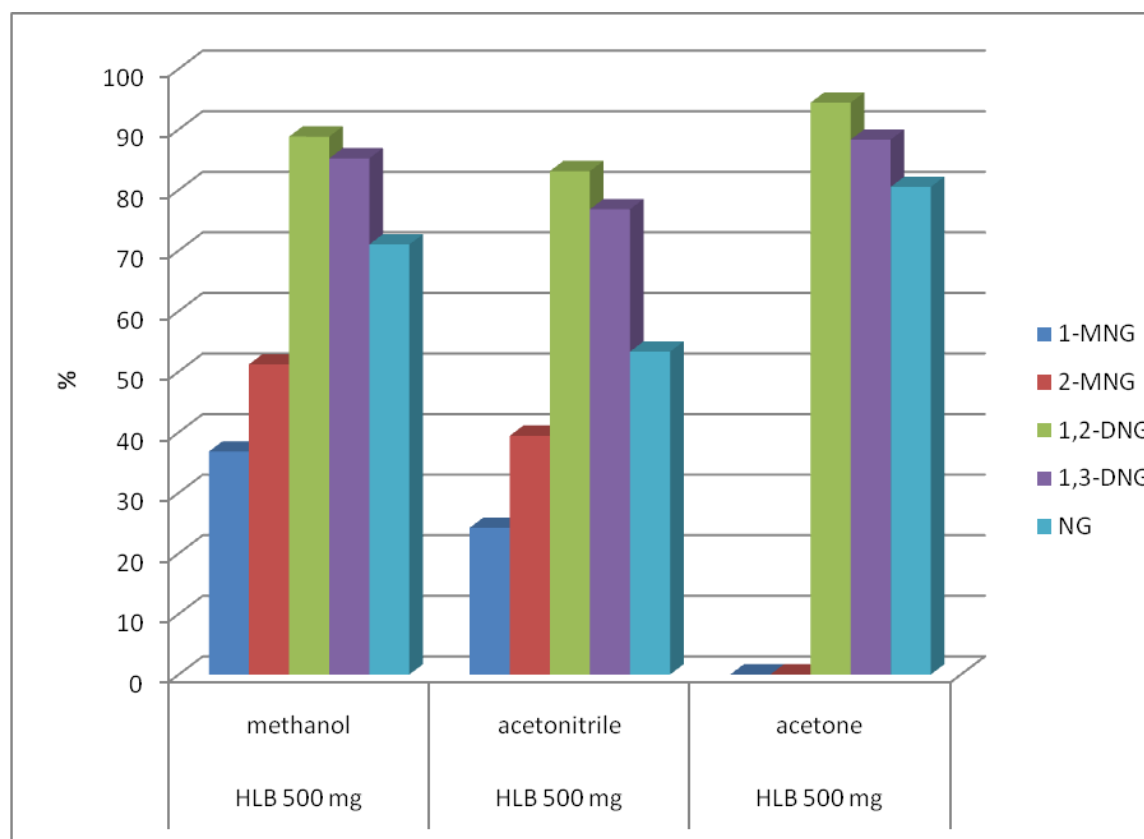


Figure 5. Comparison of various elution solvents.

Affinity between the SPE cartridge and the tested compounds

The quantity of water sample that can be loaded in the SPE cartridge determine the sensitivity of the analytical method. The affinity of the sorbent in the SPE cartridge with each analyte restrains the total quantity of analytes that can be trap in the cartridge. Testing was made to determine the optimal volume of water sample that can be eluted in the SPE cartridge without eluting some of the tested analytes (Figure 6). With a

model water sample of 40 ml (MSW-A), some of the MNG that have less affinity with the sorbent is lost from the SPE cartridge as indicated by the low recovery (less than 60%). Acceptable recovery above 60% is observed for MNG with a model water sample of 20 ml (MSW-B). Also with this injected volume in the Waters Oasis HLB 500 mg SPE cartridge, a recovery above 80% is observed for NG, DNG and 2-MNG. Methanol as elution solvent in combination with Waters Oasis HLB 500 mg SPE cartridge was chosen for the analysis of 20 mL of model water sample (MWS-B) and for the determination of the limit of detection (LOD).

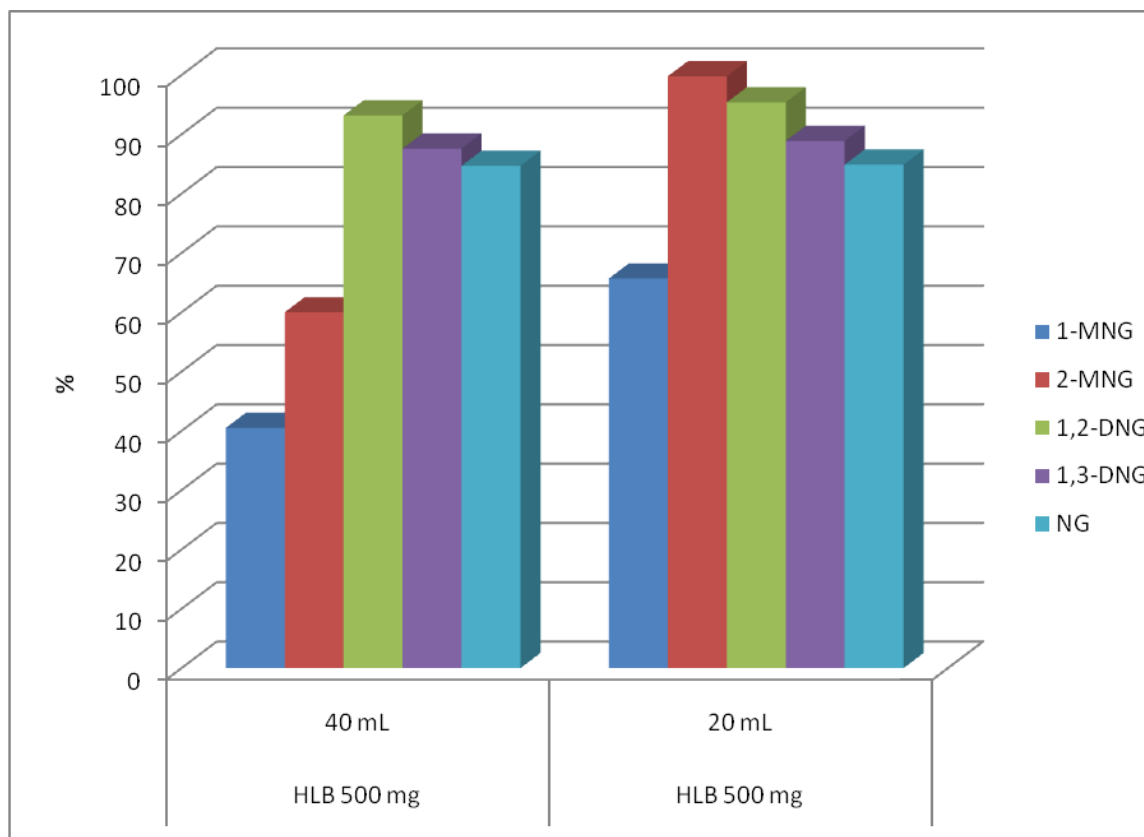


Figure 6. Comparison of different volume of water sample.

Comparison between model water samples

The obtained LOD values for MSW-A and MSW-B water samples are not adequate for a proper quantification of NG and its metabolites in water samples at the low $\mu\text{g/L}$

considering that a 5 µg/L threshold value is required for drinking water quality. MSW-A has a LOD of 24 µg/L for NG whereas MSW-B has a LOD of 12 µg/L for NG. The model water sample C (MWS-C) of 400 mL was then extracted with the Water Oasis HLB 500 mg cartridge in order to lower the detection limit (LOD) for NG and also for both DNG. The model sample was concentrated and analysed in replicate (Table 2). As shown increasing the volume of the sample from 20 mL (MSW-A) to 400 mL (MSW-C) decreases the limit of quantification (LOQ) and the limit of detection (LOD) by 20 according to the developed extraction procedure with the SPE cartridge describe above. The percentage recovery for NG and both DNG is excellent within 2.5% of error in average for two samples.

Tableau 2. Concentration of NG and DNG in the Model Water Sample C

Sample	Measured concentration (µg/L)		
	Water Oasis HLB 500 mg cartridge		
	NG	1,3-DNG	1,2-DNG
MWS-C1	9 ± 1	14,0 ± 0,3	16,1 ± 0,4
MWS-C2	9 ± 1	14,4 ± 0,3	16,5 ± 0,4
Standard	9 ± 1	13,7 ± 0,3	15,8 ± 0,4
Percentage of recovery for MWS-C1	99%	102%	102%
Percentage of recovery for MWS-C2	100%	105%	105%

Analysis of water sample from lab sand column test

NG and its metabolites were extracted and analyzed in more than 10 water samples from the lab sand column test (Table 3). The model water sample B procedure was selected (extraction of 20 mL water sample with the Water Oasis HLB 500 mg) considering high NG and metabolites concentrations expected in the column effluent and considering that the analysis of all analytes should be done in one extraction

procedure. This procedure was preferred based on the fact that more than 250 samples has to be analysed in the whole sand column experiment.

Tableau 3. Concentration of NG and its metabolites in water samples coming from the eluent of the sand column test.

Sample	Measured concentration ($\mu\text{g/L}$)				
	Water Oasis HLB 500 mg cartridge				
	NG	1-MNG	2-MNG	1,2-DNG	1,3-DNG
R1	201740 \pm 24	1057 \pm 6	848 \pm 3	3858 \pm 6	2740 \pm 6
R2	219758 \pm 24	1294 \pm 6	852 \pm 3	4411 \pm 6	4044 \pm 6
R3	BDL \pm 24	BDL \pm 6	BDL \pm 3	BDL \pm 6	BDL \pm 6
R4	BDL \pm 24	BDL \pm 6	BDL \pm 3	BDL \pm 6	BDL \pm 6
R5	104775 \pm 24	929 \pm 6	1377 \pm 3	1941 \pm 6	1465 \pm 6
R6	101110 \pm 24	1185 \pm 6	714 \pm 3	5040 \pm 6	3758 \pm 6
R7	BDL \pm 24	BDL \pm 6	BDL \pm 3	BDL \pm 6	BDL \pm 6
R8	103418 \pm 24	1417 \pm 6	1377 \pm 3	2968 \pm 6	1201 \pm 6
R9	7920 \pm 24	891 \pm 6	714 \pm 3	682 \pm 6	485 \pm 6

3.2 CONCLUSION

An analytical method for the quantification of NG and its metabolites using SPE cartridge and a HPLC-UV system was successfully developed. The operating optimal conditions for NG and its metabolites in one-extraction are achieved with a SPE cartridge Water Oasis HLB 500 mg, methanol as the eluent and 20 mL as the sample volume. This procedure allows to reach detection limits (LODs) of 24 $\mu\text{g/L}$ for NG, 2 $\mu\text{g/L}$ for 2-MNG and 3 $\mu\text{g/L}$ for 1-MNG, 6 $\mu\text{g/L}$ for 1,3-DNG and 6 $\mu\text{g/L}$ for 1,2-DNG. For lower detection limit of 1,2 $\mu\text{g/L}$ for NG, 0,3 $\mu\text{g/L}$ for 1,3-DNG and 0,4 $\mu\text{g/L}$ for 1,2-DNG, the extraction is made with a SPE cartridge Water Oasis HLB 500 mg, methanol is used as the eluent and 400 mL of sample volume is needed. Quantification limits (LOQs) are 3 times the detection limits for both methods.

3.3 ACKNOWLEDGEMENTS

We wish to thank the financial support from DGE (Director General Environment), DLE (Director Land Environment) and the SERDP program.

CHAPITRE 4 : CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Des colonnes de sol à échelle intermédiaire représentant la zone non saturée ont été montées avec succès. Les sols propres utilisés étaient représentatifs de deux formations géologiques des deux sites majeurs d'entraînement militaire des Forces Canadiennes. La source potentielle de contamination étaient également représentative des résidus de propulsif qui peuvent être déposés à la surface des sols à l'arrière des positions de tir anti-char.

Les sols contaminés échantillonnés à la base militaire de Gagetown et de Petawawa contenaient initialement des concentrations importantes de résidus de propulsifs. En plus de contenir de la nitroglycérine et du perchlorate, les sols présentaient étonnamment de fortes concentrations en nitrites et en nitrates. Les nitrites sont très instables en milieu aérobique et sont également lessivés rapidement dans les sols. Ils se transforment, en présence d'oxygène, en nitrates. Les nitrates sont également très peu retardés dans la matrice de sol. Leur présence dans les sols en concentrations significatives pourrait être causée par la matrice de nitrocellulose qui retiendrait la NG et ses produits de dégradation et retarderait leur dissolution dans l'eau des précipitations.

Le volume des pores participant au transport a été déterminé dans une colonne témoin à l'aide d'un traceur (Br-) pour les deux sols provenant des deux sites étudiés. Le volume des pores participant au transport a également été déterminé pour les autres colonnes en utilisant le perchlorate, le nitrite et le nitrate comme traceur. L'extrapolation des résultats de la colonne témoin aux deux autres colonnes de chaque site peut entraîner un certain pourcentage d'erreur (jusqu'à 8%) sur la valeur réelle du volume des pores de transport pour chaque colonne.

Les réservoirs de 30 L d'eau distillée des colonnes B et E ont fuit considérablement, jusqu'à provoquer l'abandon de la colonne B. Les fuites étaient trop importantes compte tenu des possibilités de réapprovisionnement en eau. L'expérience sur la colonne E a été

maintenue mais les lectures d'eau infiltrée ont été impossibles. Lors de la prochaine expérimentation, les réservoirs devront être testés pour les fuites. En cas de fuites, les réservoirs doivent être réusinés afin d'assurer une parfaite étanchéité. Le contrôle de la température à l'aide du système de climatisation a été très peu consistant. Le système a eu de nombreux bris durant l'expérimentation. Une température plus importante a des effets sur les résultats puisqu'elle augmente le taux de dissolution et la solubilité des matériaux énergétiques. Des tests sur le système de climatisation doivent être faits avant l'expérimentation afin de s'assurer du bon fonctionnement.

Les concentrations de NG, 1,3-DNG, 1,2-DNG, 1-MNG et 2-MNG mesurées dans l'effluent donnent une fonction de sortie des composés étudiés à travers une zone non saturée de 60 cm. Des essais de dissolution sur les deux sols contaminés aux résidus de propulsif (Gagetown et Petawawa) devront être effectués afin d'établir la fonction d'entrée dans la zone non saturée des différents composés au contact de l'eau d'infiltration. Ces essais indiqueront également l'influence de la matrice de nitrocellulose sur la dynamique de dissolution de la NG et de ses produits de dégradation. Également, l'essai devra être poursuivi pour le site de Petawawa puisqu'aucun composé énergétique n'a été détecté dans l'effluent après l'équivalent de deux années d'infiltration. De nouvelles analyses montrent que les résidus de propulsif initiaux ne contenaient pas de NG et aucun de ces produits de dégradation. Ces nouveaux résultats changent les conclusions pour le site de Petawawa. En effet, l'effluent recueillis ne contenait pas de NG ou ses produits de dégradation parce que les résidus initiaux à la surface des colonnes n'en contenaient pas.

Les résultats montrent, spécifiquement pour les conditions de Valcartier, que les résidus de propulsif aux positions de tir anti-char sont mobiles à travers une zone non saturée de 60 cm et peuvent avoir éventuellement un impact sur la qualité de l'eau souterraine aux secteurs d'entraînement militaire. Le perchlorate a été complètement lessivé (95% de récupération) à travers les 60 cm de sol non saturée soumis à la recharge évaluée à Petawawa pour une période de deux ans. Les concentrations recueillis dépassent la limite permise pour l'eau potable. Moins de la moitié des nitrites présents dans les résidus de propulsif ont été récupérés après 60 cm de sol soumis à une recharge

importante (Valcartier). Toutefois, les concentrations dépassent les normes. Les nitrites sont rapidement oxydés en nitrates en présence d'oxygène. Lorsque la recharge est moins importante (Petawawa), la dégradation de la nitroglycérine produit des concentrations importantes de nitrates. Les nitrites relâchés des résidus sont complètement oxydés en nitrates. La récupération totale de nitrates est de plus de 600%. Les nitrates dépassent la limite permise pour l'eau potable. Puisque les sols sont initialement fortement contaminés en NG, à une recharge importante, la NG et ses produits de dégradation se retrouvent en concentration importante dans l'éluant recueillis au bas des colonnes. La nitroglycérine et ses produits de dégradation ne sont initialement pas retardés à travers la zone non saturée composée de sable puisque le maximum de concentration apparaît à un volume des pores de transport. Toutefois, les variations oscillatoires de la concentration en NG suggèrent un relâchement progressif de la matrice de nitrocellulose. Le pourcentage de récupération de la NG dans l'effluent est faible pour les colonnes de Valcartier, suggérant une dégradation importante à travers la zone non saturée ou un relâchement lent de la NG à partir de la matrice de NC.

Les résidus de propulsif provenant des sols contaminés aux positions de tir peuvent être mobiles dans la zone non saturée et peuvent avoir un impact sur la qualité des eaux souterraines. Toutefois, les conditions doivent être particulières : une recharge importante et une zone non saturée composée de sable et peu épaisse. Malgré les concentrations élevées de NG aux positions de tir, la NG n'est pas détectée dans les eaux souterraines des bases militaires. Ceci indique un relâchement très lent de la NG à partir de la matrice de nitrocellulose (NC). Toutefois, cette matrice fait en sorte que la NG est très persistante dans l'environnement aux positions de tir. Enfin de gérer cette problématique, il serait nécessaire d'enlever périodiquement les sols contaminés aux positions de tir. Également, de meilleures poudres, qui permettent le relâchement de la NG de la matrice de NC, peuvent être développées. Enfin, même si la qualité des eaux souterraines n'est pas affectée, il pourrait être possible d'installer des géotextiles sous les positions de tir afin de créer une barrière lors du relâchement de la NG.

BIBLIOGRAPHIE

- Accashian, J. V., Smets, B. F., Kim, B. J. 2000. Aerobic biodegradation of nitroglycerin in a sequencing batch reactor. *Water Environment Research* 72 (4): 499-506.
- AMEC. 2001. Draft IAGWSP Technical Team Memorandum 01-13 Central Impact Area Soil Report for the Camp Edwards Impact Area Groundwater Quality Study, Massachusetts Military Reservation, Cape Cod, Massachusetts (MMR-3915). *AMEC Earth and Environmental, Inc.*
- Arel, N. 2004. Étude du comportement des matériaux énergétiques dans la zone non saturée du champ de tir anti-char Arnhem, Valcartier. *Mémoire de maîtrise. Université du Québec. INRS-ETE.* : 117 p.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2005. Draft toxicological profile for perchlorates.
- Battle, R., Carlsson H., Tollback P., Colmsjo A., and Crescenzi C. 2003. *Analytical Chemistry* 75: 3137-3144.
- Bear, J. 2001. <http://www.cmdlet.com/demos/mgfc-course/mgfcunstdis.html>.
- Behrens Jr., R. et Bulusu, S. 1992. Thermal decomposition of energetic materials. 3. Temporal behaviors of the rates of formation of the gaseous pyrolysis products from condensed-phase decomposition of 1,3,5-trinitrohexahydro-s-triazine. *Journal of Physical Chemistry* 96 (22): 8877-8891.
- Bhaumik, S., C. Christodoulatos, G. P. Korfiatis, and B. W. Brodman. 1997. Aerobic and anaerobic biodegradation of nitroglycerin in batch and packed bed bioreactors. *Water Science and Technology* 36 (2-3): 139-146.
- Binks, P. R., Nicklin, S. et Bruce, N. C. . 1995. Degradation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) by *Stenotrophomonas maltophilia* PB1. *Applied and Environmental Microbiology* 61 (4): 1318-1322.
- Bodek, I, Lyman WJ, Reehl W,. 1988. Environmental inorganic chemistry: Properties, processes, and estimation methods. *Pergamon Press.*
- Bordeleau, G. 2007. Étude hydrogéologique de la base aérienne de Cold Lake, Alberta, et détermination de l'origine du nitrate dans l'eau souterraine. *Mémoire de maîtrise, INRS-ETE:* 123 p.
- Bordeleau, G., M. M. Savard, R. Martel, G. Ampleman, and S. Thiboutot. 2008. Determination of the origin of groundwater nitrate at an air weapons range using the dual isotope approach. *Journal of Contaminant Hydrology* 98 (3-4): 97-105.
- Brannon, J. M and Pennington, J. C 2002. Environmental Fate and Transport Process Descriptors for Explosives. *Engineer Research and Development Center , US Army Corps of Engineers:* 38 p.
- Brill, T. B. et James, K. J. . 1993. Kinetics and mechanisms of thermal decomposition of nitroaromatic explosives. *Chemical Reviews* 93 (8): 2667-2692.
- Budavari, S., O'Neil, M.J., Smith, A. 1996. The Merck index. 12th ed.: 871, 945.
- Calderara, S., Gardebas, D., Martinez, F. 2003. Solid phase micro extraction coupled with on-column GC/ECD for the post-blast analysis of organic explosives. *Forensic Science International* 137 (1): 6-12.

- Carte hydrogéologique de Wallonie. 2007. <http://environnement.wallonie.be/cartosig/cartehydrogeo/concepts.htm>.
- Casetta, B., Garofolo, F. 1994. Characterization of explosives by liquid-chromatography mass-spectrometry and liquid-chromatography tandem mass spectrometry using alectrospray-ionization and parent-ion scanning techniques.
- Cassada, D. A., S. J. Monson, D. D. Snow, and R. F. Spalding. 1999. Sensitive determination of RDX, nitroso-RDX metabolites, and other munitions in ground water by solid-phase extraction and isotope dilution liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry (vol 844, pg 87, 1999). *Journal of Chromatography A* 857 (1-2): 369-369.
- Charbeneau, R.J. 2000. Groundwater hydraulics and pollutant transport. *Prentice Hall* Upper Saddle River, NJ: 593 p.
- Chen, D. J. Z. et MacQuarrie, K. T. B. . 2005. Correlation of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in NO_3^- during denitrification in groundwater. *Journal of Environmental Engineering and Science* 4 (3): 221-226.
- Christodoulatos, C., Bhaumik, S., Brodman, B. W. 1997. Anaerobic biodegradation of nitroglycerin. *Water Research* 31 (6): 1462-1470.
- Clausen, J., J. Robb, D. Curry, and N. Korte. 2004. A Case Study of Contaminants on Military Ranges: Camp Edwards, Massachusetts, USA. *Environmental Pollution* 129: 13–21.
- Clausen, J.L. 2006. Conceptual Model for the Transport of Energetic Residues from Surface Soil to Groundwater by Range Activities. *Cold Regions Research and Engineering Laboratory, US Army Engineer Research and Development Center ERDC/CRREL TR-06-18*: 172 p.
- Coleman, N. V., Nelson, D. R. et Duxbury, T. . 1998. Aerobic biodegradation of hexahydro-1,3,5 trinitro-1,3,5-triazine (RDX) as a nitrogen source by a *Rhodococcus* sp., strain DN22. *Soil Biology and Biochemistry* 30 (8-9): 1159-1167.
- DHS. 2004. Perchlorate in drinking water: action level. *Department of Health Services, Sacramento, California* Updated on February 5, 2004. www.dhs.ca.gov/ps/ddwem/chemicals/perchl/actionlevel.htm.
- Dubé, P., S. Thiboutot, G. Ampleman, A. Marois, and M. Bouchard. 2006. Preliminary Assessment of the Dispersion of Propellant Residues from the Static Live Firing of 105 MM Howitzer. *DRDC Valcartier TM 2005-284*.
- Ducrocq, C., C. Servy, and M. Lenfant. 1990. Formation of glyceryl 2-mononitrate by regioselective bioconversion of glyceryl trinitrate- efficiency of filamentous fungus *phanerochaete-chrysosporium*. *Biotechnology and Applied Biochemistry* 12 (3): 325-330.
- Earth Science Australia. 2007. <http://earthsci.org/education/teacher/basicgeol/hydrolo/hydrolo.html>.
- Ellis, I.H.V., J.R. Hodgson, S.W. Hwang, L.M. Halpap, and D.O. Helton. 1978. Disposition and metabolism and ames test of additional compounds. *Midwest Ressources Institut*.
- EPA., 2004. <http://epa.gov/chemrtk/pubs/summaries/nitroglN/c13997r1.pdf>.
- EPA., 1998. Method 8535A SW-846, Solid-Phase Extraction (SPE). *Office of Solid Waste* Washington, DC.
- EPA., 1994. Method 8330, Nitroaromatics and Nitramines by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). *Revision o*.

- EPA., 2003. *Office of Superfund Remediation and Technology Innovation (OSRTI). Field Analytic Technologies Encyclopedia. www.ttclients.com/encyclopedia/exp_main.asp.*
- Esteve-Nunez, A., Caballero, A. et Ramos, J. L. . 2001. Biological degradation of 2,4,6-trinitrotoluene. . *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 65 (3): 335-352.
- Faucher, D., Brochu, S., Poulin, I., and Walsh, M.R. 2008 Assessment of Gaseous and Particulate Propellant Residues Resulting From Small Arms Live Firing, Chapter 5, in Characterization and Fate of Gun and Rocket Propellant Residues on Testing and Training Ranges. Final Report. Unclassified. *US Army Engineer Research and Development Center, Cold Regions Research and Engineering Laboratory*. Hanover. New Hampshire. Technical Report ERDC TR-08-1. 69 pages.
- Feltes, J., K. Levsen, D. Volmer, and M. Spiekermann. 1990. Gas-chromatographic and mass-spectrometric determination of nitroaromatics in water. *Journal of Chromatography* 518 (1): 21-40.
- Fetter, C.W. . 1993. Contaminant hydrogeology. *Macmillan Publishing Company, NY*: 458 p.
- FOCIS, Associates. 2004. State of Knowledge Regarding Military Range Contamination. *Prepared for US Army Research and Development Center (ARDEC). MA.*
- Fournier, D., Halasz, A., Spain, J., Fiurasek, P. et Hawari, J. . 2002. Determination of key metabolites during biodegradation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine with *Rhodococcus* sp. strain DN22. *Applied and Environmental Microbiology* 68 (1): 166-172.
- Furton, K. G., J. R. Almirall, M. Bi, J. Wang, and L. Wu. 2000. Application of solid-phase microextraction to the recovery of explosives and ignitable liquid residues from forensic specimens. *Journal of Chromatography A* 885 (1-2): 419-432.
- Gates, P. M., E. T. Furlong, T. F. Dorsey, and M. R. Burkhardt. 1996. Determination of nitroaromatic explosives and their degradation products in unsaturated-zone water samples by high-performance liquid chromatography with photodiode-array, mass spectrometric, and tandem mass spectrometric detection. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 15 (8): 319-325.
- Goel, A., G. Kumar, G. F. Payne, and S. K. Dube. 1997. Plant cell biodegradation of a xenobiotic nitrate ester, nitroglycerin. *Nature Biotechnology* 15 (2): 174-177.
- Grimsel Test Site. consulté le 22 novembre 2007. http://www.grimsel.com/crr/crr_intro_rmp.htm.
- Haderlein, S. B., K. W. Weissmahr, and R. P. Schwarzenbach. 1996. Specific adsorption of nitroaromatic: Explosives and pesticides to clay minerals. *Environmental Science & Technology* 30 (2): 612-622.
- Hains, S. 2002. Détermination des propriétés de transport du TNT dans les sols et les eaux souterraines en relation avec la démonstration de l'atténuation naturelle, à un site de production d'explosifs *Mémoire de maîtrise, INRS-ETE*: 424 p.
- Hawari, J., Halasz, A., Groom, C., Deschamps, S., Paquet, L., Beaulieu, C. et Corriveau, A. . 2002. Photodegradation of RDX in aqueous solution: A mechanistic probe for biodegradation with *Rhodococcus* sp. *Environmental Science and Technology* 36 (23): 5117-5123.
- Hawari, J., Halasz, A., Sheremata, T., Beaudet, S., Groom, C., Paquet, L., Rhofir, C., Ampleman, G. et Thiboutot, S. 2000. Characterization of metabolites during biodegradation of hexahydro- 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) with municipal anaerobic sludge. . *Applied and Environmental Microbiology* 66 (6): 2652-2657.

- Health Canada. 2007. http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/sum_guide-res_recom/index_e.html.
- Hewitt, A.D., and S. Bigl. 2005. Elution of energetic compounds from propellant and composition B residues. *US Army corps of Engineers, Engineer Research Development center ERDC/CRREL TR-05-13*: 28 p.
- Jaegle, L., Y. L. Yung, G. C. Toon, B. Sen, and J. F. Blavier. 1996. Balloon observations of organic and inorganic chlorine in the stratosphere: The role of HClO₄ production on sulfate aerosols. *Geophysical Research Letters* 23 (14): 1749-1752.
- Jenkins, T. F., A. D. Hewitt, M. E. Walsh, T. A. Ranney, C. A. Ramsey, C. L. Grant, and K. L. Bjella. 2005. Representative Sampling for Energetic Compounds at Military Ranges. *Environmental Forensics* 6: 45-55.
- Jenkins, T. F., A. D. Hewitt, C. L. Grant, S. Thiboutot, G. Ampleman, M. E. Walsh, T. A. Ranney, C. A. Ramsey, A. J. Palazzo, and J. C. Pennington. 2006. Identity and distribution of residues of energetic compounds at army live-fire training ranges. *Chemosphere* 63 (8): 1280-1290.
- Jenkins, T. F., D. C. Leggett, P. H. Miyares, M. E. Walsh, T. A. Ranney, J. H. Cragin, and V. George. 2001. Chemical signatures of TNT-filled land mines. *Talanta* 54 (3): 501-513.
- Jenkins, T.F., Bartolini C., Ranney T.A. 2003. Stability of CL-20, TNAZ, HMX, RDX, NG, and PETN in Moist, Unsaturated Soil. *Cold Regions Research and Engineering Laboratory, ERDC/CRREL TR-03-7*: 25 p.
- Jenkins, T.F., P.H. Miyares, K.F. Myers, E.F. McCormick, and A.B. Strong. 1994. Comparison of solid phase extraction with salting-out solvent extraction for preconcentration of nitroaromatic and nitramine explosives from water. *Analytica Chimica Acta* 289 (1): 69-78.
- Jenkins, T.F., J.C. Pennington, G. Ampleman, S. Thiboutot, M.R. Walsh, E. Diaz, K.M. Dontsova, A.D. Hewitt, M.E. Walsh, S.R. Bigl, S. Taylor, D.K. MacMillan, J.L. Clausen, D. Lambert, N. Perron, M.C. Lapointe, S. Brochu, M. Brassard, R. Stowe, R. Farinaccio, A. Gagnon, A. Marois, T. Gamache, B. Quémerais, L. Melanson, R. Tremblay, Y. Cuillerier, G. Gilbert, D. Faucher, S. Yost, C. Hayes, C.A. Ramsey, R.J. Rachow, J.E. Zufelt, C.M. Collins, A.B. Gelvin, and S.P. Saari. 2007. Characterization and Fate of Gun and Rocket Propellant Residues on Testing and Training Ranges. *Interim Report 1, SERDP Project ER-1481, ERDC report TR 07-1*.
- Jezová, V., J. Skládal, A. Eisner, P. Bajerová, and K. Ventura. 2007. Determination of nitrate esters in water samples: Comparison of efficiency of solid-phase extraction and solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A* 1174 (1-2): 13-19.
- Krupp, H.K., Elrick, D.E. . 1968. Miscible displacement in an unsaturated glass bead medium. *Water Resources Res.* 4: 809 p.
- Lee, C.-C., J.V. Dilley, J.R. Hodgson, D.O. Helton, W.J. Weigand, D.N. Roberts, B.S. Anderson, L.M. Halfpap, L.D. Kurtz, and N. West. 1975. Mamalian toxicity of munition compounds: phase I acute oral toxicity, primary skin and eye irritation, dermal sensitization and disposition and metabolism. *U.S. Army Medical Research and Development Command Report no.1 (Contract no DAMD17-74-C-4073)*: 110 p.
- Lefebvre, R. 2006. Écoulement multiphase en milieu poreux. *Université du Québec. Institut national de la recherche scientifique. Centre Eau, Terre, Environnement Notes de cours 6e édition*: 371 p.
- Leggett, D. C., Jenkins, T. F., Miyares, P. H. 1990. Salting-out solvent-extraction for preconcentration of neutral polar organic solutes from water. *Analytical Chemistry* 62 (13): 1355-1356.

- Lewis, J. 2007. The transport and fate of detonation residues originating from cracked unexploded ordnance in the vadose zone. *Thèse de doctorat, INRS-ETE*.
- Logan, B. E. 2001. Assessing the outlook for perchlorate remediation. *Environmental Science & Technology* 35 (23): 482A-487A.
- Lynch, J. C. 2002. Dissolution Kinetics of High Explosive Compounds. (TNT, RDX, HMX). *US Army Corps of Engineers, Engineer Research and Development Center, Environmental Laboratory ERDC/EL TR-02-23: 133 p.*
- Marshall, S. J., and G. F. White. 2001. Complete denitration of nitroglycerin by bacteria isolated from a washwater soakaway. *Applied and Environmental Microbiology* 67 (6): 2622-2626.
- Martel, R. 2007. Gestion et restauration des nappes et des sols contaminés. *Université du Québec. Institut national de la recherche scientifique. Centre Eau, Terre, Environnement* Notes de cours.
- Martel, R., Comeau, G. Brochu, S., Hewitt D.A. 2008. Propellant Residues in Surface Soils and Groundwater at Firing Positions at Canadian Force Base Petawawa, Ontario. *ERDC TR-08-1 Chapter 9: 52 p.*
- Martel, R., and P. J. Gelinas. 1996. Surfactant solutions developed for NAPL recovery in contaminated aquifers. *Ground Water* 34 (1): 143-154.
- McCormick, N. G., Cornell, J. H. et Kaplan, A. M. . 1981. Biodegradation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine. *Applied and Environmental Microbiology* 42 (5): 817-823.
- McGrath, C 1995. Review of Formulations for Processes Affecting the Subsurface Transport of Explosives. *Army Engineer Waterways Experiment Station: 230 p.*
- Meng, M., W. Q. Sun, L. A. Geelhaar, G. Kumar, A. R. Patel, G. F. Payne, M. K. Speedie, and J. R. Stacy. 1995. Denitration of glycerol trinitrate by resting cells and cell-extracts of bacillus-thuringiensis cereus and enterobacter-agglomerans. *Applied and Environmental Microbiology* 61 (7): 2548-2553.
- Meyjohann, D., Zell, L., Buchter, A. 2001. Headache due to exposure to nitroglycerin explosives. *Medizinische Klinik* 96 (5): 295-297.
- Mirecki, J.E., Porter, B. Weiss, C.A. 2006. Environnemental transport and fate process descriptors for propellant compounds. *Final Report, ERDC report TR 06-7: 70 p.*
- Monteil-Rivera, F., Beaulieu C., Deschamps S., Paquet L., and Hawari J. 2004. Determination of explosives in environmental water samples by solid-phase microextraction-liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* 1048 (2): 213-221.
- NAS. 2005. Prepublication copy: Health implications of perchlorate ingestion. *National Academies Press. <http://www.nap.edu/books/0309095689/html>*.
- Ogden. 2000. Final IAGS Technical Team Memorandum 99-1 KD & U Ranges for the Camp Edwards Impact Area Groundwater Quality Study, Massachusetts Military Reservation Cape Cod, Massachusetts (MMR-2071). *Ogden Environmental and Energy Services*.
- Oh, S. Y., D. K. Cha, B. J. Kim, and P. C. Chiu. 2004. Reduction of nitroglycerin with elemental iron: Pathway, kinetics, and mechanisms. *Environmental Science & Technology* 38 (13): 3723-3730.
- Oh, S. Y., Chiu, P. C., Cha, D. K. 2008. Reductive transformation of 2,4,6-trinitrotoluene, hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine, and nitroglycerin by pyrite and magnetite. *Journal of Hazardous Materials* 158 (2-3): 652-655.

- Parent, G. 2008. Gestion des secteurs d'entraînement de la base militaire de Wainwright (AB) à partir de la vulnérabilité des aquifères et du risque de contamination par les résidus de munition. *Mémoire de maîtrise, INRS-ETE*: 165 p.
- Pennington, J. C., and J. M. Brannon. 2002. Environmental fate of explosives. *Thermochimica Acta* 384 (1-2): 163-172.
- Pennington, J. C., J. M. Brannon, D. Gunnison, D. W. Harrelson, M. Zakikhani, P. Miyares, T. F. Jenkins, J. Clarke, C. Hayes, D. Ringleberg, E. Perkins, and H. Fredrickson. 2001. Monitored natural attenuation of explosives. *Soil & Sediment Contamination* 10 (1): 45-70.
- Pennington, J. C., T. F. Jenkins, S. Thiboutot, G. Ampleman, J. Clausen, A. D. Hewitt, J. Lewis, M. R. Walsh, M. E. Walsh, T. A. Ranney, B. Silverblatt, A. Marois, A. Gagnon, P. Brousseau, J. E. Zufelt, K. Poe, M. Bouchard, R. Martel, D. D. Walker, C. A. Ramsey, C. A. Hayes, S. L. Yost, K. L. Bjella, L. Trepanier, T. E. Berry, D. J. Lambert, P. Dube, and N. M. Perron. 2005. Distribution and Fate of Energetics on DoD Test and Training Ranges. *US Army Engineer Research and Development Center, Environmental Laboratory Report* 5, (ERDC TR-05-2): 165 p.
- Peyton, G. R, LeFaibre, M. H et Maloney, S. W 1999. Verification of RDX Photolysis Mechanism. *Engineer Research and Development Center, US Army Corps of Engineers CERL Technical Report* 99/93: 56 p.
- Ringelberg, D. B., Reynolds, C. M., Walsh, M. E. et Jenkins, T. F. . 2003. RDX loss in a surface soil under saturated and well drained conditions. . *Journal of Environmental Quality* 32 (4): 1244-1249.
- Robidoux, P.Y, Lachance B., Didillon L., Dion F.O. Sunahara, G.I. 2006. Development of ecological and human health preliminary soil quality guidelines for energetic materials to ensure training sustainability of Canadian Forces. *National research Council Canada, Applied Ecotoxicology Group, Biotechnology Research Institute*.
- Rosenblatt, D.H., E.P. Burrows, W.R. Mitchell, and D.L. Parmer. 1989. Organic Explosives and Related Compounds. *The Handbook of Environmental Chemistry* 3 (G): 195-234.
- Schilt, AA. 1979. Preparation and properties of perchloric acid. Perchloric acid and perchlorates. *The G. Frederick Smith Chemical Company*: 9-63.
- Servent, D., C. Ducrocq, Y. Henry, C. Servy, and M. Lenfant. 1992. Multiple enzymatic pathways involved in the metabolism of glyceryl trinitrate in phanerochaete-chrysosporium. *Biotechnology and Applied Biochemistry* 15 (3): 257-266.
- Smets, B. F., R. T. Vinopal, D. Grasso, K. A. Strevett, and B.-J. Kim. 1995. Nitroglycerin biodegradation: Theoretical thermodynamic considerations. . *J. Energ. Mat.* 13 (3-4): 385-398.
- Smith, M., G. E. Collins, and J. Wang. 2003. Microscale solid-phase extraction system for explosives. *Journal of Chromatography A* 991 (2): 159-167.
- Son, H.-S., Lee, S.-J., Cho, I.-H. et Zoh, K.-D. . 2004. Kinetics and mechanism of TNT degradation in TiO₂ photocatalysis. *Chemosphere* 57 (4): 309-317.
- Spain, J. C.; Hughes, J. B.; Knackmuss, H. J. 2000. Biodegradation of Nitroaromatic Compounds and Explosives. *Lewis Publishers*: 434 p.
- Spalding, R. F., Exner, M. E., Lindau, C. W. et Eaton, D. W. . 1982. Investigation of sources of groundwater nitrate contamination in the Burbank-Wallula area of Washington, USA. . *Journal of Hydrology* 58 (3-4): 307-324.

- Speitel, G. E., H. Yamamoto, R. L. Autenrieth, T. McDonald. 2002. Laboratory Fate and Transport Studies of High Explosives at the Massachusetts Military Reservation. *University of Texas*.
- Stephans, D.B. . 1996. Vadose zone hydrology. *CRC Press*: 338 p.
- Thiboutot, S., G. Ampleman, A. Gagnon, A. Marois, T. F. Jenkins, M. E. Walsh, P. G., and and T. A. Ranney Thorne. 1998. Characterization of Antitank Firing Ranges at CFB Valcartier, WATC Wainwright and CFAD Dundrun. *Defence Research Establishment Department of National Defense Canada DREV Report DREV-R-9809*.
- Thiboutot, S., G. Ampleman, A. Marois, A. Gagnon, M. Bouchard, A. Hewitt, T. Jenkins, M. Walsh, K. Bjella, C. Ramsey, and T.A. Ranney. 2004. Environmental conditions of surface soils, CFB Gagetown Training Area: Delineation of the presence of munitions-related residues (Phase III, Final Report). *DRDC Valcartier TR 2004-205*: 221 p.
- Thiboutot, S., G. Ampleman, A. Marois, A. Gagnon, D. Gilbert, V. Tanguay and I. Poulin, December 2007. Deposition of Gun Propellant Residues from 84-mm Carl Gustav Rocket Firing. *DRDC Valcartier TR 2007-408*, Unclassified.
- Thiboutot, S., G. Ampleman, A. Marois, A.Gagnon and D. Gilbert. February 2009. Nitroglycerine Deposition from M-72 Antitank Rocket Firing. *DRDC Valcartier TR 2009-003*, Unclassified.
- Thompson, K. T., Crocker, F. H. et Fredrickson, H. L. . 2005. Mineralization of the cyclic nitramine explosive hexahydro-1,3,5-trinitro- 1,3,5-triazine by *Gordonia* and *Williamsia* spp *Applied and Environmental Microbiology* 71 (12): 8265-8272.
- Tipton, D. K., Rolston, D. E., Scow, K. M. 2003. Transport and biodegradation of perchlorate in soils. *Journal of Environmental Quality* 32 (1): 40-46.
- U.S Department of Energy. 2007. http://www.ocrwm.doe.gov/documents/ser_b/figures/chap4_2/f04-130.htm.
- Urbanski, T. 1965. Chemistry and Technology of Explosives. *Pergamon Press* 2.
- USCHPPM. 2003. Training Range Site Characterization and Risk Screening Regional Range Study, Jefferson Proving Ground, Madison, Indiana. *US Army Center for Health Promotion and Preventive Medicine* Report No. 38-EH-8220-03.
- Van Genuchten, M. T., Alves, W. J. 1982. Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation. *Technical Bulletin* U.S. Department of agriculture: 149 p.
- Van Genuchten, M.T. 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sc. Am. J.* 44: 892-898.
- Walsh, M. E., C. M. Collins, A. D. Hewitt, M. R. Walsh, T. F. Jenkins, J. Stark, A. B. Gelvin, T. A. Douglas, N. Perron, D. Lambert, R. Bailey, and K. Myers. 2004. Range Characterization Studies at Donnelly Training Area, Alaska: 2001 and 2002. *US Army Corps of Engineers, Engineer Research and Development Center, Cold Regions Research and Engineering Laboratory* ERDC/CRREL-TR-04-3: 60 p.
- Weissmahr, K. W., M. Hildenbrand, R. P. Schwarzenbach, and S. B. Haderlein. 1999. Laboratory and field scale evaluation of geochemical controls on groundwater transport of nitroaromatic ammunition residues. *Environmental Science & Technology* 33 (15): 2593-2600.
- Wendt, T. M., Cornell J. H., Kaplan A. M. 1978. Microbial degradation of glycerol nitrates. *Applied and Environmental Microbiology* 36: 693-699.

- White, G. F. and Snape, J. R. 1993. Microbial cleavage of nitrate esters: defusing the environment. *Journal of General Microbiology* 139: 1947-1957.
- White, G. F., Snape, J. R., Nicklin, S. 1996. Bacterial biodegradation of glycerol trinitrate. *International Biodeterioration & Biodegradation* 38 (2): 77-82.
- White G.F., Snape J.R., Nicklin S. 1996. Biodegradation of glycerol trinitrate and pentaerythritol tetranitrate by *Agrobacterium radiobacter*. *Applied and Environmental Microbiology* 62 (2): 637-642.
- Wiedemeier, T.H., Wilson, J.T., Kampbell, D.H., Miller, R.N., Hansen, J.E. 1995. Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater *Air Force Center for environmental Excellence, Technology Transfer Division* 1.
- Wight, A. C et Botcher, T. R 1992. Thermal Decomposition of Solid RDX Begins with N-N Bond Scission. . *Journal of The American Chemical Society* 114: 8303-8304.
- Yinon, J. 1996. Trace analysis of explosives in water by gas chromatography mass spectrometry with a temperature-programmed injector. *Journal of Chromatography A* 742 (1-2): 205-209.
- Yinon J., Zitrin S. 1993. Modern methods and applications in analysis of explosives.: 163-188.
- Zhang, Y. Z., S. T. Sundaram, A. Sharma, and B. W. Brodman. 1997. Biodegradation of glyceryl trinitrate by *Penicillium corylophilum* Dierckx. *Applied and Environmental Microbiology* 63 (5): 1712-1714.
- Zhao, J.-S., Halasz, A., Paquet, L., Beaulieu, C. et Hawari, J. 2002. Biodegradation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine and its mononitroso derivative hexahydro-1-nitroso-3,5-dinitro-1,3,5-triazine by *Klebsiella pneumoniae* strain SCZ-1 isolated from an anaerobic sludge. *Applied and Environmental Microbiology* 68 (11): 5336-5341.
- Zhao, X, Hints, E. J et Lee, Y. T 1988. Infrared Multiphoton Dissociation of RDX in a Molecular Beam. *Journal of Chemical Physics* 88 (2): 801-810.

ANNEXE A - CARACTÉRISTIQUES DES COLONNES DE SOLS

Systeme d'infiltration automatisé

Le système automatisé d'infiltration a permis la mesure exacte du volume d'eau appliqué sur les colonnes. En effet, chaque colonne a été alimentée individuellement par un réservoir gradué de 30 L d'eau distillée (Figure 43). Chaque six centimètres sur l'échelle graduée correspond à un litre.



Figure 43. Réservoir d'eau distillé alimentant les colonnes

La recharge pour chaque site étudié a été évaluée (Tableau 6). La recharge correspond à un débit appliqué sur chaque colonne. La surface de sol où la recharge est appliquée correspond à $2\,790\text{ cm}^2$ ($D = 59,6\text{ cm}$). La période automnale correspond à 61 jours (2 mois) de recharge. Celle-ci se produit pendant 24 heures/jour puisque les températures sont au-dessus du point de congélation. La période printanière correspond à 30 jours (1 mois) de recharge. Celle-ci se produit 8 heures/jour. La programmation assujettie à la capacité des buses permettent un arrosage aux 15 minutes pour la période printanière et aux 4 heures pour la période automnale.

Tableau 6. Recharge appliquée sur les colonnes pour les deux sites.

	Recharge	Volume d'eau appliqué par colonne	Période de recharge	Durée de la recharge	Débit
	mm	L	jour	Hr/ day	L/hr
Petawawa					
Automne	75.2	21.0	61	24	0.014
Printemps	162	45.2	30	8	0.188
Total	237	66.2			
Valcartier					
Automne	116	32.4	61	24	0.022
Printemps	253	70.6	30	8	0.294
Total	369	103			

Le système de valves et de buses qui permet l'arrosage des colonnes est contrôlé par la programmation d'un CR-10X (Figure 44). Celui-ci permet l'enregistrement des paramètres de base (voltage de batterie, signature du programme, température) et de la teneur en eau mesurée par les TDR insérés dans le sol des colonnes. Les buses sont de faible capacité (UniJet, modèle ¼ T SS TG 22 0.3). Les valves électriques sont de ASCO, numéro de catalogue 8262G22.



Figure 44. CR-10X board.

Sondes à réflectométrie métallique

Des sondes à réflectométrie métallique (TDR) ont été placées à trois niveaux (10, 30, 50 cm à partir de la base des colonnes) afin de mesurer précisément la teneur en eau dans les sols (Figure 48).

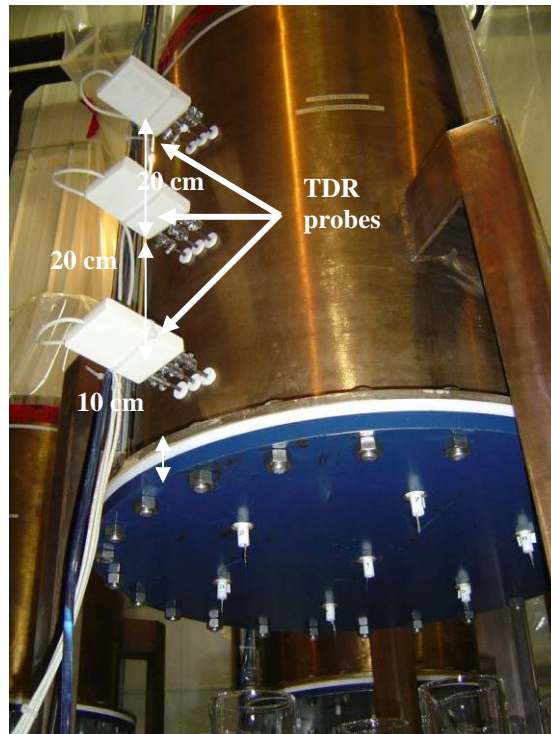


Figure 45. Sondes TDR installées à trois niveaux dans les colonnes

ANNEXE B - PROPRIÉTÉS HYDROGÉOLOGIQUES DES SOLS

Les propriétés physiques des deux sols étudiés (Valcartier et Petawawa) ont été déterminées (Tableau 9). Les deux sols sont des sables ayant un pourcentage de silt et d'argile négligeable. La capacité d'échange cationique (CEC) est donc faible. La quantité de matière organique est également faible pour les deux sols. La porosité mesurée pour le sol de Valcartier une fois dans les colonnes est similaire à celle obtenue par Lewis (Lewis 2007).

Tableau 7. Propriétés physique des sols de Valcartier et Petawawa

Paramètre	Valcartier	Petawawa
CEC	1,61 meq/100g _{sol}	1,87 meq/100g _{sol}
Carbone organique total (COT)	0,1 %	<0,1 %
% gravier	2 %	0 %
% sable très grossier	8 %	< 1%
% sable grossier	18 %	5 %
% sable moyen	40 %	49 %
% sable fin	24 %	33 %
% sable très fin	7 %	11 %
% silt	< 1 %	< 1 %
% argile	< 1 %	< 1 %
Classification (USDA)	sable	sable
d ₅₀ (mm)	0.375	0.277

Le sable de Valcartier est plus grossier que celui de Petawawa. Leur courbe granulométrique a été établie (Figure 49).

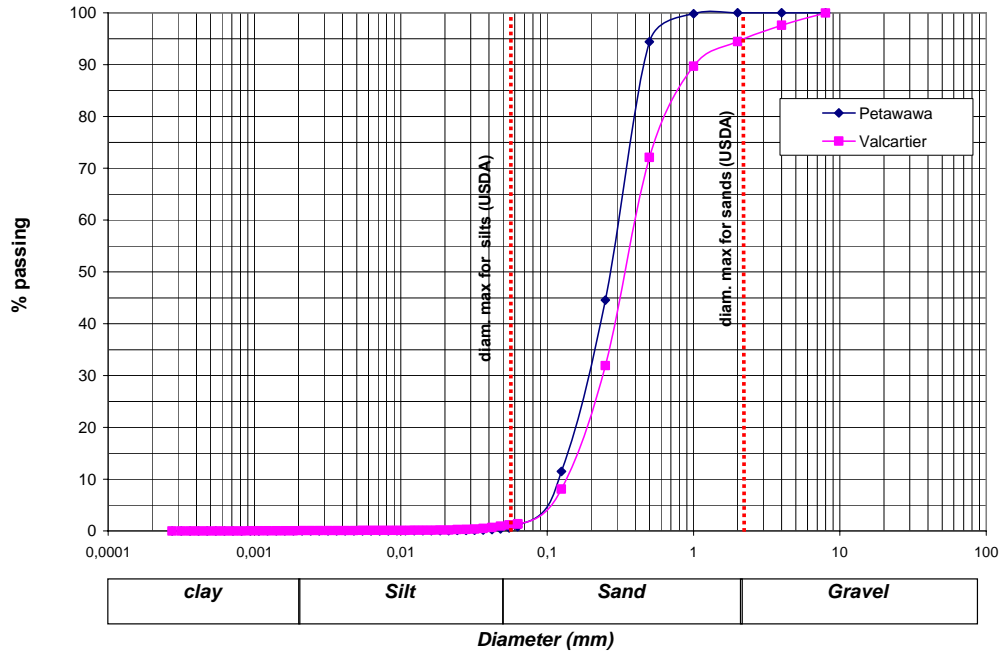


Figure 46. Courbe granulométrique des sols de Valcartier et Petawawa

La teneur en eau de chaque colonne connue, la porosité ainsi que la densité apparente a été déterminées. Une densité réelle de 2650 kg/m³ a été utilisée pour les calculs ().

Tableau 8).

Tableau 8. Propriété des sols de Valcartier et Petawawa

	Colonne	Sol humide	Teneur en eau	Sol sec	Volume total de sol	Volume des pores	Porosité totale	Densité apparente
		kg	kg/kg	kg	L	L		kg/m ³
Valcartier	A	301.1	0.07	280.2	167.4	62.9	0.376	1799
	B	297.1		276.4	168.8	65.7	0.389	1760
	C	297.2		276.5	167.4	64.3	0.384	1775
Petawawa	D	290.0	0.04	279.7	166.0	65.4	0.394	1747
	E	296.8		286.2	168.8	65.8	0.390	1758
	F	298.0		287.4	168.8	65.4	0.387	1766

Tableau 9. Valeurs moyennes de porosité et densité pour chaque sol

sol	Volume total de sol	Volume des pores	Porosité effective	Porosité totale	Densité apparente
	L	L			kg/m ³
Valcartier	168	64	0.259	0.383	1778
Petawawa	168	66	0.328	0.390	1757

Le contenu en métaux pour chaque sol a été analysé. Aucun paramètre n'excède la norme pour les métaux dans les sols établie par le ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec (Tableau 12).

Tableau 10. Concentration en métaux pour chaque sol

	Concentration maximale permise ¹ mg/kg	Petawawa mg/kg	Valcartier mg/kg
Al	—	65166	65752
Ca	—	13988	10451
Co	300	10	9
Cr	800	38	19
Cu	500	8	6
Fe	—	20964	22721
K	—	19345	28019
Mg	—	5880	3934
Mn	2200	521	391
Na	—	25734	22337
Ni	500	10	4
Pb	1000	44	46
Sn	300	0	0
Zn	1500	33	55

¹ Limite pour les sols industriels selon le MDDEP (ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec)

La conductivité hydraulique a été mesurée en utilisant l’infiltromètre de Guelph. La valeur moyenne de conductivité hydraulique saturée (K_{sat}) était de $3,75 \times 10^{-2}$ cm/s pour le sable de Valcartier et $4,55 \times 10^{-2}$ cm/s pour le sable de Petawawa (Tableau 13).

Tableau 11. Valeur moyenne de conductivité hydraulique saturée (cm/s) pour chaque colonne.

K_{sat} (cm/s)					
Valcartier			Petawawa		
Colonne A	Colonne B	Colonne C	Colonne D	Colonne E	Colonne F
2.60E-02	4.80E-02	4.23E-02	4.02E-02	6.34E-02	3.69E-02
3.75E-02			4.55E-02		

Les résultats pour le sable de Valcartier sont en accord avec ceux obtenus par Lewis (Lewis 2007) (K_{sat} de $1,7 \cdot 10^{-2}$ cm/s).

La conductivité hydraulique non saturée, qui dépend de la saturation en eau du sol et de la tension appliquée, a également été mesurée à l’aide d’un infiltromètre de Guelph (Figure 50).

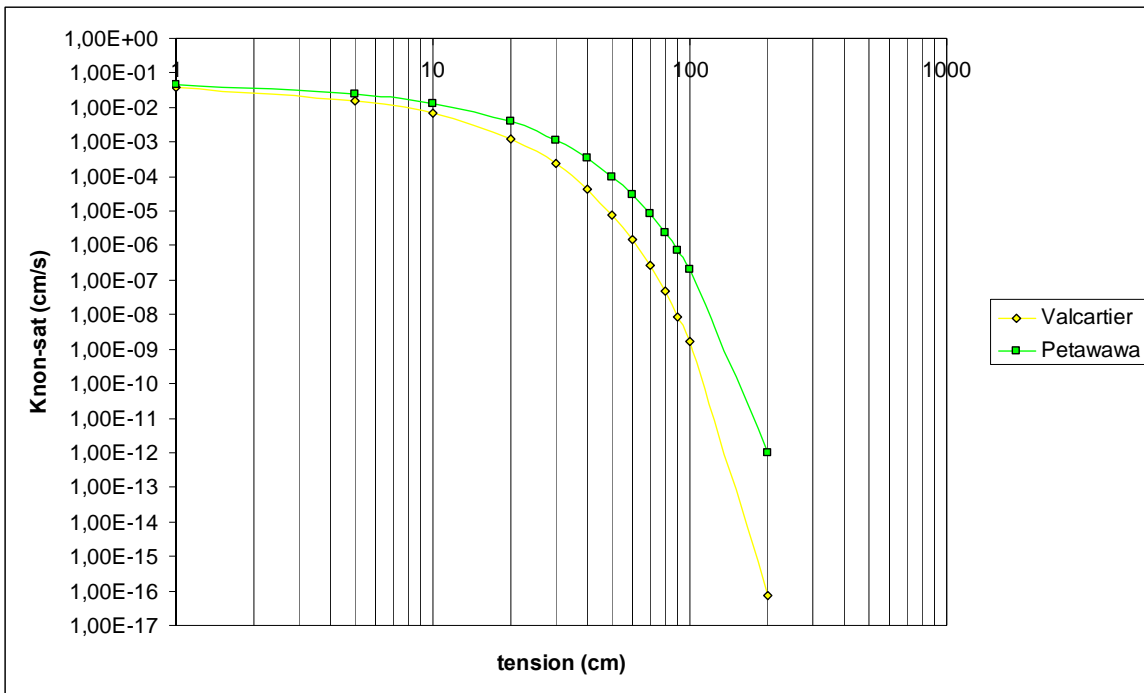


Figure 47. Conductivité hydraulique non saturée moyenne en fonction de la tension des deux sols.

Le sable relativement plus fin de Petawawa présente une conductivité hydraulique non saturée plus élevée en fonction de la tension exercée que le sable de Valcartier. Ces résultats sont en accord avec la théorie où un sable plus fin possède une plus grande capillarité et un lien hydraulique plus fort.

ANNEXE C - GRAPHIQUES DES TENEURS EN EAU

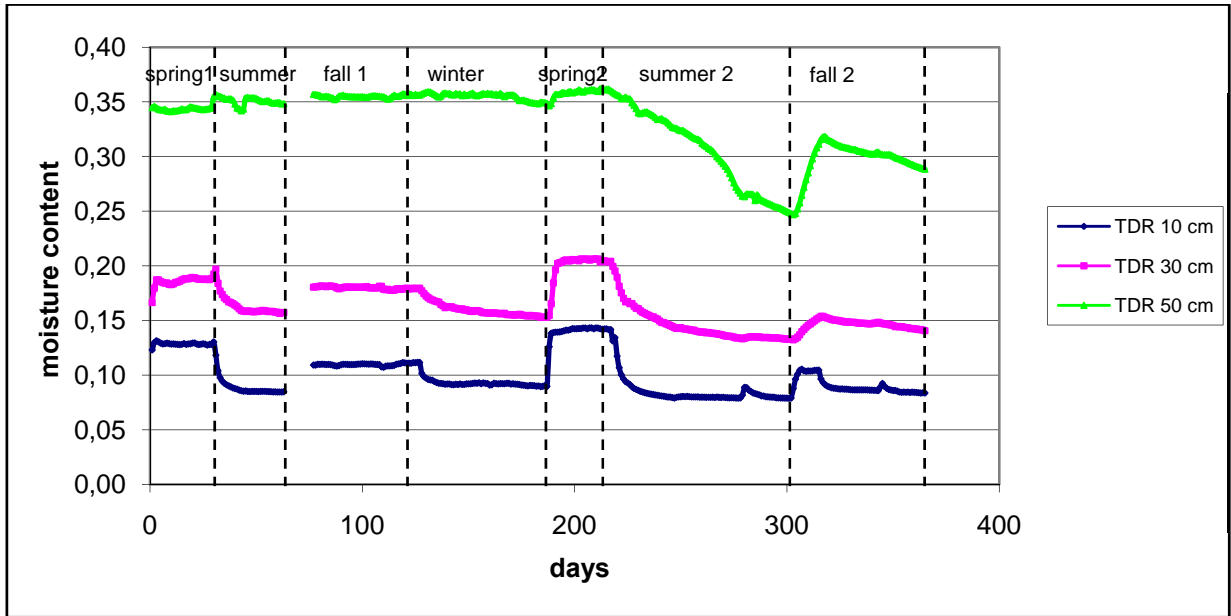


Figure 48. TDR data of column A – Valcartier

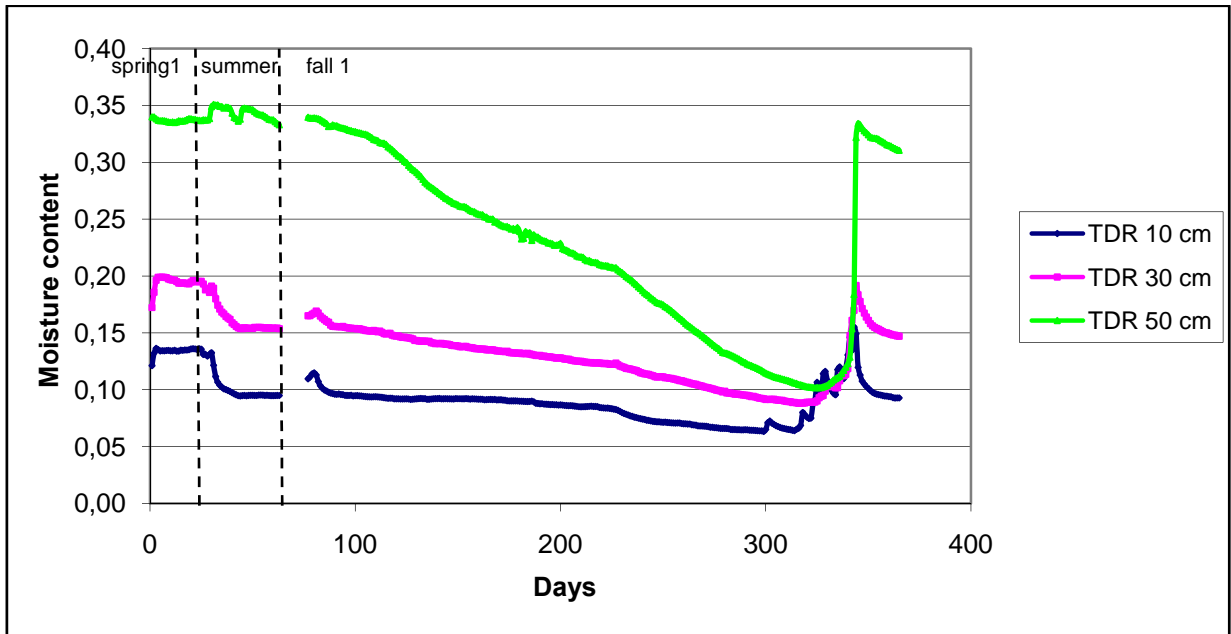


Figure 49. TDR data of column B – Valcartier

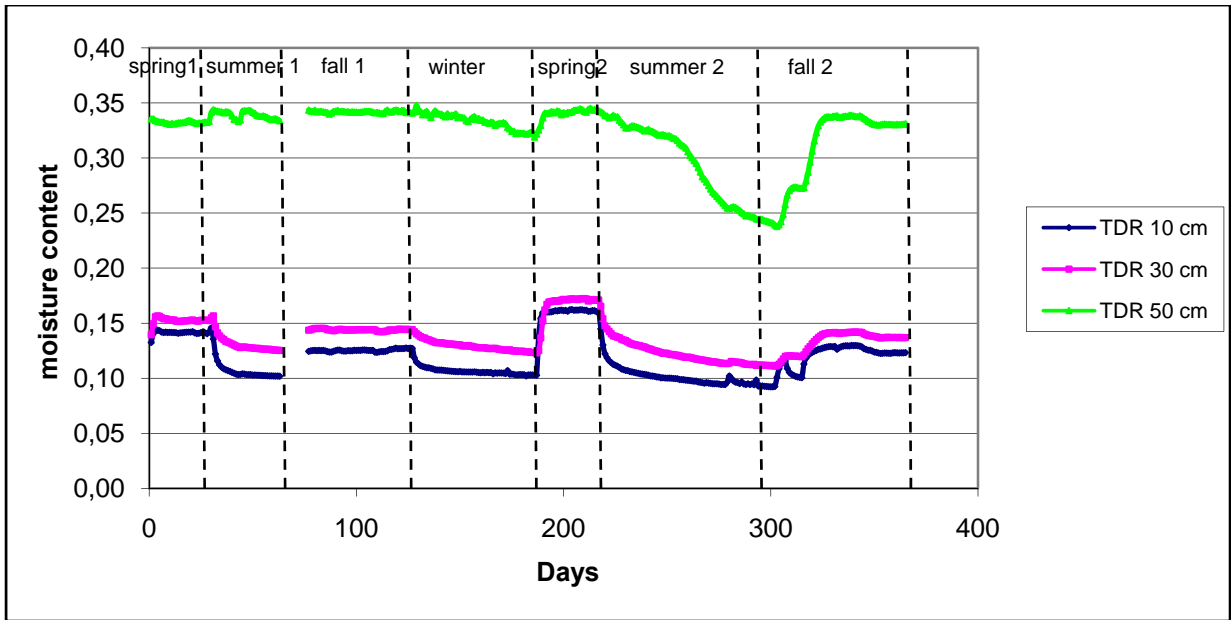


Figure 50. TDR data of column C – Valcartier

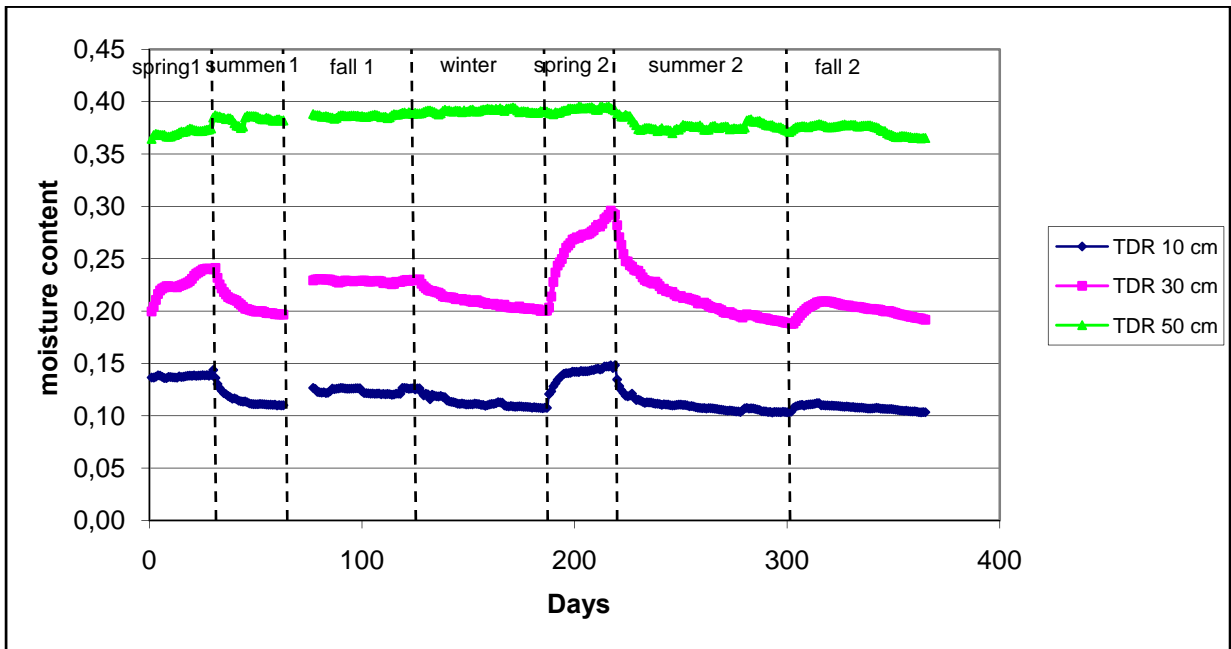


Figure 51. TDR data of column D – Petawawa

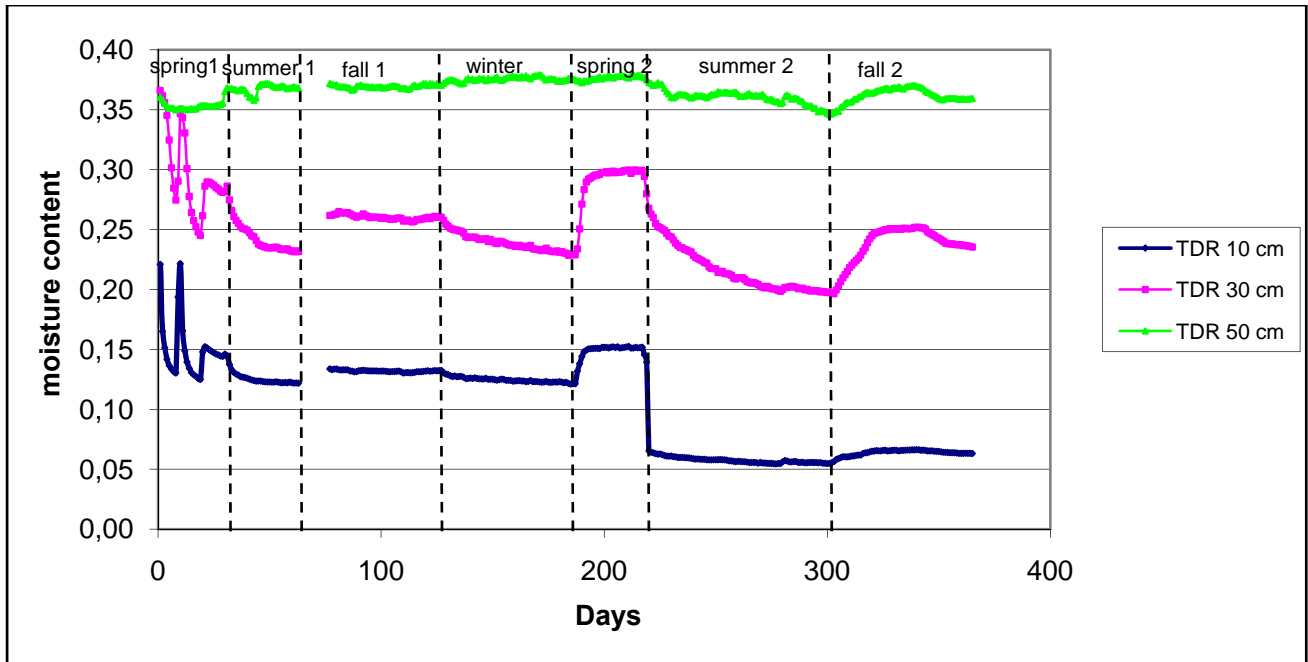


Figure 52. TDR data of column E – Petawawa

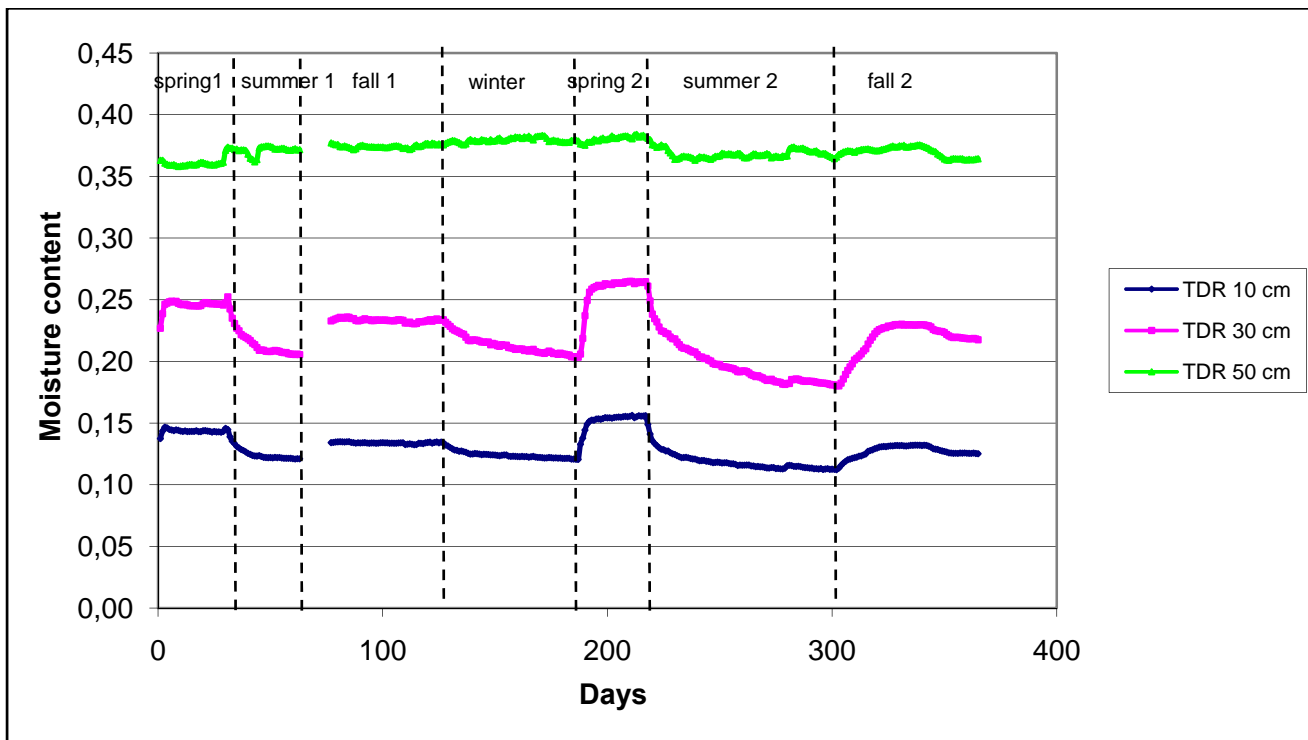


Figure 53. TDR data of column F – Petawawa

ANNEXE D - PROGRAMMATION CR10X

Recharge printemps

```
;{CR10X}
;
;-----
;PROJET Nitro Aurélie
;
;INFILTRATION PRINTEMPS
;
;
;MESURE ET ENREGISTRE LES PARAMETRES DE BASE ET LES TENEUR EN EAU
;CONTROLE ET ENREGISTRE LES PRECIPITATIONS DU SIMULATEUR DE PLUIE
;-----

;Programme exécuté à toutes les 15 mins
;Donc précipitations toutes les 15 mins

*Table 1 Program
  01: 900      Execution Interval (seconds)

;MESURE LES PARAMETRES DE BASE
;-----

1:  Batt Voltage (P10)
  1:  1      Loc [ Bat_Volt  ]

2:  Signature (P19)
  1:  2      Loc [ Signature ]

3:  Internal Temperature (P17)
  1:  3      Loc [ Temp_int  ]

4:  Thermocouple Temp (DIFF) (P14)
  1:  1      Reps
  2:  1      2.5 mV Slow Range
  3:  1      DIFF Channel
  4:  1      Type T (Copper-Constantan)
  5:  3      Ref Temp (Deg. C) Loc [ Temp_int  ]
  6:  4      Loc [ Temp_Ext  ]
  7:  1.0    Mult
  8:  0.0    Offset
;-----

; CONTROLE DU SIMULATEUR DE PLUIE (VALVES)

; Permet le controle des valves lorsque le FLAG 1 est high
; Entre la 540 iem et la 1020 iem minute (9h-17h = 8 hrs) de la journee
;-----

5:  If time is (P92)
  1:  540    Minutes (Seconds --) into a
  2:  1440   Interval (same units as above)
  3:  11     Set Flag 1 High

6:  If time is (P92)
  1:  1020   Minutes (Seconds --) into a
  2:  1440   Interval (same units as above)
  3:  21     Set Flag 1 Low
```

```

;-----
;MESURE "La" AVEC LE TDR100
;-----

7:  TDR100 Measurement (P119)
1:  0          SDM Address
2:  0          La/L for Water Content
3:  3006      MMMP Mux & Probe Selection
4:  32        Waveform Averaging
5:  1         Vp
6:  251       Points
7:  12.5      Cable Length (meters)
8:  4         Window Length (meters)
9:  1         Probe Length (meters)
10: 0.0       Probe Offset (meters)
11: 8         Loc [ La_1      ]
12: 1.0       Mult
13: 0.0       Offset

8:  TDR100 Measurement (P119)
1:  0          SDM Address
2:  0          La/L for Water Content
3:  1106      MMMP Mux & Probe Selection
4:  32        Waveform Averaging
5:  1         Vp
6:  251       Points
7:  14.5      Cable Length (meters)
8:  4         Window Length (meters)
9:  1         Probe Length (meters)
10: 0.0       Probe Offset (meters)
11: 14        Loc [ La_7      ]
12: 1.0       Mult
13: 0.0       Offset

9:  TDR100 Measurement (P119)
1:  0          SDM Address
2:  0          La/L for Water Content
3:  2106      MMMP Mux & Probe Selection
4:  32        Waveform Averaging
5:  1         Vp
6:  251       Points
7:  14.5      Cable Length (meters)
8:  4         Window Length (meters)
9:  1         Probe Length (meters)
10: 0         Probe Offset (meters)
11: 20        Loc [ La_13     ]
12: 1.0       Mult
13: 0.0       Offset

; TRANSFORME "La" EN TENEUR EN EAU
; Dans un premier temps, on corrige les La obtenus avec les tiges
; de teflon pour qu'ils correspondent a des La avec tiges inox
;-----

10: Beginning of Loop (P87)
1:  0          Delay
2:  18         Loop Count

; La (inox) = 1.3466 * La (tef) - 0.4265
; Puis on soustrait le OffSett 0.157

11: Z=X*F (P37)
1:  8          -- X Loc [ La_1      ]

```

```

2: 1.3466   F
3: 26      -- Z Loc [ TEE_1      ]

; 0.5835 = 0.4265 + 0.157

12: Z=X+F (P34)
1: 26      -- X Loc [ TEE_1      ]
2: -0.5835 F
3: 26      -- Z Loc [ TEE_1      ]

;Racine carre Ka = La/L, ou L=0.39
;Racine carre Ka = La * (1/L) = La * (1/0.39) = La * 2.5641

13: Z=X*F (P37)
1: 26      -- X Loc [ TEE_1      ]
2: 2.56410 F
3: 26      -- Z Loc [ TEE_1      ]

14: Z=X*Y (P36)
1: 26      -- X Loc [ TEE_1      ]
2: 26      -- Y Loc [ TEE_1      ]
3: 26      -- Z Loc [ TEE_1      ]

; MULTIPLIE Ka PAR 0.1 POUR UTILISER L'EQUATION POLINOMIALE

15: Z=X*F (P37)
1: 26      -- X Loc [ TEE_1      ]
2: 0.1     F
3: 26      -- Z Loc [ TEE_1      ]

; ON APPLIQUE L'EQUATION DE TOPP DU 3iem ORDRE

16: Polynomial (P55)
1: 1       Reps
2: 26      -- X Loc [ TEE_1      ]
3: 26      -- F(X) Loc [ TEE_1      ]
4: -0.053  C0
5: 0.292   C1
6: -0.055  C2
7: 0.0043  C3
8: 0.0     C4
9: 0.0     C5

17: End (P95)

; ENREGISTRE LES PARAMETRES
;-----

;Ici les donnees sont enregistrees aux 60 minutes

18: If time is (P92)
1: 0       Minutes (Seconds --) into a
2: 60     Interval (same units as above)
3: 10     Set Output Flag High (Flag 0)

19: Set Active Storage Area (P80)
1: 1       Final Storage Area 1
2: 1       Array ID

20: Real Time (P77)
1: 1110   Year,Day,Hour/Minute (midnight = 0000)

21: Sample (P70)
1: 4       Reps

```

```

2: 1      -- Loc [ Bat_Volt ]

22: Sample (P70)
1: 36     Reps
2: 8      -- Loc [ La_1      ]

23: Do (P86)
1: 20     Set Output Flag Low (Flag 0)
;-----
;-----
;+++++++
;SIMULATEUR VALVES ABC (VALCARTIER)
;+++++++

24: If Flag/Port (P91)
1: 11     Do if Flag 1 is High
2: 30     Then Do

; ACTIVE LE RELAIS BRANCHE AU PORT No.8

25: Do (P86)
1: 48     Set Port 8 High

26: Z=F (P30)
1: 1      F
2: 0      Exponent of 10
3: 5      Z Loc [ ValveABC ]

;+++++++

; ENREGISTRE LES HEURES D'OUVERTURE DE LA VALVE

27: Do (P86)
1: 10     Set Output Flag High (Flag 0)

28: Set Active Storage Area (P80)
1: 1      Final Storage Area 1
2: 2      Array ID

29: Real Time (P77)
1: 111    Day,Hour/Minute,Seconds (midnight = 0000)

30: Sample (P70)
1: 1      Reps
2: 5      Loc [ ValveABC ]

31: Do (P86)
1: 20     Set Output Flag Low (Flag 0)

;+++++++

;Ligne no3 = temps d'ouverture de la valves = précipitation
; 0,0735 L/15 min (obtenu avec 22,5 sec aux 15 mins par calibration des buses)

32: Excitation with Delay (P22)
1: 1      Ex Channel
2: 0      Delay W/Ex (units = 0.01 sec)
3: 2250   Delay After Ex (units = 0.01 sec)
4: 0000   mV Excitation

33: Do (P86)
1: 58     Set Port 8 Low

```

```

34:  Z=F (P30)
    1: 0      F
    2: 0      Exponent of 10
    3: 5      Z Loc [ ValveABC ]

;+++++
; ENREGISTRE LES HEURES DE FERMETURE DE LA VALVE

35:  Do (P86)
    1: 10     Set Output Flag High (Flag 0)

36:  Set Active Storage Area (P80)
    1: 1      Final Storage Area 1
    2: 2      Array ID

37:  Real Time (P77)
    1: 111    Day,Hour/Minute,Seconds (midnight = 0000)

38:  Sample (P70)
    1: 1      Reps
    2: 5      Loc [ ValveABC ]

39:  Do (P86)
    1: 20     Set Output Flag Low (Flag 0)

;+++++
;+++++
;SIMULATEUR VALVES DEF (PETAWAWA)
;+++++

; ACTIVE LE RELAIS BRANCHE AU PORT No.7

40:  Do (P86)
    1: 47     Set Port 7 High

41:  Z=F (P30)
    1: 1      F
    2: 0      Exponent of 10
    3: 6      Z Loc [ ValveDEF ]

;+++++

; ENREGISTRE LES HEURES D'OUVERTURE DE LA VALVE

42:  Do (P86)
    1: 10     Set Output Flag High (Flag 0)

43:  Set Active Storage Area (P80)
    1: 1      Final Storage Area 1
    2: 3      Array ID

44:  Real Time (P77)
    1: 111    Day,Hour/Minute,Seconds (midnight = 0000)

45:  Sample (P70)
    1: 1      Reps
    2: 6      Loc [ ValveDEF ]

46:  Do (P86)
    1: 20     Set Output Flag Low (Flag 0)

;+++++

```

```

;Ligne no3 = temps d'ouverture de la valves = précipitation
;0,047 L/15 min (obtenu avec 14,39 sec aux 15 mins par calibration des buses)

47:  Excitation with Delay (P22)
    1: 1      Ex Channel
    2: 0      Delay W/Ex (units = 0.01 sec)
    3: 1439   Delay After Ex (units = 0.01 sec)
    4: 0000   mV Excitation

48:  Do (P86)
    1: 57     Set Port 7 Low

49:  Z=F (P30)
    1: 0      F
    2: 0      Exponent of 10
    3: 6      Z Loc [ ValveDEF ]

;+++++
; ENREGISTRE LES HEURES DE FERMETURE DE LA VALVE

50:  Do (P86)
    1: 10     Set Output Flag High (Flag 0)

51:  Set Active Storage Area (P80)
    1: 1      Final Storage Area 1
    2: 3      Array ID

52:  Real Time (P77)
    1: 111    Day,Hour/Minute,Seconds (midnight = 0000)

53:  Sample (P70)
    1: 1      Reps
    2: 6      Loc [ ValveDEF ]

54:  Do (P86)
    1: 20     Set Output Flag Low (Flag 0)

;+++++

55:  End (P95)

*Table 2 Program
    02: 0.0000 Execution Interval (seconds)

*Table 3 Subroutines

End Program

```

Recharge automne

```
;{CR10X}
;
;-----
;PROJET NITRO AURELIE
;
;INFILTRATION AUTOMNE
;
;
;MESURE ET ENREGISTRE LES PARAMETRES DE BASE ET LES TENEUR EN EAU
;CONTROLE ET ENREGISTRE LES PRECIPITATIONS DU SIMULATEUR DE PLUIE
;-----

;PROGRAMME EXCECUTE AUX 3600 SEC.= 1 HR

*Table 1 Program
  01: 3600      Execution Interval (seconds)

;MESURE LES PARAMETRES DE BASE
;-----
1:  Batt Voltage (P10)
  1:  1          Loc [ Bat_Volt  ]

2:  Signature (P19)
  1:  2          Loc [ Signature ]

3:  Internal Temperature (P17)
  1:  3          Loc [ Temp_int  ]

4:  Thermocouple Temp (DIFF) (P14)
  1:  1          Reps
  2:  1          2.5 mV Slow Range
  3:  1          DIFF Channel
  4:  1          Type T (Copper-Constantan)
  5:  3          Ref Temp (Deg. C) Loc [ Temp_int  ]
  6:  4          Loc [ Temp_Ext  ]
  7:  1.0        Mult
  8:  0.0        Offset
;-----

; CONTROLE DU SIMULATEUR DE PLUIE (VALVES)

; Permet le demarage du programme lorsque FLAG 1 est high
;-----

5:  If Flag/Port (P91)
  1:  11         Do if Flag 1 is High
  2:  30         Then Do
;-----

;MESURE "La" AVEC LE TDR100
;-----

  6:  TDR100 Measurement (P119)
    1:  0          SDM Address
    2:  0          La/L for Water Content
    3:  3006       MMMP Mux & Probe Selection
    4:  32         Waveform Averaging
    5:  1          Vp
    6:  251        Points
    7:  12.5       Cable Length (meters)
    8:  4          Window Length (meters)
    9:  1          Probe Length (meters)
```

```

10: 0.0      Probe Offset (meters)
11: 8        Loc [ La_1      ]
12: 1.0      Mult
13: 0.0      Offset

7:  TDR100 Measurement (P119)
  1: 0        SDM Address
  2: 0        La/L for Water Content
  3: 1106     MMMP Mux & Probe Selection
  4: 32       Waveform Averaging
  5: 1        Vp
  6: 251      Points
  7: 14.5     Cable Length (meters)
  8: 4        Window Length (meters)
  9: 1        Probe Length (meters)
10: 0.0      Probe Offset (meters)
11: 14       Loc [ La_7      ]
12: 1.0      Mult
13: 0.0      Offset

8:  TDR100 Measurement (P119)
  1: 0        SDM Address
  2: 0        La/L for Water Content
  3: 2106     MMMP Mux & Probe Selection
  4: 32       Waveform Averaging
  5: 1        Vp
  6: 251      Points
  7: 14.5     Cable Length (meters)
  8: 4        Window Length (meters)
  9: 1        Probe Length (meters)
10: 0        Probe Offset (meters)
11: 20       Loc [ La_13     ]
12: 1.0      Mult
13: 0.0      Offset

; TRANSFORME "La" EN TENEUR EN EAU
; Dans un premier temps, on corrige les La obtenus avec les tiges
; de téflon pour qu'ils correspondent a des La avec tiges inox
;-----

9:  Beginning of Loop (P87)
  1: 0        Delay
  2: 18       Loop Count

; La (inox) = 1.3466 * La (tef) - 0.4265
; Puis on soustrait le OffSet 0.157

10:  Z=X*F (P37)
  1: 8        -- X Loc [ La_1      ]
  2: 1.3466   F
  3: 26       -- Z Loc [ TEE_1     ]

; 0.5835 = 0.4265 + 0.157

11:  Z=X+F (P34)
  1: 26       -- X Loc [ TEE_1     ]
  2: -0.5835  F
  3: 26       -- Z Loc [ TEE_1     ]

;Racine carre Ka = La/L, ou L=0.39
;Racine carre Ka = La * (1/L) = La * (1/0.39) = La * 2.5641

12:  Z=X*F (P37)
  1: 26       -- X Loc [ TEE_1     ]

```



```

2: 2.56410 F
3: 26 -- Z Loc [ TEE_1 ]

13: Z=X*Y (P36)
1: 26 -- X Loc [ TEE_1 ]
2: 26 -- Y Loc [ TEE_1 ]
3: 26 -- Z Loc [ TEE_1 ]
; MULTIPLIE Ka PAR 0.1 POUR UTILISER L'EQUATION POLINOMIALE

14: Z=X*F (P37)
1: 26 -- X Loc [ TEE_1 ]
2: 0.1 F
3: 26 -- Z Loc [ TEE_1 ]

; ON APPLIQUE L'EQUATION DE TOPP DU 3iem ORDRE

15: Polynomial (P55)
1: 1 Reps
2: 26 -- X Loc [ TEE_1 ]
3: 26 -- F(X) Loc [ TEE_1 ]
4: -0.053 C0
5: 0.292 C1
6: -0.055 C2
7: 0.0043 C3
8: 0.0 C4
9: 0.0 C5

16: End (P95)

; ENREGISTRE LES PARAMETRES
;-----
;Ici les donnees sont enregistrees aux 60 minutes

17: Do (P86)
1: 10 Set Output Flag High (Flag 0)

18: Set Active Storage Area (P80)
1: 1 Final Storage Area 1
2: 1 Array ID

19: Real Time (P77)
1: 1110 Year,Day,Hour/Minute (midnight = 0000)

20: Sample (P70)
1: 4 Reps
2: 1 -- Loc [ Bat_Volt ]

21: Sample (P70)
1: 36 Reps
2: 8 -- Loc [ La_1 ]

22: Do (P86)
1: 20 Set Output Flag Low (Flag 0)
;-----
;-----

;OUVRE LES VALVES AUX 4 HEURES (240 min.)

23: If time is (P92)
1: 0 Minutes (Seconds --) into a
2: 240 Interval (same units as above)
3: 30 Then Do

```

```

;+++++
;SIMULATEUR VALVES ABC (VALCARTIER)
;+++++

24:  If Flag/Port (P91)
    1: 11      Do if Flag 1 is High
    2: 30      Then Do

; ACTIVE LE RELAIS BRANCHE AU PORT No.8

25:  Do (P86)
    1: 48      Set Port 8 High

26:  Z=F (P30)
    1: 1      F
    2: 0      Exponent of 10
    3: 5      Z Loc [ ValveABC ]

;+++++
; ENREGISTRE LES HEURES D'OUVERTURE DE LA VALVE

27:  Do (P86)
    1: 10      Set Output Flag High (Flag 0)

28:  Set Active Storage Area (P80)
    1: 1      Final Storage Area 1
    2: 2      Array ID

29:  Real Time (P77)
    1: 111    Day,Hour/Minute,Seconds (midnight = 0000)

30:  Sample (P70)
    1: 1      Reps
    2: 5      Loc [ ValveABC ]

31:  Do (P86)
    1: 20      Set Output Flag Low (Flag 0)

;+++++
;La ligne 3 represente le temps d'ouverture de la valve= 27 SEC./4HR
; = 0,088L/4 hr obtenu par calibration des buses

32:  Excitation with Delay (P22)
    1: 1      Ex Channel
    2: 0      Delay W/Ex (units = 0.01 sec)
    3: 2700   Delay After Ex (units = 0.01 sec)
    4: 0000   mV Excitation

33:  Do (P86)
    1: 58      Set Port 8 Low

34:  Z=F (P30)
    1: 0      F
    2: 0      Exponent of 10
    3: 5      Z Loc [ ValveABC ]

;+++++
; ENREGISTRE LES HEURES DE FERMETURE DE LA VALVE

35:  Do (P86)

```

```

1: 10          Set Output Flag High (Flag 0)

36: Set Active Storage Area (P80)
1: 1          Final Storage Area 1
2: 2          Array ID

37: Real Time (P77)
1: 111       Day,Hour/Minute,Seconds (midnight = 0000)

38: Sample (P70)
1: 1          Reps
2: 5          Loc [ ValveABC ]

39: Do (P86)
1: 20         Set Output Flag Low (Flag 0)

;+++++
;+++++
;SIMULATEUR VALVES DEF (PETAWAWA)
;+++++

; ACTIVE LE RELAIS BRANCHE AU PORT No.7

40: Do (P86)
1: 47         Set Port 7 High

41: Z=F (P30)
1: 1          F
2: 0          Exponent of 10
3: 6          Z Loc [ ValveDEF ]

;+++++

; ENREGISTRE LES HEURES D'OUVERTURE DE LA VALVE

42: Do (P86)
1: 10         Set Output Flag High (Flag 0)

43: Set Active Storage Area (P80)
1: 1          Final Storage Area 1
2: 3          Array ID

44: Real Time (P77)
1: 111       Day,Hour/Minute,Seconds (midnight = 0000)

45: Sample (P70)
1: 1          Reps
2: 6          Loc [ ValveDEF ]

46: Do (P86)
1: 20         Set Output Flag Low (Flag 0)

;+++++

;Ligne no3 = temps d'ouverture de la valves = 17 SEC/4 HR
; = 0,056 L/4 hr obtenu par calibration des buses

47: Excitation with Delay (P22)
1: 1          Ex Channel
2: 0          Delay W/Ex (units = 0.01 sec)
3: 1700       Delay After Ex (units = 0.01 sec)
4: 0000       mV Excitation

```

```

48: Do (P86)
   1: 57      Set Port 7 Low

49: Z=F (P30)
   1: 0      F
   2: 0      Exponent of 10
   3: 6      Z Loc [ ValveDEF ]

;+++++
; ENREGISTRE LES HEURES DE FERMETURE DE LA VALVE

50: Do (P86)
   1: 10     Set Output Flag High (Flag 0)

51: Set Active Storage Area (P80)
   1: 1      Final Storage Area 1
   2: 3      Array ID

52: Real Time (P77)
   1: 111   Day,Hour/Minute,Seconds (midnight = 0000)

53: Sample (P70)
   1: 1      Reps
   2: 6      Loc [ ValveDEF ]

54: Do (P86)
   1: 20     Set Output Flag Low (Flag 0)

```

```

;+++++

```

```

55: End (P95)

56: End (P95)

57: End (P95)

```

```

*Table 2 Program
  02: 0.0000 Execution Interval (seconds)

```

```

*Table 3 Subroutines

```

```

End Program

```

Période de séchage

```

;{CR10X}
;
;-----
;PROJET Nitro Aurélie
;
;Période de séchage
;
;;MESURE ET ENREGISTRE LES PARAMETRES DE BASE ET LES TENEUR EN EAU
;-----
; Le programme est exécuté aux heures

```

```

*Table 1 Program
  01: 3600 Execution Interval (seconds)

```

```

;MESURE LES PARAMETRES DE BASE
;-----

```

```

1: Batt Voltage (P10)
  1: 1      Loc [ Bat_Volt ]

```

```

2: Signature (P19)
  1: 2          Loc [ Signature ]

3: Internal Temperature (P17)
  1: 3          Loc [ Temp_int  ]

4: Thermocouple Temp (DIFF) (P14)
  1: 1          Repts
  2: 1          2.5 mV Slow Range
  3: 1          DIFF Channel
  4: 1          Type T (Copper-Constantan)
  5: 3          Ref Temp (Deg. C) Loc [ Temp_int  ]
  6: 4          Loc [ Temp_Ext  ]
  7: 1.0        Mult
  8: 0.0        Offset
;-----
; Permet le demarage du programme lorsque FLAG 1 est high
;-----

5: If Flag/Port (P91)
  1: 11         Do if Flag 1 is High
  2: 30         Then Do

;-----
;MESURE "La" AVEC LE TDR100
;-----

6: TDR100 Measurement (P119)
  1: 0          SDM Address
  2: 0          La/L for Water Content
  3: 3006       MMMP Mux & Probe Selection
  4: 32         Waveform Averaging
  5: 1          Vp
  6: 251        Points
  7: 12.5       Cable Length (meters)
  8: 4          Window Length (meters)
  9: 1          Probe Length (meters)
 10: 0.0        Probe Offset (meters)
 11: 8          Loc [ La_1      ]
 12: 1.0        Mult
 13: 0.0        Offset

7: TDR100 Measurement (P119)
  1: 0          SDM Address
  2: 0          La/L for Water Content
  3: 1106       MMMP Mux & Probe Selection
  4: 32         Waveform Averaging
  5: 1          Vp
  6: 251        Points
  7: 14.5       Cable Length (meters)
  8: 4          Window Length (meters)
  9: 1          Probe Length (meters)
 10: 0.0        Probe Offset (meters)
 11: 14         Loc [ La_7      ]
 12: 1.0        Mult
 13: 0.0        Offset

8: TDR100 Measurement (P119)
  1: 0          SDM Address
  2: 0          La/L for Water Content
  3: 2106       MMMP Mux & Probe Selection
  4: 32         Waveform Averaging

```

```

5: 1      Vp
6: 251    Points
7: 14.5   Cable Length (meters)
8: 4      Window Length (meters)
9: 1      Probe Length (meters)
10: 0     Probe Offset (meters)
11: 20    Loc [ La_13      ]
12: 1.0   Mult
13: 0.0   Offset

; TRANSFORME "La" EN TENEUR EN EAU
; Dans un premier temps, on corrige les La obtenus avec les tiges
; de teflon pour qu'ils correspondent a des La avec tiges inox
;-----
9:  Beginning of Loop (P87)
1:  0      Delay
2:  18     Loop Count

; La (inox) = 1.3466 * La (tef) - 0.4265
; Puis on soustrait le OffSett 0.157

10:  Z=X*F (P37)
1:  8      -- X Loc [ La_1      ]
2:  1.3466  F
3:  26     -- Z Loc [ TEE_1     ]

; 0.5835 = 0.4265 + 0.157
11:  Z=X+F (P34)
1:  26     -- X Loc [ TEE_1     ]
2:  -0.5835 F
3:  26     -- Z Loc [ TEE_1     ]

;Racine carre Ka = La/L, ou L=0.39
;Racine carre Ka = La * (1/L) = La * (1/0.39) = La * 2.5641

12:  Z=X*F (P37)
1:  26     -- X Loc [ TEE_1     ]
2:  2.56410 F
3:  26     -- Z Loc [ TEE_1     ]

13:  Z=X*Y (P36)
1:  26     -- X Loc [ TEE_1     ]
2:  26     -- Y Loc [ TEE_1     ]
3:  26     -- Z Loc [ TEE_1     ]

; MULTIPLIE Ka PAR 0.1 POUR UTILISER L'EQUATION POLINOMIALE

14:  Z=X*F (P37)
1:  26     -- X Loc [ TEE_1     ]
2:  0.1     F
3:  26     -- Z Loc [ TEE_1     ]

; ON APPLIQUE L'EQUATION DE TOPP DU 3iem ORDRE

15:  Polynomial (P55)
1:  1      Reps
2:  26     -- X Loc [ TEE_1     ]
3:  26     -- F(X) Loc [ TEE_1     ]
4:  -0.053  C0
5:  0.292   C1
6:  -0.055  C2
7:  0.0043  C3
8:  0.0     C4

```

```

9: 0.0      C5

16: End (P95)

; ENREGISTRE LES PARAMETRES
;-----

;Ici les donnees sont enregistrees aux 60 minutes

17: Do (P86)
  1: 10      Set Output Flag High (Flag 0)

18: Set Active Storage Area (P80)
  1: 1      Final Storage Area 1
  2: 1      Array ID

19: Real Time (P77)
  1: 1110    Year,Day,Hour/Minute (midnight = 0000)

20: Sample (P70)
  1: 4      Reps
  2: 1      -- Loc [ Bat_Volt ]

21: Sample (P70)
  1: 36     Reps
  2: 8      -- Loc [ La_1      ]

22: Do (P86)
  1: 20      Set Output Flag Low (Flag 0)
;-----
;-----

23: End (P95)

*Table 2 Program
  02: 0.0000 Execution Interval (seconds)

*Table 3 Subroutines

End Program

```

Calibration des buses

```

;{CR10X}
;
;-----
;PROJET Nitro Aurélie
;
;Calibration des buses
;
;
;MESURE LES PARAMETRES DE BASE
;CONTROLE ET ENREGISTRE LES PRECIPITATIONS DU SIMULATEUR DE PLUIE
;-----

*Table 1 Program
  01: 3600   Execution Interval (seconds)

;MESURE LES PARAMETRES DE BASE

```

```

;-----
1: Batt Voltage (P10)
  1: 1      Loc [ Bat_Volt  ]

2: Signature (P19)
  1: 2      Loc [ Signature ]

3: Internal Temperature (P17)
  1: 3      Loc [ Temp_int  ]

4: Thermocouple Temp (DIFF) (P14)
  1: 1      Repts
  2: 1      2.5 mV Slow Range
  3: 1      DIFF Channel
  4: 1      Type T (Copper-Constantan)
  5: 3      Ref Temp (Deg. C) Loc [ Temp_int  ]
  6: 4      Loc [ Temp_Ext  ]
  7: 1.0    Mult
  8: 0.0    Offset
;-----

; CONTROLE DU SIMULATEUR DE PLUIE (VALVES)

; Permet le demarage du programme lorsque FLAG 1 est high
;-----

5: If Flag/Port (P91)
  1: 11     Do if Flag 1 is High
  2: 30     Then Do

;+++++
;SIMULATEUR VALVES ABC (VALCARTIER)
;+++++

6: If Flag/Port (P91)
  1: 11     Do if Flag 1 is High
  2: 30     Then Do

; ACTIVE LE RELAIS BRANCHE AU PORT No.8

7: Do (P86)
  1: 48     Set Port 8 High

8: Z=F (P30)
  1: 1      F
  2: 0      Exponent of 10
  3: 5      Z Loc [ ValveABC  ]

;+++++

; ENREGISTRE LES HEURES D'OUVERTURE DE LA VALVE

9: Do (P86)
  1: 10     Set Output Flag High (Flag 0)

10: Set Active Storage Area (P80)
  1: 1      Final Storage Area 1
  2: 2      Array ID

11: Real Time (P77)
  1: 111    Day,Hour/Minute,Seconds (midnight = 0000)

12: Sample (P70)

```



```

1: 1      Reps
2: 5      Loc [ ValveABC ]

13: Do (P86)
1: 20     Set Output Flag Low (Flag 0)

;+++++

;La ligne 3 représente le temps d'ouverture de la valve
; calibration de 30 secs.

14: Excitation with Delay (P22)
1: 1      Ex Channel
2: 0      Delay W/Ex (units = 0.01 sec)
3: 3000   Delay After Ex (units = 0.01 sec)
4: 0000   mV Excitation

15: Do (P86)
1: 58     Set Port 8 Low

16: Z=F (P30)
1: 0      F
2: 0      Exponent of 10
3: 5      Z Loc [ ValveABC ]

;+++++
; ENREGISTRE LES HEURES DE FERMETURE DE LA VALVE

17: Do (P86)
1: 10     Set Output Flag High (Flag 0)

18: Set Active Storage Area (P80)
1: 1      Final Storage Area 1
2: 2      Array ID

19: Real Time (P77)
1: 111    Day,Hour/Minute,Seconds (midnight = 0000)

20: Sample (P70)
1: 1      Reps
2: 5      Loc [ ValveABC ]

21: Do (P86)
1: 20     Set Output Flag Low (Flag 0)

;+++++
;+++++
;SIMULATEUR VALVES DEF (PETAWAWA)
;+++++

; ACTIVE LE RELAIS BRANCHE AU PORT No.7

22: Do (P86)
1: 47     Set Port 7 High

23: Z=F (P30)
1: 1      F
2: 0      Exponent of 10
3: 6      Z Loc [ ValveDEF ]
;+++++

; ENREGISTRE LES HEURES D'OUVERTURE DE LA VALVE

24: Do (P86)

```

```

1: 10      Set Output Flag High (Flag 0)

25: Set Active Storage Area (P80)
1: 1      Final Storage Area 1
2: 3      Array ID

26: Real Time (P77)
1: 111    Day,Hour/Minute,Seconds (midnight = 0000)

27: Sample (P70)
1: 1      Reps
2: 6      Loc [ ValveDEF ]

28: Do (P86)
1: 20     Set Output Flag Low (Flag 0)

;+++++
;Ligne no3 = temps d'ouverture de la valves = précipitation

29: Excitation with Delay (P22)
1: 1      Ex Channel
2: 0      Delay W/Ex (units = 0.01 sec)
3: 3000   Delay After Ex (units = 0.01 sec)
4: 0000   mV Excitation

30: Do (P86)
1: 57     Set Port 7 Low

31: Z=F (P30)
1: 0      F
2: 0      Exponent of 10
3: 6      Z Loc [ ValveDEF ]

;+++++
; ENREGISTRE LES HEURES DE FERMETURE DE LA VALVE

32: Do (P86)
1: 10     Set Output Flag High (Flag 0)

33: Set Active Storage Area (P80)
1: 1      Final Storage Area 1
2: 3      Array ID

34: Real Time (P77)
1: 111    Day,Hour/Minute,Seconds (midnight = 0000)

35: Sample (P70)
1: 1      Reps
2: 6      Loc [ ValveDEF ]

36: Do (P86)
1: 20     Set Output Flag Low (Flag 0)

;+++++

37: End (P95)

38: End (P95)

*Table 2 Program
 02: 0.0000 Execution Interval (seconds)

*Table 3 Subroutines

```

End Program

-Input Locations-

1	Bat_Volt	1	0	0
2	Signature	1	0	1
3	Temp_int	1	1	1
4	Temp_Ext	1	0	1
5	ValveABC	1	2	2
6	ValveDEF	1	2	2
7	_____	0	0	0
8	La_1	3	0	0
9	La_2	11	0	0
10	La_3	11	0	0
11	La_4	11	0	0
12	La_5	11	0	0
13	La_6	11	0	0
14	La_7	3	0	0
15	La_8	11	0	0
16	La_9	11	0	0
17	La_10	11	0	0
18	La_11	11	0	0
19	La_12	11	0	0
20	La_13	3	0	0
21	La_14	11	0	0
22	La_15	11	0	0
23	La_16	11	0	0
24	La_17	11	0	0
25	La_18	19	0	0
26	TEE_1	3	0	0
27	TEE_2	11	0	0
28	TEE_3	11	0	0
29	TEE_4	11	0	0
30	TEE_5	11	0	0
31	TEE_6	11	0	0
32	TEE_7	11	0	0
33	TEE_8	11	0	0
34	TEE_9	11	0	0
35	TEE_10	11	0	0
36	TEE_11	11	0	0
37	TEE_12	11	0	0
38	TEE_13	11	0	0
39	TEE_14	11	0	0
40	TEE_15	11	0	0
41	TEE_16	11	0	0
42	TEE_17	11	0	0
43	TEE_18	19	0	0

-Program Security-

0000

0000

0000

-Mode 4-

-Final Storage Area 2-

0

-CR10X ID-

0

-CR10X Power Up-

3

ANNEXE E - RÉSULTATS EAUX SOUTERRAINE ET DE SURFACE POUR VALCARTIER ET PETAWAWA

BDL : below detection limit (sous la limite de détection)

FP : firing position (position de tir)

Tableau 12. Résultats eau souterraine pour Valcartier

Échantillon	Préservatif	Date d'échantillonnage	Champs de tir	Activité	Emplacement du puits (m)	Profondeur à l'eau souterraine (m)	Hauteur d'eau au-dessus du sommet de la crépine (m)	Lithologie à la crépine	2-MNG	1-MNG	1,3-DNG	1,2-DNG	NG
									ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
PO-14- 3 m	none	juin-08		Carpiquet	75 amont FP	0,962	-0,305		BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
PO-15-5 m	none	juin-08		Carpiquet	35 amont FP	1,669	-0,23		BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
PO-16-3 m	none	juil-08		Arnhem	432 aval FP				BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
PO-64-5m	none	juin-08		boffin	754	2,57	0,59	sable fin-moyen	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
PO-244	none	juin-08	filtré	famagusta	100 aval FP	0,541	0,22	sable fin silteux	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
A-9-17 m	none	juin-08		Arnhem	131 aval FP	13,408	1,62	sable moyen-fin	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL

Tableau 13. Résultats eau souterraine et de surface pour Petawawa

Échantillon	Préservatif	Date d'échantillonnage	Champs de tir	Activité	Emplacement du puits	Profondeur à l'eau souterraine (m)	Hauteur d'eau au-dessus du sommet de la crépine (m)	Lithologie à la crépine	2-MNG	1-MNG	1,3-DNG	1,2-DNG	NG	NO3-	NO2-	ClO4-
									ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm	ppm	ppb
Eaux souterraines																
GW-A-7	bisulfate	mai-08	Area A	anti-tank	10 m aval FP	1,76	4,07	Roc fracturé	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	2,5	0,02	0,3
GW-DF-6	bisulfate	mai-08	hotel tower	artillery, mortar	55 m amont FP	7,95	0,75	sable, médium à grossier	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL			
GW-DF-15	bisulfate	mai-08	hotel tower	artillery, mortar	200 m aval FP	7,96	2,21	sable, médium à grossier	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL			BDL
GW-DF-20 (s)	bisulfate	mai-08	Area 2	anti-tank, artillery	120 m aval FP	7,66	2,04	sable	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	0,6	BDL	BDL
GW-DF-21 (d)	bisulfate	mai-08	Area G	anti-tank, artillery	440 m aval FP	4,44	6,38	sable	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL			
GW-DF-22 (d)	bisulfate	mai-08	Area G	anti-tank, artillery	200 m aval FP	6,27	4,43	sable	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	0,5	BDL	BDL
GW-DF-23 (d)	bisulfate	mai-08	Area G	anti-tank, artillery	440 aval FP	8,93	1,84	sable	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	1,5	BDL	BDL
GW-8-4 (s)	bisulfate	mai-08	Area 8	anti-tank	50 m aval FP	0,55	2,17	Roc	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL			
GW-8-4 (d)	bisulfate	mai-08	Area 8	anti-tank	50 m aval FP	0,75	6,61	Roc	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL			
GW-8-17	bisulfate	mai-08	Area 8	anti-tank	9 m aval FP	4,89	7,31	Roc fracturé	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	0,5	BDL	0,4
Eaux de surface																
SW-R4B	bisulfate	mai-08	demolition		3 km de parcours				BDL	BDL	BDL	BDL	BDL			
SW-R6*	bisulfate	mai-08	demolition		3 km de parcours				BDL	BDL	BDL	BDL	BDL			