Université du Québec Institut National de la Recherche Scientifique Centre Eau Terre Environnement

ATTÉNUATION NATURELLE DE LA NITROGLYCÉRINE PROVENANT DE RÉSIDUS DE PROPULSIF

Caractérisation du transport et des processus de dégradation dans la zone non saturée

Par

Geneviève BORDELEAU

Thèse présentée pour l'obtention du grade de Philosophiae doctor (Ph.D.) en sciences de l'eau

Jury d'évaluation

Président du jury et examinateur interne

Examinateur externe

Examinateur externe

Directeur de recherche

Codirectrice de recherche

Guy Ampleman Recherche et développement pour la défense Canada - Valcartier

Daniel Cassidy University of Western Michigan

Jeffrey Lewis Swedish Defence Research Agency (FOI)

Richard Martel INRS-ETE

Martine M. Savard Commission Géologique du Canada

© Droits réservés de Geneviève Bordeleau, 2012

RÉSUMÉ

Il est reconnu depuis plusieurs années maintenant que les activités d'entraînement militaire peuvent avoir des conséquences sur la qualité des sols, des eaux souterraines et des eaux de surface. Les champs de tir anti-char comptent parmi les sites les plus touchés, autant à la zone d'impact qu'au pas de tir. Au pas de tir, la contamination est reliée à la combustion incomplète du propulsif, lequel est principalement constitué de nitroglycérine (NG) et de nitrocellulose (NC). Dans ce contexte, le transport et la dégradation de la NG sont complexes, précisément à cause de son inclusion dans une matrice de NC insoluble dans l'eau et stable en conditions environnementales. L'objectif principal de la thèse est donc de caractériser le transport et l'atténuation naturelle de la NG provenant des résidus de propulsif, afin d'évaluer les risques de contamination de l'eau souterraine par la NG et ses produits de dégradation.

Pour ce faire, une étude de terrain a eu lieu sur les pas de tir de deux sites anti-char, soit un site en activité, et un ancien site, fermé depuis plus de 35 ans. Au total, une centaine d'échantillons d'eau et 65 échantillons de sol ont été prélevés et analysés. Les résultats démontrent que la NG présente dans les sols à l'ancien site ne se dissout plus dans l'eau d'infiltration, et que sa présence en sous-surface est plutôt liée à la migration de fines particules de propulsif, qui ne posent plus de risque pour la qualité de l'eau souterraine. En revanche, au site actif, la NG et ses produits de dégradation (dinitroglycérine, mononitroglycérine, nitrate) sont détectés dans l'eau interstitielle du sol. La NG est donc lessivée à partir des résidus frais, avant d'être progressivement dégradée dans la zone non saturée.

Afin d'identifier les processus pouvant contribuer à dégrader la NG sur les champs de tir, plus de 125 séries d'essais en laboratoire ont été réalisées, totalisant plus de 1 200 échantillons. Les résultats démontrent que les principaux processus sont la photolyse des particules de propulsif à la surface du sol, la biodégradation de la NG dissoute, ainsi que la dégradation de la NG en présence de carbone organique dans le sol. Pour chaque processus, des analyses isotopiques du nitrate produit ont été réalisées, afin de déterminer si cette approche peut permettre de : 1) identifier les processus de dégradation ayant cours à un site donné, et 2) distinguer l'apport des activités d'entraînement militaire et des autres sources potentielles à la charge en nitrate dans les aquifères. Les résultats démontrent que dans certains cas, les isotopes représentent un outil pour faire la distinction entre différentes sources de nitrate dans les aquifères aux alentours des bases militaires. Également, les analyses isotopiques ont permis de mieux distinguer les processus de dégradation responsables de la présence de nitrate dans l'eau interstitielle au site en activité, soit la combustion incomplète du propulsif et la dégradation liée à la présence de carbone organique dans le sol.

Enfin, le principal apport scientifique de cette étude est un modèle conceptuel de l'atténuation naturelle de la NG provenant des résidus de propulsif, ainsi qu'une estimation des vitesses de réaction des principaux processus de dégradation impliqués. Il s'agit ici d'une première étude visant à caractériser en profondeur l'atténuation naturelle de la NG. Éventuellement, une compréhension accrue des processus pourrait permettre d'exploiter ceux-ci afin d'optimiser la dégradation de la NG et réduire son impact environnemental.

ABSTRACT

It has been recognized for several years now that military training activities can have an impact on the quality of soils, groundwater and surface water. Anti-tank training ranges are among the most contaminated sites, both at the impact zone and at the firing position. The contamination at the firing position is due to the incomplete combustion of the propellant, which is mainly composed of nitroglycerin (NG) and nitrocellulose (NC). The environmental fate of NG is complex, precisely due to its inclusion within a NC matrix, which is not water soluble and is very stable under environmental conditions. The main objective of the thesis is therefore to characterize the transport and natural attenuation of NG in the context of propellant residue deposition, in order to evaluate the risk of groundwater contamination related to NG and its degradation products.

To do so, a field study was conducted at the firing positions of two anti-tank ranges, namely an active range, and a legacy range which has been closed for over 35 years. In total, 100 water samples and 65 soil samples were collected and analyzed. Results show that the NG present in soils at the legacy site does not dissolve into pore water anymore, and that its presence at depth is related to the migration of fine propellant particles, which do not pose a threat to groundwater quality. In contrast, at the active site NG and its degradation products (dinitroglycerin, mononitroglycerin, nitrate) are detected in pore water. NG is therefore leached from the fresh propellant residues, before being progressively degraded in the unsaturated zone.

In order to identify the processes that may contribute to NG degradation on training ranges, more than 125 series of laboratory experiments were conducted, for a total of over 1 200 samples. Results show that the most significant processes are photolysis of propellant particles at the soil surface, biodegradation of dissolved NG, and degradation of NG related to the presence of organic carbon in soil. For each process, isotopic analyses of the produced nitrate were realized, in order to determine whether this approach can allow us to: 1) identify the degradation processes taking place at a specific site, and 2) distinguish between the contribution of military training activities and other sources to the nitrate load in aquifers. The results show that in some cases, isotopes can serve as a tool for the distinction of nitrate sources in aquifers around military facilities. Moreover, the isotopic analyses allowed distinguishing the degradation processes responsible for the presence of nitrate in pore water at the active training range, namely the incomplete combustion of propellant, as well as degradation related to organic carbon in soil.

Finally, the main scientific advancement in this study is a conceptual model of the natural attenuation of NG in the context of propellant residues, as well as an estimate of the reaction rates related to the main degradation processes involved. This constitutes the first study that provides an in-depth characterization of the natural attenuation of NG. Eventually, a better understanding of the processes could allow exploiting them for optimizing NG degradation and reducing its environmental impact.

AVANT-PROPOS

Cette thèse présente les travaux de recherche menés au cours de mon doctorat, et sa structure suit celle des thèses par articles de l'INRS-ETE. Ainsi, la première section comporte une mise en contexte de l'étude et une synthèse des principaux résultats et conclusions. La deuxième section de la thèse contient six articles, dont deux sont publiés et quatre sont sur le point d'être soumis à des revues avec comité de lecture par les pairs.

La problématique de cette recherche est la caractérisation du transport et de l'atténuation naturelle de la nitroglycérine provenant des résidus non brûlés de propulsif, lesquels sont retrouvés principalement aux pas de tir des sites d'entraînement militaire. Les résultats reposent notamment sur de nombreux essais de dégradation des composantes du propulsif (nitroglycérine, nitrocellulose) réalisés en laboratoire. Le fait que le propulsif soit constitué principalement d'un polymère est au coeur même de la problématique, puisqu'il complexifie le transport et la transformation environnementale de la nitroglycérine.

Cependant, une partie des essais de laboratoire a également été réalisée sur un autre matériau énergétique, soit le RDX (hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine). Ce dernier, sous forme cristalline, fait partie de la charge principale de plusieurs munitions, ainsi que des explosifs plastiques de type C4 utilisés pour faire détoner les munitions défectueuses. Pour cette raison, il est fréquemment retrouvé dans les sols aux zones d'impact des champs de tir, et représente en soi une autre problématique de contamination. Bien qu'il ne fasse pas partie intégrante de la problématique traitée dans la thèse, il a été inclus dans deux des six articles. Son inclusion a permis d'augmenter la portée de ces articles, en démontrant que les phénomènes étudiés s'appliquent à plus d'un type de matériaux énergétiques. Il ne sera donc pas surprenant de constater que l'on fait mention du RDX à quelques endroits dans la thèse, lorsque les sujets traités sont pertinents.

REMERCIEMENTS

Cette thèse est le fruit d'un parcours de plus de quatre années, qui fût mémorable grâce à la présence de plusieurs personnes. Je voudrais tout d'abord remercier mon superviseur, Richard Martel, pour avoir cru en moi, m'avoir soutenue, et m'avoir fourni des opportunités et des conditions de travail exceptionnelles pendant toutes ces années. La confiance et la liberté que tu m'as accordées m'ont permis d'assouvir ma curiosité et de développer rigueur et autonomie. Mais avant tout, ta grande humanité, ton enthousiasme envers différents sujets et ton ouverture sur les autres m'ont motivée à poursuivre une carrière scientifique, tout en sachant que l'on peut avoir une vie diversifiée et remplie de belles choses. Tu m'auras servi de modèle durant toutes ces années, sur le plan scientifique mais également sur le plan humain. Un grand merci.

Merci également à ma co-directrice, Martine Savard, qui a été d'une très grande générosité de par son temps et ses ressources, et qui m'a aidée à aiguiser mon sens critique, par sa rigueur infaillible jumelée à un enthousiasme débordant pour la science. J'ai appris à te connaître peu à peu au cours des huit dernières années, et tu as toujours su me surprendre. Tu as su tour à tour me mettre au défi, me déstabiliser, me faire sourire et m'écouter. Merci pour toutes ces belles années enrichississantes.

Je voudrais également remercier les autres chercheurs qui ont consacré de leur temps et ont contribué à la mise en place et au développement de mon projet de recherche. Merci à Guy Ampleman et Sonia Thiboutot, de RDDC-Valcartier, qui ont rendu ce projet possible, qui ont répondu à mes nombreuses interrogations, qui m'ont aiguillée dans mes recherches, et qui ont toujours été là pour alimenter mes réflexions. Merci également aux évaluateurs externes de ma thèse, Jeffrey Lewis et Daniel Cassidy, pour avoir consacré de leur temps à la lecture de cet ouvrage, et pour avoir fourni des commentaires constructifs qui en auront amélioré la qualité. Merci finalement au Directeur Environnement de la force terrestre (DEFT) du Ministère de la Défense Nationale, pour avoir financé ce projet, et au CRSNG, pour m'avoir octroyé une bourse de doctorat.

Bien entendu, mes années passées au doctorat n'auraient pas été aussi agréables sans l'équipe du groupe d'hydrogéologie, avec qui j'ai partagé de beaux moments autant à l'INRS qu'en dehors. Un merci tout particulier à Clarisse Deschênes-Rancourt, qui m'a vaillamment accompagnée sur le terrain et qui, lorsque j'étais recroquevillée à télécharger des données dans des positions peu confortables, a si patiemment tenu mon ordinateur malgré les grands froids, le

ix

soleil cuisant et les mouches, surtout les mouches. Merci pour ta patience, ton sens de l'humour, ta motivation et ta simplicité. Je veux également remercier de façon particulière notre technicien de laboratoire, Richard Lévesque, pour son enthousiasme sans fin, sa dévotion et sa soif d'apprendre. Il y a tellement d'aspects de mon projet que je n'aurais pas réussi à faire sans ton aide! Merci pour avoir rendu le temps passé au labo plus agréable, par des discussions très variées et intéressantes, sur fond de musique techno-punk-métal-folk-classique.

Également, je ne peux passer sous silence l'aide que j'ai reçue de nombreux stagiaires ou étudiants pour mes travaux de laboratoire. Merci à Jérémy Dostie, Mathieu Drouin, Jean Philippe Chenel, Mathieu Boucher, Véronyke Blanchet, Isabelle Durette et Abraham N'Valoua Bamba. Également, un très grand merci à Anna Smirnoff et Marie-Christine Simard, du Delta-Lab de la Commission Géologique du Canada, pour m'avoir consacré autant de temps. Merci aussi à l'équipe des laboratoires de l'INRS (Stéfane Prémont, Julie Perreault et bien d'autres) pour avoir répondu à mes très nombreuses demandes et interrogations, avec autant de gentillesse. Merci finalement à André Marois et Isabelle Poulin, de RDDC-Valcartier, pour m'avoir beaucoup aidée dans les aspects de terrain et de laboratoire concernant les explosifs. Un merci bien spécial aux employés du contrôle des champs de tir à Valcartier, qui ont facilité notre travail sur le terrain. Merci particulièrement à Flash, qui veillait à notre sécurité comme un papa, et qui s'est toujours intéressé à ce que l'on faisait.

Évidemment, la satisfaction que je tire de ces années tient également du support et de la présence de mes amis, avec qui j'ai passé de beaux moments et j'ai pu partager mes passions. Merci pour les moments passés à discuter autour d'une bière, à transpirer lors des sorties de course en forêt ou de vélo de montagne, pour les frissons et l'extase vécus dans les déserts, les montagnes, les canyons et les rivières. Ces moments n'ont pas de prix. Un merci spécial à mon amoureux, Marc-André, qui est entré dans ma vie lors de ma dernière année et demie de doctorat, ce qui est tout un défi! Merci à toi pour ta patience et ta compréhension. Merci surtout de me faire rire!

Je voulais conserver les derniers remerciements pour ma famille, sans qui je ne me serais jamais rendue jusqu'ici. Merci à mes parents pour avoir toujours été là pour moi, de façon inconditionnelle, dans les hauts et les bas. Merci de m'avoir offert des bases solides, une grande liberté et de belles valeurs, qui m'ont permis de voir que je pouvais arriver à faire tout ce que je voulais dans la vie. Merci à mon père et à mon frère pour les nombreuses discussions scientifiques à l'heure du souper, et à ma mère pour nous avoir patiemment supportés dans nos délires. Merci à mes deux parents pour m'avoir sans cesse encouragée, et pour avoir cru en moi jusqu'au bout. C'est à vous que je dédie cette thèse.

х

TABLE DES MATIÈRES

Résumé		<i> iii</i>
Abstract		v
Avant-propos		vii
Remerciements		ix
SECTION 1: S	YNTHÈSE	1
Chapitre 1 - II	ntroduction	3
1.1 Context	e général	3
1.2 Problém	atique	6
1.3 Revue c	le littérature	8
1.3.1 F	Propriétés de la nitroglycérine et de la nitrocellulose	8
1.3.2 (Contamination spécifique aux pas de tir	9
1.3.3 F	Principes généraux d'atténuation naturelle	9
1.3.4 A 135 A	Allenuation naturelle appliquée aux materiaux energétiques Production de nitrate nar les processus de dégradation potentiels	10
1.3.6 L	Itilisation des isotopes du nitrate comme indicateur de l'atténuation de la NG	18
1.4 Hypothè	ses et objectifs de recherche	21
1.4.1 H	lypothèses	21
1.4.2 (Dbjectifs	22
1.4.3 A	Articulation des articles en fonction des objectifs	23
1.5 Descript	ion des sites d'étude	24
1.6 Approch	e méthodologique	26
1.6.1	ravaux de terrain	26
1.6.2 7	ravaux de laboratoire	28
Chapitre 2 - I	Principaux résultats et discussion	37
2.1 Interfére	nce analytique entre nitrate et NG / RDX	37
2.2 Distribut	ion spatiale et transport de la NG aux pas de tir	39
2.2.1 L	Distribution dans les sols de surface	39
2.2.2 M	ligration verticale dans le profil de sol	39
2.2.3 F	Présence et dégradation de la NG dans l'eau interstitielle	41
2.3 Identifica	ation des processus d'atténuation naturelle	44
2.3.1 0	Combustion et thermodégradation	44
2.3.2 F	?hotolyse	45
2.3.3 E	iiodegradation	47
2.3.4 F 235 F	iyuroryse)égradation en présence de carbone organique	49 51
2.4 Caracté	risation isotonique du nitrate associé aux divers processus de dégradation	5, 5/
2.5 Modele	CONCEDIUEI	60

Chapi	itre 3 -	Conclusion et perspectives	65
3.1	Conclu	usions générales	65
3.2	Recon	nmandations pour la gestion des sites anti-char	67
	3.2.1	Prévention et choix de nouveaux sites	67
	3.2.2	Approches de suivi et de réhabilitation	68
3.3	Persp	ectives futures pour la recherche	68
3.4	Diffusi	on des résultats et originalité de la recherche	70
	3.4.1	Articles scientifiques	
	3.4.2 3.4.3	Autres publications écrites Présentations orales et par affiche	
SECTI	ON 2:	ARTICLES	75
Chapi wa 1,3	itre 4 - ter sai ,5-trin	Overestimation of nitrate and nitrite concentrations in nples due to the presence of nitroglycerin or hexahydro- itro-1,3,5-triazine (RDX)	77
4.1	Introdu	uction	
4.2	Experi	mental	
	4.2.1	Chemicals and reagents	
	4.2.2	Estimation of NO ₂ /NO ₃ ⁻ concentrations in samples containing RDX or NG	
	4.2.3	Extraction of RDX and NG from solution	
	4.2.4	Analysis of energetic materials	
	4.2.6	Analysis of NO_2^{-}/NO_3^{-} (ion chromatography)	
4.3	Result	s and Discussion	
	4.3.1	Overestimation of NO_2/NO_3 concentrations in samples containing NG or RDX	
	4.3.2	Extraction of RDX and NG from solution	
	4.3.3	Performance of the selected cartridges	
4.4	Concli	usion	
4.5	Supple	ementary material	93
Chapi zor	itre 5 - ne at a	The fate and transport of nitroglycerin in the unsaturated ctive and legacy anti-tank firing positions	97
5 1	Introdu		102
5.2	Study	sites	104
5.2	Mothe	dology	105
5.5		Dropollant rooidua compling	105
	5.3.7	Soil sampling	
	5.3.3	Pore water sampling	106
	5.3.4	Chemical analyses	108
	5.3.5	Sample preparation	108
	0.3.0 5 3 7	Analysis of NG, DNGs, MNGS	109 110
- 4	0.0.1		
5.4	Result	s and discussion	110

	5.4.1	Propellant residues	110
	5.4.2	Surface soils	111
	5.4.3	Sub-surface soils	112
	5.4.4	Distribution of NG in the grain size fractions	113
	5.4.5	KCI-extractable NG	
	5.4.6	Water from the unsaturated zone	115
5.	5 Conclu	usion	118
Chap	oitre 6 -	Photolysis of RDX and nitroglycerin in the context of	440
т	iiitary ti	raining ranges	
6.	1 Introdu	uction	124
6.	2 Metho	dology	126
	6.2.1	Chemicals and reagents	126
	6.2.2	Experimental set-up	
	6.2.3	Sample preparation and chemical analyses	127
6	3 Recult	s and Discussion	128
0.	6 1 1 Couli	Management abotation rates for RDV and NC in solution	400
	0.3.1	Simulated photolysis rates for RDX and NG in solution	
	6.3.3	Photodegradation rate for dry RDX and propellant particles (NG/NC)	
	6.3.4	Production of NO_2^{-}/NO_2^{-}	134
	6.3.5	Conclusion	
			405
0.	4 Supple	ementary material	
Chap pr	oitre 7 - ropellar	Biodegradation of nitroglycerin from double-base	141
7.	1 Introdu	uction	
7	2 Experi	mental	147
	701	Chamicala and raceanta	447
	722	Isolation and growth of the bacterial consortium	
	723	Shake-flask experiments	
	7.2.4	Sand column experiments	
	7.2.5	Sample preparation and analysis	150
7.	3 Result	s and Discussion	
	7.3.1	Control experiments	
	7.3.2	Degradation of NG in solution and NC in suspension	
	7.3.3	Degradation of double-base propellants	
	7.3.4	Sand column experiments	156
7.	4 Concli	usion.	
Char	oitre 8 -	Effect of organic carbon on the degradation of nitroglycerin	
in	unsatu	rated soils	159
8.	1 Introdu	uction	
8	2 Study	site description	166
- U.			
8.	3 Experi	mental	167

	8.3.2 8.3.3 8.3.4 8.3.5	Soil column experiments Batch experiments with soil slurries Soil properties and conditions Sample preparation and chemical analyses	168 169 169 170
8.4	Result	S	171
	8.4.1 8.4.2 8.4.3	Soil properties and conditions Transport and degradation of NG in soil columns Batch slurry experiments	171 173 175
8.5	Discus	ssion	176
	8.5.1	Fate of NG in experimental columns	176
	8.5.2	NG degradation in a closed system under aerobic conditions	177
	8.5.3	Relevance of organic-carbon related degradation at the field site	178
Chapi	itre 9 -	Stable isotopes of nitrate reflect natural attenuation of	101
pro	pellan	it residues on military training ranges	101
9.1	Introdu	uction	186
9.2	Experi	mental	188
	9.2.1	Main approach	188
	9.2.2	Chemicals and reagents	189
	9.2.3	Laboratory degradation experiments	189
	9.2.4	Pore water sampling	191
	9.2.5	Sample preparation	191
	9.2.6	Analytical procedures	192 192
03	Bosult	s and discussion	103
5.0	0.2.4	Non fractionated instance of the NO, groups on NC	102
	9.3.1	Non fractionated isotopes of the NO ₂ groups on NG	102
	9.3.2	Evaluation of militate of Nanu of Ovalues as indicators of NG degradation	195
	9.3.3	Evolution of isotopic ratios in pore water samples and field water samples	108
	9.3. 4 9.3.5	Comparison of isotopic domains of propellant-related and other NO ₃ sources	199
9.4	Conclu	ision	200
RÉFÉF	RENC	ES	201
	XES		213
Annex	xe A: F	Résultats chimiques	215
Annex	xe B: C	Sourbes granulométriques	239
Annex	xe C: 1	Feneurs en eau	255
Annex	xe D: E	stimation de la recharge de l'aquifère	265

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Proportion (%) de la masse totale de NG du profil vertical échantillonné se retrouvant dans les couches supérieures de sol
Tableau 2. Demi-vie du RDX et de la NG exposés au soleil, et quantité de nitrate/nitrite produite
Tableau 3. Constantes de dégradation moyennes pour les essais d'hydrolyse de la NG
Tableau 4. Bilan d'azote basé sur le nombre total de moles de NG, DNG, MNG, et NO2 / NO3 récupérées dans les échantilions d'eau et de sol des colonnes
Tableau 5. Demi-vie calculée pour les processus de dégradation étudiés 62
Table 6. RDX and NG removal from solution using the selected cartridges 90
Table 7. RDX removal from solution using various extraction methods
Table 8. NG removal from solution using various extraction methods 95
Table 9. Interaction of the selected extraction methods with the NO_2^{-}/NO_3^{-} in solution
Table 10. Cumulative percentage (%) of the total mass of NG in the sampled soil profiles, at different depths 113
Table 11. Photolysis rates and half-lives for RDX and NG obtained for each sunlight-exposure experiment, and range of half-lives predicted by the ABIWAS model at latitudes of 40°N133
Table 12. Half-lives calculated for thermal degradation of RDX and NG in solution
Table 13. Half-lives calculated for the photolysis of dissolved RDX and NG, in the laboratory, at 5 and 20°C
Table 14. Particle mass and NG content after 0 and 30 days of exposure of Powder C particles at 302 nm
Table 15. List of shake-flask degradation experiments 148
Table 16. List of soil column experiments
Table 17. Properties of soils from the anti-tank firing position and the ones used for the experimental columns 172
Table 18. Nitrogen mass balance in soil columns #1, #3 and #5

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Structure chimique de la nitroglycérine (NG) et de la nitrocellulose (NC)	8
Figure 2. Valeurs isotopiques ($\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$) des principales sources de nitrate	.21
Figure 3. Articulation des différents articles et chapitres en fonction des objectifs du projet	. 24
Figure 4. Schéma des sites d'étude A (site en activité) et L (site fermé)	. 25
Figure 5. Trajectoire de l'eau d'infiltration dans la zone non saturée, avec et sans case lysimétrique	. 27
Figure 6. Montage expérimental des colonnes de sol pour l'étude de l'effet du carbone organique	. 34
Figure 7. Concentrations de nitrate/nitrite produites par la dégradation du RDX et de la NG durant les analyses par chromatographie ionique ou colorimétrie	. 37
Figure 8. Proportion (%) des échantillons d'eau contenant de la NG, des DNG ou des MNG, ou contenant des teneurs en nitrate au-dessus de la teneur naturelle maximale, en fonction de la profondeur au site A	. 43
Figure 9. Pourcentage (%) de la NG initiale étant toujours présente dans la Poudre C et le propulsif AKB 204 aux différents sites d'échantillonnage, en la présence et en l'absence de bactéries	. 48
Figure 10. Graphique d'Arrhenius pour l'hydrolyse de la NG	. 50
Figure 11. Bilan d'azote (exprimé en % du N total initial) récupéré dans la NG et ses produits de dégradation, dans l'eau et le sol/sable des colonnes	. 53
Figure 12. Valeurs δ ¹⁵ N (A) et δ ¹⁸ O (B) du nitrate produit par la photolyse de la NG, en fonction du degré (%) de progression de la réaction	. 56
Figure 13. Rapports isotopiques des échantillons de nitrate provenant de la dégradation de la NG, et champs isotopiques (rectangles) correspondant aux sources de nitrate communes	. 57
Figure 14. Évolution du rapport δ ¹⁵ N (dates sélectionnées) et des concentrations (toutes les dates) en nitrate dans l'eau interstitielle prélevée à différentes profondeurs au site A	. 59
Figure 15. Demi-vie pour les processus de dégradation étudiés	. 62
Figure 16. Modèle conceptuel de l'atténuation de la NG provenant de résidus de propulsif	. 63
Figure 17. NO ₂ ⁻ /NO ₃ ⁻ produced as a function of RDX concentration	. 87
Figure 18. NO ₂ ⁻ /NO ₃ ⁻ produced as a function of NG concentration	. 88
Figure 19. Example of the importance of N-(NO ₂ ⁺ +NO ₃ ⁻) overestimation: NG and N-(NO ₂ ⁺ +NO ₃ ⁻) concentrations in the effluent water collected from a soil column experiment	. 89
Figure 20. Conceptual model of study sites L and A (not to scale)	104
Figure 21. Vertical NG migration in soils of pits P1-P5 at site L, at 6 to 10 m behind the firing wall (log scale)	112

Figure 22.	Distribution of NG on the different grain size fractions in the AKB 204 residues, and in sub-surface soils from pit P5 at site L	. 114
Figure 23.	Proportion (%) of water samples from the unsaturated zone with NG/MNG/DNG detection, or with NO ₃ ⁻ concentrations above the maximum background level	117
Figure 24	Conceptual model of the fate and transport of NG and NO ₃ ⁻ from propellant at active and former anti-tank firing positions	. 118
Figure 25	Outdoor photolysis of NG and RDX in solution, and solar irradiance in Quebec City	. 129
Figure 26	Photodegradation of RDX and propellant particles by sunlight, under moist and dry conditions	133
Figure 27	Absorption spectra of RDX and nitroglycerin in a mixture of 95% water and 5% ethanol (modified from DiBartolo <i>et al.</i> , 1979)	135
Figure 28	. Thermodegradation of RDX and NG in solution	. 137
Figure 29	. Degradation of RDX and NG at 5 and 20°C	. 138
Figure 30	Cross-section from the center of a Powder C particle under the microscope before and after 30 days of exposure at 302 nm	. 139
Figure 31	. Bacterial cell counts over the first 10 days in shake-flask experiments	. 152
Figure 32	. Leaching of NG from propellant grains or pieces into solution in sterile conditions	. 154
Figure 33	. Percentage of initial mass of NG remaining in Powder C and AKB 204 particles over time, in presence or absence of bacteria	155
Figure 34	. NG and N-(NO ₂ ⁻ +NO ₃ ⁻) in the effluent from the sand columns	157
Figure 35	. Bacterial density at different depths in the upper unit at the study site	. 172
Figure 36	. NG, DNG and N-(NO ₂ ⁻ +NO ₃ ⁻) concentration in water samples from soil columns	. 173
Figure 37	. Nitrogen (N) mass balance calculations for soil column experiments	. 174
Figure 38	NG, DNG, MNG and NO_2^{-}/NO_3^{-} concentrations (expressed as moles N/L) in solution for the aerobic slurry experiment	175
Figure 39	. Nitrogen mass balance calculation for the batch-type aerobic slurry experiment	. 175
Figure 40	. Structure of NG and NC, and bonds involved in NO $_2$ group release (dotted lines)	. 187
Figure 41	$\delta^{15}N$ (A) and $\delta^{18}O$ (B) values as a function of reaction completion (%) for NG photolysis in sunlight	194
Figure 42		
	Isotopic ratios of NO_3^- in laboratory-generated samples and in water samples from different depths in the unsaturated zone	197
Figure 43	 Isotopic ratios of NO₃⁻ in laboratory-generated samples and in water samples from different depths in the unsaturated zone Change in δ¹⁵N values (selected dates) and concentrations (all dates) of NO₃⁻ in water from different depths in the unsaturated zone at the anti-tank firing position 	197 199

LISTE DES PHOTOS

Photo 1. Disposition des trappes à résidus de propulsif avant le début des tirs de munitions Carl Gustav	29
Photo 2. Tir de munition Carl Gustav	30
Photo 3. Dépôt des résidus de propulsif dans les trappes pendant le tir	30
Photo 4. Montage expérimental pour la photolyse des solutions et des particules solides à l'extérieur	32
Photo 5. Pétri contenant du RDX en conditions humides, avec des ports d'injection d'eau de part et d'autre	32
Photo 6. Montage expérimental pour les essais en colonnes de sable	33
Photo 7. Coupe latérale d'un grain de Poudre C intact (gauche), et après exposition en conditions sèches à un rayonnement de 302 nm durant 30 jours (droite)	46

LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 1 : Constante de dégradation de premier ordre	15
Équation 2 : Demi-vie pour la dégradation de premier ordre	15
Équation 3 : Constante de dégradation de second ordre pour l'hydrolyse	15
Équation 4 : Équation d'Arrhenius	15
Équation 5 : Rapports isotopiques	19
Équation 6 : Rapports isotopiques en notation delta	19
Équation 7 : Rendement quantique (Φ) pour la réaction de photolyse	.130

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SIGLES

CCME : Conseil canadien des ministres de l'environnement

- COT : Carbone organique total
- d₅₀ : Diamètre moyen des grains d'un sol
- DNG : Dinitroglycérine (incluant les isomères 1,2-DNG et 1,3-DNG)
- EC : Ethyl centralite
- HMX : Octahydro-1,3,5,7- tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine
- MNG : Mononitroglycérine (incluant les isomères 1-MNG et 2-MNG)
- NC: Nitrocellulose
- NG: Nitroglycérine
- NO₂⁻: Nitrite
- NO₃⁻: Nitrate

N-(NO₂⁻+NO₃⁻) : Expression, en terme d'azote, de la concentration combinée des ions nitrite et nitrate

- OMS : Organisation Mondiale de la Santé
- RDX : Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine
- TDR: Time domain reflectometry
- TNT : Trinitrotoluène
- TOC : Total organic carbon
- USEPA : United States Environmental Protection Agency
- VSMOW : Vienna Mean Standard Ocean Water, for oxygen (or hydrogen) isotopes
- δ : Delta (notation utilisée pour l'expression des rapports isotopiques)

%: Pour mille

xxi

SECTION 1: SYNTHÈSE

CHAPITRE 1 - INTRODUCTION

1.1 Contexte général

Il est reconnu depuis plusieurs années maintenant que les activités d'entraînement militaire peuvent avoir des conséquences sur la qualité des sols, des eaux souterraines et des eaux de surface (Ampleman *et al.*, 2003; Bordeleau, 2007; Brochu *et al.*, 2009; Martel *et al.*, 2007a; Martel *et al.*, 2009). Ces impacts découlent notamment des activités d'entraînement au cours desquelles des tirs de munitions réelles ou de pratique ont lieu. Dans ce contexte, la principale source de contamination provient des matériaux énergétiques, c'est-à-dire des explosifs et des propulsifs, mais également des métaux qui forment l'enveloppe des munitions. Sur un champ de tir donné, le type de contaminants, leurs concentrations et leur distribution spatiale dépendent principalement du type d'activités d'entraînement ayant lieu à cet endroit (Jenkins *et al.*, 2006; Walsh *et al.*, 2012a). Au cours des dernières années, plusieurs études de terrain ont été réalisées afin de caractériser la contamination des sols, de l'eau souterraine et de l'eau de surface reliée à divers types d'activités comme les tirs de petit calibre, de mortier, d'artillerie, ainsi que les tirs anti-char. Ces études ont démontré que les champs de tirs anti-char sont parmi les sites où les sols sont les plus contaminés, autant à la zone d'impact qu'au pas de tir (Jenkins *et al.*, 2006).

La contamination à la zone d'impact est liée à la détonation incomplète des formulations d'explosifs utilisées comme charge principale dans les obus. Ainsi, lorsqu'un obus atteint sa cible ou tombe au sol, il est possible que seule une partie de la charge détone, ou encore qu'il n'y ait aucune détonation. Dans ce deuxième cas, l'obus peut être soit fissuré sous l'impact, ou encore être corrodé avec le temps. Souvent, une charge explosive plastique de type C4 (composée principalement de RDX (hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine) et d'un agent plastifiant) sera placée près d'un obus non détoné pour le faire exploser, afin de réduire les risques d'accident. Dans certains cas, une importante quantité d'explosifs se retrouve exposée à l'air libre, et peut ensuite être lentement solubilisée par les précipitations et la fonte des neiges.

Les principaux contaminants retrouvés à la zone d'impact sont donc les explosifs qui constituent la charge principale des obus et du C4, soit le HMX (octahydro-1,3,5,7- tetranitro-1,3,5,7- tetrazocine), le TNT (trinitrotoluène) et le RDX. Ces composés sont principalement distribués autour des cibles, et le niveau de contamination dépend du taux de non-détonation ou de détonation partielle, qui à son tour dépend grandement du type de munition. De plus, puisque la

plupart des matériaux énergétiques se dissolvent lentement dans l'eau et ont de faibles pressions de vapeur, les plus hautes concentrations se trouvent près de la surface du sol et ce, même après plusieurs années d'inactivité à un site donné (Clausen *et al.*, 2006).

Au pas de tir, la contamination est reliée à la combustion incomplète du propulsif lors du tir de la munition. En effet, pour chaque munition tirée, une certaine partie du propulsif se fragmente mais ne brûle pas, et est éjectée à l'arrière du dispositif de lancement. Ces résidus, constitués de particules de diverses tailles, sont ensuite déposés au sol sur une distance allant jusqu'à 50 m derrière le tireur (Thiboutot *et al.*, 2007). La distribution des contaminants suit un patron linéaire, et la majeure partie de la contamination se situe dans les 15 premiers mètres derrière le tireur (Thiboutot *et al.*, 2007), puisque les tirs sur les sites anti-char ont toujours lieu à partir du même endroit, soit un pas de tir constitué d'un muret de béton avec une baie de tir à chaque extrémité. Le propulsif utilisé pour ces tirs est de type double-base. Il contient principalement de la nitroglycérine (NG) mélangée à une matrice de nitrocellulose (NC), produisant ainsi un matériau solide mais malléable, et suffisamment stable pour être manipulé sans trop de risques d'explosion par impact.

Les résidus déposés au sol sont donc composés en grande partie de ces deux matériaux énergétiques, ainsi que de particules de plastique et de polymères provenant de la munition. Malgré les risques reliés à son inflammabilité, la NC est non soluble dans l'eau et ne pose donc pas de risque de contamination de l'eau potable. La NG, quant à elle, est très soluble dans l'eau et lorsque ingérée, elle peut causer des palpitations cardiaques, des nausées, des vomissements, la cyanose, le coma, l'arrêt respiratoire, ou même la mort (Bhaumik *et al.*, 1997). Pour cette raison, la seule norme environnementale en vigueur, soit celle de l'Agence Américaine pour la Protection de l'Environnement (US EPA), est de 5 µg/L pour l'eau potable (USEPA, 2009).

Une fois les résidus déposés au sol, le transport et la transformation de la NG sont complexes, précisément à cause de son inclusion dans une matrice de NC, laquelle est généralement très stable en conditions environnementales. Néanmoins, il a été démontré qu'une partie de la NG contenue dans les résidus peut être solubilisée dans l'eau d'infiltration (Bellavance-Godin, 2009; Hewitt et Bigl, 2005). Une fois dissoute, la NG peut migrer dans la zone non saturée et éventuellement atteindre la nappe phréatique.

Cependant, les concentrations dans l'eau peuvent diminuer grâce à divers processus, dont l'ensemble représente l'atténuation naturelle de ce composé. L'atténuation naturelle rassemble une série de processus non destructifs, c'est-à-dire qui ne causent pas de réduction de la masse totale de NG dans l'environnement (sorption, volatilisation, dilution, dispersion), mais également

des processus destructifs, lesquels causent une dégradation de la NG. Pour ce composé en particulier, le chemin principal de dégradation implique la dénitration, c'est-à-dire la perte de groupements nitro (NO₂) situés en périphérie de la molécule (Accashian *et al.*, 2000; Accashian *et al.*, 1998; Christodoulatos *et al.*, 1997; Christodoulatos *et al.*, 1995; Coleman *et al.*, 2000; Meng *et al.*, 1998; Ducrocq *et al.*, 1989; 1990; Fournier *et al.*, 2002; Hawari *et al.*, 2002; Hawari *et al.*, 2000; Meng *et al.*, 1995; Servent *et al.*, 1991; Thompson *et al.*, 2005; White *et al.*, 1996a; b; Zhao *et al.*, 2002; Zhao *et al.*, 1988). Les produits successifs de la dénitration sont la dinitroglycérine (1,2-DNG et 1,3-DNG), puis la mononitroglycérine (1- et 2-MNG), et finalement le glycérol, qui est sans danger pour la santé. Dans certains cas, la libération d'un groupement NO₃⁻ plutôt que NO₂⁻ a été observée (Halasz *et al.*, 2010; Wheals et Ellison, 1989), accompagnée de produits de dégradation différents de ceux rapportés précédemment (Halasz *et al.*, 2010). Il est important de noter que les produits de la dégradation incomplète sont parfois plus solubles et plus toxiques que la NG elle-même (Ellis *et al.*, 1978, cité dans Accashian *et al.*, 1998). Pour cette raison, à des fins de décontamination, il est préférable que la NG soit dégradée entièrement.

De plus, à chacune des trois étapes de la dégradation selon l'un ou l'autre des mécanismes documentés, un ion nitrite (NO₂) ou nitrate (NO₃) est libéré. En conditions oxydantes, le NO₂ est rapidement transformé en NO3, lequel est ensuite très mobile et persistant dans l'eau souterraine (Clark et Fritz, 1997). Il peut atteindre la nappe phréatique et se combiner à d'autres sources de NO3⁻ potentielles, comme les fertilisants, les rejets septiques, les rejets industriels, le dépôt de NO_x atmosphériques, etc. En fait, le NO₃ est l'un des contaminants les plus communs dans les aquifères superficiels (Clark et Fritz, 1997). La norme pour l'eau potable de la plupart des organismes réglementaires, tels que le US EPA, Santé Canada et l'Organisation Mondiale de la Santé, oscille autour des 45-50 mg/L NO3, ou 10-11 mg/L N-NO3 (concentration exprimée en terme d'azote). Lors de l'ingestion, la toxicité du NO3⁻ provient de la production de NO2⁻ comme produit intermédiaire du métabolisme du NO₃⁻ en ammonium (NH₄⁺) (Merck&Co, 2008). En oxydant le fer contenu dans l'hémoglobine du sang, le NO2⁻ empêche le transport de l'oxygène (Kim-Shapiro et al., 2005). Il en résulte une condition létale reliée à un manque généralisé d'oxygène, appelée méthémoglobinémie, auquel les enfants en bas âge sont particulièrement susceptibles. De plus, pour les écosystèmes aquatiques côtiers, l'abondance de NO3⁻ favorise l'eutrophisation, et cause donc des effets néfastes sur les organismes aquatiques (CCME, 2003). Finalement, il semble que des concentrations élevées en NO₃⁻ puissent affecter le développement des organismes d'eau douce, encore une fois en réduisant la capacité de transport d'oxygène du sang (CCME, 2003).

Donc, tel que mentionné précédemment, la dégradation de la NG dans l'eau devrait préférablement être complète, puisque les produits intermédiaires sont solubles et toxiques. Cependant, une dégradation complète implique la production de trois moles de NO₃⁻ (soit produit directement, ou résultant de l'oxydation du NO₂⁻ produit) pour chaque mole de NG dégradée. Ceci peut contribuer à une contamination de l'aquifère par ce composé qui, bien qu'étant moins toxique que la NG, peut se combiner à d'autres sources et poser un risque pour la santé et l'environnement.

1.2 Problématique

De façon générale, la plupart des informations concernant le devenir environnemental de la NG provient d'études de laboratoire. Néanmoins, la présence de NG dans les sols a été documentée pour plusieurs sites d'entraînement, et les concentrations atteignent souvent les milliers de mg/kg (Jenkins *et al.*, 2006). En revanche, l'eau de la zone saturée a été échantillonnée sur quelques champs de tir anti-char, mais la NG n'a été détectée qu'à une seule occasion. Des essais en laboratoire ont démontré que certains facteurs, comme possiblement le type de sol et/ou le régime de précipitation, peuvent grandement influencer le fait que la NG atteigne ou non la nappe phréatique (Bellavance-Godin, 2009). Il est donc clair que la présence de NG aux pas de tir anti-char est une problématique importante pour la qualité de l'environnement, mais que son cheminement environnemental dans ce contexte est, pour le moment, peu documenté et assez mal compris.

Il apparaît donc important de mieux comprendre la dynamique de transport et d'atténuation naturelle de la NG dans le contexte des champs de tir. Une meilleure compréhension permettra d'évaluer les risques environnementaux associés aux divers composés, et le cas échéant, de trouver des solutions pour limiter les risques de contamination de l'eau souterraine et de surface. A cette fin, il est pertinent d'étudier en laboratoire les différents processus de dégradation pouvant potentiellement affecter la NG, mais surtout d'arriver à déterminer lesquels de ces processus jouent un rôle significatif dans l'atténuation naturelle en conditions de terrain. Pour ce faire, il faudra combiner des essais en laboratoire à une étude de terrain sur un ou plusieurs pas de tir anti-char. Sur ces sites, une stratégie intéressante pour caractériser le transport et l'atténuation naturelle consiste à faire le suivi de la qualité de l'eau dans la zone non saturée, où les concentrations en NG devraient être plus élevées que dans la zone saturée. Particulièrement, dans l'eau interstitielle, la présence de DNG, de MNG et de NO₃ pourraient être une indication qu'une atténuation naturelle de la NG est en cours.

Cependant, les concentrations de ces composés dans l'eau interstitielle ne fournissent pas d'indication sur les processus spécifiques qui sont responsables de la dégradation. De plus, le NO₃⁻ étant l'un des contaminants les plus communs dans les aquifères superficiels (Chen et MacQuarrie, 2005), sa présence peut ne pas être exclusivement reliée à la dégradation de la NG. En effet, d'autres sources comme le dépôt de NO_x atmosphériques, ou la nitrification du NH₄⁺ par les bactéries, pourraient contribuer à la charge en NO₃⁻ dans l'eau interstitielle. Dans la zone saturée, les fumiers, les engrais chimiques et les rejets septiques pourraient également contribuer, puisque plusieurs bases militaires sont entourées de zones agricoles ou urbaines. Ainsi, les concentrations à elles seules pourraient ne pas suffire pour distinguer la ou les source(s) de NO₃⁻ dans l'eau souterraine.

Or, l'analyse des isotopes stables de l'azote (N) et de l'oxygène (O) contenus dans le NO₃⁻ peut parfois permettre d'en distinguer les sources. Ceci est possible grâce au fait que les réactions chimiques, physiques et biologiques affectant une molécule produisent souvent un fractionnement isotopique, c'est-à-dire que la réaction favorise soit l'isotope léger, soit l'isotope lourd. Ainsi, les rapports isotopiques (fractions d'isotope lourd et d'isotope léger dans un réservoir) peuvent être modifiés (fractionnés) au cours d'une réaction. Ce fractionnement est typique d'une réaction particulière, et parfois également des conditions spécifiques de la réaction. Pour cette raison, les différents réservoirs de matériaux à partir desquels le NO₃⁻ est produit, soit de façon naturelle ou synthétique, peuvent avoir des rapports isotopiques de deux sources. En conséquence, l'utilisation des isotopes des deux atomes (N et O) permet d'augmenter les chances de distinguer les sources.

Pour utiliser l'approche isotopique, il est nécessaire de connaître les rapports isotopiques des différentes sources potentielles de NO₃⁻ sur un site donné. Ces rapports ont été documentés pour les sources les plus communes, comme les dépôts atmosphériques, les fumiers et engrais chimiques, les rejets septiques, etc. (Kendall *et al.*, 2007). Par contre, très peu d'information existe en ce qui concerne les valeurs isotopiques du NO₃⁻ produit par la dégradation des explosifs. Il est donc nécessaire de procéder à une caractérisation plus en profondeur des rapports isotopiques représentant les différents processus de dégradation, afin de déterminer si ces processus causent un fractionnement spécifique. Si tel est le cas, il serait possible d'utiliser les isotopes pour déterminer la contribution des différents processus à l'atténuation naturelle de la NG, ainsi que de distinguer l'apport des différentes sources de NO₃⁻ dans les aquifères autour des bases militaires. Mais tout d'abord, il importe d'identifier les processus de dégradation

1.3 Revue de littérature

1.3.1 Propriétés de la nitroglycérine et de la nitrocellulose

La NG ($C_3H_5N_3O_9$) est un ester de nitrate, composé de groupements nitro (NO_2) liés aux atomes d'oxygène sur la molécule de glycérine centrale (Figure 1A). Il s'agit d'un liquide visqueux à température ambiante (point de fusion 13.2°C) et sa solubilité se situe entre 1.4 et 1.5 g/L à 20°C (auteurs variés dans Clausen *et al.*, 2006). Sa production est faite à partir de glycérine, d'acide nitrique et d'acide sulfurique. Elle est extrêmement sensible aux chocs et doit être manipulée avec la plus grande précaution. En tant qu'explosif, la NG est utilisée dans la confection de la dynamite (brevet américain numéro 78317 accordé à Alfred Nobel en 1867), ainsi que dans les propulsifs double- et triple-base. Elle est également utilisée en médecine, comme vasodilatateur (Accashian *et al.*, 2000). Dans ce deuxième contexte, elle est souvent appelée trinitrate de glycerol (GTN).



Figure 1. Structure chimique de la nitroglycérine (NG) et de la nitrocellulose (NC). Les liens en pointillé rouge sont ceux qui sont normalement rompus durant la dégradation par dénitration

Quant à elle, la NC (Figure 1B) est un polymère obtenu en plongeant de la cellulose (composante principale des végétaux, comme par exemple le coton) dans de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique. Il n'existe pas réellement de données sur la toxicité de la NC, puisque la plupart des données disponibles traitent de la toxicité de divers composés contenant de la NC, principalement des lacques et des vernis, et non de la NC seule. Cependant, puisqu'elle n'est pas soluble dans l'eau, elle ne peut se rendre à l'aquifère et contaminer les sources d'eau potable.

1.3.2 Contamination spécifique aux pas de tir

Au Canada, on retrouve deux types de munitions anti-char, soit les M72 (66 mm) et les Carl Gustav (84 mm), dont la charge explosive est composée d'Octol (mélange de 70% HMX et 30% TNT), avec du RDX sous forme d'impureté provenant de la synthèse du HMX ainsi que dans l'explosif primaire (Jenkins *et al.*, 2006). Le lancement de ces munitions est effectué à l'aide de propulsif double-base. Pour les munitions M72, le propulsif utilisé est le M7 (54.6% NC, 35.5% NG, 7.8% perchlorate de potassium (KClO₄), 0.9% ethyl centralite (C₁₇H₂₀N₂₀), 1.2% noir de carbone) (Jenkins *et al.*, 2006). Pour les munitions Carl Gustav, le propulsif est le AKB 204 (61% NC, 37.5% NG, 1.5% ethyl centralite) (Thiboutot *et al.*, 2007).

Une étude a démontré que lors du lancement d'un projectile M72, 0.1% de la NG initialement présente dans le propulsif est déposé au sol sous forme de résidus non brûlés (Thiboutot *et al.*, 2009; Walsh *et al.*, 2012b). Dans le cas des munitions Carl Gustav, 14% de la NG initialement présente sont déposés au sol (Thiboutot *et al.*, 2007; Walsh *et al.*, 2012b). Ces études ont également démontré que 95% du dépôt de la NG sur le sol se produit entre 5 et 15 mètres derrière le pas de tir. Cependant, des traces de NG ont été détectées jusqu'à 50 mètres derrière le pas de tir (Thiboutot *et al.*, 2007).

Les sols de surface ont été analysés derrière des pas de tir anti-char sur quatre bases militaires canadiennes, soit Petawawa (Brochu *et al.*, 2009), Wainwright (Diaz *et al.*, 2007), Gagetown (Thiboutot *et al.*, 2004) et Valcartier (Marois *et al.*, 2004). De façon générale, les concentrations maximales en NG varient de 3 000 à 6 500 mg/kg. L'eau de la zone saturée a été échantillonnée et analysée pour le NG près des pas de tir anti-char à Gagetown (Martel et Bordeleau, 2007), Petawawa (Martel *et al.*, 2007b) et Meaford (Francoeur-Leblond *et al.*, 2012). De la NG a été détectée dans un seul puits et à une seule occasion, à une concentration de 22.6 µg/L. Cependant, il est important de noter que la plupart des échantillons d'eau souterraine prélevés dans les dix dernières années sur les diverses bases militaires canadiennes n'ont pas été analysés pour la NG spécifiquement, puisqu'elle ne faisait pas partie officiellement de la méthode USEPA 8330B (USEPA, 2006).

1.3.3 Principes généraux d'atténuation naturelle

L'atténuation naturelle réfère à l'ensemble des processus physiques, chimiques et biologiques contribuant à réduire la masse, la toxicité, le volume, la mobilité ou la concentration d'un contaminant dans les sols et l'eau souterraine, sans intervention humaine. Ces processus

peuvent inclure notamment la dispersion, la dilution, la sorption, la volatilisation, la biodégradation, ou la transformation abiotique des contaminants (USEPA, 1998). Bien entendu, les processus les plus désirables à long terme sont ceux qui dégradent les contaminants, plutôt que de seulement les immobiliser ou retarder leur transport (USEPA, 1999b). Pour cette raison, dans le présent projet de recherche, seuls les processus de dégradation ont été ciblés.

Lorsque l'atténuation naturelle peut décontaminer un site dans un laps de temps raisonnable et comparable à d'autres méthodes plus actives, elle peut être utilisée comme méthode de mitigation, soit seule ou de concert avec d'autres méthodes. On parle alors d'atténuation naturelle suivie, ou en anglais, *monitored natural attenuation* (USEPA, 1998). Il s'agit là d'une approche *in situ* qui s'avère généralement économique et peu intrusive, en comparaison avec d'autres méthodes plus actives. Par contre, pour que cette approche soit acceptée par les autorités concernées, il est généralement nécessaire de démontrer, entre autres, que le potentiel de migration du panache est limité, et que les processus de dégradation ne produiront pas de sous-produits plus mobiles et plus toxiques que les contaminants originaux (USEPA, 1999b). L'utilisation de l'atténuation naturelle suivie requiert donc une connaissance approfondie du site contaminé ainsi que du cheminement environnemental des contaminants présents. Elle implique notamment un contrôle de la source de contamination et un suivi de la performance à long terme de la décontamination. Pour permettre de sélectionner cette approche à un site donné, la directive 9200.4-17P du *Office of Solid Waste and Emergency Response* (USEPA, 1999b), qui définit l'atténuation naturelle suivie, identifie trois séries d'information souhaitées, soit :

- des données historiques de qualité des sols et de l'eau souterraine, démontrant clairement une tendance à la baisse de la masse ou de la concentration des contaminants dans le temps
- 2) des données hydrogéologiques et géochimiques permettant de démontrer indirectement les types de processus d'atténuation naturelle actifs à un site, ainsi que les vitesses de dégradation des contaminants par ces processus
- des données d'essais en microcosmes réalisés avec les matériaux contaminés du site, qui démontrent directement la présence de processus d'atténuation spécifiques au site.

1.3.4 Atténuation naturelle appliquée aux matériaux énergétiques

Les matériaux énergétiques peuvent être affectés par divers processus d'atténuation naturelle, dont plusieurs sont encore mal compris (Pennington *et al.*, 2001). Ces processus peuvent causer

l'immobilisation, ou encore la transformation ou la minéralisation de façon biotique ou abiotique. Plusieurs études en laboratoire ont contribué à documenter les différents processus pouvant affecter les divers matériaux énergétiques, principalement le TNT, le RDX et le HMX. Dans le cas de la NG, la majorité des données disponibles concerne la biodégradation. Bien que la dégradation de différents matériaux énergétiques ait été accomplie au travers de plusieurs processus en laboratoire, l'atténuation naturelle en conditions de terrain a été très peu documentée.

Une des rares études concernant l'approche d'atténuation naturelle suivie des explosifs a été réalisée à la Louisiana Army Ammunition Plant, et a permis de démontrer qu'une réduction des concentrations de RDX et de TNT dans l'eau souterraine était visible sur une période de deux ans à ce site (Pennington *et al.*, 2001). Cette réduction des concentrations a principalement été attribuée à la biodégradation, bien que les processus abiotiques n'aient pas été spécifiquement investigués. De plus, les auteurs ont conclu que l'analyse des isotopes de l'azote contenu dans le TNT dissous représente une avenue prometteuse pour le suivi de l'atténuation naturelle, mais que cette approche nécessite davantage de recherches avant de pouvoir être appliquée. Parmi les autres paramètres géochimiques dont ils suggèrent de faire le suivi, notons le carbone organique total (COT), le NO₂⁻ et NO₃⁻, et le fer.

Une autre étude d'atténuation naturelle a eu lieu dans l'aquifère côtier israélien, où une contamination en RDX a été causée par les rejets d'une usine de fabrication d'explosifs (Bernstein *et al.*, 2010). La quantification de l'atténuation naturelle a été faite sur la base de la biodégradation aérobie et anaérobie, en utilisant les facteurs de fractionnement isotopique de l'azote contenu dans le RDX dissous, tels que déterminés préalablement en laboratoire. Ainsi, les auteurs ont pu conclure que la diminution des concentrations de RDX en aval de la source était due à la dégradation, et non pas seulement à l'adsorption ou la dilution. Ils ont également souligné que leurs calculs ont seulement pris en compte la biodégradation, et que les données sur l'importance des processus abiotiques et sur leur fractionnement isotopique étaient rares.

En bref, comme peu d'études de terrain ont été réalisées, et comme celles-ci se sont penchées uniquement sur la biodégradation, il importe d'identifier les autres processus pouvant être impliqués dans l'atténuation naturelle des matériaux énergétiques. Ceci est particulièrement vrai pour la NG, puisqu'aucune donnée de terrain n'est disponible à ce sujet. Les processus potentiels ont donc été sélectionnés à partir des données obtenues en laboratoire dans diverses études.

La dégradation de la NG a été observée en laboratoire, au travers divers processus tels la photolyse, la biodégradation aérobie et anaérobie, l'hydrolyse alcaline, la réduction, et la médiation

de réactions par le carbone organique. Tous ces processus ont donc le potentiel de contribuer à l'atténuation naturelle de la NG, dépendamment des conditions environnementales qui prévalent à un site donné. Considérant le contexte de la contamination aux pas de tir anti-char, on peut s'attendre à ce que l'atténuation naturelle se produise principalement à la surface du sol et dans la zone non saturée, puisque la source de contamination se trouve à la surface, qu'elle libère lentement la NG dans l'eau d'infiltration, et que la NG a rarement été détectée dans la zone saturée sur les pas de tir anti-char. Puisque les conditions dans la zone non saturée sont normalement oxydantes, les processus de biodégradation anaérobie et de réduction ont donc été exclus de la présente étude, au profit de la photolyse, de la biodégradation aérobie, de l'hydrolyse, et de la dégradation liée à la présence de carbone organique dans le sol.

Photolyse

La photolyse des matériaux énergétiques survient lorsque ceux-ci sont exposés aux rayons ultraviolets. Sur les champs de tir, la photolyse peut donc seulement se produire dans les eaux de surface (étangs, lacs, flagues d'eau formés par les précipitations), ainsi qu'à la surface du sol. La photolyse a été étudiée en laboratoire, principalement sur des matériaux énergétiques dissous dans l'eau ou dans d'autres solvants. Toutes ces études ont confirmé que ces composés, notamment le TNT, le RDX, la NG et la NC, peuvent être photodégradés. Les études sur le RDX ont démontré que du NO3^{*} et/ou du NO2^{*} sont produits lors de la photolyse (Hawari et al., 2002; Kubose et Hoffsommer, 1977; Peyton et al., 1999). Pour la NG, les données sont pratiquement inexistantes, bien que le potentiel de ce processus pour le traitement de l'eau contaminée ait été noté (Hempfling, 1997; Muradov, 1994). Quant à la NC, il est connu depuis longtemps qu'elle relâche de l'acide nitreux et des oxydes d'azote lorsque exposée aux rayons ultraviolets en conditions sèches (Devore et al., 1929; Hon et Gui, 1986). Un effet de phodégradation a également été observé à la surface de grains de propulsif double-base, cependant il semble que les réactions impliquées soient relativement complexes (Clark et Stephenson, 1982). Malgré le fait que les études dans la littérature suggèrent que la photolyse puisse être un mécanisme de dégradation important, les conditions expérimentales utilisées dans la plupart de ces études sont passablement différentes des conditions retrouvées sur les champs de tir.

Premièrement, une grande partie des matériaux énergétiques sur les champs de tir se trouve sous forme solide, à la surface du sol. Pratiquement toutes les études ont été faites sur des composés dissous, alors que seulement deux ont été réalisées sur des particules solides. Dans la première de ces deux études, des particules de RDX et de TNT ont été mélangées à du sol et exposées à un rayonnement ultraviolet en laboratoire (Pennington et Brannon, 2002). Dans la deuxième, du RDX en poudre a été mis en suspension dans des pastilles de bromure de potassium (KBr) translucides, qui furent ensuite exposées au soleil. La demi-vie du RDX dans ces pastilles était de 0.9 à 5.0 semaines (Bedford *et al.*, 1996). Les deux études ont conclu que la photolyse du RDX pourrait être significative en conditions de terrain, mais que des essais en conditions plus près de celles retrouvées sur les champs de tir seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

Deuxièmement, les études de photolyse en laboratoire impliquent l'utilisation d'une source artificielle de rayons ultraviolets, qui émet à une longueur d'onde précise ou selon une gamme de longueurs d'ondes. Or, il a été démontré que la longueur d'onde peut influencer les mécanismes de photolyse des matériaux énergétiques (Hawari *et al.*, 2002; Kubose et Hoffsommer, 1977). Afin de déterminer les mécanismes et les vitesses de dégradation en conditions de terrain, il est donc préférable de réaliser des essais avec la lumière du jour. A ce chapitre, une étude a été réalisée sur le RDX dissous dans des lagons d'entreposage de 50 cm de profondeur (Spanggord *et al.*, 1983). Dans ce contexte, la demi-vie du RDX variait entre 1.3 et 5.6 ans. La dégradation dans les lagons était donc beaucoup plus lente que dans les pastilles de KBr mentionnées précédemment, probablement à cause de l'effet d'absorption du rayonnement par la colonne d'eau, les particules en suspension, et la matière organique dissoute. Néanmoins, à partir de ces données sur le RDX, il semble tout à fait pertinent d'étudier la photolyse de la NG, autant sous forme dissoute que sous forme de particules de propulsif.

Biodégradation

Plusieurs études ont révélé que la NG dissoute pouvait être dégradée par des microorganismes, pour autant que ceux-ci soient acclimatés au préalable (Meng *et al.*, 1995). Dans le cas de la NG, la biodégradation aérobie se produit beaucoup plus rapidement que la biodégradation anaérobie (Accashian *et al.*, 1998). Un seul mécanisme de dégradation a été proposé, lequel implique la dénitration successive de la molécule, et donc la production de NO₂⁻. Cependant, certaines études invoquent la consommation d'une grande partie du NO₂⁻ par les bactéries, pour leur croissance (Accashian *et al.*, 2000; Ducrocq *et al.*, 1989; White *et al.*, 1996b). Ceci en fait donc un processus très attrayant du point de vue de l'atténuation environnementale. Par ailleurs, si plusieurs études sont parvenues à la dégradation complète de la molécule (Accashian *et al.*; Accashian *et al.*, 1997; Marshall et White, 2001; Meng *et al.*, 1995; Zhang *et al.*, 1997), d'autres ne sont parvenues qu'au niveau des DNG (Marshall et White, 2001) ou des MNG

(Ducrocq *et al.*, 1989; Marshall et White, 2001; Servent *et al.*, 1991; Wendt *et al.*, 1978; White et Snape, 1993; White *et al.*, 1996b; Zhang *et al.*, 1997). Parmi les microorganismes identifiés comme étant capables de dégrader la NG complètement, on compte deux champignons (*Phanerochaete chrysosporium* et *Penicillium corylophilum* Dierckx) ainsi que trois bactéries (*Rhodococcus sp.*, *Bacillus thurigiensis/cereus*, *Enterobacter agglomerans*). Bien que plusieurs auteurs aient noté la nécessité d'ajouter des sources externes de carbone et/ou d'azote (Pesari et Grasso, 1993; Wendt *et al.*, 1978; Zhang *et al.*, 1997), la dégradation sans source externe de carbone ni d'azote a été atteinte à l'aide d'un consortium de bactéries (Accashian *et al.*, 1998).

Encore une fois, la biodégradation de la NG a presque exclusivement été étudiée en solution. Dans le contexte des champs de tir anti-char, ces résultats peuvent être applicables à la portion de la NG qui est dissoute dans l'eau interstitielle, mais pas à la portion qui demeure prise dans les particules de propulsif. Une seule étude s'est penchée sur la dégradation de particules de propulsif (Adrian, 1996). L'auteur a démontré qu'un consortium de bactéries provenant des boues d'une usine de traitement des eaux municipales était capable de dégrader la NG lorsque les grains de propulsif étaient préalablement dissouts dans du méthanol. Cependant, lorsque les grains non dissous ont été placés dans une pile de compost ou dans des suspensions de boues, la biodégradation n'a pas été significative. Ceci est dû à la matrice de NC du propulsif, qui est résistante à la biodégradation par la plupart des microorganismes (Kim *et al.*, 1998). Néanmoins, la biodégradation de la NC a été observée en présence de champignons (Sharma *et al.*, 1995a; b). Il semble donc possible que certains consortia de microorganismes soient capables de dégrader des particules de propulsif.

Hydrolyse

Au sens strict, l'hydrolyse est une réaction entre une molécule d'un composé (contaminant) et une molécule d'eau, au cours de laquelle les deux molécules sont scindées en deux. Une part de la molécule de contaminant y gagne un ion H⁺, alors que l'autre part gagne un ion OH⁻. Il s'agit d'hydrolyse neutre, et la réaction est de premier ordre. Elle est indépendante du pH, mais la vitesse de réaction dépend largement de la température, de sorte qu'une augmentation de la température produit une dégradation plus rapide (Epstein et Winkler, 1951; Tsaplev, 2004). A des températures typiques de l'eau de surface et de l'eau souterraine, les vitesses d'hydrolyse de la plupart des composés organiques sont excessivement faibles. Cependant, en présence de valeurs élevées de pH (OH⁻ en excès), la réaction peut être catalysée, ce qui donne lieu à
l'hydrolyse alcaline. A l'inverse, certains composés peuvent être dégradés par hydrolyse acide (excès de H⁺). Ces réactions, contrairement à l'hydrolyse neutre, sont dépendantes du pH.

Afin de calculer les vitesses de dégradation pour un composé à différentes températures et différentes valeurs de pH, certains paramètres doivent être connus. Tout d'abord, notons que les réactions d'hydrolyse acide ou alcaline sont de second ordre, c'est-à-dire que la vitesse de réaction dépend des concentrations du composé à dégrader et des concentrations en H⁺ ou en OH⁻, lesquelles varient au cours de la réaction. Lorsque la quantité de H⁺ ou de OH⁻ est largement en excès de la quantité qui peut être consommée durant la dégradation (i.e. les concentrations en H⁺ ou en OH⁻ ne diminuent pas de façon significative au cours de la réaction), la réaction peut être considérée de pseudo premier ordre. Ainsi, une constante de premier ordre (k₁), valide pour le pH et la température utilisés, peut être calculée selon la formule suivante :

$$C_{x} = C_{0}e^{-k} t^{1}$$
 (Equation 1)

Où C_x = concentration au temps x, C_0 = concentration initiale, e = constante de Néper (2.7182...), k_1 = constante de dégradation de premier ordre, et t_x = temps x.

La demi-vie ($t_{1/2}$), qui représente le temps nécessaire pour que la concentration d'un composé soit réduite de moitié, peut ensuite être calculée de la façon suivante :

$$t_{1/2} = \ln(2)/k_1$$
 (Equation 2)

En divisant la constante de premier ordre (k_1) par la concentration en H⁺ ou OH⁻, on obtient la constante de second ordre (k_2) , laquelle est indépendante du pH :

$$k_2 = k_1 / [OH^-]$$
 ou $k_1 / [H^+]$ (Equation 3)

Ainsi, pour l'hydrolyse acide ou alcaline d'une molécule à une température donnée, la valeur de k_2 obtenue par l'équation 3 devrait être toujours la même, peu importe les valeurs de pH auxquelles les valeurs de k_1 ont été mesurées. Puis, en mesurant la valeur de k_2 à quelques températures différentes, il est possible de calculer les paramètres de l'équation d'Arrhenius, laquelle permet ensuite d'estimer les valeurs de k_2 à n'importe quelle température :

$$ln(k_2) = (E_a/R) \cdot (1000/T) + ln(A)$$
 (Equation 4)

15

où k_2 = constante de second ordre, E_a = énergie d'activation, R= constante universelle des gaz, T= température en Kelvin, et A= paramètre d'Arrhenius, ou facteur pré-exponentiel.

Dans le cas de la NG, il est connu qu'elle peut être dégradée en conditions alcalines (Halasz *et al.*, 2010; Tsaplev, 2004; Wheals et Ellison, 1989), comme c'est le cas de plusieurs autres matériaux énergétiques. Cependant, à notre connaissance, la constante de second ordre et les paramètres d'Arrhenius n'ont été publiés que dans une seule étude, et les calculs ont été faits sur la base d'une réaction de chimiluminescence des produits de dégradation par hydrolyse avec le 4-dimethylaminophthalhydrazide (Tsaplev, 2004). Il serait donc prudent de procéder à d'autres essais, afin de valider ces paramètres, et de déterminer si l'hydrolyse peut contribuer à l'atténuation naturelle de la NG dissoute dans l'eau souterraine.

Quant à la NC, elle peut être dégradée par hydrolyse alcaline ainsi que par hydrolyse acide, quoique la dégradation soit beaucoup plus rapide en conditions alcalines (Miles, 1955 cité dans Kim *et al.*, 1998). Dans des conditions très acides ou très alcalines, il est donc envisageable que la matrice de NC des grains de propulsif puisse être hydrolysée, libérant ainsi les molécules de NG prises à l'intérieur.

Dégradation liée au carbone organique

Un autre facteur pouvant provoquer la dégradation de la NG dissoute est la présence de carbone organique dans le sol. Normalement, le carbone organique est plutôt connu pour causer l'adsorption de certains composés, et non pas leur dégradation. Cependant, certaines études ont démontré qu'il existe un lien entre la présence de certains types de matière organique, et la dégradation de certains matériaux énergétiques.

En effet, une étude a démontré que la présence de "carbones noirs", qui sont formés par la combustion incomplète de combustibles fossiles ou de végétation et constituent entre 10 et 30% du carbone organique dans les sols et les sédiments, permet la dégradation de la NG et du RDX à travers une réaction de réduction impliquant des sulfures, en conditions anoxiques (Xu *et al.*, 2010). Dans le cas de la NG, les produits de dégradation usuels (DNG, MNG) ont été observés de façon transitoire, alors le NO₂⁻ constituait 90% du bilan final d'azote. Il semble donc que les carbones noirs puissent agir comme médiateurs de certaines réactions en conditions réductrices (Xu *et al.*, 2010). En fait, les auteurs ont noté que la matière organique semble catalyser plusieurs types de réactions, mais que les processus impliqués sont mal connus.

Dans la zone non saturée, les conditions sont normalement oxydantes plutôt que réductrices. Dans ce contexte, une étude a rapporté que la présence de carbone organique fait en sorte que le TNT est non seulement adsorbé, mais également dégradé dans les sols (Singh et al., 2008). Dans cette étude, des essais en colonne ont été réalisés avec des sols contenant 0.5, 1.0, 1.5, et 3.0% de carbone organique. Les colonnes ont été maintenues en conditions non saturées tout au long de l'essai. Les auteurs ont souligné que la dégradation du TNT se fait par réduction successive des groupements nitro, de sorte que l'ordre de la chaîne des composés est le suivant: TNT, aminodinitrotoluene (ADNT), diaminonitrotoluene (DANT), et finalement triaminotoluene (TAT). La première étape de réduction peut se faire en milieu aérobie, alors que les étapes subséquentes requièrent normalement des conditions anaérobies. Dans les colonnes de sol maintenues en conditions non saturées, l'augmentation des teneurs en carbone organique jusqu'à 1.5% a permis de promouvoir la réduction du premier groupement nitro, formant ainsi du ADNT. Cependant, une observation surprenante a été faite dans la colonne contenant 3.0% de carbone organique. Dans celle-ci, malgré les conditions non saturées, la présence du carbone organique a permis la réduction du deuxième groupement nitro, formant ainsi du DANT. Il semble donc que des réactions se produisant normalement en conditions anoxiques puissent se produire dans des sols non saturés, lorsque la quantité de matière organique est suffisante.

A notre connaissance, la dégradation de la NG liée à la présence de matière organique dans les sols non saturés n'a pas été documentée spécifiquement. Cependant, les résultats d'une étude (Bellavance-Godin *et al.*, 2010) suggèrent que le carbone organique puisse potentiellement jouer un rôle dans la dégradation de la NG en conditions oxydantes. En effet, des essais en colonnes ont été faits avec du sable non contaminé, recouvert d'une couche (2 cm) de sol contaminé par des résidus de propulsif. Pour la couche du dessus, deux types de sol ont été utilisés; le premier contenait 1.2% de COT, alors que le second en contenait 6.8%. La colonne contenant le premier sol était arrosée selon un régime correspondant à 359 mm de précipitation par année. Celle contenant le deuxième sol a été arrosée à raison de 237 mm par année. Au cours de l'essai, d'importantes quantités de NG ont été détectées dans l'effluent sortant au bas de la première colonne. Dans la deuxième, aucune NG n'a été détectée, mais de grandes concentrations de NO₂⁻/NO₃⁻ étaient présentes. Il semble donc que la NG transitant au travers de la deuxième colonne se soit dégradée, et cette dégradation pourrait être due soit à la plus grande quantité de carbone organique dans la couche du dessus, soit au faible régime de précipitations qui a permis un plus grand temps de contact entre la NG dissoute et le sol. Bien

que la raison de la dégradation n'ait pas été déterminée avec certitude, il semble pertinent d'étudier l'effet de la matière organique plus en détail.

1.3.5 Production de nitrate par les processus de dégradation potentiels

Bien que plusieurs des processus énoncés précédemment aient été très peu étudiés pour la NG, il semble que du NO2⁻ et/ou du NO3⁻ puissent être produits par chacun d'eux. Pour la biodégradation et la réduction liée au carbone organique, il semble que seulement du NO2⁻ soit produit (Accashian et al., 2000; Xu et al., 2010). En revanche, pour l'hydrolyse alcaline, un mélange de NO2⁻ et NO3⁻ a été observé (Halasz et al., 2010; Wheals et Ellison, 1989). Dans tous les cas, si la dégradation de la molécule est complète, un total de 3 moles de NO2^{-/}NO3⁻ peut être produit pour chaque mole de NG dégradée. Il est important de noter que dans le cas de la biodégradation, dépendamment du type de microorganismes, la dégradation peut ne pas être complète. Cependant, plusieurs microorganismes consomment le NO2⁻ pour leur croissance, ce qui en fait l'unique processus qui pourrait ne pas causer une contamination en NO3⁻ dans l'eau souterraine. Finalement, en plus des processus d'atténuation naturelle potentiels, il est possible que la combustion du propulsif produise du NO2⁻ et/ou du NO3⁻. En effet, la thermodécomposition de la NG, telle qu'étudiée par Waring et Krastins (1970), produit du NO₂ et du NO. Bien que les trois groupements NO₂ semblent avoir été libérés de la molécule de NG, le mécanisme de dégradation était complexe et mal compris. Il est donc possible que la combustion du propulsif augmente la charge de NO₃ dans l'eau souterraine. Pour cette raison, ce processus doit être considéré, bien qu'il ne fasse pas partie de l'atténuation naturelle. La présence de NO3⁻ reliée à la combustion pourra être évaluée à partir de la caractérisation des résidus de propulsif eux-mêmes, et possiblement à l'aide des isotopes du NO3.

1.3.6 Utilisation des isotopes du nitrate comme indicateur de l'atténuation de la NG

Quelques études citées précédemment (Bernstein *et al.*, 2010; Bernstein *et al.*, 2008; Pennington *et al.*, 2001) ont abordé la problématique de l'atténuation du RDX ou du TNT sous l'angle du fractionnement isotopique de l'azote contenu dans les molécules de ces deux composés. Cette approche nécessite des concentrations suffisantes du matériau énergétique d'intérêt dans l'eau souterraine. De plus, des volumes d'eau relativement importants doivent pouvoir être échantillonnés, puisque les matériaux énergétiques doivent être concentrés avant l'analyse (Bernstein *et al.*, 2010). Cependant, dans la zone non saturée, les volumes d'eau pouvant être échantillonnés sont souvent limités. De plus, comme la NG semble se dégrader rapidement dans

les sols (Jenkins *et al.*, 2003) et qu'elle a rarement été détectée dans la zone saturée sur les sites d'entraînement militaire, une approche basée sur les isotopes dans la molécule de NG n'est pas idéale dans ce contexte. Cependant, la dégradation de la NG produit du NO₃⁻ (soit directement, ou par oxydation du NO₂⁻ produit), et celui-ci est très stable dans la zone non saturée. Ainsi, la présence de NO₃⁻ dans l'eau souterraine pourrait être un indicateur de l'atténuation naturelle de la NG, et ce dernier pourrait être détecté sur une longue période, même après la disparition complète de la NG. De plus, les isotopes de l'azote (N) et de l'oxygène (O) dans le NO₃⁻ peuvent être mesurés sans problème à des concentrations aussi faibles que 0.1 mg/L N-NO₃⁻. Pour ces raisons, le NO₃⁻ est considéré comme un indicateur intéressant pour la dégradation de la NG.

Avant de discuter de l'utilisation des isotopes du NO₃⁻, il convient de faire un bref résumé des principes de bases des isotopes stables. D'abord, plusieurs éléments ont plus d'un isotope stable dans l'environnement. L'azote en compte deux (¹⁴N, ¹⁵N), alors que l'oxygène en compte trois (¹⁶O, ¹⁷O, ¹⁸O). Le rapport isotopique réfère aux proportions de deux isotopes (un lourd et un léger), dans un réservoir quelconque. Dans le cas de l'oxygène, les deux isotopes les plus couramment utilisés sont le ¹⁶O et le ¹⁸O. Ainsi, les rapports isotopiques (R) dans un réservoir sont calculés de la façon suivante :

$$R_N = {}^{15}N/{}^{14}N$$
, et $R_O = {}^{18}O/{}^{16}O$ (Equation 5)

Le rapport isotopique d'un élément exprimé en notation delta (δ) met en relation son "R" et celui d'un standard international. La valeur est exprimée en pour mille (‰) de différence entre le "R" du composé x et celui du standard. Pour la nomenclature, on utilise l'isotope lourd (le plus rare des deux) dans l'expression de la valeur isotopique (ex. : δ^{15} N lorsqu'on parle du rapport ¹⁵N/¹⁴N, et δ^{18} O pour ¹⁸O/¹⁶O). Pour l'azote, le standard de référence utilisé est le N₂ atmosphérique, alors que pour l'oxygène, le standard le plus couramment utilisé est le *Vienna Standard Mean Ocean Water* (VSMOW). En prenant l'azote comme exemple, le rapport isotopique d'un échantillon d'un composé x est donc calculé ainsi :

$$\delta^{15}N(\%) = ([({}^{15}N / {}^{14}N)_{x} - ({}^{15}N / {}^{14}N)_{ref})] / ({}^{15}N / {}^{14}N)_{ref}) \times 1000$$
 (Equation 6)

où ref= standard international (N₂ atmosphérique).

Ensuite, le fractionnement isotopique est défini comme le changement du rapport isotopique d'un élément dans un réservoir, lequel se produit lorsqu'une réaction privilégie soit l'isotope léger, soit l'isotope lourd. Ainsi, un composé nouvellement formé lors d'une réaction incomplète (n'ayant pas épuisé le réservoir de réactif) peut avoir une composition isotopique soit plus légère, soit plus lourde que celle du réactif original. Il en résulte bien entendu un changement inverse dans la composition isotopique du réactif toujours présent dans le réservoir.

C'est donc grâce au fractionnement que les divers réservoirs de NO₃⁻ (NO_x atmosphériques, fertilisants, rejets industriels, etc.) peuvent avoir des compositions isotopiques différentes. L'analyse des rapports isotopiques du N et du O contenus dans le NO₃⁻ peut donc aider à démontrer laquelle ou lesquelles des sources potentielles de contamination sont responsables des concentrations détectées dans l'eau. Comme il peut y avoir chevauchement entre les compositions isotopiques de plus d'une source, l'utilisation combinée des isotopes du N et du O peut permettre une meilleure distinction des sources. Cependant, pour tenter de relier le NO₃⁻ détecté dans l'eau à une source en particulier, il est essentiel de connaître la composition isotopique de toutes les sources potentielles.

La composition isotopique du N et du O provenant des sources principales de NO₃⁻ a été compilée par Heaton (1986) et Clark et Fritz (1997), et un résumé est présenté dans Kendall (1998) (Figure 2). Si la composition isotopique est bien connue pour le NO₃⁻ provenant des dépôts atmosphériques de NO_x, des fertilisants, des rejets septiques, et de la nitrification de l'ammonium (NH₄⁺) par les bactéries, ce n'est pas le cas pour le NO₃⁻ provenant de la dégradation des explosifs. Comme la fabrication des explosifs se fait à partir d'azote atmosphérique et par des procédés similaires à ceux des fertilisants chimiques, on peut s'attendre à ce que le rapport δ^{15} N original se situe entre 0‰ (Fryar, 1996 dans DiGnazio et al. 1998) et +1.5‰ (Spalding et Fulton, 1988). Cependant, les caractérisations isotopiques reliées aux divers processus de dégradation des matériaux énergétiques sont quasi inexistantes dans la littérature.

Néanmoins, les rares études ayant utilisé les isotopes stables pour suivre la dégradation des explosifs (TNT et RDX) ont démontré que l'atténuation naturelle produit un fractionnement sur le N dans le réservoir de réactif (TNT/RDX) (Bernstein *et al.*, 2010; Pennington *et al.*, 2001). Un fractionnement a également été noté sur NO₃⁻ produit à partir du RDX. Par exemple, un échantillon de cendres analysé après incinération de RDX a produit un rapport δ^{15} N moyen de +2.9‰ (DiGnazio *et al.*, 1998). Quant à la photolyse, les valeurs isotopiques du NO₃⁻ produit, telles que rapportées par Beller et al. (2004), sont de -7.4 ‰ pour le N, et -25.7‰ pour le O. Les auteurs suggèrent que l'appauvrissement en isotope lourd puisse être le résultat soit de la photolyse, soit de la synthèse du RDX (Beller *et al.*, 2004). Le fractionnement du N et du O lors

de la photolyse et de la biodégradation du RDX a été confirmé par des essais en laboratoire (Bordeleau *et al.*, 2008b). De façon générale, bien que l'utilisation des isotopes du NO₃⁻ représente une approche potentiellement prometteuse pour suivre l'atténuation naturelle des matériaux énergétiques, les données disponibles sont extrêmement limitées et une caractérisation plus exhaustive est nécessaire.



Figure 2. Valeurs isotopiques (δ^{15} N et δ^{18} O) des principales sources de nitrate, tirée et traduite de Kendall *et al.* (2007)

1.4 Hypothèses et objectifs de recherche

1.4.1 Hypothèses

Avant même d'aborder la problématique scientifique soulevée ci-haut, des résultats préliminaires portent à croire que la présence de NG ou de RDX dans les échantillons d'eau cause une interférence analytique lors des mesures de NO₂⁻/NO₃⁻, menant à une interprétation erronée des résultats. Il est donc primordial de parvenir à caractériser cette interférence et à y

remédier avant même d'entamer la vérification des hypothèses principales; c'est pourquoi cette problématique a été intégrée aux objectifs du projet.

Sur la base des informations présentées dans les sections précédentes, l'hypothèse principale de la thèse est que l'atténuation naturelle contribue à réduire les concentrations de NG dans les sols et l'eau interstitielle sur les sites d'entraînement militaire. Plus précisément, il est postulé que l'atténuation naturelle résulte de plusieurs processus de dégradation de nature physique, chimique ou biologique, et que la contribution relative de ces processus dépend des conditions environnementales qui prévalent à chaque site. Finalement, nous croyons que la dégradation partielle ou totale de la NG, et potentiellement de la NC, pourrait causer une contamination de l'eau souterraine par le NO₃⁻.

1.4.2 Objectifs

Afin de tester les hypothèses, six (6) objectifs de recherche ont été formulés.

- Déterminer si la présence d'explosifs tels que la NG et le RDX crée une interférence dans l'analyse du NO₂⁻ et du NO₃⁻. Si tel est le cas, développer une méthode permettant d'extraire ces matériaux énergétiques des échantillons d'eau avant de procéder aux analyses de NO₂⁻/NO₃⁻.
- Comprendre la dynamique de transport à court et long termes de la NG dans la zone non saturée aux pas de tir des sites anti-char.
- Évaluer si des signes d'atténuation naturelle peuvent être détectés dans l'eau interstitielle aux pas de tir.
- 4) Le cas échéant, identifier les processus de dégradation participant à l'atténuation naturelle, notamment ceux qui pourraient être responsables de la présence de NO₃⁻ dans l'eau souterraine.
- 5) Évaluer la possibilité d'utiliser les isotopes stables du NO₃⁻ pour identifier les processus participant à l'atténuation naturelle de la NG, ainsi que pour établir un lien entre la présence de matériaux énergétiques et celle du NO₃⁻ dans l'eau souterraine aux environs des bases militaires.
- 6) Produire un modèle conceptuel du transport et de l'atténuation naturelle de la NG dans le contexte des sites d'entraînement militaire.

1.4.3 Articulation des articles en fonction des objectifs

Considérant que six articles sont présentés dans la thèse, il convient d'expliquer l'articulation de ceux-ci en fonction des différents objectifs du projet (Figure 3). Nous profitons également de l'occasion pour expliquer brièvement les raisons pour lesquelles le RDX a été intégré spécifiquement à certains articles.

Premièrement, puisque le NO₃⁻ était au coeur de la problématique, il était impératif de vérifier si une interférence analytique existait réellement entre le NO₂⁻/NO₃⁻ et la NG. Comme cette hypothèse a été confirmée, une méthode a été développée pour permettre d'éliminer ce problème. Le développement de la méthode a également été étendu au RDX, qui est un type différent de matériau énergétique (une nitramine), et dont la dégradation a été étudiée dans un nombre d'études beaucoup plus grand que la NG. L'inclusion du RDX a permis de souligner que cette interférence est d'une grande importance dans ce domaine de recherche, et d'augmenter ainsi la portée de l'article. La méthode est présentée dès le départ (article 1, chapitre 4), puisqu'elle s'applique à tous les résultats de NO₃⁻ présentés dans les articles subséquents.

Ensuite, comme le transport de la NG provenant du propulsif est complexe et très peu documenté, une étude de terrain a été réalisée pour caractériser la source de contaminants, et pour comprendre la dynamique de transport à court et long termes (article 2, chapitre 5). Les résultats de cet article ont jeté les bases permettant d'identifier les processus de dégradation pouvant contribuer à l'atténuation naturelle de la NG en conditions de terrain.

Les trois articles suivants concernent les différents processus de dégradation potentiels, étudiés en conditions contrôlées. Le premier <u>(article 3, chapitre 6)</u> démontre l'importance de la photolyse comme processus d'atténuation naturelle des résidus de propulsif. Comme il s'agit du premier article visant à documenter la photolyse de résidus solides de matériaux énergétiques dans des conditions simulant celles retrouvées sur les champs de tir, les expériences ont été étendues au RDX en plus de la NG. Ceci avait pour objectif d'augmenter la portée de l'article, en plus d'établir fermement ce processus comme étant significatif pour la dégradation de divers matériaux énergétiques sur les champs de tir. L'article suivant traite de la biodégradation de la NG dans le contexte spécifique des résidus de propulsif double-base <u>(article 4, chapitre 7)</u>. Finalement, le rôle de la matière organique du sol dans la dégradation de la NG a été étudié (<u>article 5, chapitre 8</u>).

Une fois les processus potentiels de dégradation identifiés, la possibilité d'utiliser les isotopes stables du NO₃⁻ a été évaluée pour : 1) identifier les processus opérant spécifiquement au site

d'étude, et 2) relier la présence de NO₃⁻ à celle des explosifs dans les aquifères aux environs des sites d'entraînement militaire <u>(article 6, chapitre 9)</u>. Finalement, grâce aux données présentées dans chacun des articles précédents, un modèle conceptuel de l'atténuation naturelle de la NG provenant du propulsif a été élaboré. Ce modèle est actuellement présenté dans la Partie I de la thèse (section 2.5). Un article de type 'synthèse de littérature' sera éventuellement rédigé pour présenter le modèle, mais celui-ci ne fait pas partie de la thèse.



Figure 3. Articulation des différents articles et chapitres en fonction des objectifs du projet

1.5 Description des sites d'étude

L'étude de terrain a eu lieu sur deux sites d'entraînement différents, soit un pas de tir anti-char en activité (Site A, pour "actif"), et un pas de tir inactif depuis plus de 35 ans (Site L, pour "*legacy*" en anglais). Les deux sites sont situés à moins de 5 km l'un de l'autre, dans l'est du Canada.

Le site A, utilisé depuis les années 70, est situé sur la partie inférieure d'une montagne (Figure 4, partie de gauche). Le pas de tir est situé sur une terrasse de sable à flanc de montagne. Il est recouvert de gravier sur une épaisseur de 30 cm et sur une distance de 20 mètres derrière le

muret, et fait l'objet de remaniements réguliers puisqu'il est utilisé pour le passage de véhicules. Pour cette raison, l'équipement de mesure et d'échantillonnage de l'eau a été installé en bordure du gravier, à 20.7 mètres derrière le muret. La teneur en COT du sol de surface est de 3.8%, et le contenu en argile est de 1.4%. La partie supérieure du profil de sol est composée de sable fin à grossier avec des cailloux et des lentilles de sable silteux. Au sud du pas de tir, la topographie est très inclinée et décroît jusqu'à atteindre le fond de la vallée, à l'entrée du champ de tir. Sur le flanc de la montagne, l'eau des précipitations ruisselle en surface le long de la pente (direction sud), puis pénètre dans le sol à la zone de contact entre le roc et la terrasse de sable, juste en amont du pas de tir. Au pas de tir, la nappe phréatique est située à environ 25 mètres sous la surface du sol en période d'infiltration, et est absente pendant la saison estivale. Au fond de la vallée, la nappe phréatique se trouve près de la surface, et le drainage se fait en direction est, vers une rivière située à 3.5 km du site. Un site a également été sélectionné pour le suivi des teneurs naturelles en NO3⁻ de l'eau interstitielle. Ce site se trouve en périphérie du site A, à plusieurs centaines de mètres du pas de tir. L'équipement est installé aux abords d'une forêt, à un endroit qui n'est ni dans la direction des vents dominants, ni dans la direction de l'écoulement de l'eau de ruissellement par rapport au site A.



Figure 4. Schéma des sites d'étude A (site en activité) et L (site fermé)

Le site L, fermé depuis 1975 (Figure 4, partie de droite), est situé aux abords de la même rivière vers laquelle l'écoulement souterrain du site A se dirige. Le pas de tir est situé à environ 200 mètres de la rivière, sur la rive nord, alors que la zone d'impact est située sur les deux rives. L'accès à l'ancien muret de tir est barré par une clôture, qui permet seulement l'accès à partir de 5 mètres derrière le muret. A cet endroit, la teneur en COT des sols de surface est de 4.5%, et la teneur en argile est de 0.01%. La partie supérieure du profil de sol est composée de sable fin à grossier, avec une grande quantité de cailloux. Sous cet horizon, on retrouve un plan très incliné de silt argileux, plongeant en direction de la rivière. A une distance de sept mètres derrière le muret, le silt argileux se trouve à une profondeur de 0.8 mètre. Un mètre plus près du muret, la profondeur du silt argileux atteint déjà 1.3 mètres. Les instruments de mesure et d'échantillonnage de l'eau (voir section 1.6.1) ont été installés à six mètres derrière le muret, et à cet endroit, la nappe phréatiques est située à 1.2 mètres sous la surface du sol.

1.6 Approche méthodologique

La méthodologie générale du projet peut être divisée en deux grandes catégories, soit les travaux de terrain et les travaux de laboratoire. Un résumé général est présenté ici, et une méthodologie plus détaillée pour chacun des aspects du projet est présentée dans les articles correspondants.

1.6.1 Travaux de terrain

Des travaux de terrain d'une durée totale de trois ans ont été réalisés sur les deux sites d'étude. Tout d'abord, les sols ont été échantillonnés aux deux sites, afin de caractériser la distribution spatiale de la NG. A l'ancien site (site L), la distribution latérale aux environs du pas de tir (sur une distance de 5 à 32 m derrière le muret de tir), ainsi que la distribution verticale dans le premier mètre du profil de sol, ont été caractérisées. Au site actif (site A), seule la distribution verticale a été évaluée, puisqu'une route de gravier recouvre la zone derrière le muret de tir, jusqu'à une distance de 20 m du muret. Des échantillons de sol ont donc seulement été prélevés à 20 m derrière le muret.

Ensuite, des instruments de mesure permettant de quantifier le taux de recharge de l'aquifère ont été installés. Les mêmes instruments ont été utilisés pour les deux sites; ils ont donc été mis en place au site L pour la première année de l'étude, puis ont été transférés au site A pour les deux années suivantes. Il s'agit de trois cases lysimétriques, de deux lysimètres passifs, de sondes TDR (*Time Domain Reflectometry*) et de tensiomètres. Les lysimètres passifs étaient

connectés à un système d'acquisition de données (modèle ES120, Dickson, Addison, IL). Les sondes TDR et les tensiomètres étaient également connectés à un système d'acquisition de données (CR10X, Campbell Scientific, Edmonton, AB). Les lysimètres passifs permettent une mesure directe de l'infiltration d'eau dans la zone non saturée (recharge). Celle-ci peut également être calculée à partir des données combinées des sondes TDR et des tensiomètres. Cependant, même après plusieurs efforts et de longues discussions avec le fabricant, les tensiomètres n'ont jamais fonctionné correctement. Cette deuxième approche pour le calcul de la recharge a donc été abandonnée. Finalement, les cases lysimétriques servent autant à récolter des échantillons d'eau de la zone non saturée, qu'à établir une limite inférieure pour la quantité d'eau infiltrée. En effet, la présence des cases lysimétriques crée une 'fausse nappe phréatique perchée' au niveau du fond de la case, ce qui a pour effet de détourner une partie de l'eau d'infiltration qui aurait dû se retrouver dans la case (Figure 5). Ainsi, la quantité d'eau recueillie dans les cases lysimétriques sous-estime nécessairement la recharge réelle, mais peut servir de limite inférieure pour vérifier la validité des calculs d'infiltration réelle par d'autres méthodes.



Figure 5. Trajectoire de l'eau d'infiltration dans la zone non saturée, avec et sans case lysimétrique

Finalement, des échantillons d'eau de la zone non saturée ont été récoltés régulièrement à l'aide des cases lysimétriques. De plus, au site A, trois lysimètres à succion ont été installés pour permettre d'échantillonner l'eau à des profondeurs plus grandes. En effet, si la nappe phréatique se trouvait à environ 1.2 m de la surface du sol au site L, elle se retrouve à environ 25 m de la surface au site A. Les profondeurs d'échantillonnage, calculées à partir de la surface du sol, étaient donc les suivantes : 0.1, 0.3 et 0.6 mètre au site L, et 0.1, 0.4, 0.75, 1.8, 5.0 et 9.4 mètres au site A. Malheureusement, le lysimètre à succion situé à 9.4 mètres s'est vraisemblablement brisé lors de l'installation et n'a jamais fonctionné, et celui situé à 1.8 mètres a cessé de fonctionner après un an. Malgré cela, des échantillons d'eau ont été prélevés sur une période approximative d'un an au site L (2008-2009) et de deux ans au site A (2009-2011). Les échantillons ont été soumis à des analyses de NG et de ses principaux produits de dégradation, soit les DNG, MNG, NO₂⁻ et NO₃⁻.

1.6.2 Travaux de laboratoire

Plusieurs séries d'essais en laboratoire ont été réalisées, afin d'identifier les processus pouvant dégrader la NG en conditions de terrain, et pointer particulièrement ceux qui peuvent causer une contamination en NO₃⁻.

Expériences sur l'interférence analytique entre le nitrite/nitrate et la NG ou le RDX

Dès le début des essais, il est apparu clair qu'une interférence analytique existait entre la NG et le NO₂⁻/NO₃⁻. Il était donc primordial d'arriver à cerner ce problème et à le résoudre. Pour ce faire, des solutions synthétiques, contenant uniquement de l'eau ultra-pure et des concentrations connues de NG, ont été soumises à l'analyse du NO₂⁻/NO₃⁻ par les deux méthodes principales suggérées par le *US EPA*, soit la chromatographie ionique et la colorimétrie automatisée. Dans les deux cas, la quantité de NO₂⁻/NO₃⁻ mesurée durant l'analyse provient uniquement de la dégradation de la NG due aux conditions de pH élevé ou de réduction utilisées dans ces méthodes analytiques. Les concentrations de NO₂⁻/NO₃⁻ ainsi mesurées ont ensuite été comparées à la quantité initiale de NG, afin d'effectuer une régression et de déterminer les coefficients de correction pour les valeurs mesurées de NO₂⁻/NO₃⁻. Des expériences identiques ont été réalisées avec des solutions de RDX.

Ensuite, une nouvelle méthode d'extraction a été développée, permettant cette fois d'extraire la NG et le RDX des échantillons d'eau avant de procéder à l'analyse du NO₂⁻/NO₃⁻. Pour ce faire, des essais d'extraction liquide/liquide et solide/liquide ont été réalisés avec divers solvants et

diverses cartouches. Pour chaque solvant ou cartouche, la capacité d'extraire totalement le RDX et/ou la NG des solutions a d'abord été testée. Puis, les solvants ou cartouches ayant donné des résultats satisfaisants ont été évalués de nouveau, cette fois, avec des solutions contenant du NO₂⁻/NO₃⁻, afin de vérifier s'ils affectaient ces composés ou non. Les techniques choisies ont ensuite été utilisées pour les analyses de NO₂⁻/NO₃⁻ dans tous les autres essais de laboratoire.

Expériences sur la combustion du propulsif

Une fois l'interférence analytique résolue, la composition des résidus de propulsif a été caractérisée. Pour ce faire, des résidus de propulsif ont été récoltés au site A lors d'un entraînement de tir de munitions anti-char Carl-Gustav (84 mm). Une série de trappes d'aluminium a été disposée au sol derrière le muret de tir avant le début de l'entraînement (Photo 1). Pendant les tirs, des résidus de propulsifs étaient éjectés à l'arrière du lance-roquette, et se déposaient dans les trappes (Photos 2 et 3). Le contenu des trappes a été transféré dans des cruches de verre ambré, rapporté au laboratoire, puis une partie des résidus a été solubilisée dans de l'eau ultra-pure. La solution a été filtrée, puis la NG, les DNG, MNG et le NO₂⁻/NO₃⁻ ont été analysés. Les résidus restants de cette solution ont ensuite été séchés, et leur contenu en NG, DNG et MNG a été analysé.



Photo 1. Disposition des trappes à résidus de propulsif avant le début des tirs de munitions Carl Gustav



Photo 2. Tir de munition Carl Gustav



Photo 3. Dépôt des résidus de propulsif dans les trappes pendant le tir

Expériences sur la photolyse

Plusieurs séries d'expériences ont été réalisées en laboratoire afin de déterminer les facteurs affectant la photolyse, comme la longueur d'onde et la température. Ces expériences ont été réalisées sur des solutions de NG dans un photo-réacteur fait maison, qui consiste en une lampe à rayonnement ultraviolet variable (254, 302 et 365 nm), placée dans une boîte de bois. La solution de NG était placée dans une bouteille de quartz de 1L fermée hermétiquement, et placée sur une plaque magnétique afin d'assurer des conditions d'exposition homogènes. Des échantillons étaient prélevés régulièrement pour déterminer la cinétique de dégradation. Les essais ont été réalisés à 5 et 20°C. Également, des essais de stabilité thermique (sans exposition aux rayons UV) ont été réalisés sur des solutions de RDX et de NG exposées à des températures de 35 et de 50°C, afin de vérifier si les plus hautes températures observées en été à Québec pourraient influencer la vitesse de dégradation lors des essais de photolyse réalisés à l'extérieur.

Les expériences subséquentes ont eu lieu à l'extérieur, afin de mesurer les vitesses de dégradation par la lumière du soleil. Des essais ont été réalisés sur des solutions de NG en été et en automne, mais également sur des grains de propulsif en conditions sèches et humides. Les grains ont été placés sur une fine couche de sable, à l'intérieur de plats de pétri de verre recouverts d'un disque de quartz. Le sable, les pétris et les disques avaient été stérilisés au préalable. Pour les conditions humides, de l'eau ultra-pure a été ajoutée à l'intérieur des pétris juste avant qu'ils soient scellés. Les pétris ont été exposés à la lumière du jour pendant six mois (Photo 4). Des ports d'injection étaient disposés de part et d'autre des pétris humides, afin d'ajouter de l'eau si celle-ci venait à s'évaporer (Photo 5). En parallèle, deux séries de contrôles (conditions sèches et humides) ont été réalisées; dans ce cas, les couvercles des pétris étaient en verre, et une protection accrue contre la lumière était assurée par du papier d'aluminium et une planche de bois (partie de gauche sur la Photo 4). A chaque mois, des pétris expérimentaux (secs/humides) et de contrôle (secs/humides) étaient sacrifiés. Le sol qu'ils contenaient a été analysé pour les concentrations en NG. Des essais identiques (en solution, et sur des particules en conditions sèches et humides) ont été réalisés avec le RDX.



Photo 4. Montage expérimental pour la photolyse des solutions et des particules solides à l'extérieur



Photo 5. Pétri contenant du RDX en conditions humides, avec des ports d'injection d'eau de part et d'autre

Expériences sur la biodégradation

En troisième lieu, la biodégradation de la NG par les bactéries isolées des sols de surface au site L a été étudiée. La capacité des bactéries à dégrader la NG dissoute et la poudre de NC en suspension a d'abord été évaluée par des essais en fioles. D'autres essais en fioles ont été réalisés afin d'évaluer la bioaccessibilité des molécules de NG situées à l'intérieur des grains de propulsif. Pour valider si des résultats similaires pouvaient être observés en conditions de terrain, une série d'essais en colonnes de sable ont été réalisés (Photo 6).



Photo 6. Montage expérimental pour les essais en colonnes de sable

Expériences sur l'hydrolyse

La contribution potentielle de l'hydrolyse a été étudiée par des essais en fioles. Les essais ont été réalisés sur des solutions de NG à différentes valeurs de pH (4, 9, 10, 12, 12.6) et à différentes températures (5, 20, 35°C). A partir des échantillons prélevés régulièrement, la cinétique de réaction a été calculée pour chaque essai, ce qui a permis de calculer les paramètres permettant de prédire la vitesse de réaction à n'importe quelle valeur de pH et de température. Des essais ont également été réalisés à 20°C sur des grains de propulsif en suspension (pH 5, 10, 12).

Expériences sur l'effet de la présence de carbone organique

Les effets d'adsorption et de dégradation reliés à la présence de matière organique ont été évalués à l'aide de nouveaux essais en colonnes de sol en conditions non saturées (Figure 6). Cette fois, le sol utilisé contenait 2.8% de COT et provient d'une zone non contaminée en périphérie du site A. Ces essais ont été réalisés sur le sol stérilisé et non stérilisé. Une colonne de sable (<0.1% COT) a été montée à titre comparatif, pour évaluer le transport et la dégradation en conditions similaires mais en l'absence de carbone organique. Ces trois colonnes ont été amendées avec des particules du propulsif AKB 204. Pour chaque colonne amendée, une colonne identique mais non amendée a été faite en parallèle, servant ainsi de contrôle pour les teneurs naturelles en NO₂⁻/NO₃⁻. Les échantillons d'eau sortant au bas des colonnes ont été analysés pour la NG, les DNG, MNG, et le NO₂⁻/NO₃⁻.



Figure 6. Montage expérimental des colonnes de sol pour l'étude de l'effet du carbone organique

Puis, afin de déterminer avec certitude si la dégradation par le carbone organique peut se produire en conditions strictement aérobies et abiotiques, des essais en fiole ont été réalisés. Ces essais ont eu lieu à 5°C, et la boue résultant du mélange du sol et d'une solution de NG était purgée quotidiennement avec de l'air comprimé filtré sur une membrane de 0.45 µm. Des échantillons d'eau étaient prélevés régulièrement, et analysés pour la NG, les DNG, MNG, et le NO₂⁻/NO₃⁻.

Analyses chimiques

Pour tous les essais de dégradation ainsi que pour l'étude de terrain, les concentrations en NG et de ses produits de dégradation (DNG, MNG) dans les échantillons d'eau et de sols ont été analysées au laboratoire d'hydrogéologie de l'INRS-ETE (Québec, QC). La méthode utilisée variait selon les expériences, et est décrite en détail dans chacun des articles présentés dans la section II de la thèse. Il en va de même pour les analyses de NO₂⁻/NO₃⁻, qui ont été effectuées au laboratoire général de l'INRS-ETE.

Une fois tous les processus de dégradation potentiels étudiés, certains échantillons ont été sélectionnés pour l'analyse isotopique du N et du O dans le NO3⁻. Les analyses ont été faites au Delta-Lab de la Commission Géologique du Canada (Québec, Qc.). La NG a d'abord été extraite de ces échantillons, puis les rapports isotopiques ont été déterminés à l'aide de la méthode chimique au cadmium, adaptée de celle développée par McIlvin et Altabet (2005) et décrite en détail dans Smirnoff et al. (2012). Brièvement, le NO3⁻ est tout d'abord réduit en NO2⁻ en passant les échantillons dans une mince colonne de verre remplie de granules de cadmium. L'échantillon contenant le NO2⁻ est ensuite entreposé dans un flacon hermétique rempli à rasbord, jusqu'au jour de l'analyse. De l'azoture de sodium (NaN₃) est ensuite ajouté pour réduire le NO2⁻ en oxide nitreux (N2O). Le N2O gazeux est injecté dans un pré-concentrateur puis amené par un gaz vecteur en flux continu (hélium) à une interface de chromatographie en phase gazeuse (GC), puis au spectromètre de masse à rapports isotopiques (IRMS). Le préconcentrateur est muni d'un tube de réaction en or chauffé à 875°C et de deux colonnes chromatographiques. La première a pour but de s'assurer que seulement du N_2O pur entre dans le tube de réaction, alors que la deuxième sert à séparer le N2 du O2 après décomposition du N₂O dans le tube de réaction.

CHAPITRE 2 - PRINCIPAUX RÉSULTATS ET DISCUSSION

2.1 Interférence analytique entre nitrate et NG / RDX

Les analyses de NO₂⁻/NO₃⁻ par chromatographie ionique et colorimétrie automatisée, sur des échantillons d'eau contenant seulement de la NG ou du RDX, ont confirmé que ces deux méthodes d'analyse dégradent les matériaux énergétiques et produisent ainsi du NO₂⁻/NO₃⁻ qui n'était pas présent dans l'échantillon original. Cette dégradation est due d'une part au pH élevé de la solution de transport (KOH) utilisée pour les analyses par chromatographie ionique, et d'autre part par les conditions réductrices de la colonne de cadmium utilisée pour la colorimétrie. Pour quantifier la surestimation des concentrations de NO₂⁻/NO₃⁻ ainsi créée, les concentrations mesurées de NO₂⁻/NO₃⁻ ont été comparées aux concentrations initiales de NG ou de RDX dans les échantillons (Figure 7). Ici comme dans le reste de la thèse, les quantités de NO₂⁻/NO₃⁻ sont exprimées en mg/L d'azote contenu dans les deux ions combinés, avec la notation N-(NO₂⁻+NO₃⁻). La distinction entre les deux ions n'a pas été faite, puisque la proportion de l'un et de l'autre ne dépend pas seulement des processus de dégradation, mais également du temps de contact entre l'échantillon d'eau et l'air entre le moment où le NO₂⁻/NO₃⁻ est produit, et celui où l'analyse a lieu.



Figure 7. Concentrations de nitrate/nitrite produites par la dégradation du RDX et de la NG durant les analyses par chromatographie ionique ou colorimétrie

En effectuant une régression linéaire par moindres carrés, il est possible d'estimer la quantité de NO_2^{-}/NO_3^{--} "artificiel" produite par la dégradation de la NG et du RDX durant l'analyse. Cette quantité est estimée à l'aide de coefficients de régression (en gras ci-dessous), qui correspondent à la pente de la droite, soit :

Chromatographie ionique: $N-(NO_2^+NO_3^-)$ artificiel (mg/L) = 0.005 • RDX (mg/L)

$$N-(NO_2^+NO_3^-)$$
 artificiel (mg/L) = 0.101 • NG (mg/L)

Colorimétrie: $N-(NO_2 + NO_3)$ artificiel (mg/L) = 0.072 • RDX (mg/L)

 $N-(NO_2^{-}+NO_3^{-})$ artificiel (mg/L) = 0.153 · NG (mg/L)

Il est donc clair qu'une importante surestimation des teneurs en NO₂⁻/NO₃⁻ peut se produire si l'on omet de corriger les valeurs en fonction des concentrations de NG ou de RDX. Cependant, pour chacun des quatre coefficients présentés ci-haut, en considérant l'erreur sur la régression et la différence entre deux séries d'analyses semblables faites à quelques mois d'intervalles, l'incertitude estimée à un niveau de confiance de 95% varie entre 5 et 15%. Cette méthode permet donc de corriger les valeurs de NO₂⁻/NO₃⁻, mais avec une précision limitée. De plus, des tests devraient être faits pour valider les coefficients lorsque les analyses sont faites par un autre laboratoire, ou lorsque les conditions analytiques changent. Pour ces raisons, nous recommandons l'utilisation de cette méthode principalement pour corriger *a posteriori* des valeurs existantes.

Dans le but d'obtenir des résultats plus précis, une méthode a ensuite été développée, laquelle permet d'extraire la NG et le RDX des échantillons d'eau avant de procéder aux analyses de NO₂⁻/NO₃⁻. Pour ce faire, différents solvants et différentes cartouches ont été utilisées pour les tests d'extraction liquide/liquide et liquide/solide, respectivement. Le premier critère de sélection est que la technique utilisée doit permettre de retirer complètement le RDX et/ou la NG des solutions. Le deuxième critère est que les concentrations en NO₂⁻/NO₃⁻ doivent demeurer inaffectées. Au final, aucun solvant et seulement deux cartouches donnent des résultats satisfaisants.

La cartouche Sep-Pak® Vac Porapak RDX (Waters, Mississauga, Ont.) permet d'extraire le RDX et la NG, alors que la Sep-Pak® Vac tC18 (Waters, Mississauga, Ont.) permet d'extraire la NG seulement. De plus, la Sep-Pak® Vac tC18 doit tout d'abord être pré-traitée avec une solution saturée de CaCO₃, sans quoi une partie du NO₂⁻/NO₃⁻ est retenue sur la matrice

filtrante. Pour les deux cartouches, il est possible d'appliquer un solvant organique (acétonitrile ou méthanol) après avoir filtré un échantillon, afin de récupérer complètement le RDX et la NG.

Des tests ont été réalisés pour déterminer la capacité maximale de rétention des cartouches, et d'évaluer la possibilité d'appliquer une pression pour diminuer le temps de filtration des échantillons. A la lumière de ces tests, la cartouche Sep-Pak® Vac Porapak RDX est clairement apparue comme étant la plus performante. Celle-ci avait été conçue pour l'extraction des 14 explosifs pouvant être analysés par la méthode EPA 8330B (USEPA, 2006), ce qui n'inclut pas la NG. Les tests réalisés ici démontrent qu'elle permet également d'extraire la NG et les DNG, mais pas les MNG. A titre indicatif, les MNG ne sont pas non plus retenus sur la cartouche Sep-Pak® Vac tC18. Finalement, comme d'importants volumes d'échantillons peuvent être passés sur la cartouche Sep-Pak® Vac Porapak RDX, il serait possible d'utiliser la même cartouche pour plusieurs échantillons, dans les cas où seul le NO₂⁻/NO₃⁻ est d'intérêt, et où le RDX ou la NG n'ont pas besoin d'être récupérés et analysés. Ceci permettrait bien entendu de réduire les coûts de préparation des échantillons.

2.2 Distribution spatiale et transport de la NG aux pas de tir

2.2.1 Distribution dans les sols de surface

La distribution spatiale de NG dans les sols de surface a été caractérisée à l'ancien pas de tir (site L), fermé depuis plus de 35 ans. De la NG a été détectée jusqu'à une distance de 32 m derrière le muret de tir; les plus hautes concentrations, situées entre 5 et 7 m derrière le muret, s'élèvent à 4 500 mg/kg. A 20 m derrière le muret, la concentration est de 370 mg/kg. Au site en activité (site A), la concentration moyenne à 20 m derrière le muret est de 390 mg/kg. Les sols ont seulement été échantillonnés à cet endroit au site A, puisqu'une route de gravier recouvre la zone située derrière le muret jusqu'à une distance de 20 m.

2.2.2 Migration verticale dans le profil de sol

La migration verticale de la NG a été évaluée à partir d'échantillons de sol prélevés sur des profils verticaux à chacun des deux sites. Au site L, de la NG a été détectée tout au long du profil (profondeur maximale échantillonnée de 1.0 m). Les concentrations décroissent rapidement entre 0 et 20 cm de profondeur, de sorte qu'en moyenne, 75% de la masse de NG dans le profil se retrouve dans les premiers 5 cm, et 99% se retrouve dans les premiers 20 cm (Tableau 1). Il est donc clair que la NG a migré dans le profil de sol au site L.

Site	Proportion de NG	Profondeur à partir de la surface du sol (cm)					
		0-2	0-5	0-10	0-15	0-20	
Site A	Moyenne	98%	100%	-	1.00		
	Écart-type	2%	0%		1		
	nombre d'échantillons	2	2	-	-	1 40	
Site L	Moyenne	35%	75%	93%	97%	99%	
	Écart-type	0%	15%	7%	5%	1%	
	nombre d'échantillons	1	5	6	5	5	

Tableau 1. Proportion (%) de la masse totale de NG du profil vertical échantillonné se retrouvant dans les couches supérieures de sol (site A est actif alors que site L est fermé depuis plus de 35 ans)

Au site A, la situation est bien différente. Alors que les concentrations en surface sont similaires, la NG est seulement détectée dans les 5 premiers centimètres du profil. Ainsi, 98% de la masse de NG se situe entre 0 et 2 cm, alors que 100% se situe entre 0 et 5 cm (Tableau 1). Il est étonnant d'observer une migration verticale seulement au site L, alors que : 1) des résidus frais sont déposés régulièrement au site A, et la NG peut en être lessivée et s'infiltrer dans l'eau interstitielle; et 2) les résidus au site L sont vieux, et le lessivage de la NG devrait être terminé. La teneur en COT est semblable aux deux sites, et ne pourrait donc pas expliquer une plus grande adsorption à la surface du sol au site A. Par ailleurs, si la présence de la NG dans les sols est reliée au transport de particules non dissoutes plutôt qu'au lessivage dans l'eau interstitielle, ceci pourrait expliquer la différence observée entre les deux sites. En effet, la migration de particules au travers du réseau de pores du sol se ferait de façon très lente, ce qui pourrait expliquer la présence de particules de propulsif en profondeur au site L. Cette hypothèse a été testée de deux manières.

La première façon est de séparer par tamisage (dimension des grillages : 0.063, 0.125, 0.25, 0.5, 1, 2 et 4 mm) les différentes fractions granulométriques d'échantillons de sol prélevés à différentes profondeurs (0-2, 0-5, 5-10, 10-15, 15-25 cm), et de déterminer la teneur en NG de chaque fraction. Les résultats démontrent que la quantité de NG sur les fractions grossières est plus importante pour les échantillons de surface. En descendant dans le profil de sol, la distribution de la NG se concentre progressivement sur les fractions de plus en plus fines. Cette observation supporte l'hypothèse de la migration sous forme de particules non dissoutes, puisque les particules de propulsif les plus petites peuvent migrer plus profondément au travers du réseau de pores.

La deuxième façon est de réaliser une extraction de la NG dans les échantillons de sols du profil vertical, à l'aide d'une solution aqueuse de KCI. Normalement, l'extraction de la NG dans les sols se fait à l'aide d'acétonitrile, qui permet de dissoudre la matrice de NC des particules de propulsif, et ainsi de récupérer autant la NG adsorbée aux grains de sol, que la NG emprisonnée à l'intérieur de particules de propulsif. En effectuant l'extraction à l'aide d'une solution aqueuse, la matrice de NC ne peut être dissoute, de sorte que seule la NG adsorbée aux grains de sol (et ayant donc transité sous forme dissoute), peut être détectée. Les résultats démontrent qu'aucune NG ne peut être extraite des sols du site L par la solution de KCI, et donc que la présence de NG dans ces sols doit nécessairement être reliée à la migration de fines particules de propulsif non dissoutes.

Les deux approches confirment donc l'hypothèse du transport vertical à long terme sous forme de particules. De plus, les calculs de recharge de l'aquifère indiquent une recharge annuelle de l'ordre de 300 à 380 mm (28-36% des précipitations) au site A, et de 500 à 700 mm (45-60% des précipitations) au site L. Cette différence est principalement due au profil incliné du site A. L'infiltration presque deux fois plus importante au site L aura donc favorisé la migration des particules de propulsif au travers du réseau des pores du sol, comparativement au site A. Finalement, comme les particules présentes dans le profil de sol sont vieilles et que le lessivage de la NG doit être terminé, le fait de détecter de la NG aux sites fermés depuis plusieurs années ne signifie donc pas qu'il y ait un risque de contamination de l'eau souterraine.

2.2.3 Présence et dégradation de la NG dans l'eau interstitielle

Pour confirmer qu'une contamination de l'eau de la zone non saturée (eau interstitielle) n'est effectivement pas présente au site L, 27 échantillons d'eau ont été récoltés sur une période d'un an. Aucune NG n'a été détectée dans ces échantillons. De plus, 12 échantillons ont été sélectionnés pour des analyses de NO₃⁻; les teneurs étaient plus élevées que la teneur naturelle maximale (0.22 mg/L N-NO₃⁻, estimée au niveau de confiance de 99%, test Student-t) dans 5 échantillons, atteignant un maximum de 0.74 mg/L. Les teneurs en NO₂⁻, quant à elles, étaient toujours sous ou près de la limite de détection. Donc, si la présence de NG ne pose plus de risque de contamination de l'eau à ce site, il est possible qu'une faible quantité de NO₃⁻ soit toujours produite à partir du vieillissement des résidus se trouvant à la surface du sol (Lopez-Lopez *et al.*, 2011).

Au site A, 70 échantillons d'eau ont été prélevés sur une période de deux ans, et tous ont été analysés pour la présence de NG, DNG, MNG, NO₂⁻ et NO₃⁻. De la NG a été détectée dans dix échantillons, avec une concentration maximale de 840 µg/L. Des DNG et MNG ont été détectés dans 34 échantillons, avec une concentration maximale de 84 µg/L. Les concentrations en NO₂⁻ étaient toujours sous ou près de la limite de détection, cependant les concentrations de NO₃⁻ dépassent la teneur naturelle maximale dans 71% des échantillons. La concentration maximale en N-NO₃⁻ mesurée dans un échantillon est de 8.7 mg/L.

La détection sporadique de la NG et de ses produits de dégradation indique que le lessivage de la NG hors des résidus frais de propulsif se fait sur une assez courte période. La présence de DNG et MNG dans certains échantillons d'eau prélevés près de la surface du sol (profondeur 0.1 m) suggère que ces molécules pourraient être présentes dans les résidus eux-mêmes, et seraient donc des produits de la combustion incomplète. Par ailleurs, sur un graphique montrant la proportion d'échantillons à chaque profondeur contenant de la NG, du DNG ou du MNG, et ceux contenant des concentrations en NO₃⁻ au-dessus des valeurs naturelles, il apparaît clair que la NG est progressivement dégradée durant son transit dans la zone non saturée (Figure 8). En effet, la proportion d'échantillons contenant de la NG, des DNG ou des MNG diminue avec la profondeur, alors que l'effet inverse est observé pour le NO₃⁻. Une dilution de la NG par l'apport d'eau non contaminée, qui pourrait par exemple contribuer à une réduction des concentrations dans la zone saturée. En effet, le transport dans la zone non saturée se fait essentiellement de façon verticale, et donc l'eau s'infiltrant dans le profil de sol percole nécessairement à travers la source de contamination.

La distribution verticale des différents composés dans l'eau interstitielle indique donc qu'une certaine atténuation naturelle de la NG est en cours. Plus l'eau percole profondément dans le sol, plus la NG est dégradée, et plus on observe de NO₃⁻. Aucune concentration mesurée de NO₃⁻ n'a dépassé la norme en vigueur pour l'eau potable de 10 mg/L de N-NO₃⁻ (Santé Canada, 2010). Cependant, comme le NO₃⁻ est persistant en conditions oxydantes, une fois rendues à la nappe phréatique ces concentrations pourraient se combiner au NO₃⁻ provenant d'autres sources dans l'aquifère.

Finalement, l'étude de terrain a permis de déterminer que le lessivage de la NG à partir des résidus de propulsif se fait sur une courte période, et qu'une fois la NG dissoute dans l'eau interstitielle, elle peut commencer à se dégrader. Au site A, la zone non saturée atteint une épaisseur de 25 m, ce qui pourrait être suffisant pour causer la dégradation totale de la NG avant

qu'elle n'atteigne la nappe phréatique. Un des produits finaux de la dégradation est le NO₃, lequel continue à migrer verticalement pour atteindre éventuellement la nappe phréatique. Dépendamment des processus impliqués, les autres produits finaux devraient être le glycérol et/ ou d'autres produits peu toxiques comme le 2-hydroxy-propanedial (présent dans certains vins), l'acide glycolique et l'acide formique (Halasz *et al.*, 2010). A long terme, les particules de propulsif à la surface du sol peuvent migrer verticalement à travers le réseau de pores. Cependant, ces particules ne libèrent plus de NG, et ne posent donc pas de risque environnemental pour l'eau souterraine, tel que démontré au site L.



Figure 8. Proportion (%) des échantillons d'eau contenant de la NG, des DNG ou des MNG, ou contenant des teneurs en nitrate au-dessus de la teneur naturelle maximale, en fonction de la profondeur au site A

2.3 Identification des processus d'atténuation naturelle

2.3.1 Combustion et thermodégradation

La combustion en elle-même n'est pas un processus d'atténuation naturelle, puisqu'elle ne se produit pas après que les résidus aient été déposés au sol. Cependant, il est possible que du NO₃⁻ se retrouve parmi les résidus, suite à la combustion incomplète du propulsif. Ce NO₃⁻ contribuerait à la charge totale dans l'eau interstitielle, et doit donc être considéré au même titre que celui provenant des processus d'atténuation naturelle à proprement parler. La composition des résidus de propulsif AKB 204, récoltés durant l'exercice de tir de munitions Carl Gustav au site A, a donc été déterminée. Premièrement, les résidus ont été mis en solution et brassés pendant deux minutes, afin de déterminer la composition des fractions rapidement solubles du propulsif. Ensuite, la composition des résidus restants, une fois séchés, a été déterminée. Celleci correspond à la fraction moins rapidement mobile des résidus.

Les résultats démontrent que 6% (±0.5%) de la masse de NG totale dans les résidus expulsés est rapidement soluble, se trouvant probablement sous forme de particules si fines que la matrice de NC ne limite pas la dissolution de la NG. A l'inverse, 94% (±1%) de la NG se retrouve dans les particules de propulsif plus grossières, d'où elle ne pourra que lentement et partiellement se libérer par dissolution, si elle est en contact avec de l'eau. De plus, la fraction rapidement soluble des résidus contient de petites quantités de DNG (environ 100 fois plus faibles que la NG), ainsi que du NO3⁻. Il est possible d'estimer la quantité de ces composés résultant de chaque munition, considérant la masse de propulsif utilisé par munition (370 g), la proportion de NG non brulée dans le propulsif initial (14%, quantifiée par Thiboutot et al., 2007), la proportion de NG dans le propulsif AKB 204 (37.5%), et les quantités respectives de NG, DNG et NO₃⁻ dans les résidus. Ainsi, nous avons pu déterminer que le tir d'une munition Carl Gustav cause un dépôt de 19.43 g de NG au sol, dont 1.17 g sont rapidement solubles, ainsi que 0.012 g de DNG et 0.04 g de NO₃, tous deux rapidement solubles. Ces quantités doivent ensuite être multipliées par le nombre de munitions tirées durant un entraînement. Par exemple, lors de l'entraînement où les résidus ont été récoltés, 40 munitions ont été tirées. Les résidus déposés au sol étaient donc constitués de 777 g de NG (dont 47 g rapidement solubles), 0.5 g de DNG, et 1.59 g de NO3. Aux pas de tir, ceci devrait se traduire par des pics de contamination en NG, DNG et NO3⁻ dans l'eau d'infiltration dès le prochain épisode de précipitations, suivi d'un lessivage plus lent d'une partie de la NG contenue dans les particules grossières. La vitesse et le degré de lessivage dépendent de la taille et de la forme des particules (Hewitt et Bigl, 2005).

La stabilité de la NG en solution, exposée à différentes températures, a également été évaluée. Ceci avait principalement pour but de corriger cet effet potentiel lors des expériences faites à des températures supérieures à 5°C, qui représente la température à laquelle les solutions de matériaux énergétiques sont normalement conservées dans un réfrigérateur. Des essais ont été faits sur des solutions de NG exposées à des températures de 20, 35 et 50°C. A 20°C, aucune dégradation n'a été observée sur une période de six mois. A 35°C et 50°C, les demi-vies calculées sont de 385 (±251) et 93 (±49) jours, respectivement. L'incertitude est grande puisque les calculs sont basés sur un nombre restreint d'échantillons (entre 4 et 6 par expérience), et que la quantité de NG dégradée durant la période des essais était faible. Néanmoins, ces valeurs peuvent servir à corriger un éventuel effet de thermodégradation sur les expériences d'hydrolyse et de photolyse qui suivent.

2.3.2 Photolyse

Les premières séries d'essais de photolyse ont eu lieu en laboratoire, sur des solutions de NG ou de RDX, et sur des particules de deux types de propulsif mis en suspension dans de l'eau distillée. Les propulsifs étaient la Poudre C (65% NC, 34% NG, 1% ethyl centralite), créée pour des applications de recherche, et le AKB 204 (61% NC, 37.5% NG, and 1.5% ethyl centralite), récolté durant les tirs de munitions Carl Gustav. Ces essais confirment que la température (entre 5 et 20°C) n'influence pas la vitesse de photolyse, et donc que ce facteur ne devrait pas influencer les résultats des essais effectués à l'extérieur. Les résultats démontrent également que la longueur d'onde influence grandement la vitesse de dégradation (dégradation plus rapide pour des longueurs d'ondes plus courtes), et que l'épaisseur des particules de propulsif influence la proportion de NG qui peut être photodégradée. Pour les grains de Poudre C exposés à un rayonnement de 302 nm, la dégradation était toujours en cours à la fin de l'expérience (t= 50 jours), alors que 55% de la NG initiale était dégradée. Pour les particules de AKB 204 dans les mêmes conditions, la dégradation de la NG a cessé après 30 jours, moment auquel 70% de la NG initiale était dégradée. La dégradation plus rapide est due au fait que les particules de AKB 204 sont dix fois plus minces que les grains de Poudre C. Par ailleurs, le fait que la dégradation n'ait pas progressé au-delà de 70% dans les particules de AKB 204 est relié à la matrice de NC, qui est faiblement photodégradée. Une certaine dégradation de la NC est tout de même été observée pour les deux types de propulsif, soit environ 15% de la masse initiale. Cette désintégration de la matrice de NC sur le pourtour des grains est d'ailleurs visible au microscope (Photo 7).



Photo 7. Coupe latérale d'un grain de Poudre C intact (gauche), et après exposition en conditions sèches à un rayonnement de 302 nm durant 30 jours (droite)

Comme la longueur d'onde a un effet très important sur la vitesse de dégradation, et que la lumière du soleil est difficile à reproduire fidèlement en laboratoire, plusieurs séries d'essais ont été réalisées à l'extérieur. Tout comme les essais en laboratoire, les expériences sur des solutions de RDX et de NG exposées au soleil confirment que le RDX est dégradé entre 35 et 50 fois plus rapidement que la NG. Les essais avec la lumière du jour permettent d'établir un estimé des vitesses de dégradation pour ces composés dissous dans les plans d'eau de surface. Il est à noter que cet estimé ne prend pas en compte l'effet de la présence de matière organique ou de particules en suspension. Celles-ci pourraient d'une part réduire la vitesse de réaction en limitant la pénétration du rayonnement dans la colonne d'eau, et d'autre part, augmenter la vitesse de réaction en causant une photolyse indirecte due à l'absorption d'énergie par les molécules organiques. Les demi-vies obtenues en été (juin-août) sont de 0.8 (±0.1) jours pour le RDX, et de 27 (±2) jours pour la NG. En automne (septembre-novembre), les demi-vies calculées sont de 2.5 (±0.2) jours pour le RDX, et de 123 (±40) jours pour la NG. La photolyse est observée même en conditions de couvert nuageux dense, bien qu'à une vitesse plus lente que sous un ciel bleu.

La dernière série d'expériences a été réalisée sur du RDX et des grains de propulsif (Poudre C) solides, étendus sur du sable humide ou sec. Ceci vise à représenter, de la façon la plus fidèle possible, les conditions dans lesquelles se trouve la majeure partie des matériaux énergétiques sur les champs de tir. Une importante dégradation du RDX et de la NG a été observée dans les pétris secs et humides, alors qu'aucune dégradation n'a été observée dans les contrôles à l'abri

de la lumière, lesquels étaient soumis aux mêmes conditions de température. Au terme des six mois d'essai, une diminution de la masse de RDX de 58% (sec) et de 73% (humide) est observée, contre 54% (sec) et 58% (humide) pour la NG. Les demi-vies et la quantité de NO₂⁻/NO₃⁻ produite pour toutes les expériences sont présentées au Tableau 2. Il est intéressant de noter que la quantité de NO₂⁻/NO₃⁻ produite par la photolyse des particules solides est bien inférieure à la quantité produite par la photolyse du RDX ou de la NG en solution.

La dégradation du RDX et de la NG par photolyse observée dans les pétris au cours de l'expérience confirme que ce processus peut être d'une grande importance sur les champs de tir, pour autant que les conditions nécessaires soient réunies. En effet, la dégradation serait ralentie si les particules étaient partiellement cachées du soleil par la végétation, ou si de gros agrégats d'explosifs étaient présents, ce qui diminuerait la surface exposée au soleil.

Explosif / condition	1	Demi-vie	Rendement molaire de NO2 ⁻ /NO3 ^{-*}		
	Jours	+/-	R ²	moles	+/-
RDX en solution, été	0.8	0.1	0.97	1.6	0.1
RDX en solution, automne	2.5	0.2	0.99	1.5	0.1
RDX sur sol humide	76	21	0.90	0.7	0.1
RDX sur sol sec	103	35	0.85	0.9	0.1
NG en solution, été	27	2	1.00	2.7	0.2
NG en solution, automne	123	40	0.88		181 - 2
NG (Poudre C) sur sol humide	111	39	0.84	0.7	0.1
NG (Poudre C) sur sol sec	126	38	0.87	1.2	0.1

Tableau 2. Demi-vie du RDX et de la NG exposés au soleil, et quantité de nitrate/nitrite produite

*Moles de NO2 +NO3 produites par mole de RDX ou NG dégradée

2.3.3 Biodégradation

La capacité des microorganismes isolés au site L à dégrader la NG en solution, et la poudre de NC en suspension, a d'abord été évaluée par des essais en fioles. Les microorganismes ont dégradé la NG de façon complète et rapide, mais seulement une faible quantité de NO_2^{-}/NO_3^{-} a été produite (15% du potentiel de production total). De plus, les concentrations ont commencé à diminuer vers la fin de l'expérience, ce qui indique que les microorganismes présents à ce site consomment le NO_2^{-}/NO_3^{-} relâché par la dégradation de la NG. Pour ce qui est de la NC en

poudre, seule une très faible partie a pu être dégradée. De plus, des essais faits sur des grains de Poudre C en suspension démontrent que la totalité de la perte de masse des grains peut être expliquée par la dégradation de la NG, ce qui implique que la matrice de NC n'est pas dégradée du tout. La dégradation observée de la NC en poudre, bien que très limitée, est donc probablement facilitée par la grande surface spécifique de la poudre, comparativement à celle des grains de propulsif. Les essais en fioles sur des grains de Poudre C et de propulsif AKB 204 confirment que les microorganismes ont seulement accès aux molécules de NG dissoutes dans la solution, alors que celles demeurant prises à l'intérieur des particules de propulsif ne peuvent être biodégradées. En effet, la quantité de NG présente dans les particules au cours des essais stériles et non stériles n'est pas différente (Figure 9).



Figure 9. Pourcentage (%) de la NG initiale étant toujours présente dans la Poudre C et le propulsif AKB 204 aux différents sites d'échantillonnage, en la présence et en l'absence de bactéries

Finalement, une série d'essais en colonnes de sable a été réalisée, afin de déterminer si ces mêmes bactéries sont capables de dégrader en totalité la NG dissoute transitant de façon assez rapide au travers de la zone non saturée. Des essais ont donc été réalisés en présence des bactéries, ainsi qu'en conditions stériles. Les résultats démontrent que le temps de contact réduit dans la zone non saturée, comparativement aux essais en fiole, n'a permis aux microorganismes que de dégrader environ 13% de la NG ayant transité dans les colonnes.

Les résultats des essais de biodégradation démontrent donc que ce processus peut être significatif aux sites en activité, où de la NG est régulièrement lessivée dans l'eau d'infiltration.

Cependant, si la zone non saturée est peu épaisse, ou si les temps de transit sont courts, il est possible que les microorganismes ne soient pas en mesure de dégrader une grande quantité de NG. En revanche, le NO₂⁻/NO₃⁻ produit par la dégradation peut être consommé en grande partie par les microorganismes, ce qui réduit le risque de contamination de la nappe phréatique. Par ailleurs, pour le cas des anciens sites, la biodégradation ne peut contribuer à une réduction à long terme des concentrations en NG dans les sols, puisque la NG s'y trouve prise à l'intérieur de vieilles particules.

2.3.4 Hydrolyse

Pour les essais d'hydrolyse de la NG réalisés en fiole, les constantes de dégradation de premier ordre (k_1) sont calculées pour chaque valeur de pH et chaque température testée (Tableau 3). Pour les essais réalisés à 20°C, toutes les valeurs de k_1 sont ensuite divisées par la concentration en ions hydroxydes (OH⁻) correspondant au pH utilisé, afin d'obtenir une constante de second-ordre (k_2). Cette constante est donc indépendante du pH, mais est valide seulement à cette température. Comme prévu, les valeurs de k_2 obtenues pour chaque expérience à 20°C sont assez semblables, avec une différence maximale de 8% entre une valeur individuelle et la moyenne (Tableau 3).

Température (°C)	рН	[OH.]	k ₁ (min ⁻¹)	k₂ (L/mol·min)	Ecart-type sur les valeurs de k ₂	
35	10	1.00E-04	1.23E-04	1.234		
	12.6	3.98E-02	8.74E-03	0.219		
20	12	1.00E-02	2.50E-03	0.250	0.019	
	10	1.00E-04	2.55E-05	0.255		
	12	1.00E-02	4.30E-04	0.043	0.003	
5	10	1.00E-04	3.89E-06	0.039		

Tableau 3. Constantes de dégradation moyennes pour les essais d'hydrolyse de la NG

Par la suite, les paramètres d'Arrhenius (E_a , A; voir équation 4) sont calculés, ce qui permet de prédire la constante de dégradation (k_2) à n'importe quelle température. Ces paramètres sont obtenus à partir d'un graphique mettant en relation la réciproque de la température en Kelvin fois mille (1000/T) et le logarithme népérien (ln) de k_2 (Figure 10). Sur ce graphique, l'énergie d'activation (E_a) correspond à la pente (m), multipliée par la constante universelle des gaz (R), alors que le facteur pré-exponentiel (A) correspond à "e" à la puissance de l'ordonnée à l'origine (A = e^{ordonnée à l'origine}). Les deux paramètres, ainsi que leur marge d'erreur au niveau de confiance de 95%, sont les suivants:

$E_a = 80.7 \pm 1.6 \text{ kJ/mol}$



A = 5.88E+13 ± 1.77 E+12 L/mol•min

Figure 10. Graphique d'Arrhenius pour l'hydrolyse de la NG

Les paramètres mesurés diffèrent des seuls paramètres publiés dans la littérature à notre connaissance, soit ceux de Tsaplev (2004; Ea= 106.9 kJ/mol, A= 1.20E+19 L/mol•min). Cependant, cet auteur avait utilisé une réaction de chimiluminescence des produits de dégradation par hydrolyse avec le 4-dimethylaminophthalhydrazide, afin de quantifier la cinétique de dégradation. Les méthodes d'analyse utilisées dans l'étude de Tsaplev et la nôtre diffèrent donc grandement. Malgré cela, la différence entre les deux séries de paramètres n'est pas plus grande que celle entre toutes les séries de paramètres publiées pour le RDX (Heilmann *et al.*, 1996; Hoffsommer *et al.*, 1977; Jones, 1954; Monteil-Rivera *et al.*, 2008).

Les deux séries de paramètres pour la NG sont donc utilisés pour estimer les temps de demi-vie dans l'eau souterraine. Les températures considérées sont de 5 à 20°C, et les valeurs de pH, entre 6 et 9. A titre d'exemple, pour une température de 10°C et un pH de 9, la demi-vie calculée serait entre 0.6 et 1.8 ans. Selon les paramètres, le temps de demi-vie diminue de moitié pour chaque augmentation de 5°C, et diminue par un facteur de 10 pour chaque augmentation d'une unité de pH. Pour des eaux souterraines typiques du Canada, dont la température oscille autour des 8-10°C et le pH est légèrement acide, il est donc clair que l'hydrolyse ne devrait pas avoir d'effet détectable sur les concentrations de NG, puisque dans ces conditions, la demi-vie serait au-dessus de 700 ans. L'hydrolyse n'aura pas non plus influencé les résultats de la section suivante (2.3.5), où le pH de l'eau dans les colonnes variait entre 5.5 et 7.5, et la température était de 20°C.
Pour la NC, la vitesse de dégradation est calculée à partir des paramètres publiés par Kim *et al.* (1998). Selon ces auteurs, la dégradation se fait par la perte de groupements NO₂, suivie d'un certain niveau de dépolymérisation des molécules. Selon leurs paramètres, en conditions alcalines, la NC en poudre devrait être dégradée environ 2.5 fois plus rapidement que la NG. Les vitesses de réaction en conditions environnementales n'en demeurent pas moins lentes, surtout lorsque la NC est sous la forme de particules de propulsif. En effet, les particules de propulsif sont non solubles, et la surface de contact est beaucoup plus faible que pour la NC en poudre. Par conséquent, une certaine partie des molécules de NC dans les particules de propulsif demeure à l'abri de la solution alcaline pendant une longue période.

Fait intéressant, lors de l'expérience d'hydrolyse sur les grains de propulsif à pH 12, nous avons noté que les grains s'étaient complètement dissous à la fin de l'essai. Ceci n'est pas observé dans les essais à pH 5 et 10. Il semble donc qu'un pH assez élevé puisse permettre la dissolution des grains de propulsif, ce qui n'est pas le cas pour les autres processus de dégradation étudiés.

2.3.5 Dégradation en présence de carbone organique

Le dernier facteur à être étudié fût l'effet de la présence de matière organique dans le sol. Pour ce faire, des essais en colonnes ont été réalisés, où le sol a été amendé avec des particules de propulsif AKB 204 recueillis lors des essais de tir au site A. Le sol utilisé contenait 2.8% de COT; des essais ont été faits sur le sol stérilisé et non stérilisé. Un contrôle a également été réalisé avec un sable stérilisé (<0.1% COT). Les échantillons d'eau ont été récoltés au bas des colonnes sur une période de 16 semaines. De la NG et des DNG ont exclusivement été détectés dans l'effluent de la colonne contenant le sable stérilisé. Dans les colonnes contenant le sol organique, aucune NG, DNG, ou MNG n'ont été détectées. Cependant, dans la colonne contenant le sol organique stérilisé, d'importantes quantités de NO₂⁻/NO₃⁻ ont été détectées (jusqu'à 13.2 mg/L N-(NO₂⁻+NO₃⁻)), contrairement à toutes les autres colonnes. Il semble donc que la NG soit dégradée dans le sol organique, et qu'en présence de microorganismes, le NO₂⁻/NO₃⁻ produit soit consommé avant d'arriver au bas de la colonne.

A la fin de l'expérience, le sol organique et le sable ont été prélevés en plusieurs couches, et leur teneur en NG a été mesurée. La NG a seulement été détectée dans les 10 cm supérieurs pour le sol organique stérilisé et non stérilisé, et dans les 5 cm supérieurs pour le sable stérilisé. La masse totale de NG récupérée dans le sol/sable est plus élevée pour la colonne de sable que pour les colonnes de sol organique. Ceci peut être dû au fait que l'eau d'infiltration a été en

contact plus longtemps avec les particules de propulsif dans les colonnes contenant le sol organique, ce qui a pu permettre une dissolution plus importante de la NG. Le montage des colonnes (Figure 6) avait été fait de façon à éviter ce problème, mais la couche de sable placée au-dessus du sol organique n'aura pas suffi à assurer un temps de contact identique dans toutes les colonnes. En effet, les colonnes contenant le sol organique se sont colmatées quelques fois durant l'expérience, faisant en sorte que l'eau versée au haut de la colonne stagnait pendant un certain temps. Chaque fois que cela se produisait, des pressions manuelles exercées sur la paroi de la colonne sont finalement venues à bout du colmatage, permettant à l'eau de s'infiltrer.

Finalement, un bilan de masse a été calculé, basé sur l'azote (N) contenu dans les molécules de NG, DNG, MNG, et NO₂⁻/NO₃⁻ récupérées dans l'eau et dans le sol/sable (Tableau 5). Le meilleur taux de récupération de l'azote a été observé dans la colonne de sable stérilisé, suivie de la colonne de sol organique stérilisé, puis finalement de la colonne de sol organique non stérilisé. Sur un graphique par secteurs, des différences apparaissent très clairement entre les trois colonnes (Figure 11). Dans la colonne de sable stérilisé, une importante partie de la NG a transité sans être dégradée, ou en étant partiellement dégradée en DNG. Dans la colonne de sol organique stérilisé, toute la NG ayant transité dans la colonne a été complètement dégradée, tel qu'illustré par l'absence de NG/DNG/MNG et par la présence d'une importante quantité de NO₂⁻/NO₃⁻ dans l'effluent. Pour la colonne de sol organique non stérilisé, une quantité similaire de NG à celle de la colonne stérilisée a été récupérée dans le sol, cependant le NO₂⁻/NO₃⁻ a probablement été consommé par les microorganismes.

Composé (matrice)	Colonne sol organique non stérilisé		Colonne sol organique stérilisé		Colonne sable stérilisé	
	moles N	%	moles N	%	moles N	%
NG initiale (propulsif)	1.56	100	1.56	100	1.56	100
NG (eau)	0	0.0	0	0.0	0.36	23.3
DNG (eau)	0	0.0	0	0.0	0.05	3.4
MNG (eau)	0	0.0	0	0.0	0	0.0
NO ₂ ⁻ /NO ₃ ⁻ (eau)	0.02	1.2	0.33	21.1	0.06	3.9
NG (sol/sable)	0.57	36.7	0.50	32.4	0.65	41.4
Total récupéré	0.59	37.8	0.83	53.5	1.12	72.0
Total non récupéré	0.97	62.2	0.73	46.5	0.44	28.0

Tableau 4. Bilan d'azote basé sur le nombre total de moles de NG, DNG, MNG, et NO₂⁻/NO₃⁻ récupérées dans les échantillons d'eau et de sol des colonnes



Figure 11. Bilan d'azote (exprimé en % du N total initial) récupéré dans la NG et ses produits de dégradation, dans l'eau et le sol/sable des colonnes

Les résultats obtenus pour ces colonnes concordent avec les observations faites par Bellavance-Godin (2010). Dans cette étude, l'auteure avait réalisé des essais en colonne, mais dans ce cas seule la couche du dessus (0-2 cm) était constituée de sol organique (6.8% COT), alors que la couche entre 2 et 60 cm était constituée de sable ($\leq 0.1\%$ COT). Une deuxième colonne similaire a été réalisée, mais dont la couche du dessus contenait 1.2% de COT. Les observations faites dans la première colonne (6.8% COT) peuvent être possiblement expliquées de deux manières. D'une part, il est possible que les bactéries présentes dans cette colonne n'aient simplement pas consommé le NO₂⁻/NO₃⁻; d'autre part, il est possible que la NG ait été rapidement dégradée en présence de matière organique et/ou des bactéries dans la couche supérieure, et que dès que l'eau est passée dans la couche de sable, le temps de transit plus rapide n'a pas permis la consommation du NO₂⁻/NO₃⁻. Cette interprétation est cohérente avec les colonnes de sable décrites dans notre étude (section 2.3.3).

A la lumière de ces résultats, il semble donc que le type de sol influence grandement la dégradation de la NG. A notre connaissance, l'existence de réactions de dégradation de la NG par le carbone organique avait seulement été rapportée en conditions anoxiques, lors d'essais avec des sédiments marins (Xu *et al.*, 2010). Ces conditions ne simulent pas celles normalement présentes dans les sols non saturés, où l'oxygène est abondant. Cependant, des essais en fioles avec le sol organique décrit ci-haut démontrent que la dégradation peut se produire en conditions aérobies et modérément oxydantes (taux d'oxygène dissout de 92%, potentiel d'oxydo-réduction de +152 mV), avec des temps de demi-vie de 1 à 10 jours dans les conditions utilisées lors des essais. Bien que les mécanismes de dégradation n'aient pas été

élucidés, les essais en colonne réalisés ici représentent bien les conditions des sols de surface, ainsi que la dégradation de la NG observées au site A. Ainsi, il semble que la présence de carbone organique dans un sol non saturé puisse favoriser une dégradation abiotique de la NG, comme c'est le cas pour le TNT (Singh *et al.*, 2008). Même si la dégradation se fait en bonne partie de façon abiotique, la présence de microorganismes adéquats pourrait possiblement augmenter la vitesse de dégradation, mais avant tout, elle peut permettre la consommation du NO₂⁻/NO₃⁻ avant qu'il n'atteigne la nappe phréatique. Cependant, si des microorganismes adéquats ne sont pas présents, ou si la couche de sol organique n'est pas assez épaisse et qu'elle est suivie d'une couche où les temps de transit sont rapides dans la zone non saturée, il est possible que le NO₃⁻ puisse atteindre la nappe phréatique.

2.4 Caractérisation isotopique du nitrate associé aux divers processus de dégradation

Jusqu'à présent, la pertinence environnementale des divers processus d'atténuation naturelle potentiels a été évaluée. Cependant, la confirmation qu'un processus peut être significatif en conditions de terrain ne suffit pas à déterminer s'il joue un rôle dans la dégradation de la NG et dans la production de NO₃⁻ sur un site donné. Dans ce contexte, la possibilité d'utiliser les isotopes stables de l'azote et de l'oxygène du NO₃⁻ a été évaluée.

En premier lieu, les rapports isotopiques des groupements nitro (NO₂) de la molécule de NG ont été caractérisés. Pour ce faire, une solution de NG a été passée dans la colonne de cadmium utilisée normalement pour réduire le NO₃⁻ en NO₂⁻. Ce faisant, la NG s'est dégradée complètement, libérant tous les groupements NO₂ sous forme d'ions NO₂⁻. Les ratios obtenus sont de -2.5‰ pour le rapport δ^{15} N, et de +13.5‰ pour le rapport δ^{18} O. Si le NO₂⁻ est oxydé en NO₃⁻ en utilisant un atome d'oxygène provenant de l'eau utilisée pour les solutions (δ^{18} O= -12.3‰), comme c'est normalement le cas pour la nitrification par les bactéries, et qu'aucun fractionnement n'en résulte, le rapport δ^{18} O du NO₃⁻ devrait être de +4.9‰. Les rapports isotopiques ont ensuite été caractérisés pour le NO₃⁻ produit par les différents processus pouvant contribuer à sa présence dans l'eau interstitielle aux pas de tir, sous des conditions environnementales usuelles. Les processus sélectionnés sont la combustion, la photolyse et la dégradation liée à la présence de matière organique.

Mais tout d'abord, la pertinence d'utiliser les isotopes de chacun des deux atomes du NO₃⁻ (N,O) a été évaluée. Le processus modèle choisi à cet effet est la photolyse. Quelques essais de

photolyse de la NG en solution par la lumière du soleil ont été réalisés, et des échantillons ont été prélevés à divers stades de progression de la réaction. Les résultats démontrent qu'un important fractionnement est produit sur le rapport δ^{15} N, et que ce dernier s'enrichit de façon régulière au cours de l'expérience, tendant progressivement vers la valeur non fractionnée des groupements NO₂ mentionnés précédemment (Figure 12). Ceci indique que la photolyse de la NG crée un fractionnement classique, favorisant l'isotope léger (¹⁴N). Pour l'oxygène, la situation est plus complexe. Les premières valeurs δ^{18} O correspondent à la valeur théorique (+4.9‰) du NO₃⁻ produit à l'aide d'un troisième oxygène provenant de l'eau. Cependant, les valeurs augmentent de façon significative au cours de la première moitié de la réaction, dépassant éventuellement la valeur théorique (+16.8‰) du NO₃⁻ produit à l'aide d'un troisième oxygène provenant du O₂ atmosphérique (Figure 12). Ceci ne correspond pas aux fractionnements typiques, où soit l'isotope léger ou soit l'isotope lourd est favorisé. Cette variation est plutôt le reflet du fait que la formation du NO₃⁻ est le résultat de deux réactions distinctes, soit le détachement des groupements NO₂, et l'oxydation subséquente du NO₂⁻ en NO₃⁻. Les valeurs observées soulignent également le fait qu'un fractionnement peut être causé lors des deux réactions.

En effet, lors du détachement des groupements NO₂, un léger effet isotopique pourrait survenir sur les atomes d'oxygène, même si ceux-ci ne sont pas directement impliqués dans le lien étant brisé. Buchwald et Casciotti (2010) ont rapporté que la présence de ¹⁸O dans une molécule de NO₂⁻ réduit l'énergie vibrationnelle de cette molécule, ce qui favorise la formation d'un lien avec un troisième oxygène, pour former du NO₃⁻. De la même manière, la présence de ¹⁸O dans un groupement NO₂ pourrait être défavorable à la rupture du lien entre le groupement et la partie centrale de la molécule de NG. Ainsi, le détachement des groupements NO₂ pourrait d'abord favoriser les isotopes légers dans les groupements NO₂.

Par la suite, l'oxydation du NO_2^- en NO_3^- pourrait causer un léger effet isotopique positif sur les deux atomes d'oxygène présents dans la molécule de NO_2^- , tel que mentionné par Buchwald et Casciotti (2010). Ceci aurait pour effet d'augmenter sensiblement les rapports isotopiques de l'oxygène dans le NO_3^- nouvellement formé, comparativement au NO_2^- dans le réservoir de réactant. De plus, l'addition d'un troisième oxygène pourrait causer un effet isotopique plus grand, puisque celui-ci est directement impliqué dans la formation du dernier lien. L'addition pourrait être due à la présence d'oxygène dissout dans l'eau, mais également à un effet photochimique lié à l'exposition aux rayons du soleil. Pour vérifier si la transformation photochimique du NO_2^- en NO_3^- peut causer un fractionnement, un essai préliminaire a été réalisé, où une solution de NO_2^- a été exposée à un rayonnement ultraviolet (254 nm) en

laboratoire sur une période de deux jours, ce qui a permis à une partie du NO₂⁻ d'être transformée en NO₃⁻. Le δ^{18} O de la combinaison du NO₂⁻ et du NO₃⁻ dans la solution a augmenté de façon importante durant ces deux jours, ce qui indique que la réaction favorise l'ajout d'un isotope lourd (¹⁸O). En fait, la photochimie du NO₂⁻ et du NO₃⁻ est très complexe, et implique d'une part la transformation directe du NO₃⁻ en NO₂⁻, et d'autre part, la transformation indirecte du NO₂⁻ en NO₃⁻ via d'autres intermédiaires (Mack et Bolton, 1999). Ces réactions réversibles pourraient être responsables de l'augmentation observée des valeurs δ^{18} O.

A la lumière de ces résultats, il apparaît clair que l'évolution des valeurs de δ^{18} O dans le NO₃⁻ formé par la dégradation de la NG dépend de plusieurs facteurs. L'interprétation des valeurs de δ^{18} O semble donc complexe, particulièrement dans des contextes où coexistent de multiples sources de NO₃⁻, ou divers processus de dégradation de la NG.



Pourcentage de progression de la réaction (%)



Malgré la complexité de l'interprétation des valeurs δ^{18} O, les rapports isotopiques des deux atomes ont été mesurés pour tous les échantillons de NO₃⁻ produits par les différents processus de dégradation sélectionnés. Les rapports ont également été mesurés dans les échantillons d'eau prélevés à différentes profondeurs au site A. Les valeurs pour la photolyse de la NG, de la NC et des grains de propulsif ont été regroupées, puisqu'elles étaient similaires. En considérant les

isotopes du N et du O, les trois processus (photolyse, combustion, dégradation par la matière organique) ont produit des champs isotopiques distincts (Figure 13). Les valeurs pour les échantillons d'eau interstitielle correspondent aux valeurs de la dégradation par la matière organique, bien qu'une bonne partie des échantillons ait un rapport δ^{18} O plus faible. Cependant, tel que mentionné plus tôt, les valeurs δ^{18} O reflètent différents processus et sont difficiles à interpréter. De plus, Snider *et al.* (2010) ont noté que des valeurs de δ^{18} O anormalement basses par rapport aux prédictions usuelles sont souvent observées pour le NO₃⁻ produit et l'eau.



Figure 13. Rapports isotopiques des échantillons de nitrate provenant de la dégradation de la NG, et champs isotopiques (rectangles) correspondant aux sources de nitrate communes (Kendall *et al.*, 2007)

Les champs isotopiques associés au NO_3^- provenant de la dégradation par la matière organique, et au NO_3^- dans l'eau interstitielle au site A, chevauchent les champs d'autres sources de NO_3^- communes, comme la nitrification de l'ammonium (NH_4^+) provenant du sol ou des précipitations, et les rejets septiques et fumiers (Figure 13). Pour cette raison, dans bien des

cas, l'utilisation des isotopes ne pourrait suffire à départager l'apport de NO₃⁻ provenant des champs de tir et d'autres sources dans un aquifère. Dans les cas particuliers où les processus de dégradation dominants seraient la photolyse ou la combustion, les isotopes pourraient s'avérer plus utiles, puisque les domaines reliés à ces processus ne chevauchent pas réellement les domaines d'autres sources communes. De plus, au cas par cas et dépendamment des valeurs isotopiques mesurées et des sources potentielles à un site donné, il est possible que l'utilisation des isotopes puisse confirmer ou infirmer la contribution des activités d'entraînement militaire à la charge de NO₃⁻ dans l'aquifère.

Également, malgré les chevauchements avec d'autres sources, l'utilisation des isotopes peut s'avérer fort utile pour évaluer la contribution des différents processus de dégradation de la NG dans la zone non saturée. En effet, bien que les valeurs δ¹⁵N dans l'eau interstitielle correspondent bien aux valeurs reliées à la présence de matière organique, une contribution de la combustion et de la photolyse est également possible, puisque les champs reliés à ces processus sont situés de part et d'autre du champ relié à la matière organique. De plus, on note une tendance claire d'augmentation des concentrations en NO3⁻ et de diminution des valeurs δ¹⁵N dans l'eau interstitielle, au fur et à mesure que la profondeur augmente. Cette tendance est particulière, puisque normalement le transport du NO₃ ne cause pas de fractionnement (Fogg *et al.*, 1998; Green *et al.*, 2008), et que la nitrification par les bactéries, qui pourrait expliquer l'augmentation progressive des concentrations en NO₃, causerait plutôt une augmentation des valeurs δ¹⁵N (Delwiche et Stevn, 1970; Fogg et al., 1998; Handley et al., 2001). Il pourrait donc s'agir d'une contribution variable de différents processus à différentes profondeurs. En effet, la dégradation par la matière organique se produit au fur et à mesure que la NG dissoute transite au travers de la zone non saturée, et donc on peut s'attendre à ce que les échantillons les plus profonds contiennent plus de NO3⁻ produit de cette manière. A l'inverse, la combustion et la photolyse ne peuvent produire du NO₃ qu'à la surface du sol et donc, si ces processus sont importants à un site donné, on devrait reconnaître leur signature isotopique principalement dans les échantillons les moins profonds.

Afin de tester cette hypothèse, certaines dates ont été choisies, auxquelles de l'eau a pu être échantillonnée dans plus d'un lysimètre (ce qui n'était pas toujours le cas, certains lysimètres étant souvent à sec). Les valeurs δ^{15} N pour ces dates ont été tracées en fonction de la profondeur, et comparées aux valeurs représentant les trois différents processus potentiels (Figure 14). Les valeurs représentant la dégradation par la matière organique ont été placées au bas du profil échantillonné, mais il est important de garder en tête que ce processus peut se produire tout au long du profil.

58

Clairement, pour chacune des dates, le rapport δ^{15} N des échantillons les moins profonds se rapproche du rapport δ^{15} N correspondant à la combustion, mais pas à celui correspondant à la photolyse. Donc, bien que les expériences précédentes aient démontré que la photolyse est un processus d'atténuation significatif aux pas de tir, il ne semble pas contribuer à la charge en NO₃⁻ dans l'eau interstitielle. En fait, on avait déjà démontré que la quantité de NO₂⁻/NO₃⁻ produite par la photolyse du propulsif en conditions sèches ou humides était bien plus faible que celle produite par la photolyse de la NG dissoute. En revanche, la combustion du propulsif semble contribuer à la charge de NO₃⁻ dans l'eau au site A. La caractérisation des composantes des résidus de propulsif avait d'ailleurs permis de constater que du NO₃⁻ était libéré lors de la combustion, et devenait ainsi rapidement soluble. Donc, dépendamment du moment des activités de tir, des précipitations, et des dates d'échantillonnage, il est possible de détecter ou non la signature isotopique reliée à la combustion.



Figure 14. Évolution du rapport δ¹⁵N (dates sélectionnées) et des concentrations (toutes les dates) en nitrate dans l'eau interstitielle prélevée à différentes profondeurs au site A

En résumé, les résultats isotopiques fournissent des informations importantes concernant les processus participant à la production de NO₃⁻ par la dégradation de la NG au site A. Par ailleurs, il est démontré qu'à cause d'un chevauchement des champs isotopiques de plusieurs sources, il pourrait être difficile d'utiliser les isotopes afin de confirmer la présence ou l'absence NO₃⁻ provenant

des champs de tir, dans un aquifère en aval de ceux-ci. Cependant, dans certains cas, les isotopes pourraient s'avérer utiles. Par exemple, si des valeurs δ^{15} N très élevées sont détectées, celles-ci seraient fort probablement reliées à des activités agricoles (épandages de fumier) plutôt qu'aux activités militaires. Également, si des valeurs très faibles étaient observées, elles pourraient potentiellement être reliées à la photolyse des explosifs. Les isotopes constituent donc un outil qui peut s'avérer très efficace s'il est employé de façon éclairée et en tenant compte de toutes les autres informations disponibles.

2.5 Modèle conceptuel

L'objectif final de la thèse est d'élaborer un modèle conceptuel du transport et de l'atténuation naturelle de la NG provenant des résidus de propulsif, en se basant sur les résultats recueillis en laboratoire et sur le terrain. Notons encore une fois que les travaux présentés ici se concentrent sur les processus d'atténuation qui diminuent la masse de contaminant à la surface du sol et dans la zone non saturée. Pour cette raison, les processus ne réduisant pas la masse, tels que la dilution, la dispersion et l'adsorption, ou encore les processus ayant lieu en milieu anaérobie, ne sont pas inclus dans le modèle. Pour chaque processus ciblé, les demi-vies sont résumées au Tableau 5 et à la Figure 15, et les lettres en gras et entre parenthèses réfèrent aux processus illustrés à la Figure 16.

Pour commencer, les résidus provenant de la combustion incomplète du propulsif sont composés majoritairement de particules de propulsif fragmenté et non brulé (94%), mais également de fractions rapidement solubles de NG (6%), de DNG, et de NO₃⁻. Après le dépôt de ces résidus au sol **(A)**, les fractions rapidement solubles peuvent être lessivées dès le prochain épisode de précipitation ou de fonte des neiges **(B)**. Ensuite, une partie de la NG présente dans les particules plus grossières peut être lentement dissoute dans l'eau d'infiltration, sur une période allant probablement de quelques mois à quelques années, selon le régime de précipitation **(C)**.

Après que les résidus de propulsif aient été déposés à la surface du sol, le premier processus à entrer en jeu est la photolyse des particules par les rayons du soleil **(D)**. Dans des conditions idéales (sans gros agrégats et sans recouvrement par du sable ou de la végétation), une dégradation de l'ordre de 55% peut se produire durant la première saison. La matrice de NC est affectée quelque peu par la photolyse, cependant seules les molécules de NC situées sur le pourtour des grains peuvent être dégradées. La dégradation de la NC se fait par le départ des groupements NO₂, alors que la structure de cellulose demeure relativement intacte, et continue

de protéger les molécules de NG et de NC à l'intérieur des particules. Le rendement molaire de NO_2^{-}/NO_3^{-} (moles de NO_2^{-}/NO_3^{-} produites par mole de NG dégradée) pour la photolyse des grains est de 0.7 à 1.2, ce qui est beaucoup plus faible que pour la photolyse de la NG dissoute (rendement molaire approchant 3). De plus, la vitesse de dégradation pour la photolyse en phase dissoute (E) est beaucoup plus grande. Rappelons que sur les champs de tir, la quantité de NG dissoute est normalement beaucoup plus faible que la quantité de NG solide à la surface du sol.

Lorsque la NG dissoute pénètre dans le profil de sol, différents processus peuvent la dégrader. L'hydrolyse ne devrait pas avoir d'effet, puisque dans des conditions typiques de l'est du Canada, où les eaux sont légèrement acides et la température de l'eau souterraine est autour de 10°C, la demivie serait de l'ordre de centaines d'années. En fait, dans des conditions naturelles communes, ni la NG, ni la NC ne devraient être dégradées par l'hydrolyse sur une période raisonnable.

En revanche, la biodégradation peut jouer un rôle significatif dans la dégradation de la NG dissoute dans l'eau interstitielle (F), pour autant qu'une population de microorganismes capable de la dégrader soit présente. Considérant que la NG a été facilement dégradée par des consortia de bactéries isolées de : 1) un ancien site fermé depuis plus de 35 ans, où la NG ne se retrouve plus dans l'eau souterraine, et 2) un site non contaminé en bordure d'une forêt près d'un champ de tir anti-char actif, il semble probable que des populations adéquates se retrouvent sur plusieurs champs de tir. De plus, les bactéries utilisées dans cette étude ont consommé le NO₂⁻/NO₃⁻ libéré, ce qui constitue un avantage d'un point de vue environnemental. D'autres études ont cependant démontré que tous les microorganismes ne consomment pas le NO₂⁻/NO₃⁻. De plus, si les microorganismes ont la capacité de dégrader la NG dans des essais en fioles, il n'en va pas nécessairement de même pour les conditions retrouvées dans un sable, où le temps de contact est moins grand. Dans ce cas, une grande partie de la NG peut transiter sans être dégradée. Finalement, la biodégradation est limitée à la fraction dissoute de la NG, puisque les microorganismes n'atteignent pas les molécules de NG prises à l'intérieur des particules de propulsif. Ainsi, la biodégradation ne devrait pas affecter les concentrations dans les sols de surface à long terme.

Les processus de dégradation liés à la présence de carbone organique (G) n'ont pas été élucidés, mais ils ont été observés. Les temps de demi-vie calculés en conditions oxydantes sont de 1 à 10 jours. Ces valeurs ont été obtenues en conditions saturées mais bien oxygénées, avec une solution étant en contact permanent avec un sol contenant 2.8% de COT. Les valeurs de demi-vie semblent plausibles même pour une solution qui transite à travers ce même sol en conditions non saturées, puisque l'eau sortant des colonnes de sol organique, qui traversait la colonne sur une période d'environ deux à trois jours, ne contenait aucune NG. Il s'agit donc définitivement du taux le plus rapide étudié dans le cadre de ce projet, et le processus lui-même mérite des efforts de recherche accrus dans le futur, afin d'être interprété et compris.

Finalement, après plusieurs années, les particules de propulsif les plus fines peuvent migrer verticalement dans le réseau de pores du sol (H). Ces particules étant vieilles, la NG qu'elles contiennent se trouve enfouie profondément, et ne se dissout plus dans l'eau souterraine. La présence de NG dans le profil de sol aux sites fermés depuis plusieurs années ne signifie donc pas qu'il y ait un risque de contamination de l'eau souterraine, mais plutôt que les résidus sont présents sur le site depuis de nombreuses années. Des conditions de sol favorables à l'infiltration des particules doivent cependant se retrouver sur le site (e.g.sable et gravier et infiltration importante d'eau).

Composé et		Demi-vie				
matrice	Processus et conditions	années	+/-	mois	+/-	
NG dans propulsif	Photolyse, particules solides	0.33	0.10	4.0	1.2	
NG dissoute	Photolyse en solution (automne)	0.34	0.11	4.1	1.3	
	Photolyse en solution (été)	0.08	0.01	0.9	0.2	
	Hydrolyse*, pH 9, 10°C	1.8	0.09	22	1.1	
	Dégradation liée au carbone organique	<0.02	4	<0.23	2	
	Thermodégradation en solution (35°C)	1.1	0.7	13	8	

Tableau 5. Demi-vie calculée	e pour le	es processus	de dégradation	étudiés
------------------------------	-----------	--------------	----------------	---------

* Une augmentation d'une unité de pH diminue la demi-vie par un facteur de 10. Une augmentation de 5°C diminue la demi-vie par un facteur de deux (et vice-versa)



Figure 15. Demi-vie pour les processus de dégradation étudiés



Figure 16. Modèle conceptuel de l'atténuation de la NG provenant de résidus de propulsif



CHAPITRE 3 - CONCLUSION ET PERSPECTIVES

3.1 Conclusions générales

L'objectif principal de la thèse était de caractériser le transport et l'atténuation naturelle à court et long termes de la NG provenant des résidus de propulsif double-base. Il est important de rappeler que l'atténuation naturelle n'a pas été étudiée dans son ensemble, puisque les efforts ont été dirigés vers les processus causant une réelle diminution de la masse de contaminant dans l'environnement. Les processus sélectionnés étaient donc la photolyse, la biodégradation, l'hydrolyse et la dégradation liée à la présence de matière organique. Une emphase particulière a été mise sur la production de NO₃⁻ lors de la dégradation, puisque celui-ci est persistant en conditions oxydantes, et représente l'un des contaminants les plus répandus dans les aquifères superficiels.

Les résultats de l'étude ont permis de caractériser la composition des résidus de propulsif expulsés derrière le dispositif de lancement lors des tirs anti-char. Il est démontré que la combustion incomplète du propulsif contribue aux concentrations de NO₃⁻ détectées dans l'eau de la zone non saturée. De plus, une partie de la NG contenue dans les résidus de propulsif peut se dissoudre dans l'eau d'infiltration, alors qu'une autre partie demeurera prisonnière de la matrice de NC du propulsif.

Du point de vue de l'atténuation naturelle, les résultats démontrent que les processus de photolyse des résidus de propulsif à la surface du sol, de biodégradation de la NG dissoute dans la zone non saturée, et de dégradation de la NG liée à la présence de carbone organique, sont les principaux processus de dégradation impliqués aux pas de tir anti-char. La photolyse est le seul processus qui semble pouvoir agir directement sur les résidus, cependant la matrice de NC du propulsif limite l'accès aux molécules de NG par les rayons du soleil après une période de quelques mois. La biodégradation, quant à elle, peut contribuer à diminuer les concentrations de NG dissoute dans l'eau d'infiltration, mais ne peut affecter la NG qui demeure prise à l'intérieur des particules de propulsif. Finalement, la dégradation liée à la présence de matière organique demeure mal expliquée, bien qu'elle semble favoriser un processus mérite donc davantage d'efforts de recherche dans le futur, afin de mieux le comprendre, et possiblement de l'exploiter dans un contexte de prévention ou de mitigation de sites contaminés.

Les processus de dégradation identifiés contribuent donc à l'atténuation naturelle de la NG à court terme, mais aucun processus ne semble en mesure de réduire les concentrations de NG dans les sols sur les sites fermés depuis plusieurs années. Sur ces anciens sites, les particules de propulsif les plus fines peuvent migrer très lentement à travers le réseau de pores du sol, mais à ce moment le lessivage de la NG est terminé. Donc, la présence de NG dans le profil de sol aux positions de tir inactives depuis plusieurs années ne signifie pas que l'eau souterraine soit à risque de contamination.

En parallèle avec les essais de dégradation, nous avons étudié la possibilité d'utiliser les isotopes de l'azote et de l'oxygène contenus dans le NO3, dans le but de mieux cerner les processus d'atténuation naturelle en cours au site d'étude, et possiblement d'arriver à distinguer les sources de NO₃⁻ dans les aquifères aux alentours de sites d'entraînement militaire. Il s'agit de la première étude à caractériser en détail la signature isotopique du NO3⁻ provenant de la dégradation de matériaux énergétiques, plus particulièrement de la NG et de la NC. Les résultats démontrent que dans certains cas, l'utilisation des isotopes ne sera pas suffisante pour déterminer de façon définitive si la présence de NO3 dans un aquifère provient ou non des activités d'entraînement militaire. Cependant, dans plusieurs cas, les isotopes pourront permettre de résoudre cette problématique, pour autant que cet outil soit employé de façon éclairée et de concert avec d'autres types de données. De plus, les analyses isotopiques ont permis de mieux distinguer les processus de dégradation responsables de la présence de NO3⁻ dans l'eau interstitielle au site d'étude. Les résultats démontrent que près de la surface du sol, une partie du NO3⁻ provient de la combustion du propulsif. Au fur et à mesure que la profondeur augmente, une plus grande proportion du NO₃⁻ est liée à la dégradation par le carbone organique. En revanche, la photolyse des résidus ne semble pas contribuer à la charge de NO3⁻, ce qui ne signifie pas pour autant qu'elle ne contribue pas à la dégradation de la NG.

En terminant, une contribution importante de cette étude est un modèle conceptuel de l'atténuation naturelle de la NG, ainsi qu'une estimation des vitesses de réaction des principaux processus de dégradation impliqués. Il s'agit ici d'une première étude visant à caractériser en détail l'atténuation naturelle de la NG provenant du propulsif, et d'autres études seront nécessaire afin de bonifier ce modèle et d'en vérifier la validité sur d'autres sites. Le cheminement environnemental de la NG dans ce contexte est complexe, et sa présence persistante sur de nombreux champs de tir justifie amplement la tenue d'études supplémentaires.

3.2 Recommandations pour la gestion des sites anti-char

Avant de procéder à des recommandations, il est important de noter que les résultats présentés dans cette étude sont basés sur les données obtenues sur deux pas de tir anti-char, et lors de d'expériences en laboratoire. Les résultats ne prétendent en aucun cas représenter la totalité des situations qui puissent être rencontrées sur les sites d'entraînement militaire. Néanmoins, un certain nombre de recommandations générales peuvent être dégagées de ces résultats, autant au niveau de la prévention que de la réhabilitation.

3.2.1 Prévention et choix de nouveaux sites

Selon les résultats de l'étude, certains facteurs physiques et chimiques d'un site pourraient favoriser l'atténuation naturelle et diminuer les risques de contamination des eaux souterraines. Ces facteurs devraient donc être pris en compte, dans la mesure du possible, lors du choix d'un nouveau site pour un pas de tir anti-char. Le premier facteur qui semble favoriser la dégradation de la NG est la présence de matière organique dans le sol. D'autres études seront nécessaires à ce sujet, mais il serait tout de même bénéfique de choisir un site où les sols de surface contiennent un minimum de 3% de COT. Il serait également possible d'augmenter la teneur en carbone organique du sol par l'ajout de certains substrats, tel de l'humus. Cependant, il est impératif de mieux comprendre ces processus et de bien cerner les types de matière organique qui s'avèrent efficaces, avant de pouvoir utiliser des amendements.

Le deuxième facteur d'importance pour limiter les risques de contamination de la nappe phréatique est l'épaisseur de la zone non saturée. Ainsi, le choix d'un nouveau site devrait se faire en privilégiant les endroits où la zone non saturée est la plus épaisse possible, ce qui devrait permettre à la NG de se dégrader davantage avant d'atteindre la nappe. Aussi, les régions sèches à faible précipitation devraient être avantagées par rapport aux régions plus humides.

Finalement, le choix d'un site où le couvert végétal est minimal pourrait favoriser la photolyse. De plus, il serait préférable de ne pas remanier les sols de surface aux pas de tir, puisque ceci a pour résultat d'enfouir les résidus de propulsif et de court-circuiter le processus de photolyse.

67

3.2.2 Approches de suivi et de réhabilitation

Pour les sites en activité, où des entraînements ont lieu régulièrement, il importe de se préoccuper de la qualité de l'eau souterraine. La première action à réaliser serait l'installation de lysimètres permettant de faire un suivi de la qualité de l'eau dans la zone non saturée. Ceci permettra de déterminer si l'atténuation naturelle est suffisante à ce site, ou si d'autres mesures doivent être prises. Si des mesures de mitigation active sont nécessaires, il faudra en choisir qui ont un effet à long terme, puisque la source de contaminants se renouvelle constamment par les exercices de tir. L'ajout d'amendements riches en carbone organique dans les sols de surface pourrait éventuellement être une option. Également, comme la biodégradation par plusieurs types de microorganismes semble possible pour dégrader la NG et tous ses sous-produits, incluant le NO₃⁻, une approche de bioaugmentation ou de biostimulation pourrait être envisagée.

Finalement, pour les sites fermés depuis plusieurs années, la présence de fortes concentrations de NG dans les sols ne signifie pas qu'il y ait risque de contamination de l'eau souterraine, puisque le lessivage de la NG se produit sur une assez courte période et que le reste de la NG demeure emprisonné dans les sols pour de nombreuses années. Cependant, si le site doit être légué à des tiers, il sera sans doute nécessaire de le décontaminer. Une option évidente serait le traitement *ex situ* des sols de surface. Différentes avenues pourraient également être envisagées pour le traitement *in situ*, ce qui permettrait possiblement de réduire les coûts. Par exemple, l'application de chaux pourrait permettre de dégrader la NC et la NG par hydrolyse alcaline. Il s'agit en fait du seul processus étudié ici qui ait eu un effet notable sur la matrice de NC des particules de propulsif. Par contre, on doit porter une attention particulière au lessivage possible des métaux qui pourrait résulter du pH élevé du sol. L'oxydation chimique du propulsif pourrait également être une avenue intéressante, mais les recherches à ce sujet en sont encore à leurs débuts. Le brûlage de la surface du sol fait également l'objet d'études (Poulin *et al.*, 2012; Poulin et Marois, 2010; Poulin *et al.*, 2009) et mérite d'être poursuivi.

3.3 Perspectives futures pour la recherche

Les résultats présentés dans la thèse constituent l'une des premières, sinon la première étude exhaustive concernant les transformations environnementales de la NG dans le contexte des sites d'entraînement militaire. Il y a donc plusieurs avenues de recherche qui méritent d'être explorées, autant pour bonifier le modèle d'atténuation naturelle proposé ici, que pour développer des approches de décontamination *in situ*.

Pour la caractérisation de l'atténuation naturelle, il serait important de documenter l'adsorption de la NG dans divers types de sols, mais surtout de mieux comprendre les mécanismes qui causent la dégradation de la NG en présence de matière organique, puisque ces mécanismes semblent avoir un impact majeur sur l'atténuation naturelle. Une fois mieux compris, il sera peutêtre possible de les exploiter à des fins de prévention de contamination de l'eau souterraine et de réhabilitation de pas de tir.

Une autre avenue potentielle pour la décontamination serait l'hydrolyse alcaline, qui est le seul processus étudié étant parvenu à dégrader une partie importante de la NC. Il serait important de déterminer avec plus de précision les conditions minimales de pH qui permettent de dégrader la matrice de NC des grains de propulsif. De plus, pour l'application sur le terrain, un des principaux défis est d'arriver à maintenir le pH désiré sur une profondeur et pour une durée suffisantes, sans pour autant causer un dérèglement à long terme du pH du sol et de l'eau souterraine, particulièrement si un milieu récepteur sensible est situé à proximité. L'oxydation chimique est une autre approche qui mériterait davantage d'études. Également, comme la photolyse des résidus solides à la surface du sol fût identifiée comme un processus majeur, il serait intéressant de réaliser des études similaires sur d'autres types de matériaux énergétiques, comme par exemple le RDX et le HMX.

Finalement, nous avons démontré que dans plusieurs cas, l'utilisation des isotopes du NO₃⁻ peut apporter des informations pertinentes autant au niveau de la compréhension des processus de dégradation dans la zone non saturée, que de la distinction des différentes sources de NO₃⁻ dans un aquifère oxygénés. Ces informations doivent être utilisées de façon éclairée et de concert avec d'autres types de données, cependant nous croyons qu'il s'agit d'une avenue intéressante pour le suivi de la dégradation de la NG et d'autres matériaux énergétiques, puisque le NO₃⁻ est un des produits finaux de la dégradation de plusieurs de ceux-ci, en plus d'être généralement très stable dans les aquifères. Il s'agit donc d'une avenue intéressante pour des recherches futures. En parallèle, davantage d'efforts de recherche pourraient être consacrés à caractériser le fractionnement isotopique dans les réactifs (matériaux énergétiques). En conditions de terrain, la mesure des rapports isotopiques dans les échantillons de réactifs requiert des concentrations suffisantes dans l'eau souterraine, mais certaines études ont démontré qu'il s'agit d'une technique prometteuse pour faire le suivi de l'atténuation naturelle.

69

3.4 Diffusion des résultats et originalité de la recherche

Le principal vecteur de diffusion des résultats de la thèse, outre la thèse elle-même, est bien entendu la publication d'articles scientifiques. Chacun d'eux est identifié dans la section suivante (3.4.1), accompagné d'une brève description de l'originalité et de la pertinence des résultats dans le contexte des connaissances actuelles. Quant à la contribution de l'étudiante au contenu des articles, elle est décrite au début de chacun des articles, dans la deuxième partie de la thèse. De plus, les résultats ont été présentés sous la forme de trois rapports officiels de l'INRS-ETE rédigés pour le Ministère de la Défense Nationale. Ceux-ci contiennent une méthodologie plus détaillée et la liste de tous les résultats obtenus pour les études de terrain et les expériences en laboratoire. Un compte-rendu de conférence a aussi été publié, lequel contient des résultats préliminaires qui furent repris plus tard dans les articles. La liste de ces publications est présentée à la section 3.4.2. Les résultats ont également été présentés dans diverses conférences, soit par contribution orale ou par affiche. Finalement, l'étudiante a présenté un sommaire de ses recherches concernant les isotopes, en tant que conférencière invitée à l'Université de Barcelone. La liste des présentations orales ou par affiche, ainsi que les prix et distinctions reçus, se trouvent à la section 3.4.3.

3.4.1 Articles scientifiques

Article 1: Bordeleau, G., Martel, R., Lévesque, R., Ampleman, G., Thiboutot, S., Marois, A. (2012) Overestimation of Nitrate Concentrations in Water Samples due to the Presence Nitroglycerin or RDX. Journal of Chromatography A, 1252 : 130-135.

Cet article met en lumière un problème analytique qui n'avait jamais été rapporté auparavant, et y apporte des solutions. On y propose deux méthodes pour éviter la surestimation des valeurs de NO₂⁻/NO₃⁻ mesurées dans des échantillons contenant du RDX ou de la NG. Les résultats concernent et affectent un grand nombre d'études déjà publiées, qui traitent des mécanismes de dégradation des explosifs. Les méthodes proposées permettront potentiellement d'expliquer certaines irrégularités dans les bilans de masse de ces études.

Article 2: Bordeleau, G., Martel, R., Ampleman, G., Thiboutot, S., Poulin, I. (2012). The fate and transport of nitroglycerin in the unsaturated zone at active and legacy anti-tank firing positions. Journal of Contaminant Hydrology 142-143: 11-21.

Par le passé, quelques études avaient quantifié la présence de NG dans les résidus et dans les sols des sites d'entraînement militaire. Cependant, il s'agit ici du premier article à proposer : 1) une caractérisation plus complète des composantes des résidus de propulsif, qui constituent la

source de contamination aux pas de tir, et 2) une observation de la dynamique de lessivage et de transport de la NG en conditions de terrain. Également, il s'agit du premier article à documenter la présence de NG et de ses produits de dégradation dans l'eau de la zone non saturée, et à démontrer que des signes d'atténuation naturelle sont présents.

Article 3: Bordeleau, G., Martel, R., Ampleman, G., Thiboutot, S. (2012) Photodegradation of RDX and Nitroglycerin in the Context of Military Training Ranges. À soumettre.

Auparavant, il était considéré que la photolyse affectait principalement les explosifs en solution, lesquels constituent une faible fraction de la contamination en explosifs sur les champs de tir. Les expériences présentées ici ont été réalisées sur des particules solides, dans des conditions simulant les conditions de terrain. L'article établit solidement la photolyse comme étant un mécanisme important de l'atténuation naturelle de la NG et du RDX dans ce contexte. Les résultats obtenus soulignent la pertinence de réaliser de telles études sur d'autres types d'explosifs.

Article 4: Bordeleau, G., Martel, R., Drouin, M., Ampleman, G., Thiboutot, S. Biodegradation of nitroglycerin from double-base propellant residues. À soumettre.

La biodégradation de la NG dissoute est relativement bien documentée, mais ce n'est pas le cas pour la biodégradation de particules de propulsif. Les résultats de l'article ont permis de déterminer que les bactéries ne peuvent accéder aux molécules de NG prises à l'intérieur des particules de propulsif. Ainsi, la biodégradation peut avoir un effet à court terme sur la NG qui est lessivée des résidus frais, mais elle ne peut contribuer à long terme à réduire les concentrations de NG dans les sols. Ces aspects n'avaient encore jamais été documentés.

Article 5: Bordeleau, G., Martel, R., Ampleman, G., Thiboutot, S. Factors influencing the degradation of nitroglycerin in the unsaturated zone: the effect of organic carbon and hydrolysis. À soumettre.

Cet article a permis de démontrer que l'hydrolyse ne contribue pas à l'atténuation naturelle de la NG en conditions de terrain habituelles, mais que le carbone organique peut causer une importante dégradation dans la zone non saturée. Cet effet avait déjà été rapporté pour la NG et le RDX conditions anoxiques, et pour le TNT dans un sol non saturé. Il s'agit donc du premier article à reconnaître que le carbone organique peut causer une importante dégradation de la NG autant en conditions oxydantes que réductrices.

Article 6: Bordeleau, G., Savard, M.M., Martel, R., Smirnoff, A., Ampleman, G., Thiboutot, S. Stable isotopes of nitrate reflect natural attenuation of propellant residues on military training ranges. À soumettre.

Les isotopes du NO₃⁻ dans l'eau souterraine ont été souvent utilisés pour distinguer les apports de sources communes comme les fertilisants, les rejets septiques, les dépôts atmosphériques, etc. De rares études ont tenté de déterminer la signature isotopique du NO₃⁻ provenant de la dégradation du RDX, et les données disponibles se résument à quelques échantillons seulement. La présente étude a permis : 1) de documenter pour la première fois la signature isotopique du NO₃⁻ provenant de s différents processus de dégradation de la NG; 2) de confirmer lesquels des processus sont responsables de la présence du NO₃⁻ dans l'eau au site d'étude; et 3) de démontrer les possibilités et les limites de l'utilisation des isotopes pour distinguer les sources de NO₃⁻ dans l'eau souterraine.

3.4.2 Autres publications écrites

- **1. Bordeleau, G.**, Martel, R. and Savard, M.M. (2012). Natural attenuation of RDX and NG on training ranges: characterization of the degradation processes involved, and isotopic ratios of the produced nitrate. Rapport INRS R-1337 pour le Ministère de la Défense Nationale. 121 pages.
- Martel, R. and Bordeleau, G. (2012). Short- and long-term fate and transport of nitroglycerin (NG) in the context of double-base propellant residues at antitank firing positions. Rapport INRS R-1338 pour le Ministère de la Défense Nationale. 38 pages.
- **3. Bordeleau, G.**, Martel, R., Thiboutot, S., Ampleman, G. (2011) The Fate and Transport of Nitroglycerin in Soils and Groundwater at Anti-tank Firing Positions. Proceedings of GeoHydro 2011, Québec.
- 4. Martel, R., Bordeleau, G., Trépanier, L., Thiboutot, S., Ampleman, G., Gagnon, A., Marois, A. (2010). The environmental fate of nitroglycerin (NG) from double-base propellant residues: A study of NG transport between soil and groundwater at a former antitank firing position. Rapport INRS R-1130 pour le Ministère de la Défense Nationale. 52 pages.

3.4.3 Présentations orales et par affiche

- **1. Bordeleau, G.**, Martel, R., Ampleman, G., Thiboutot, S. (2012) Contribution of photodegradation to the natural attenuation of RDX and nitroglycerin (NG) on training ranges. 39^{ième} Congrès de l'Association Internationale des Hydrogéologues, Niagara Falls, Ont., sept. 2012.
 - <u>Conférence internationale, présentation orale</u>

- **2.** Bordeleau, G., Martel, R., Savard, M.M., Ampleman, G., Thiboutot, S. (2012). The use of nitrogen and oxygen isotopes to distinguish nitrate sources in groundwater at anti-tank training ranges. 39^{ième} Congrès de l'Association Internationale des Hydrogéologues (AIH), Niagara Falls, Ont., sept. 2012.
 - Conférence internationale, présentation par affiche
 - Prix pour la meilleure affiche, remis par le 'Early Career Hydrogeologists Network' de l'AIH
- **3. Bordeleau, G**., Martel, R., Thiboutot, S., Ampleman, G. (2012) Transport dans les sols et l'eau souterraine de la nitroglycérine provenant de poudres propulsives. Journée des Sciences de la Terre et de l'Environnement, Québec, mars 2012.
 - Conférence régionale, présentation orale
 - Prix pour la meilleure présentation dans la session 'Hydrogéologie et géo-ingénierie'
- **4. Bordeleau, G**., Martel, R., Ampleman, G., Thiboutot, S. (2011) Photodegradation of RDX and NG in the context of training ranges. SERDP and ESTCP's Partners in Environmental Technology Technical Symposium and Workshop, Washington, D.C., déc. 2011.
 - Conférence internationale, présentation par affiche
- **5. Bordeleau, G**., Savard, M.M., Martel, R., Smirnoff, A. (2011) The Use of Stable Isotopes to Assess Natural Attenuation of Explosives and to Distinguish Nitrate Sources in Groundwater on Military Training Ranges. 9th International Symposium on Applied Isotope Geochemistry (AIG-9), Barcelone, Espagne, septembre 2011.
 - Conférence internationale, présentation orale
 - Prix Gunther Faure de l'International Association of Geochemistry (IAGC) pour la meilleure présentation étudiante
- **6. Bordeleau, G**., Martel, R., Ampleman, G., Thiboutot, S., Poulin, I. (2011) The Fate and Transport of Nitroglycerin in Soils and Groundwater at Anti-tank Firing Positions. Joint meeting of the Canadian Quaternary Association and the Canadian Chapter of the International Association of Hydrogeologists (GeoHydro 2011). Québec, Qc, août 2011.
 - Conférence nationale, présentation orale
- **7. Bordeleau, G**., Martel, R., Ampleman, G., Thiboutot, S. (2011) Double-base propellant: Fate of nitroglycerin in a nitrocellulose matrix. International Symposium on Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies. Reno, Nevada, juin 2011.
 - <u>Conférence internationale, présentation orale</u>
- 8. Bordeleau, G., Martel, R. (2011). Présence de nitroglycérine dans les sols aux positions de tir anti-char: quels sont les facteurs qui en limitent le transport et la dégradation? Journée des Sciences de la Terre et de l'Environnement, Québec, 25 mars 2011.
 - Conférence régionale, présentation orale

- **9. Bordeleau, G.**, Savard, M.M., Martel, R., Thiboutot, S., Ampleman, G. (2010). The use of the dual isotopic approach to detect nitrate coming from explosives in groundwater at military training ranges. Séminaire présenté à l'Université de Barcelone, mars 2010.
 - <u>Conférencière invitée dans le cadre des séminaires organisés par le département de</u> géologie et minéralogie
- **10. Bordeleau, G**., Martel, R., Thiboutot, S., Ampleman, G., Gagnon, A., Marois, A. (2010) The environmental fate of nitroglycerin (NG) from double-base propellant residues. 11^e Journée des Sciences de la Terre et de l'Environnement, Québec, mars 2010.
 - <u>Conférence régionale, présentation par affiche</u>
 - Prix pour la meilleure affiche scientifique de la conférence
- **11. Bordeleau, G**., Savard, M.M., Martel, R., Thiboutot, S., Ampleman, G. (2009) The use of the dual isotopic approach to detect nitrate production from explosives and natural attenuation in groundwater at military training ranges. 8th International Symposium on Applied Isotope Geochemistry (AIG-8), LaMalbaie, Québec, septembre 2009.
 - Conférence internationale, présentation orale
- **12. Bordeleau, G**., Martel, R., Thiboutot, S., Ampleman, G., Gagnon, A., Marois, A. (2009) Nitroglycerin Fate at a Former Antitank Range Firing Position. SERDP and ESTCP's Partners in Environmental Technology Technical Symposium and Workshop, Washington, D.C., déc. 2009.

• Conférence internationale, présentation par affiche

SECTION 2: ARTICLES



CHAPITRE 4 - OVERESTIMATION OF NITRATE AND NITRITE CONCENTRATIONS IN WATER SAMPLES DUE TO THE PRESENCE OF NITROGLYCERIN OR HEXAHYDRO-1,3,5-TRINITRO-1,3,5-TRIAZINE (RDX)

Geneviève Bordeleau^a, Richard Martel^a, Richard Lévesque^a, Guy Ampleman^b, Sonia Thiboutot^b, André Marois^b

^aInstitut National de la Recherche Scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

^bCentre de Recherche et Développement pour la Défense du Canada - Valcartier

Journal of Chromatography A (2012), vol. 1252, p. 130-135

DOI : 10.1016/j.chroma.2012.06.082

<u>Contribution de l'étudiante et des coauteurs</u>: L'idée originale de l'article provient de G. Bordeleau, mais tous les coauteurs ont fourni des idées et commentaires pour arriver à solutionner le problème de l'interférence analytique. Les expériences en laboratoire ont été principalement réalisées par G. Bordeleau et R. Lévesque, avec une contribution de A. Marois. L'article a été rédigé par G. Bordeleau, puis il a été révisé et commenté par R. Lévesque, R. Martel, G. Ampleman et S. Thiboutot.



Version française du titre et du résumé:

Surestimation des concentrations de nitrate et nitrite due à la présence de nitroglycérine ou de hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX)

Résumé

Plusieurs études de laboratoire ont démontré que le nitrite (NO₂) et le nitrate (NO₃) sont des produits de la dégradation communs de différents matériaux énergétiques, comme la nitroglycérine (NG) et le hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX). De plus, diverses études de terrain ont rapporté qu'en plus des matériaux énergétiques, du NO3 se retrouve souvent dans l'eau souterraine près des usines de fabrication d'explosifs, puisque la fabrication se fait à partir d'acide nitrique. Cependant, dans la plupart des études disponibles dans la littérature, il n'est pas spécifié si les analyses de NO2⁻ et NO3⁻ ont été faits sur des échantillons d'eau contenant aussi du RDX ou de la NG. Or, des résultats incongrus obtenus dans notre laboratoire suggèrent que la présence de RDX ou de NG pourrait causer une surestimation des valeurs de NO2⁻ et NO3⁻, lorsque ceux-ci sont analysés par les méthodes les plus courantes, soit la chromatographie ionique ou la colorimétrie. Ceci pourrait avoir d'importantes répercussions sur les bilans de masse et les décisions environnementales. Cet article avait donc pour but de quantifier la surestimation énoncée précédemment, afin de permettre de corriger des valeurs de NO2⁻ et NO3⁻ déjà existantes. Un deuxième objectif était de développer une méthode permettant d'extraire le RDX ou la NG des échantillons d'eau, avant de procéder aux analyses de NO2⁻ et NO3⁻. Les résultats ont démontré qu'à partir des concentrations connues de RDX ou de NG, il est possible d'estimer la surestimation des concentrations en NO₂/NO₃ causées par le pH élevé présent au cours de la chromatographie ionique, ou les conditions réductrices lors des analyses par colorimétrie. Cependant, le pourcentage d'erreur sur les valeurs ainsi corrigées peut atteindre 15%. Pour des résultats plus précis, une cartouche d'extraction a été identifiée, qui permet d'extraire le RDX et la NG des échantillons d'eau, sans toutefois affecter le NO2⁻ et le NO3⁻. Si le NO2⁻ et/ou le NO3⁻ sont les seuls composés d'intérêt et que la récupération du RDX ou de la NG n'est pas nécessaire, il est possible de réutiliser la cartouche pour plusieurs échantillons, ce qui réduit les coûts de préparation des échantillons.

Overestimation of Nitrate and Nitrite Concentrations in Water Samples due to the Presence of Nitroglycerin or hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX)

Geneviève Bordeleau^a, Richard Martel^a, Richard Lévesque^a, Guy Ampleman^b, Sonia Thiboutot^b, André Marois^b

^aInstitut National de la Recherche Scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE) ^bCentre de Recherche et Développement pour la Défense du Canada - Valcartier

Abstract

A large number of laboratory studies have reported nitrite (NO_2) and nitrate (NO_3) to be among the most common degradation products of the high explosives nitroglycerin (NG) and hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX). Additionally, several field studies have reported the presence of RDX or NG along with NO3⁻ in groundwater near production plants. Most studies, however, did not specify whether their NO2⁻ and NO3⁻ analyses were performed on samples which also contained RDX or NG. Inconsistent NO2⁻/NO3⁻ results obtained in our laboratory suggested that the presence of RDX or NG in water samples caused an overestimation of NO₂⁻ and NO₃⁻ concentrations when using two of the most common analytical methods, namely ion chromatography and automated colorimetry. This could have important implications for mass balance calculations and for environmental decisions. This paper focused on quantifying the overestimation of NO₂⁻/NO₃⁻ due to the presence of RDX and NG, and finding a method for extracting RDX and NG from water samples without affecting NO2⁻/NO3⁻. Results showed that the overestimation can be predicted using regression coefficients; however the margin of error at the 95% confidence level was between 5 and 15 %. Alternatively, a cartridge was found which retains both RDX and NG without affecting NO2 /NO3. The cartridge can be used for concentrating the RDX or NG in dilute environmental samples, while removing RDX/NG from solution to allow the interference-free analysis of NO2 /NO3. Additionally, if recovery of RDX/NG from the cartridges is not desired, the cartridges could be used for the extraction of more than one sample, thus reducing the costs.

4.1 Introduction

Nitroglycerin (NG) and hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) are widely used by the military industry. NG is mainly used as a propellant, while RDX is part of the main charge in different types of ammunition, or in plastic explosives. As a result, both compounds are often found in soils (Thiboutot *et al.*, 1998) and sometimes groundwater and surface water (Bordeleau *et al.*, 2008a; Martel *et al.*, 2009) on military training ranges, and near ammunition production plants (DiGnazio *et al.*, 1998). In addition, as HMX is produced as an impurity in the Bachmann production process of RDX, it is often found in small amounts wherever RDX is detected.

A large number of studies have focused on the degradation of RDX and NG through various mechanisms, such as biodegradation, alkaline hydrolysis or photodegradation. Several degradation pathways have been identified, and most of them release nitrite (NO_2) and/or nitrate (NO_3). Degradation of RDX often begins with partial denitration of the molecule (removal of NO_2 groups) (Fournier *et al.*, 2002; Hawari *et al.*, 2002), while for NG, all of the degradation pathways proposed in the literature involve partial (Ducrocq *et al.*, 1989; Marshall et White, 2001; White *et al.*, 1996a) or total denitration (Accashian *et al.*, 2000; Bhaumik *et al.*, 1997; Meng *et al.*, 1995). Usually, denitration involves the release of NO_2^- , however in some cases NO_3^- may be released (Halasz *et al.*, 2010; Wheals et Ellison, 1989). Even though in the vast majority of cases NO_3^- is not directly released, the presence of NO_2^- in oxygenated conditions leads to its rapid oxidation to NO_3^- . For this reason, both NO_2^- and NO_3^- have often been detected in laboratory studies concerning the degradation of explosives. In field studies, NO_3^- has been detected along with NG or RDX in groundwater at ammunition production plants (DiGnazio *et al.*, 1998), and on military training and testing ranges (Beller *et al.*, 2004; Bordeleau *et al.*, 2008a).

Both NO_2^- and NO_3^- are common contaminants in the environment and can originate from various sources. Their analysis is routinely done using various methods, the main ones being ion chromatography (IC) and automated colorimetry. Detection limits for these methods are low (typically 0.01 to 0.05 mg/L), leading to high precision in the results. However, inconsistent results have repeatedly been observed in our laboratory (unpublished results) in samples that also contained RDX or NG, which led us to believe that the presence of RDX or NG might interfere with the analysis of NO_2^-/NO_3^- . It was hypothesized that the analytical methods themselves cause partial denitration of RDX and NG through alkaline hydrolysis due to the high pH used in ion chromatography, or through reduction due to the cadmium column used in colorimetry.

In most published laboratory and field studies, it is not clear whether NO_2^- and NO_3^- analyses were done on samples containing the energetic materials, or whether these had previously been removed from the samples somehow. If RDX and NG are present in the samples and degrade partially during the analytical process, an important overestimation of the $NO_2^-/NO_3^$ concentrations could occur. NG molecules contain three nitro (NO_2) groups. Therefore, for every mole of NG, up to three moles of NO_2^- or NO_3^- can be released. RDX molecules also contains three nitro groups, however degradation usually proceeds through one or two denitration steps, followed by ring clivage (Hawari *et al.*, 2002). The release of NO_2^-/NO_3^- from RDX or NG could therefore severely affect mass balance calculations in laboratory degradation studies. For field studies, in cases where RDX/NG concentrations in groundwater are high (ex.: production plants, storage lagoons), the 'analytically produced' NO_2^-/NO_3^- concentrations could also be significant. For example, a groundwater sample containing 10 mg/L NG could produce up to 1.85 mg/L N-(NO_2^-/NO_3^-) (i.e. combined concentration of NO_2^- and NO_3^- , expressed as total N). This concentration is important, considering that the drinking water guidelines set by most regulatory agencies are 10 mg/L N-NO_3^- and 1 mg/L N-NO_2^-.

This study first focused on measuring the overestimation of NO₂⁻/NO₃⁻ through IC and automated colorimetry in the presence of RDX or NG; in all cases the NO₂⁻ and NO₃⁻ concentrations were combined, and no attempt was made at distinguishing the overestimation of each ion separately. The second objective was to find a method for extracting RDX/NG from solution before analyzing NO₂⁻/NO₃⁻. A series of solid- and liquid-phase extraction methods were evaluated. Solid-phase extraction was attempted with Sep-Pak® Vac 12cc/2 g tC18 cartridges, Sep-Pak® Vac 6cc/500 mg Porapak RDX cartridges, 3cc/500 mg Oasis HLB cartridges (all from Waters, Mississauga, ON), as well as granular activated charcoal (GAC) (Darco® 20-40 mesh, Norit, Marshall, TX). Liquid-phase extraction was attempted using chloroform and ethyl acetate. Only two cartridges provided satisfactory results, and will be discussed here. The information concerning the other tested methods can be found in the supplementary data. The two selected cartridges were also tested for their ability to extract the NG degradation products 1,2- and 1,3- dinitroglycerin (DNGs), as well 1- and 2-mononitroglycerin (MNGs), whose presence could also interfere with NO₂⁻/NO₃⁻ analyses.

4.2 Experimental

4.2.1 Chemicals and reagents

The solutions used for the experiments were obtained by diluting stock solutions of RDX, NG or nitrate with ultrapure water. The RDX stock solution (15 mg/L) was prepared using type-2 RDX (Holston Army Ammunition Plant, Kingsport, TN), which contained 6.2% of HMX. The NG stock solution (670 mg/L) was obtained by stirring double-base propellant grains (65% NC, 34% NG, 1% ethyl centralite) in ultrapure water at room temperature for 7 days, which caused the leaching of NG out of the grains. Both RDX and NG stock solutions were filtered at 0.45 µm. The NO₃⁻ stock solution was prepared at 1000 mg/L using NaNO₃. All solutions were kept in darkness at 4°C. For the pre-treatment of solid-phase extraction cartridges, and the analysis of RDX and NG, HPLC-grade acetonitrile and OmniSolv LC-MS grade methanol were used.

4.2.2 Estimation of NO₂/NO₃⁻ concentrations in samples containing RDX or NG

These experiments were done using solutions of various concentrations of RDX or NG. At each chosen concentration, a sample of the solution was split in three sub-samples. On the first sub-sample, the concentration of RDX or NG was measured by HPLC. Because the RDX contained 6.2% of HMX as an impurity, and degradation of RDX and HMX were not investigated separately, the amount of HMX in each sample was incorporated into the reported RDX concentrations. The second sub-sample was processed for the analysis of the combined NO₂⁻/NO₃⁻ concentrations by IC, while the third sub-sample was processed for the combined NO₂⁻/NO₃⁻ concentrations by automated colorimetry. All analyses were done in duplicate. A curve of NO₂⁻/NO₃⁻ concentrations as a function of RDX/NG concentrations within the same range as the first set, was prepared and analyzed several weeks later. The results from those samples were compared to the previously computed curve.

4.2.3 Extraction of RDX and NG from solution

The cartridges that gave satisfactory results are the Sep-Pak® Vac 6cc/500 mg Porapak RDX for both RDX and NG, as well as the Sep-Pak® Vac 12cc/2 g tC18 for NG only (Waters, Mississauga, ON). Cartridge pre-treatment and sample processing was done using gravity flow only, except for the final tests concerning the performance of the selected cartridge (section 3.3). The pre-

treatment steps were as follow. The Sep-Pak® Porapak RDX cartridges were treated with 5mL ofacetonitrile (as a wetting agent), followed by 5mL of ultrapure water, and 3mL of sample for conditioning. The Sep-Pak® Vac tC18 cartridges were treated with 5mL of methanol, followed by 5mL of ultrapure water and 5mL of sample. For the tC18 cartridges, tests were also done by adding two 5-mL aliquots of a saturated CaCO₃ solution between the last two steps. The volume of water sample passed through the cartridges was always 100 mL. After passing and recovering the water samples, the cartridges were dried by applying a vacuum of 8 psi. The possibility of recovering RDX/NG from the cartridges was evaluated through elution with 5 mL of acetonitrile (for the Sep-Pak® Porapak RDX) or 15 mL of methanol (for the Sep-Pak® Vac tC18).

4.2.4 Analysis of energetic materials

Samples for RDX,NG, DNG and MNG analyses were kept in 4-mL amber glass vials at 4°C and analyzed within 3 days, according to a modified version of USEPA Method 8330B (USEPA, 2006), as described in Martel *et al.* (2010a). A sample volume of 0.5 mL was mixed with 0.5 mL of methanol (NG, DNG and MNG analyses) or acetonitrile (RDX analyses); the solution was vortexed, filtered at 0.45 μ m, and a volume of 20 μ L was injected into an Agilent HP 1200 HPLC equipped with a G1322A degasser, a G1311A quaternary pump, a G1329A autosampler and a G1315D UV diode array detector monitoring at 205, 217 and 254 nm. For RDX, the column was a Supelcosil LC-8 (25 cm x 3 mm x 5 μ m) eluted with 15:85 isopropanol/water (v/v) at a flow rate of 0.75 ml/min. For NG, the column was a Zorbax Eclipse XBD-C18 (150 mm x 4.6 mm x 5 μ m), eluted with 50:50 methanol/water (v/v). For the DNGs and MNGs, the column was the same as for NG, but was eluted with 5:95 MeOH/water (v/v). Both columns were maintained at 25°C. Detection limits were 0.013 mg/L for RDX, 0.1 mg/L for NG, 0.05 mg/L for DNGs and 0.015 mg/L for MNGs.

4.2.5 Analysis of NO₂⁻/NO₃⁻ (automated colorimetry)

 NO_3^{-}/NO_2^{-} samples were kept frozen in 50-mL polypropylene bottles until analysis. The NO_3^{-} and NO_2^{-} ions were analyzed jointly using a QuikChem FIA+ 8000 series automated ion analyzer (Lachat, Loveland, CO), according to the Lachat QuikChem® Method 31-107-04-1-A (Diamond, 2008), which is based on USEPA Method 353.2 (USEPA, 1983). The samples were mixed with a pH-8.5 ammonium chloride buffer and passed through a copperized cadmium column (Lachat #50237), where NO_3^{-} was reduced to NO_2^{-} . The NO_2^{-} (reduced NO_3^{-} plus original NO_2^{-}) was determined by diazotizing with sulfanilamide followed by coupling with N-(1-naphthyl) ethylenediamine dihydrochloride. The resulting magenta dye was read at 520 nm. The detection limit was 0.016 mg/L NO_2^{-} .

85

4.2.6 Analysis of NO_2^{-}/NO_3^{-} (ion chromatography)

 NO_3^- and NO_2^- ions were determined using the ICS-2000 chromatograph from Dionex with 4mm PAC AS18 ion exchange resin. The system maintained a constant pressure of 1964 psi, a flow rate of 1 mL/min of 23mM KOH, a column temperature of 30°C, and a current of 60mA at the suppressor. The detection limit was 0.05 mg/L NO_3^- and 0.01 mg/L NO_2^- .

4.3 **Results and Discussion**

4.3.1 Overestimation of NO_2^{-}/NO_3^{-} concentrations in samples containing NG or RDX

To quantify the overestimation of NO_2^{-}/NO_3^{-} in water samples, solutions containing various amounts of RDX or NG were subjected to IC and automated colorimetry analyses. For each sample, knowing the initial RDX/NG and N-($NO_2^{-}+NO_3^{-}$) concentrations, and the final N-($NO_2^{-}+NO_3^{-}$) concentration measured by both analytical methods, it was possible to determine the amount of N-($NO_2^{-}+NO_3^{-}$) produced during the analytical process. The initial solutions of RDX and NG both contained trace amounts of NO_2^{-}/NO_3^{-} (0.003 mg/L N-($NO_2^{-}+NO_3^{-}$) per mg/L of RDX or NG), which were quantified after extraction of RDX/NG from the solutions using the cartridges presented in section 3.2. The presence of NO_2^{-}/NO_3^{-} in the initial solutions may be explained by the dissolution of nitric acid (HNO_3) molecules which were trapped within the RDX/NG molecules during the synthesis process for those explosives, which uses large amounts of HNO_3 . These initial concentrations were subtracted from the final N-($NO_2^{-}+NO_3^{-}$) concentrations measured by both analytical methods, and the ratio of N-($NO_2^{-}+NO_3^{-}$) produced as a function of initial RDX/NG concentration was thus obtained.

For IC analyses, RDX was not degraded to a large extent through alkaline hydrolysis due to the high pH (around 12.6) of the carrier solution. Indeed, during the analysis, an average of 0.08 mole of NO₂⁻⁺NO₃⁻ was released per mole of RDX initially present in the solution. On the other hand, with automated colorimetry, reduction by the Cd column affected RDX to a larger extent, as an average of 1.14 moles of NO₂⁻⁺NO₃⁻ was released per mole of RDX. In both cases, there was a good correlation between the concentration of RDX and the concentration of NO₂⁻⁺NO₃⁻ released, with correlation coefficients (R^2) ≥0.97. The results are presented in mg/L rather than mol/L on Figure 17, because this gives a more intuitive feeling of the amount of NO₂⁻/NO₃⁻ that can be expected from a given RDX concentration in a water sample. Because NO₂⁻ and NO₃⁻ have different molecular masses, the concentrations are expressed in terms of the nitrogen content,
with the notation N-(NO₂⁻⁺NO₃⁻). For both IC and colorimetry, the reproducibility of results in time seems somewhat questionable. For each type of analysis, two series of samples were prepared and analyzed several weeks apart. When computing the regression coefficients from the 1st and 2nd sample series, and comparing with the coefficient computed from the whole set of samples, differences of up to 10% in the coefficients were observed. When performing a linear regression on both series of samples together, the margin of error at the 95% confidence level was 8% for IC and 12% for colorimetry. It is therefore possible to predict the amount of NO₂⁻+NO₃⁻ that will be 'analytically produced', based on the RDX concentration in a sample, with an accuracy ≥12%. Performing a least-squares linear regression, the equations are:

IC: artificial N-(NO₂⁻+NO₃⁻) (mg/L) =
$$0.005(\pm 0.001) \cdot \text{RDX} \text{ (mg/L)}$$
 (eq. 1)

Colorimetry: artificial N-(NO₂⁺+NO₃⁻) (mg/L) =
$$0.072(\pm 0.006) \cdot \text{RDX} \text{ (mg/L)}$$
 (eq. 2)



Figure 17. NO₂ /NO₃ produced as a function of RDX concentration

However, this relationship was only tested with RDX that contained 6.2% HMX. This proportion can vary slightly between producers or batches, and the extent of degradation of HMX and RDX in IC or colorimetry analyses could be different. Nonetheless, the type of RDX used in this study is representative of the type used in military activities. Moreover, because the HMX content of military-grade RDX is always relatively low (<10%), the relationships developed here can be used to predict the 'artificial NO₂/NO₃' concentrations with relative accuracy, even if the HMX content varies slightly.

For NG, significant degradation was observed with both analytical methods (Figure 18). The molar release of NO₂⁻+NO₃⁻ per mole of NG initially present in the solution was 2.48 for colorimetry, and 1.63 for IC ($\mathbb{R}^2 \ge 0.99$ in both cases). It therefore appears that NG is degraded more readily than RDX by both reduction and alkaline hydrolysis. For both methods, the reproducibility in time was not higher than for RDX; the differences in regression coefficients between the 1st and 2nd series of samples were 15% for IC and 4% for colorimetry. For a regression analysis on the whole sets of samples, the margin of error at the 95% confidence level was nonetheless 5% for IC and 6% for colorimetry. The regression equations are the following:

IC: artificial N-(NO₂⁻+NO₃⁻) (mg/L) =
$$0.101(\pm 0.01) \cdot NG (mg/L)$$
 (eq. 3)

Colorimetry: artificial N-(NO₂⁻+NO₃⁻) (mg/L) =
$$0.153(\pm 0.1) \cdot NG$$
 (mg/L) (eq. 4)



Figure 18. NO₂ /NO₃ produced as a function of NG concentration

It is therefore clear that the presence of RDX or NG in samples for NO_2^{-}/NO_3^{-} analysis may cause an important overestimation of the NO_2^{-}/NO_3^{-} concentrations, possibly leading to misinterpretation of the results. An example of this is provided in Figure 19. These results represent the NG and N-($NO_2^{-}+NO_3^{-}$) concentrations measured over time in the effluent water collected at the bottom of a soil column that had been amended with double-base propellant, and that was watered daily. The experimental set-up was described in Bordeleau *et al.* (2011), but in the present case the conditions were not sterile. NG and N-($NO_2^{-}+NO_3^{-}$) concentrations in the effluent water are expressed as a function of time. If no correction was applied to the N- $(NO_2^-+NO_3^-)$ concentrations that were measured by IC, one would come to the conclusion that there has been two separate peaks of equally high N- $(NO_2^-+NO_3^-)$ concentrations in the effluent over the 16-week period; however, after correcting for the presence of NG using the coefficient for IC analyses, it becomes clear that the first peak was, in fact, nonexistent.



Figure 19. Example of the importance of N-(NO₂⁺+NO₃⁻) overestimation: NG and N-(NO₂⁺+NO₃⁻) concentrations in the effluent water collected from a soil column experiment

Overall, the results from these experiments show that if very precise concentrations of $NO_2^-+NO_3^-$ are not required or if financial means are limited, the overestimation of $NO_2^-+NO_3^-$ by IC or automated colorimetry analyses can be calculated from the concentrations of RDX or NG in the samples, using equations 1-4. Anyone using different analytical conditions should perform a series of tests to verify whether the same regression coefficients apply. These equations can also serve to correct values from samples that have been analyzed in the past. On the other hand, if higher precision is needed, these calculations may not be satisfactory. The uncertainty on the $NO_2^-+NO_3^-$ concentrations varied between 5 and 15%, but could increase if the purity of the RDX is different, or if analytical conditions differ from the ones used here. In light of this, it is desirable to develop a method for separating RDX or NG from NO_2^-/NO_3^- in water samples.

4.3.2 Extraction of RDX and NG from solution

Several solid-liquid and liquid-liquid extraction methods have been tried on water samples in order to extract RDX and NG without affecting the NO₂⁻/NO₃⁻content. Some of them did not retain RDX or NG, while the Oasis HLB and GAC column retained the explosives but also retained NO₂⁻/NO₃⁻. Complete results are presented in the supplementary materials. The only two cartridges that provided satisfactory results were the Sep-Pak® Vac Porapak RDX for RDX and NG, and the Sep-Pak® Vac tC18 for NG only.

The Sep-Pak® Vac Porapak RDX, which is sold commercially for the concentration of 14 high explosives in water samples, removed efficiently all of the RDX and NG from solution, with concentrations in the effluent being below detection limit. Recovery of RDX and NG from the cartridge using 5 mL of acetonitrile amounted to 99-104% of the initial RDX/NG mass (Table 6). NO_2^{-}/NO_3^{-} were not retained, with concentrations in the effluent accounting for 99 to 100% of the initial concentration. For NG, which is not one of the target compounds for this cartridge, the recovery reported here is higher than in previous studies (Johnson *et al.*, 2011; Martel *et al.*, 2010a). In the case of Martel *et al.* (2010a), the authors aimed finding a cartridge which allowed recovery of NG and its degradation products in the smallest solvent volume possible (target volume of 2 mL), which may explain the low NG recovery from the cartridge.

Cartridge	Compound	Concentration range (mg/L)	Removal from solution (%)	Recovery from cartridge using organic solvent (%)	n
	RDX	1.0 - 20.7	>99	99-104	10
Sep-Pak® Vac	NG	0.5 - 21.0	>99	102-103	5
Fulapak NDA	N-(NO ₂ +NO ₃)	0.1 – 5.1	0-1	-	10
Sep-Pak® Vac tC18	NG	0.5 - 150	>99	100-106	13
with CaCO ₃	N-(NO ₂ +NO ₃)	0.1 - 5.0	0-1	(*	9

Table 6. RDX and NG removal from solution using the selected cartridges

The Sep-Pak® Vac tC18 also successfully separated NG from NO₂⁻/NO₃⁻, but only when it was pre-saturated with CaCO₃; without the CaCO₃, NO₂⁻/NO₃⁻ were partially retained on the cartridge. This is due to the fact that NO₂⁻/NO₃⁻ react with the positive charges located on the silica backbone of the matrix, while the organic, non ionic part of the NG molecule (the glycerin) is retarded by the 18-carbon chains attached to the silica. Hence neutralizing the positive charges on the matrix backbone eliminated the adsorption of NO₂⁻/NO₃⁻ without affecting NG retardation.

Tests were also done to determine whether the two cartridges allowed extracting NG degradation products (DNGs and MNGs), which could also release NO₂⁻⁷/NO₃⁻ during IC or colorimetry analyses. 100-mL samples were prepared from a solution containing 1,2-DNG (0.17 mg/L), 1,3-DNG (0.15 mg/L), 1-MNG (0.4 mg/L) and 2-DNG (0.5 mg/L). The Sep-Pak® Vac Porapak RDX retained DNGs completely, but retained only 6-7% of the initial mass of MNGs. Passing the samples through two successive cartridges increase the retention of MNGs to 16% of the initial mass. With the Sep-Pak® Vac 12cc/2 g tC18, DNGs started eluting after 50 mL of sample. Passing the 100-mL samples through two successive cartridges removed all DNGs. Therefore, increasing the volume of cartridge matrix for the same volume of sample would allow extracting the DNGs. However, even with two successive cartridges, retention of MNGs did not exceed 13%.

Therefore, among the tested cartridges, the Sep-Pak® Vac Porapak RDX is the only one suitable for extraction of RDX before analysis of NO₂⁻/NO₃⁻. For NG, both the Sep-Pak® Vac Porapak RDX and the Sep-Pak® Vac tC18 are suitable, although the latter requires an extra preparation step (pre-saturated with CaCO₃); moreover, both cartridges retain DNGs, but are inefficient at retaining MNGs. In comparison, the Oasis HLB cartridge has been reported to allow a better recovery of MNGs (Martel *et al.*, 2010a), however it retains NO₂⁻/NO₃⁻ and therefore cannot be used for extracting of NG and its degradation products prior to NO₂⁻/NO₃⁻ analyses.

4.3.3 Performance of the selected cartridges

An evaluation was made of the maximum RDX/NG retention capacity of those cartridges. In the case of the Sep-Pak® Vac tC18, the NG molecules are being retarded by the matrix rather than irreversibly bound to it; because of this, the maximum retention capacity is a function of the volume of water sample passed through the cartridge, rather than the total mass of NG. This is valid within the range of NG concentrations that were tested here (33-150 mg/L). Higher concentrations could lead to saturation of the active sites in the upper parts of the cartridge, so that the incoming NG would proceed to lower parts of the cartridge without being retarded, thereby decreasing the sample volume that can be passed before NG starts eluting out. Nonetheless, this type of interaction between NG and the matrix means that within the tested range of NG concentrations, NG should start eluting out of the cartridge after a fixed volume of water sample; this sample volume depends on the mass of filtering matrix in the cartridge, and on the pressure applied to the cartridge. To be consistent with the conditions used in the other parts of this study, the test were done to determine the maximal sample volume that can be passed filtering matrix using gravity flow only. To do this, several 25-mL aliquots of NG solution

91

were passed through the same cartridges, and analyses were performed on each aliquot. For NG solutions with concentrations between 33 and 150 mg/L NG, NG started appearing in the eluent after 100 mL of sample. Applying pressure to increase the flow rate would decrease the contact time between NG and the matrix, and should reduce the volume of sample that can be passed before NG starts eluting out. However, this model of cartridge is also sold with larger matrix volumes, which would allow passing larger volumes of samples.

Similar tests were done with the Sep-Pak® Vac 6cc/500 mg Porapak RDX cartridge. In this case, even after passing either 800 mL of a solution containing 20 µg/L RDX (= 16 µg RDX), 400 mL of a solution containing 10 mg/L RDX (= 4 mg RDX), or 500 mL of a solution containing 2 mg/L NG (= 1 mg NG), the maximum retention capacity was not reached and RDX/NG were not detected in the effluent. Further tests were done by applying a pressure of 0.15 atm in order to increase the flow rate from an initial 3.5 mL/min (by gravity) to 10 mL/min. In this case, recovery of RDX/NG from the cartridge with acetonitrile still amounted to 102-103%, indicating that a 500-mL sample can be passed through the cartridge at 10 mL/min without losing RDX or NG in the effluent. Therefore, for NG the Sep-Pak® Vac 6cc/500 mg Porapak RDX cartridge has a greater retention capacity than the Sep-Pak® Vac tC18. It is also simpler to pre-treat, and is therefore recommended for separating NG and DNGs from NO₂⁻/NO₃⁻.

Because this cartridge can handle relatively large volumes of sample, it could be used for concentrating RDX or NG in environmental samples that would otherwise contain RDX/NG concentrations below the detection limits for the HPLC analytical method, while simultaneously removing the RDX/NG from solution to allow the interference-free analysis of NO_2^{-}/NO_3^{-} . Moreover, if recovery of RDX/NG from the cartridges is not desired, the same cartridge could be used for extracting NO_2^{-}/NO_3^{-} from more than one sample, which could greatly reduce sample preparation costs.

4.4 Conclusion

This study confirmed that the presence of RDX or NG in water samples leads to an overestimation of NO₂⁻/NO₃⁻ concentrations when using IC or automated colorimetry. The overestimation can be predicted based on regression coefficients and known RDX/NG concentrations, however the uncertainty observed in this study was in the order of 5-15%. Alternatively, a method is suggested, which allows extracting RDX and NG from aqueous solution before analyzing NO₂⁻/NO₃⁻. The selected solid-phase extraction cartridge (Sep-Pak® Vac 6cc/500 mg Porapak RDX) also allows

the extraction of DNGs, but not MNGs; both are common degradation products of NG, whose presence could also interfere with NO₂⁻/NO₃⁻ analyses. The cartridge can handle relatively large volumes of water samples; therefore, if recovery of RDX/NG in samples is not desired and NO₂⁻/NO₃⁻ are the only compounds of interest, several samples could be passed through the same cartridge, which would reduce the analytical costs. The results obtained in this study show that the extraction of RDX/NG prior to NO₂⁻/NO₃⁻ analysis should be preferred when precise concentrations are required. On the other hand, the direct analysis (without filtering on a cartridge) and calculation of the overestimation from the regression coefficients could be used when financial means are limited, or when tests have been done to determine the regression coefficients that are valid under the analytical conditions used in the laboratory. The use of regression coefficients can also serve to correct NO₂⁻/NO₃⁻ concentrations from samples that have already been analyzed.

4.5 Supplementary material

In order to find a method that allows separating RDX and NG from nitrate (NO₃⁻), a series of solidand liquid-phase extraction methods were evaluated. In the main article, only the successful methods were presented; the methodology and results for all tested methods are presented here as supplementary material. For RDX, solid-phase extraction tests were done on the Sep-Pak® Vac 6cc/2 g tC18 cartridges and Sep-Pak® Vac 6cc/500 mg Porapak RDX cartridges (Waters, Mississauga, ON). For NG, solid-phase extraction tests were done on the Sep-Pak® Vac 6cc/500 mg Porapak RDX cartridges, Sep-Pak® Vac 12cc/2 g tC18 cartridges, Sep-Pak® Vac 6cc/500 mg tC18 cartridges and Oasis HLB 3cc/500 mg cartridges (Waters, Mississauga, ON), as well as on granular activated charcoal (GAC) (Darco® 20-40 mesh, Norit, Marshall, TX). Additionally, for NG liquid-phase extraction was attempted using chloroform and ethyl acetate.

All cartridges needed to go through some pre-treatment steps. The pre-treatment for the Sep-Pak® Vac 12cc/2 g tC18 cartridges and Sep-Pak® Vac 6cc/500 mg Porapak RDX cartridges was described in detail in the article. For the Sep- Pak® Vac 6cc/500 mg tC18 cartridge, the pre-treatment steps were the same as for the 12cc/2g cartridge, but the volumes were 3 mL instead of 5 mL. The Oasis HLB 3cc/500 mg was pre-treated with5 mL of methanol followed by 5 mL of ultrapure water. For this cartridge, the pH of the sample was lowered to around 3 using HCl, because the cartridge was reported to be less efficient at neutral pH (Martel *et al.*, 2010a). The GAC columns were packed manually. The material was packed into 50-mL luer-lock plastic syringes (BD), for a total GAC mass of 5 g. The GAC was added to the columns in several

increments, and the column was gently tapped between the increments to slightly increase the compaction. The columns were rinsed with ultrapure water until the effluent was clear, and was conditioned with 10 mL of sample.

The liquid-liquid extractions were realized in a 500-mL glass ampoule. The same protocol was used for the two organic solvents (chloroform and for ethyl acetate). For each extraction, the sample was mixed with the organic solvent at a ratio of 1:1 (v/v). The mixture was hand-shaken in the ampoule for one minute, and was then left to settle until both phases had separated completely. The organic phase was then drained from the ampoule using a valve located at the bottom. A sequence of three extractions was performed before NG concentrations were measured in the aqueous phase.

For all tested methods, the first samples to be passed were 100-mL aqueous solutions containing either RDX or NG, at concentrations varying between 1 and 20 mg/L. The RDX or NG concentration in solution was measured by HPLC before and after the solution was passed through the extraction cartridge or solvent. For the extraction cartridges or solvents that efficiently removed RDX or NG from solution, new tests were done, this time with 100 mL of aqueous NO₃⁻ solutions of concentration varying between 0.1 and 5.0 mg/L N- NO₃⁻.

For RDX removal from solution, only the Sep-Pak® Vac 6cc/500 mg Porapak RDX cartridge achieved satisfactory results (Table 7). For NG, the Sep-Pak® Vac 12cc/2 g tC18, Oasis HLB 3cc/500 mg, and GAC cartridges achieved satisfactory results (Table 8). The Sep- Pak® Vac 6cc/500 mg tC18 cartridge, while similar to the Sep-Pak® Vac 12cc/2 g tC18, proved to be too small to handle the 100-mL samples. The organic solvents for liquid-liquid extractions, on the other hand, caused too much interference with the NG analysis. They also generated large amount of hazardous waste, so these methods are not desirable.

Tests were then done on the selected cartridges using NO₃⁻ solutions, to verify whether the filtering matrices interact with the NO₃⁻ (Table 9). The Sep-Pak® Vac 6cc/500 mg Porapak RDX cartridge did not affect the NO₃⁻ in solution. On the other hand, for NG all of the tested cartridges removed most of the NO₃⁻ from the solution. As explained in the article, for the Sep-Pak® Vac 12cc/2 g tC18 cartridge, this problem was overcome by pre-treating the cartridge with a saturated CaCO₃ solution before conditioning with the sample. This could not be done with the Oasis HLB cartridge, because of the need for the sample to be acidic. Indeed, the low pH of the sample would dissolve the CaCO₃ adsorbed onto the cartridge. Adding CaCO₃ was also attempted on the GAC cartridges, without success. Finally, to provide an alternative for CaCO₃ on the Sep-Pak® Vac 12cc/2 g tC18 cartridge,

pre-treatment with a saturated NaCl solution was tried. The loss of NO₃⁻ was slightly higher with NaCl than with CaCO₃. Therefore, the only extraction methods that efficiently removed RDX and NG while leaving the NO₃⁻ unaffected were, respectively, the Sep-Pak® Vac 6cc/500 mg Porapak RDX cartridge and the Sep-Pak® Vac 12cc/2 g tC18 cartridge pre-treated with CaCO₃.

Cartridge	pH RDX before extraction (mg/L)		RDX after extraction (mg/L)	RDX removal from solution (%)	RDX recovery from cartridge using acetonitrile (%)	
Sep-Pak® Vac Porapak RDX, 500 mg	6	1.0 - 20.7	<0.013	>98.7	99-104	
Sep-Pak® Vac tC18, 2 g	6	16.3	4.9	70		

Table 7. RDX removal from solution using various extraction methods

Table 8. NG removal from solution using various extraction methods

Cartridge	рН	NG before extraction (mg/L)	NG after extraction (mg/L)	NG removal from solution (%)	NG recovery from cartridge or solvent using methanol (%)
Oasis HLB 3cc, 500 mg	3	11.59	<0.1	>99.1	97-99
Sep-Pak® Vac Porapak RDX, 500 mg	6	0.5-21.0	<0.1	>99.1	102-103
Sep-Pak® Vac tC18, 500	6	1.96	1.56	20.2	-
Sep-Pak® Vac tC18, 2 g	6	0.5-150	<0.1	>98.8	100-106
GAC, 20-40 mesh, 5 g	6	11.59	<0.1	>99.1	not possible
liquid-liquid, chloroform	6	18.90	156 - 203	111. * 111	
liquid-liquid, ethyl acetate	6	8.48	**	**	45.8

* The large increase in NG concentration indicates there might be an analytical interference due to the CF

**The ethyl acetate dissolved in water causes an interference with NG analysis

Table 9. Interaction of the selecte	d extraction methods with	th the NO ₂ ⁻ /NO ₃ ⁻ in solution
-------------------------------------	---------------------------	---

Cartridge	pH	N-NO ₃ ⁻ before extraction (mg/L)	N-NO ₃ ⁻ after extraction (mg/L)	NO ₃ ⁻ loss from solution (%)	
Sep-Pak® Vac Porapak RDX, 500 mg	pH 6	0.11 - 5.1	0.11-5.05	0-1	
Oasis HLB	pH 3	0.11 - 5.00	<0.01	>98.0	
Sep-Pak® Vac tC18, 2 g	pH 6	0.60	<0.01	>98.3	
Sep-Pak® Vac tC18, 2 g, + CaCO ₃	pH 6	0.11 - 5.00	0.11 - 4.95	0-1	
C18, 12cc, 2g, + NaCl	pH 6	2.60	2.49	4.2	
GAC 20-40 mesh, 5 g	pH 6	3.60	0.01	99.8	
GAC 20-40 mesh, 5 g + CaCO ₃	pH 6	3.40	<0.01	>99.9	



CHAPITRE 5 - THE FATE AND TRANSPORT OF NITROGLYCERIN IN THE UNSATURATED ZONE AT ACTIVE AND LEGACY ANTI-TANK FIRING POSITIONS

Geneviève Bordeleau^a, Richard Martel^a, Guy Ampleman^b, Sonia Thiboutot^b, Isabelle Poulin^b

^aInstitut National de la Recherche Scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

^bCentre de Recherche et Développement pour la Défense du Canada - Valcartier

Journal of Contaminant Hydrology (2012), vol. 142-143, p. 11-21

DOI: 10.1016/j.jconhyd.2012.09.001

<u>Contribution de l'étudiante et des coauteurs:</u> L'étudiante (G. Bordeleau) a participé à la planification de l'étude de terrain et à l'installation des instruments de mesure, en plus d'effectuer l'échantillonnage aux deux sites sur une période de trois ans, d'interpréter les données, et de rédiger l'article. R. Martel a supervisé l'installation des instruments de mesure et a agi comme conseiller tout au long du projet. Pour sa part, I. Poulin s'est chargée de la coordination avec le personnel militaire pour l'échantillonnage des résidus de propulsif durant un entraînement. Elle a également révisé le plan de travail pour cet échantillonnage, lequel avait été rédigé par G. Bordeleau, et participé à l'échantillonnage des résidus. Finalement, G. Ampleman et S. Thiboutot ont agi à titre de conseillers pour divers aspects du projet. Tous les coauteurs ont révisé l'article et y ont apporté des commentaires constructifs.

Version française du titre et du résumé:

Devenir environnemental de la nitroglycérine dans les sols et l'eau souterraine aux positions de tir de sites d'entraînement anti-char actifs et anciens

Résumé

Le devenir environnemental de la nitroglycérine (NG) dans la zone non saturée a été évalué, dans le contexte des résidus de propulsif double-base retrouvés aux pas de tir anti-char. Des résidus frais ont été récoltés durant un entraînement militaire afin de caractériser la source de contamination. Les sols de surface, de sous-surface, et l'eau interstitielle ont été échantillonnés sur les pas de tir d'un site d'entraînement anti-char actif, et d'un site fermé depuis plusieurs années. Les résultats démontrent que les résidus de propulsif non brûlés, qui sont éjectés du dispositif de lancement durant les tirs de munitions anti-char, sont constitués de particules de propulsif intact, ainsi que de petites quantités de NG, de dinitroglycérine (DNG) et de nitrate qui sont instantanément disponibles pour dissolution. Il en résulte des pics de NG, DNG et nitrate dans l'eau interstitielle, tout de suite après un événement de précipitation ou de fonte des neiges qui suit une activité d'entraînement. Par la suite, une portion de la NG présente dans les particules de propulsif intactes demeurées à la surface du sol peut être lentement lessivée dans l'eau d'infiltration. La NG dissoute peut se dégrader progressivement au travers de processus d'atténuation naturelle, alors qu'elle transite verticalement dans la zone non saturée. Cependant, après une certaine période, le lessivage de la NG à partir des particules de propulsif cesse, et la NG restante demeure ainsi prise à l'intérieur des vieilles particules pour de nombreuses années. Après plusieurs années, les particules de propulsif les plus fines peuvent migrer verticalement au travers du réseau de pores du sol, ce qui explique que l'on retrouve de la NG dans les sols jusqu'à un mètre de profondeur sur un site fermé depuis plus de 35 ans. Dans le cas des sites fermés depuis plusieurs années, la présente de hautes concentrations de NG dans les sols de surface et de sous-surface ne signifie donc pas qu'il y ait un risque de contamination pour l'eau souterraine.



The fate and transport of nitroglycerin in the unsaturated zone at active and legacy anti-tank firing positions

Geneviève Bordeleau^a, Richard Martel^a, Guy Ampleman^b, Sonia Thiboutot^b, Isabelle Poulin^b

^aInstitut National de la Recherche Scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE) ^bCentre de Recherche et Développement pour la Défense du Canada - Valcartier

ABSTRACT

The environmental fate of nitroglycerin (NG) in the unsaturated zone was evaluated in the context of double-base propellant residue deposition at anti-tank training ranges. Fresh propellant residues were collected during live anti-tank training. Surface soils, sub-surface soils and water samples from the unsaturated zone (pore water) were collected at an active anti-tank range, and at a legacy site where NG-based weapons have been used. Results show that the residues from the firing of anti-tank weapons are composed of intact propellant particles, as well as small quantities of NG, dinitroglycerin (DNG) and nitrate which are not trapped within propellant particles. The readily-soluble NG, DNG and nitrate are rapidly dissolved by precipitation, which results in sporadic pulses of those compounds in pore water after rain/snow melt events. Then, a fraction of the NG present in the intact propellant particles at the soil surface is slowly leached out by infiltration water. The dissolved NG can be progressively degraded through natural attenuation processes as it moves downward in the unsaturated zone. In the case of the legacy site, results show that the NG that did not leach out is protected by the insoluble and stable nitrocellulose matrix of the propellant grains, and stays at the soil surface. After several years, small propellant particles can be carried downward through the soil pore system by infiltration water. NG is no longer leached from these old particles, therefore the detection of NG in sub-surface soils at legacy sites does not signify that groundwater is at risk of contamination by NG; however small amount of nitrate might still be slowly released.

5.1 Introduction

Military training activities can result in the presence of energetic materials (EMs) in soils, and sometimes groundwater and surface water on training ranges. The type, concentrations and spatial distribution of EMs depend on the training activities taking place at a site. In Canada and the United States, soils from several types of training ranges have been sampled, and anti-tank training ranges were found to be among the most contaminated (Jenkins et al., 2006). On these ranges, high explosives such as trinitrotoluene (TNT), octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX), and hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) are mostly found in soils near target areas since these compounds are present in the filling of projectiles, while residues such as nitroglycerin (NG) and nitrocellulose (NC) are usually found near firing positions since they are present in the formulation of propellants (Jenkins et al., 2006).

At firing positions, the contamination is due to the incomplete combustion of the propellant. Hence, as the anti-tank ammunition is fired, some propellant residues are expelled backwards from the shoulder launcher. Soot and unconsumed particles of different sizes are thus deposited on the ground, with the highest concentrations found between 5 and 15 m behind the firing wall (Thiboutot *et al.*, 2009; 2010). The most common propellants used for anti-tank training are the double-base M7 and AKB 204, which are mainly composed of NG and NC. For these types of propellants, 0.1 and 14% of the original mass of NG is deposited on the ground in the form of residues, respectively (Thiboutot *et al.*, 2009; Thiboutot *et al.*, 2007). Regular training can thus lead to the build-up of propellant concentrations in surface soils. In Canada and the United States, NG concentrations in the order of thousands of mg/kg were reported in surface soils behind firing positions on anti-tank ranges (Jenkins *et al.*, 2006; Thiboutot *et al.*, 2004; 2010). NC concentrations have never been reported in this context, as it is not routinely quantified in field studies due to the time-consuming and labour-intensive analytical methods for this compound. Moreover, NC being a non water-soluble polymer, it is usually not considered as a threat to groundwater nor to human health (Jenkins et al., 2005).

After being deposited on the ground, the propellant residues containing NG and NC are subjected to weathering; however, the environmental fate of NG in the unsaturated zone in the context of double-base propellant deposition has been sparsely documented. Sampling of several sites has demonstrated that NG is often present at low concentrations (few mg/kg) in sub-surface soils over a depth of several centimetres (Thiboutot *et al.*, 2004; 2010). The presence of NG in sub-surface soils could be due to NG-contaminated pore water (water present

in the unsaturated zone) being collected as part of the moist sub-surface soil samples. Indeed, a few laboratory studies have shown that part of the NG contained in propellant residues may be leached into pore water, and that it does not bind irreversibly to low-carbon soils (Bellavance-Godin, 2009; Hewitt et Bigl, 2005). Once dissolved in pore water or groundwater, NG may be degraded by various species of bacteria and fungi, both under aerobic and anaerobic conditions (Accashian *et al.*, 1998; Christodoulatos *et al.*, 1997; Marshall et White, 2001). The microbial degradation pathway involves the successive loss of nitro (NO₂) groups, thus releasing nitrite (NO₂⁻) ions in solution (White *et al.*, 1996a). If the NO₂⁻ is not consumed by the microorganisms, it is rapidly oxidized to nitrate (NO₃⁻) in the presence of oxygen. Other natural attenuation processes may contribute to NG degradation, however those processes are not well understood (Pennington *et al.*, 2001). A study of the stability of NG in moist, unsaturated soils has shown that the half-life of NG in these conditions would be < 1 day (Jenkins et al., 2003). The authors concluded that NG leaching out of propellant residues should not pose a threat to groundwater quality. However, the NG concentrations used in this study were ≤ 0.2 mg/kg, so degradation rates could vary if NG concentrations were higher by a few orders of magnitude.

Overall, while some information is available on individual components of the fate and transport of NG from double-base propellants, the issue has not yet been studied as a whole, and some information gaps remain. For instance, the way that NG migrates vertically in soils is not well understood, and the leaching of NG from propellant and its subsequent degradation has only been observed in the laboratory. Also, while NG was reported to degrade rapidly in the environment, its presence at high concentrations in soils several years after site closure (Thiboutot et al., 2010) raises questions regarding the protection of groundwater resources. The objectives of this study were therefore to characterize the fate and transport of NG from unburned propellant particles in the unsaturated zone, to determine whether it poses a risk to groundwater quality, and to distinguish the environmental risks associated with active training ranges versus legacy sites. To achieve this, a field study was carried out over a period of three years at the firing positions of two anti-tank training ranges. The first step was the collection of propellant residues from the live firing of anti-tank ammunition, in order to characterize the source term of contamination. Then, the short- and long-term fate of NG on training ranges was investigated through a field study realized at an active anti-tank range (site A), which has been in use for about 35 years, and a legacy anti-tank training range (site L), which has been closed for over 35 years. The field study involved the sampling of soils (surface and sub-surface) and water from the unsaturated zone.

5.2 Study sites

The two study sites are located within 5 km of each other, in eastern Canada. The legacy site (Site L) has been closed since 1975. It is located along a river (Figure 20, right hand part). The firing position is located at around 200 m from the river on the north bank, while the impact area is located both on the north and south banks. Access to the former firing wall is now prevented by a fence located 5 meters behind the former concrete firing wall. The pore water monitoring equipment was installed at 6 m behind the firing wall. At this location, the total organic carbon content in the surface soil is 4.5%, and the clay content is 0.01%. The top part of the soil profile is composed of fine to coarse sand with pebbles. Below this, a layer of clayey silt is present and is steeply inclined towards the river. At 7 m behind the firing wall, this layer is located at a depth of 0.8 m; just one meter further (6 m behind firing wall), the layer is located below 1.3 m in depth. At the location where the pore water instruments were installed, the water table is located at 1.2 m below ground surface, and drains northward towards the river.



Figure 20. Conceptual model of study sites L and A (not to scale)

The active range (Site A) has been used since the 1970's, and is located on the lower part of a mountain (Figure 20, left hand part). The firing position is situated on a sand terrace on the flank of the mountain. The firing pad extends 20 m behind the firing wall (south) and consists of a regularly maintained gravel road. The pore water monitoring equipment was installed at the southern edge of

the firing pad, 20.7 m behind the firing wall; soil samples were collected at the same location. The organic carbon content in the surface soil is 3.8%, and the clay content is 1.4%. The soil is composed of fine to coarse sand with pebbles and lenses of silty sand. South of this location, the topography is steep and keeps decreasing, until it reaches the bottom of the valley at the entrance of the training range. On the mountain, precipitation water moves down (southward) as surface runoff, and enters the sub-surface at the edge of the sand terrace, upgradient from the firing pad. On the firing pad, the water table is located at approximately 25 m below ground surface; after reaching the bottom of the valley, groundwater is close to the soil surface and drains to the east towards the same river as site L. The river is located at approximately 3.5 km from site A.

A background location was also selected for the installation of pore water sampling equipment. This site is located just outside site A, several hundred meters away from the firing position. The equipment was installed in a grassy location at the edge of a forested area, which is not in the direction of either the prevailing winds, or surface water runoff coming from the firing position.

5.3 Methodology

5.3.1 Propellant residue sampling

Propellant residues from the live firing of 84-mm Carl-Gustav anti-tank ammunition were collected on site A. The propellant used was AKB 204, which contains 61% NC, 37.5% NG, and 1.5% ethyl centralite. To collect the residues, a series of aluminum traps and holders designed to resist the back blast were placed on the ground between 5 and 10 m behind the firing wall. As training proceeded, propellant residues were expelled rearwards from the shoulder launcher, and were deposited in the traps. The collected residues varied in size, and were mixed with other materials such as sand blown from the ground due to the back blast, as well as broken pieces of plastic used in the ammunition. The residues were not sorted, i.e. the propellant particles were not separated from the other materials present. This was done to avoid losing fine particles. The content of the traps was put into 1-L wide-mouth amber glass bottles, and brought back to the laboratory. In order to determine the readily-soluble NG, the residues were then mixed thoroughly, and a small portion (2.805 g) was then put in solution using 30.9 mL of distilled water, shaken for a few minutes, and the insoluble particles were left to settle to the bottom of the vial. The NO₂, NO₃ and NG concentrations in the solution were then measured by HPLC. The insoluble residues were dried, and the NG concentration in the dry residues was measured using the method described in section 3.4.1.

5.3.2 Soil sampling

At site L (legacy site), composite surface soil samples (top 2 cm) were collected over the area located between 5 m and 25 m behind the firing wall. The samples were composed of 100 subsamples collected within parallel rectangular areas 16 m wide (width of the firing wall) by 2 m long, starting along the fence and moving southward. They were collected using a stainless steel spoon, as the soil cohesion did not allow the use of a corer. Sub-surface soil samples were collected along the walls of five different hand-shoveled pits (P1-P5) located between 6 and 10 m behind the firing position, and an additional pit (P6) located 20 m behind the firing wall. Each pit measured approximately 0.4 X 0.4 m, and the samples were composed of a combination of 12 sub-samples collected at the desired depths. The total depth of the pits varied between 0.4 and 1.0 m. The walls of the pits were cleaned to remove digging debris before sampling. Sampling was done with a stainless steel spoon from the bottom to the top of the pit. The stainless steel spoon was cleaned with acetone and distilled water between samples.

The samples from pit P5 were used for the analysis of NG in the different grain size fractions. For each of those samples, a mass of 500-800 g of soil was collected and dried at room temperature in darkness, before being sieved by manual shaking using the following mesh sizes: 8, 4, 2, 1, 0.5, 0.25, 0.125, and 0.063 mm. The metallic sieves were thoroughly cleaned with running water and compressed air between each sample.

At site A (active range), surface and sub-surface soil samples were collected 20 m behind the firing wall. Representative samples could not be collected closer to the firing wall due to the presence of the gravel firing pad. The surface soil samples were composed of 12 sub-samples collected within a 1 X 2 m rectangular area, using a CRREL discrete corer (2.5-cm diameter, 2-cm depth) (Walsh, 2009). A series of sub-surface soil samples were collected from the north wall of the trench that was dug for the installation of unsaturated zone sampling instruments. Each sample was composed of 12 sub-samples collected at specific depth intervals over the whole width of the trench wall, which was approximately 3.5 meters. The maximum depth that was sampled was 1.2 m below ground surface.

5.3.3 Pore water sampling

Pore water sampling in the unsaturated zone was achieved using box and suction lysimeters. First, one box lysimeter was installed at the background location, at a depth of 0.4 m below ground surface. Three box lysimeters were installed at site L (0.1, 0.3 and 0.6 m depths), as well

as at site A (0.1, 0.4 and 0.75 m depths). At depths greater than 1 meter, the installation of box lysimeters can be difficult; therefore, two suction lysimeters were installed at site A (1.8 and 5.0 m depths) to allow water sampling at greater depth in the unsaturated zone, which extends to approximately 25 m below ground surface. At site L, no suction lysimeter was installed, as the water table was located at 1.2 m below ground surface.

The box lysimeters consisted of square open-top custom-made boxes made of either polyvinylidene fluoride (PVDF) or stainless steel. They measured 0.3 X 0.3 m in width, and 0.4 m in height, and had a small hole at the bottom. The hole was fitted with a Teflon[®] connector, to which a Teflon[®] tubing (6 mm) was attached. Soil was prevented from entering the tube by a stainless steel screen (mesh of 125 µm) placed over the hole at the bottom of the lysimeter. The tubing led to a 10-L glass bottle placed in an access manhole. To install the box lysimeters, a trench was dug (3.5 m long X 1.5 m deep). For each lysimeter, a cavity corresponding to the size of the lysimeter was dug in the wall of the trench at the desired depth. The soil was removed in successive 5-cm layers and placed on clean plastic sheets. The box lysimeters were then filled with the soil layers in their original order, and were inserted in their respective cavity on the trench wall. Care was taken to fill the space between the wall of the lysimeters and the wall of the trench completely with soil, in order to avoid empty spaces which could affect the infiltration of precipitation water. An access manhole (0.9 m diameter) was placed in the trench. The Teflon[®] tubing leaving from the bottom of each lysimeter was directed to a hole drilled on the side of the access manhole. The trench was then backfilled completely. Water samples from the box lysimeters were collected directly from the 10-L glass bottles after each significant rainfall event. They were put in amber glass bottles and frozen until analysis.

The suction lysimeters (Soilmoisture Equipment Corp., model Y1920F1L12T-B02M2) were composed of a hollow porous ceramic cup, connected to a hermetically closed *Teflon*[®] cylindrical collector and two tubings (6 mm diameter) leading from the lysimeter to the ground surface. The first one, made of polyethylene (PE), was used to create a vacuum and to push air through the collector. The second one, made of *Teflon*[®], was used for water sampling. The suction lysimeters were installed in a borehole drilled at an angle of 67° from the horizontal plane, so that the infiltrated water could flow through an undisturbed soil profile before reaching the lysimeter. The lysimeter collector was placed at the bottom of the borehole, and glass beads (*Potters industries Inc*, model A2900, 30 µm microns) were put around it, in order to ensure a good hydraulic contact with the surrounding media. Bentonite pellets were used to fill the rest of the borehole to the top, thus preventing preferential infiltration. A trench was dug between the top of the borehole and the

access manhole. The two small tubings were buried in the trench, and entered the manhole through a hole drilled on its side. The two small tubings were closed using *Norprene*[®] flexible tubes and plastic clamps. To sample water from the suction lysimeters, a vacuum of 50 centibars was applied to the collection collector through the PE tubing, using a manual vacuum pump, while the *Teflon*[®] tubing remained tightly closed. The PE tubing was closed to maintain the vacuum for a period of around 24 hours. Then, both tubings were open, and air was pushed through the PE tubing using the manual pump set in reverse mode. Water was thus pushed out of the lysimeter collector through the *Teflon*[®] tubing, and was collected into amber glass bottles.

5.3.4 Chemical analyses

A total of 27 pore water samples were collected at site L, and 70 at site A, which included 15% duplicates. At site L, all samples were analyzed for NG, and 12 of them were analyzed for NO_2^{-}/NO_3^{-} . At site A, all samples were analyzed for NG, NO_2^{-}/NO_3^{-} , as well as for the combined concentration of dinitroglycerin isomers (1,2-DNG and 1,3-DNG), and mononitroglycerin isomers (1-MNG and 2-MNG).

5.3.5 Sample preparation

All water samples were kept frozen and away from light until analysis. For NG analyses, water samples from site L (volume 0.4 L) were pre-concentrated on Oasis HLB 3cc/500 mg cartridges (Waters, Mississauga, ON). The NG was then eluted from the cartridge using 5 mL of methanol. Then, a volume of 1 mL of sample was mixed with 1 mL of ultrapure water. The solution was vortexed, and filtered at 0.45 µm. These samples were then analyzed by high pressure liquid chromatography (HPLC). At site A, water samples were analyzed for NG, DNGs and MNGs by liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS/MS), which allows a detection limit in the same range as with the HPLC method, but without having to pre-concentrate the samples. In this case, samples were prepared by mixing a sample volume of 250 µL with 250 µL of methanol.

Soil samples for NG analyses were dried at room temperature in darkness and sieved through a 10-mesh sieve (2 mm), and the oversize fraction was discarded. The sub-2 mm fraction was ground using a LM2-P mechanical grinder (ESSA, Belmont, WA, Australia). A 10-g sub-sample was then collected in triplicate, put into amber glass vials and mixed with 20 mL of acetonitrile. A vortex was applied for one minute, followed by a sonication period of 2 hours in a cooled ultrasonic. After sonication, the samples were left to settle for 30 minutes. Two mL of the acetonitrile were

collected from the vial, and 2 mL of 0.5% CaCl₂ solution was added, in order to precipitate the NC which might otherwise interfere with the analysis. The extracts were then filtered at 0.45μ m.

Exceptionally, for a specific series of experiments (section 5.4.5), extraction of NG from soil samples was done using a 2M aqueous KCI solution, instead of acetonitrile. Before applying this method, preliminary tests were done on a soil that had been spiked with a NG solution, which had then been evaporated at room temperature. For the preliminary tests, a 10-g spiked soil sample was extracted using five aliquots of KCI (50 mL each). Each aliquot was kept separately for NG analysis. All of the NG was recovered in the first two aliquots. Following these results, the actual 10-g soil samples were mixed with only three aliquots of 50 mL of KCI solution. For each aliquot, the slurry was agitated for 15 minutes using an automated hand-shaker, and was then centrifuged for 10 minutes. The supernatant was collected using a disposable-tip pipette, and was filtered at 0.45 µm. The three aliquots were then mixed together for a single NG analysis.

5.3.6 Analysis of NG, DNGs, MNGs

Analyses of NG by HPLC were done at the hydrogeology laboratory of INRS-ETE, according to a modified version of USEPA method 8330B (USEPA, 2006), as described in Martel *et al.* (2010a). Analyses were performed with a HPLC Agilent (Santa Clara, CA) HP 1200 equipped with a G1322A degasser, a G1311A quaternary pump, a G1329A autosampler and a G1315D UV diode array detector monitoring at 205 nm. The solvent was a mixture of water and methanol (50:50 v/v), at a flow rate of 1 mL/min. The column temperature was maintained at 25°C during the analysis, and the injection volume was 20 μ L. For water samples, the detection limit was 4 μ g/L; for soil samples, it was 0.3 mg/kg. For the KCl extraction of soil samples, the detection limit was 0.1 mg/L in the KCl solution, which corresponds to 1.25 mg/kg in the original soil.

The NG, DNG and MNG analyses by LC-MS/MS were also done at INRS-ETE, using aThermo Scientific LC-MS/MS (Waltham, MA) equipped with a Finnigan surveyor Autosampler plus, a Finnigan surveyor LC pump plus and a TSQ Quantum access mass spectrometry system detector with APCI source. A Thermo Hypersil Gold Phenyl column (100 x 2,1 mm, 3 μ m particle size) was used to separated the analytes. Mobile phase was a mixture (30:70, v/v) of ammonium acetate solution and ammonium acetate-methanol with a flow rate of 300 μ L/min and an injection volume of 20 μ L. The concentration of the ammonium acetate in the final mixture was 1 mM. The parent molecule and fragmented product masses were respectively 196.115 and 59.070 for MNGs, 241.077 and 59.030 for DNGs, 286.058 and 62.060 for NG, 289.056 and 63.000 m/z

for the internal standard, which consisted in ¹⁵N-labeled NG. For NG, the detection limit was 2.1 μ g/L, and the quantification limit was 7 μ g/L. The uncertainty on the results was ±19%. For MNGs and DNGs, the detection limit was 2.3 and 1.2 μ g/L, respectively, and the quantification limit was 7.8 and 4.1 μ g/L, respectively. The uncertainty was ±13% for both MNGs and DNGs.

5.3.7 Nitrate (NO₃) and nitrite (NO₂)

 NO_3^- and NO_2^- ions were determined by ion chromatography (IC) using the ICS-2000 chromatograph from Dionex (Sunnyvale, CA) with 4mm PAC AS18 ion exchange resin. The system maintained a constant pressure of 1964 psi, a flow rate of 1 mL/min of 23mM KOH, a column temperature of 30°C, and a current of 60mA at the suppressor. Results are reported as N-NO₃⁻ and N-NO₂⁻, to allow a direct comparison and/or addition of the concentrations of both ions, which do not have the same mass. The detection limit was 0.01 mg/L N-NO₃⁻ and 0.002 mg/L N-NO₂⁻.

5.4 Results and discussion

5.4.1 Propellant residues

The NG concentration in the aqueous solution containing the AKB 204 residues was determined to be 251 (\pm 2) mg/L. This corresponds to the readily-soluble NG, which was deposited on the ground as part of very fine particles following ammunition firing, and which was not trapped within the larger, insoluble propellant particles. Considering the volume of water that was used (0.031 L), a mass of 7.8 (\pm 0.1) mg of NG was measured in the solution. The remaining residues were dried and extracted using acetonitrile, and 116 (\pm 1) mg of NG were detected in the residues. Hence, 6% (\pm 0.5%) of the total NG that was collected was in a readily-soluble form, and 94% (\pm 1%) remained trapped in the residue particles.

Additionally, in the solution MNGs were not detected, but DNGs were detected at a concentration of 2.65 mg/L, for a total mass in solution of 0.08 mg. Therefore, incomplete combustion of the propellant also releases small quantities of readily-soluble DNGs, but this amount is almost two orders of magnitude lower than the amount of readily-soluble NG. NO_2^- and NO_3^- concentrations in the solution were also measured. The N-NO₃⁻ concentration was 1.77 mg/L and the N-NO₂⁻ concentration was 0.16 mg/L, for a total of 1.93 mg/L N-($NO_2^-+NO_3^-$) and a mass of N-($NO_2^-+NO_3^-$) in solution of 0.06 mg. The dissolved N-($NO_2^-+NO_3^-$) was therefore

mainly constituted of NO_3^- (92%), with only a minor proportion of NO_2^- (8%). Moreover, the NO_2^- should oxidize rapidly to NO_3^- when dissolved in the oxygen-rich water of the unsaturated zone.

This demonstrates that the firing of anti-tank ammunition results in small amounts of readilysoluble NO3, DNGs and NG being deposited on the ground. The masses deposited per munition can be computed from the percentage of NG deposition for Carl-Gustav ammunition (14%, according to Thiboutot et al. (2007)), the NG content of the AKB 204 propellant (37.5%), the mass of propellant used to propel every munition (370 g), and the respective proportions of NG, DNG and NO3⁻ in the residues. Hence, the firing of every Carl-Gustav munition results in 19.43 g NG being deposited on the ground, of which 1.17 g is readily-soluble, as well as 0.012 g of readilysoluble DNGs, and 0.009 g of readily-soluble N-NO₃. These quantities can then be multiplied by the number of munitions fired during every training event. As an example, 40 rockets were fired during the training event when the residues from this study were collected. This translates into 777 g of NG being deposited, of which 47 g are readily-soluble, as well as 0.50 g of DNGs and 0.36 g of N-NO3 (or 1.59 g expressed as NO3). On training ranges, this should translate into pulses of NO3⁻, DNGs and NG in infiltration water shortly after training events. Most of the NG, however, is deposited in the form of unconsumed propellant residue particles. Part of the NG in the residue particles can leach out over time and dissolve in infiltration water; the exact amount depends on the size and shape of the particles (Hewitt et Bigl, 2005).

5.4.2 Surface soils

The presence of NG in surface soils was investigated at the legacy site (site L), 35 years after closure, and on the active range (site A). At site L, surface soils were sampled at distances between 5 and 25 m behind the wall. NG was detected in all sampled areas, with a maximum (4500 mg/kg) at a distance of 5-7 m behind the firing wall. This concentration is surprisingly high, considering that the site has not been used in the last 35 years. Concentration then decrease with increase distance from the firing position, except for an increase between 13 and 17 m. Further than 17 m behind the wall, concentrations decreased again, and reached 22 mg/kg at 25 m behind the wall. On site A, soil samples were only collected at 20 m from the firing wall, due to the presence of a gravel firing pad between the firing wall and this location; concentrations in the three composite samples varied between 240 and 590 mg/kg, with an average of 390 mg/kg. This is similar to the NG concentration at the same distance from the wall on site L (370 mg/kg).

5.4.3 Sub-surface soils

The vertical migration of NG was evaluated from sub-surface soil samples collected on each of the two sites. At site L, for pits P1-P5 (located between 6 and 10 m behind the firing wall), NG was detected in 32 of the 37 samples, down to a depth of 1.0 m below ground surface; samples were not collected past this depth, as the water table was located just below. Similarly, in pit P6 (20 m behind the firing wall), NG was detected in six out of seven samples, down to the maximum sampled depth of 40 cm. In pits P1-P5, NG concentrations in the first 5 cm of soil were above 1000 mg/kg. On average, 75% of the NG was located within the first 5 cm (Table 10). The concentrations dropped rapidly between 0 and 20 cm (Figure 21), with 99% of the NG being located within this depth interval. At depths greater than 20 cm, NG concentrations rarely exceeded 10 mg/kg. Also, NG concentrations measured in soils below 20 cm did not continue to decrease steadily; the concentration profile plateaued from 20 to 60 cm in depth in all pits. It is therefore clear that NG at site L did migrate vertically in the soil profile. The plateaued NG concentration for deeper samples (20 to 60 cm) could be due to maintenance work that had been done on the firing pad at the time that this site was used, or to preferential channels in the ground where a few propellant particles might have penetrated. In any case, the presence of NG in sub-surface soils more than 35 years after site closure raises questions as to whether groundwater is still at risk of contamination. However, at site A, the results were different. NG was detected only in the first two depth intervals (0-2 and 2-5 cm depths) at concentrations of 240 and 5 mg/kg, respectively, although soil samples were collected down to 1.2 m. Therefore, 98% of the NG was located within the top 2 cm of soil, with the remaining 2% being located in the layer at the 2-5 cm depth (Table 10).



Figure 21. Vertical NG migration in soils of pits P1-P5 at site L, at 6 to 10 m behind the firing wall (log scale)

Site	Proportion of NG	Depth from ground surface (cm)							
		0-2	0-5	0-10	0-15	0-20			
	Average %	99	100		575				
Site A	std. dev.		1 No. 21	1000	-				
	n	2	2	â	-	-			
	Average %	35	75	93	97	99			
Site B	std.dev.		15	7	5	1			
	n	1	5	6	5	5			

Table 10. Cumulative percentage (%) of the total mass of NG in the sampled soil profiles, at different depths

n: number of samples std.dev: standard deviation

The fact that vertical migration in soils deeper than 5 cm was observed only at site L is surprising, considering that on site A, new residues are being regularly deposited and can leach NG into pore water, while the residues at site L are old, so most of the available NG should already have leached out. The absence of vertical migration on site A cannot be attributed to the lower NG concentrations at the soil surface, because vertical migration was observed at site L in pit P6, where NG concentrations in surface soils were comparable to the concentrations at site A. The organic carbon content of both sites is similar, so adsorption of NG onto organic particles cannot be responsible for the limited migration at site A. One factor that differs between both sites is the time that has elapsed since the residues were deposited at the soil surface. If time is the main factor governing the vertical migration of NG in soils, it could mean that the NG in subsurface soil samples was present in the form of solid propellant particles rather than dissolved NG adsorbed onto soil particles. The small propellant particles could have migrated downward through the pore system with infiltration water over the years. If this is the case, the smaller particles should have proceeded further down than the larger particles. This was investigated by analyzing the NG present in the different grain size fractions of the soil.

5.4.4 Distribution of NG in the grain size fractions

The grain size distribution of NG was measured in the AKB 204 propellant residues that were collected at site A, and in surface soils and sub-surface soils from pit P5 on site L (Figure 22). Seven fractions were obtained: <0.063, 0.063-0.125, 0.125-0.250, 0.250-.0500, 0.500-1, 1-2 and 2-8 mm. In the AKB 204 residues, most of the NG mass was located within the larger fractions, i.e. between 0.250 and 8 mm. For soil samples, NG was not detected in the 2-8 mm fraction. In

the surface soil sample, most of the NG was found in the larger fractions (larger than 0.250 mm). Then, as the depth of the samples increases, the proportion of NG decreases in the coarser fractions, and increases in the finer fractions. This supports the hypothesis that NG moves down the soil profile in the form of non-dissolved propellant fibers, rather than as dissolved NG molecules leaching from the propellant at the soil surface. However, the decrease observed in Figure 22 is not very pronounced, so further investigation is needed in order to confirm this hypothesis. In the following section, the hypothesis will therefore be tested using a second approach.



Figure 22. Distribution of NG on the different grain size fractions in the AKB 204 residues, and in sub-surface soils from pit P5 at site L

5.4.5 KCI-extractable NG

To further investigate whether NG migrates in sub-surface soils in the form of propellant fibers, a comparison of the amount of NG recovered by aqueous (KCI) and organic (acetonitrile) extractions was realized. The rationale is that if NG had transited through the soil profile in dissolved form, it would be reversibly sorbed to soil grains and could be extracted with the KCI solution. On the other hand, if the NG is bound within old propellant fibers, it could only be extracted using acetonitrile, which dissolves the NC matrix. Therefore, in this case NG should not be detected in the KCI aqueous extract.

The tests were done on soil collected 7 m behind the firing wall at site L, at depths of 5-10 cm and 10-15 cm below ground surface. Those samples were collected and analyzed in duplicate. Aqueous extractions were realized with a 2 M KCl solution; this protocol is routinely used for the extraction of NO_3^- from soils, and preliminary tests have shown that it is adequate for NG. Analysis of NG concentrations in soil samples before and after the aqueous extractions was done using acetonitrile. Before the aqueous extractions were carried out, the NG concentrations in the soil samples were 1184 (±201) mg/kg for the 5-10 cm depth, and 156 (±27) mg/kg for the 10-15 cm depth. Then, the aqueous extractions were performed and NG was not detected in any of the aqueous extracts. After the aqueous extractions, the NG concentrations in soil samples were 1336 (±227) mg/kg at 5-10 cm depth, and 136 (±23) mg/kg at 10-15 cm depth. The recovery of NG therefore varies between 87% (±15%) and 113% (±19%). The high uncertainty is due to the fact that NG analyses in soils were done on 10-g sub-samples that had not been ground. NG contamination in soils on training ranges is known to be very heterogeneous, therefore the difference between the concentrations before and after aqueous extractions can be attributed to heterogeneity of the contamination.

Despite the heterogeneity, it is clear that the NG present in sub-surface soils was not extractable by the KCI solution. This confirms that NG migrated vertically in soils in the form of small NCembedded non-dissolved propellant fibers. Therefore, finding NG in sub-surface soils at legacy sites is not an indication that groundwater is at risk of contamination, but it is rather an indication that NG has been present at this site for several years.

5.4.6 Water from the unsaturated zone

To confirm that groundwater contamination was indeed not occurring at site L, 27 water samples from the unsaturated zone were collected over one year. NG was not detected in any sample,

while nitrate concentrations varied between 0.03 and 0.74 mg/L N-NO₃, and nitrite concentrations were always near the detection limit. Among the 12 samples analyzed for nitrate, five exceeded the maximal estimated background concentration of 0.22 mg/L N-NO₃. This concentration was calculated at the 99% confidence level (Student's t-test), from all nitrate concentrations measured in samples from the background lysimeter. It therefore appears that while NG is not a concern for groundwater at legacy sites, the propellant residues at the soil surface might still be releasing nitrate. This could be due either to slow photodegradation of NC (Devore et al., 1929), or to aging of the propellant (Auer et al., 2005).

At site A, anti-tank training activities are still taking place, so fresh propellant residues are regularly being deposited. To verify whether NG leaches out of those residues, 70 water samples from the unsaturated zone were collected over two years, for the analysis of NG, DNGs and MNGs, as well as NO_2^{-}/NO_3^{-} . NG was detected in 10 samples, at a maximum concentration of 840 µg/L. Four of the samples had concentrations above the detection limit but below the quantification limit. MNGs and DNGs were detected in 34 samples, at a maximum concentration of 84 µg/L; six of those samples had concentrations below the quantification limit. Nitrite concentrations were always near or below the detection limit. Nitrate concentrations varied between 0.01 and 8.66 mg/L N-NO₃⁻. Overall, 71% of the samples had nitrate concentrations above the maximal background level.

The sporadic detection of NG and its degradation products suggests that NG leaches out of the propellant residues over a short period after the residues are deposited on the ground surface; however, the facts that NG concentrations were often below the quantification limit, and that water was not present in all lysimeters on the same dates, do not allow a direct comparison of NG concentrations at different depths on the same dates. In fact, more information can be gained by looking at the proportion of samples with NG/DNG/MNG detection, or with NO₃⁻ concentrations above the maximal background level, at each depth (Figure 23).

NG, DNGs and MNGs were detected in a large proportion of the samples near the soil surface; the presence of DNGs and MNGs near the soil surface may appear surprising. These degradation products could come either from the incomplete combustion of the propellant (DNGs only), or from degradation processes taking place at the soil surface, such as photodegradation. Interestingly, the proportion of NG/DNG/MNG detection in samples decreases as depth increases (Figure 23). For example, at 10 cm below ground surface, 89% of the samples contained MNGs/DNGs, compared to 22% at a depth of 5.0 m. For NG, the proportions

at these two depths are 33% versus 13%. Because those samples were collected in the unsaturated zone and the contaminant source zone is located above, dilution by pristine water, which could be observed in the saturated zone, is not possible. Instead, these decreasing proportions indicate that degradation of NG is occurring. Contrary to NG/DNG/MNG, the proportion of samples with NO₃⁻ concentrations above background levels increases with increasing depth (Figure 23). Because NO₃⁻ is being released through NG degradation, this increasing proportion with increasing depth supports the hypothesis that NG is undergoing natural attenuation in the unsaturated zone. Nitrate concentrations in pore water samples never exceeded the drinking water guideline of 10 mg/L N-NO₃⁻(Santé Canada, 2010; USEPA, 2009). However, because nitrate is persistent under oxygenated conditions, these concentrations contribute to the nitrate load in aquifers, where nitrate from several sources can combine.



Figure 23. Proportion (%) of water samples from the unsaturated zone with NG/MNG/DNG detection, or with NO₃⁻ concentrations above the maximum background level

Based on the results presented above, Figure 24 shows a simplified conceptual model for the fate and transport of NG and its degradation products from unburned propellant grains ejected in the back-blast of shoulder-held anti-tank munitions at active and former firing positions.



Figure 24. Conceptual model of the fate and transport of NG and NO₃⁻ from propellant at active and former anti-tank firing positions

5.5 Conclusion

The environmental fate of NG was studied in the context of double-base propellant residues being deposited on the soil surface at anti-tank range firing positions. Results showed that: 1) Firing of Carl-Gustav anti-tank weapons results in the ejection of unburned double-base propellant particles and other residues in the back-blast; 2) For every munition fired, small quantities of NO₃⁻ (0.009 g), DNGs (0.012 g) and NG (1.17 g) are deposited on the ground and are readily available for dissolution by infiltration water; the rest of the NG (19.43 g) is deposited in the form of propellant particles of various sizes; 2) some of the NG within the propellant particles can leach out into pore water over a relatively short period of time, while a large part of the NG remains trapped in the particles at the soil surface; 3) the dissolved NG degrades through natural attenuation processes as it migrates down in the unsaturated zone, thus releasing nitrate; 4) the smallest propellant particles can migrate downward in the soil profile over several years, which explains the NG concentrations detected in sub-surface soils; 4) at legacy sites, high NG concentrations in surface and sub-surface soils do not pose a threat to groundwater quality, however small amount of nitrate might still be slowly released.

CHAPITRE 6 - PHOTOLYSIS OF RDX AND NITROGLYCERIN IN THE CONTEXT OF MILITARY TRAINING RANGES

Geneviève Bordeleau^a, Richard Martel^a, Guy Ampleman^b, Sonia Thiboutot^b

^aInstitut National de la Recherche Scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

^bCentre de Recherche et Développement pour la Défense du Canada - Valcartier

Article à soumettre

<u>Contribution de l'étudiante et des coauteurs:</u> L'idée originale de l'article provient de G. Bordeleau, qui est également responsable de la conception et de la réalisation des essais, ainsi que de l'échantillonnage, de l'interprétation des données, et de la réaction de l'article. Pour leur part, G. Ampleman et S. Thiboutot ont fourni l'accès à leurs laboratoires pour la préparation des pétris, et ont révisé et commenté l'article. R. Martel a agi à titre de conseiller, en plus de réviser l'article. Outre les coauteurs, notons la contribution très appréciée d'André Marois (DRDC-Valcartier) à la préparation des pétris, de Jérémie Dostie (stagiaire à l'INRS-ETE) à l'échantillonnage, et de Richard Lévesque (INRS-ETE) à l'analyse des matériaux énergétiques.



Version française du titre et du résumé:

Photolyse du RDX et de la nitroglycérine dans le contexte des sites d'entraînement militaire

Résumé

La nitroglycérine (NG) et le hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) sont deux matériaux énergétiques communément retrouvés dans les sols des sites d'entraînement militaire. Alors que RDX se retrouve sous forme cristalline, la NG est normalement présente sous forme de résidus de propulsif double-base, où elle est imprégnée dans une matrice de nitrocellulose (NC). Lorsqu'ils se retrouvent dissous dans un plan d'eau de surface, le RDX et la NG peuvent être dégradés par photolyse. Cependant, sur les sites d'entraînement militaire, une part importante de la masse de ces contaminants se trouve sous forme de particules solides à la surface du sol, et la photolyse n'a pas été documentée dans ce contexte. L'objectif de cette étude était donc d'évaluer si la photolyse par l'action du soleil peut contribuer de façon significative à l'atténuation naturelle des particules de RDX, et de la NG retrouvée dans les résidus de propulsif. Les résultats démontrent que les deux composés sont dégradés par la lumière du soleil relativement rapidement, avec des temps de demi-vie de l'ordre de deux à quatre mois. Cependant, des expériences en laboratoire démontrent que la photolyse de la NG cesse éventuellement, dû à la présence de la matrice de NC qui est peu sujette à la photodégradation. Néanmoins, la photolyse est clairement un important processus qui participe à l'atténuation naturelle du RDX et de la NG dans le contexte propre aux sites d'entraînement militaire. Ce processus devrait donc être inclus dans les modèles conceptuels et les futurs efforts de modélisation numérique.


Photolysis of RDX and Nitroglycerin in the Context of Military Training Ranges

Geneviève Bordeleau^a, Richard Martel^a, Guy Ampleman^b, Sonia Thiboutot^b

^aInstitut National de la Recherche Scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE) ^bCentre de Recherche et Développement pour la Défense du Canada - Valcartier

ABSTRACT

Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) and nitroglycerin (NG) are two energetic materials commonly found in soils on military training ranges. While RDX is found in crystalline form, NG is usually part of double-base propellant residues, where it is embedded in a nitrocellulose (NC) matrix. When dissolved in surface water, both RDX and NG can undergo photodegradation. However, on training ranges, an important part of the contaminant mass is in the form of solid particles located at the soil surface, and photodegradation has not been reported in this context. The objective of this study was therefore to evaluate whether photodegradation by sunlight can significantly contribute to natural attenuation of solid RDX particles, and NG from double-base propellant residues. Results show that both compounds are degraded by sunlight relatively rapidly, with half-lives in the order of two to four months; however, laboratory photodegradation experiments show that NG degradation would eventually cease, due to the stable NC matrix. Nonetheless, photodegradation is clearly an important mechanism participating in the natural attenuation of both RDX and NG in the context of military training ranges, and should be included in conceptual models and future numerical modeling efforts.

6.1 Introduction

Nitroglycerin (NG) and hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) are two energetic materials (EMs) commonly found in soils on military training ranges. RDX is mostly found in the form of aggregates of various sizes, while NG is mostly found embedded in the nitrocellulose (NC) matrix of double-base propellant residues. RDX and NG can dissolve in infiltration water and migrate in the soil profile, but their dissolution is limited by factors such as the presence of the non water-soluble NC matrix in the case of NG (Hewitt et Bigl, 2005), or the low water solubility and size of aggregates in the case of RDX (Walsh *et al.*, 2010). Consequently, important quantities of RDX and NG may remain at the soil surface for several years (Bordeleau *et al.*, 2012c; Walsh *et al.*, 2010). Up to now, fate and transport studies have mainly focused on processes taking place in the sub-surface. However, photolysis at the soil surface could also potentially be an important mechanism contributing to their natural attenuation. Indeed, RDX and NG absorb radiation at wavelengths up to approximately 320-330 nm (see supplementary figure 1), and could therefore be degraded by UVB (280-315 nm) and UVA rays (315-400 nm) present in sunlight.

On training ranges, most of the EM mass that is exposed to sunlight is in the form of solid particles at the soil surface. The results from one study conducted in the desert at China Lake, CA, confirm that RDX particles suspended in KBr pellets and exposed to sunlight can degrade, with reported halflives between 0.9 and 5.0 weeks (Bedford et al., 1996). Photolysis of RDX particles, both pure and mixed with moist soils, was also observed in a laboratory study by Pennington et al. (2007), upon exposure to a mercury lamp. Sunlight photolysis of NG within propellant particles has never been reported, but some degradation has been observed in a laboratory study, upon exposure to a mercury lamp (Clark et Stephenson, 1982). The results from these studies therefore suggest that photolysis of solid particles could be a significant natural attenuation process on training ranges.

While most of the UV-exposed EM mass on training ranges is in the form of solid particles, photolysis of RDX or NG dissolved in surface water bodies, wastewater lagoons, or puddles created after rainfall, must also be considered. Photolysis of dissolved RDX has been extensively studied in the laboratory, but studies with sunlight are scarce. In small borosilicate tubes, reported half-lives measured in Menlo Park, CA, range from 1.8 days (spring) to 9-13 days (winter) (Spanggord et al., 1980). At the Louisiana Army Ammunition Plant, half-lives of 1.3-5.6 years were measured in a 50-cm deep wastewater lagoon (Spanggord et al., 1983). In contrast, literature on NG photolysis is nearly non-existent, but sunlight photolysis was reported in one study, with half-lives of 57 to 116 days in winter (Spanggord et al., 1980).

So far, the few reaction rates documented for the outdoor photolysis of dissolved or solid RDX or NG were obtained at relatively southern locations (32-37°N), where annual sunlight intensity favours photolysis. Many training ranges are located at more northern latitudes, especially in Canada where most ranges are located between 40 and 55°N. As photolysis depends on sunlight spectral intensity, reaction rates vary with latitude, altitude, time of day, day of year, as well as cloud cover. Therefore, in order to incorporate photolysis in fate and transport models, it is necessary to quantify reaction rates at specific locations by performing on-site measurements, both on solid and dissoved EMs. For dissolved compounds, it is also possible to estimate reaction rates at different locations and various times of year, using numerical models such as GCSolar (USEPA, 1999a) or ABIWAS (Herrmann et al., 1993). However, these models allow estimating the rates at a few pre-set latitudes only, and do not take into account factors such as cloud cover or light absorption by photoproducts. Therefore, the values predicted by these models can be used to estimate an approximate range of possible half-lives at a military training area, but should be validated with actual field measurements.

If reaction rates indicate that photolysis significantly contributes to natural attenuation of EMs at a site, it is important to know whether toxic photoproducts are being released into the environment. Sunlight photolysis of RDX has been shown to decrease the solution toxicity to aquatic organisms (Burton et Turley, 1995; Liu et al., 1984). Degradation products are numerous and include namely nitrite (NO₂), nitrate (NO₃), nitrous oxide (N₂O) and formic acid (HCOOH) (Hawari et al., 2002). In the case of NG, photodecomposition proceeds through stepwise denitration, yielding sequentially dinitroglycerin isomers (1,2- and 1,3-DNG), mononitroglycerin isomers (1- and 2-MNG), and finally glycerin, which is non toxic (Hempfling, 1997). At each step, one NO2⁻ or NO3⁻ ion is released in solution; under oxidizing conditions, any NO2⁻ will be rapidly converted to NO3⁻. While NO3⁻ is harmless relative to RDX or NG, it is persistent under oxidizing conditions, and is one of the most common contaminants in shallow aquifers. Groundwater NO₃⁻ concentrations above background levels have been detected on several training ranges in Canada, and have been associated with the degradation of EMs (Bordeleau et al., 2012c; Bordeleau et al., 2008b). Because many training ranges are located near other potential sources of NO3, such as fertilizers used in agriculture, the combined concentrations in groundwater could potentially exceed the maximum allowed concentrations for drinking water. Therefore, the release of NO₃⁻ from EMs on military training ranges is of concern.

The main objective of this study was therefore to determine whether photolysis of RDX and NG is a significant natural attenuation process in the context of military training ranges. To do so,

experiments were conducted outdoors both on dissolved RDX and NG, and on solid RDX and propellant particles spread on dry or moist sand. The reaction rates obtained experimentally for dissolved RDX/NG exposed to sunlight were compared with values predicted by the ABIWAS model. Finally, the release of NO₂⁻/NO₃⁻ was monitored in all experiments, in order to determine whether photolysis of dissolved or solid RDX/NG could potentially contribute to the NO₃⁻ load in groundwater at military training ranges.

6.2 Methodology

6.2.1 Chemicals and reagents

The solid EM particles used were type-2 RDX (Holston Army Ammunition Plant, Kingsport, TN) and Powder C propellant grains (65% NC, 34% NG, 1% ethyl centralite; manufactured for research purposes in the form of small cylinders of approximately 1 by 0.9 mm). The RDX aqueous solutions (15 mg/L) were prepared by stirring RDX in ultrapure water for 24 hours; the NG solutions (15 mg/L) were obtained by stirring Powder C grains in ultrapure water for 7 days. Both solutions were filtered on 0.45 µm nylon membranes.

6.2.2 Experimental set-up

To begin with, a series of preliminary experiments were conducted in the laboratory in order to ensure that: 1) temperatures prevailing in summer would not result in RDX/NG degradation due to dark reactions; 2) temperature variations do not influence the photolysis rate; and 3) the NC matrix of propellant grains allows photolysis of NG. The information concerning these experiments is presented in the supplementary materials.

Then, the first series of outdoor photolysis experiments were conducted on aqueous solutions of RDX and NG. The solutions were poured into closed 1-L quartz bottles, and placed in a location where sunlight was not shielded at any time of the day. Such experiments were done in June, July, August and October in Quebec City, QC (46.9°N). Samples were collected regularly for the analysis of RDX/NG and NO_2^{-}/NO_3^{-} .

The second series of outdoor experiments were carried out on solid RDX particles and Powder C grains spread on sand in glass petri dishes. Experimental series were prepared with sunlight exposure or no-sunlight exposure (dark controls), and with dry or moist conditions; 57% of the

petri dishes were prepared in duplicate, distributed evenly between the different treatments. The petri dishes for the sunlight-exposed series were covered with quartz discs, while those for the control series were covered with regular glass lids and wrapped in aluminum foil. Each dish was first filled with a 50-g layer of dry deltaic sand containing <0.1% organic carbon, and 0.07% clay. All petri dishes with the sand and lids were sterilized at 450°C for 4 hours. Then, for the moist series, ultrapure water was added in sufficient quantity to cause the sand to become saturated. All petri dishes were cautiously opened, and in each one either 100 mg of RDX powder or 150 mg of double-base propellant grains were spread as evenly as possible. The lids were then fixed on the dishes, and two needle tips whose female ends were closed with homemade plugs were inserted on opposite sides of the dishes between the dish and the lid, to serve as injection ports in case the moist samples lost water through evaporation. Great care was taken in order not to tilt the dishes or cause vibrations, which would have caused the EMs to penetrate the sand layer and become unavailable for photolysis. The dishes were placed on a wooden table, where sunlight was not shielded at any time of the day; the control series were placed under a wooden panel for added UV protection. The petri dishes were sacrificed at fixed dates, over a total period of six months between May and November. When sacrificed, the sand in the petri dishes was analyzed for RDX or NG. Exceptionnally, for the last sampling date, one of the duplicates from each series was used for NO2^{-/}NO3⁻ analyses.

6.2.3 Sample preparation and chemical analyses

For the analysis of RDX or NG in water samples, a volume of 1 mL of sample was mixed with 1 mL of methanol (for NG) or acetonitrile (for RDX), and the solution was vortexed. For the analysis of RDX or NG in petri dishes, the sand from each dish was dried at room temperature ($20^{\circ}C \pm 2$) in darkness. The dry sand samples were mixed with 100 mL acetonitrile. A vortex was applied for one minute, followed by a sonication period in a cooling ($18^{\circ}C$) ultrasonic bath (18 hours for RDX, 2 hours for NG); the samples were then left to settle for 30 minutes. Then, 2 mL of the acetonitrile were collected from the vial, and 2 mL of 0.5% CaCl₂ solution was added, in order to precipitate the nitrocellulose (only for samples containing propellant). All extracts from water and sand samples were filtered on a 0.45 µm membrane before being analyzed by high pressure liquid chromatography (HPLC). The analytical procedure was described in detail in Bordeleau et al. (2012d). For water samples, the detection limits were 0.013 mg/L for RDX and 0.1 mg/L for NG. In sand samples, the detection limit was 0.2 mg/kg for RDX and NG.

Analysis of NO_2^{-}/NO_3^{-} in water samples was performed by ion chromatography (IC), as described in Bordeleau et al. (2012d). RDX and NG were not extracted from the water samples prior to analysis of NO_2^{-}/NO_3^{-} , so their presence causes an overestimation of the NO_2^{-}/NO_3^{-} concentrations. The measured NO_2^{-}/NO_3^{-} concentrations were therefore adjusted using the correction coefficients mentioned in Bordeleau et al. (2012d). The detection limit associated with the IC analysis was 0.05 mg/L N-NO₃⁻ and 0.01 mg/L N-NO₂⁻. However, due to the use of regression coefficients, the uncertainty on the NO_2^{-}/NO_3^{-} values amounts to 8% for samples containing RDX, and 5% for samples containing NG.

For the analysis of NO₂⁻/NO₃⁻ in sand samples, a 10-g sample, composed of 20 randomlycollected sub-samples, was collected from the last petri dishes in each series, and mixed with 100 mL of 2M KCl solution. The slurry was shaken for one hour using an automatic hand-shaker. The solution was then decanted, and the RDX or NG were removed from solution using Sep-Pak® Vac 6cc/500 mg Porapak RDX cartridges (Waters, Mississauga, ON). The NO₂⁻/NO₃⁻ concentrations in the sand extracts were determined by automated colorimetry, as described in Bordeleau et al. (2012d).

For all analytes, error ranges were calculated at the 95% confidence level using Student's ttests. The calculations were based on either the standard deviation between replicates (for EM concentrations), the uncertainty on the correction coefficients (for NO_2^-/NO_3^- concentrations in water samples), or the standard deviation of the regression used to estimate kinetic parameters (for half-life values).

6.3 Results and Discussion

6.3.1 Measured photolysis rates for RDX and NG in solution

The first series of outdoor experiments were conducted on RDX and NG dissolved in distilled water. Based on the results from preliminary laboratory experiments (see supplementary materials), the degradation rate should not have been influenced by temperature changes, or by dark reactions (not related to sunlight). For each experiment, RDX or NG concentrations were plotted against time expressed as 24-hour days (Figure 25). The rates and half-lives were then computed monthly. Photolysis followed first-order kinetics, with correlation coefficients (R^2) \geq 0.97 in all cases, except for NG in October (Table 1). The poorer model fit for NG in October does not seem to be strongly linked to the decreasing daylight length, as plotting concentrations as a function of cumulative daylight hours instead of 24-h days only increased the R^2 by 0.01. Instead, the poor fit can be explained by a large change in average sunlight intensity (irradiance) in October, compared with summer months (Figure 1, central part). In the case of RDX, the model fit in October was good (R^2 = 0.99), probably because degradation took place over a shorter period within the month.



Figure 25. Outdoor photolysis of NG and RDX in solution, and solar irradiance in Quebec City in 2010-2011. The solar irradiance curve is built from 10-day mobile averages of daily (24-h) irradiance values

The reaction rates for the experiments conducted in the same months in 2010 and 2011 were similar, and were pooled together (Table 11). Overall, NG degraded between 35 and 50 times more slowly than RDX. Nonetheless, the calculated half-lives indicate that photolysis of both compounds could be significant when they are dissolved in surface water bodies. It is important to note that the rates were obtained in distilled water, and do not take into account the effect of particulate matter or dissolved organic matter. The presence of these materials could decrease the RDX/NG photolysis rate by limiting UV penetration in the water column; inversely, they could cause indirect photolysis

by absorbing radiation and transferring the energy to RDX or NG. Spanggord et al. (1980) reported that indirect photolysis of RDX and NG could increase the degradation rate by up to twofold, which is relatively low when compared to other compounds such as TNT, for which the presence of organic matter can increase the rate by as much as two orders of magnitude.

6.3.2 Simulated photolysis rates for RDX and NG in solution

Simulations were done with the ABIWAS numerical model, in order to validate whether it can adequately reproduce the experimental half-lives, and hence be used to predict reaction rates at other locations. To run the model, it is necessary to know the quantum yield (Φ) for the reaction. This corresponds to the number of moles of RDX or NG that are degraded by one mole of absorbed photons (i.e. by one Einstein), and does not normally vary significantly with wavelength (Zepp et Cline, 1977). To our knowledge, the quantum yield has been documented for the photolysis of RDX, but not NG. The latter was therefore quantified in the laboratory, using Equation 7 which is valid for a single wavelength:

$$\Phi = \frac{k}{\epsilon \cdot r \cdot I_{\lambda}}$$
 (Equation 7)

Where k= photolysis rate constant (sec⁻¹), ε = molar absorbtivity of the compound (L•cm⁻¹•mol⁻¹), r = correction term for water depth (cm), and I_λ= light intensity (Einstein•L⁻¹•sec⁻¹). The term related to the photometer set-up (r•I_λ) at 302 nm was obtained by actinometry, using RDX as the actinometer (see supplementary materials for a description of the set-up). The documented values of ε (at 302 nm) and Φ for RDX are 113 L•cm⁻¹•mol⁻¹ and 0.16, respectively (Spanggord et al., 1980), and the rate constant obtained at 302 nm in our photoreactor was 1.33E-04 sec⁻¹. The calculated value for the term (r•I_λ) is therefore 7.36E-06 Einstein•cm•L⁻¹•sec⁻¹. Because the subsequent degradation experiment on NG was done under the same conditions, this term remains constant. The documented value of ε for NG at 302 nm is 5 L•cm⁻¹•mol⁻¹ (Spanggord et al., 1980), and the photolysis rate constant obtained with our photometer was 8.55E-06sec⁻¹. The resulting quantum yield for NG is therefore 0.23.

Using the quantum yields and absorption spectra, outdoor photolysis half-lives were predicted with ABIWAS, at 40°N. This is the latitude available in the model that is the closest to Quebec City (46.9°N). Results show that for both RDX and NG, the experimental half-lives are either equal to, or shorter than, the ones predicted by the model, except for NG in October (Table 11). In contrast,

Spanggord et al. (1980) obtained experimental half-lives for RDX that were 20 to 160% longer than those predicted using the same solar intensity dataset as in ABIWAS. The authors attributed the longer experimental half-lives to the important cloud cover at their site. By comparison, in Quebec City the average daytime cloud cover over the experimental periods was between 4.0 and 6.7 (on a scale of 1 to 10, 1 being clear sky and 10 being completely overcast; Environment Canada, 2012). Therefore, the important cloud cover, and the fact that our site was significantly more to the north than the latitude used in the model, should have resulted in experimental half-lives being longer than the predicted ones; this is the opposite from what we observed.

One factor that could explain this discrepency would be a difference between the solar radiation provided by the model and the actual solar radiation in Quebec City. A careful comparison (data not shown) between the monthly solar radiation values in the model (at 40°N) and in the Environment Canada database for Quebec City confirmed that, as expected, the total radiation values were higher in the model. Therefore, the slower RDX/NG degradation predicted by the model is not due to the amount of global solar energy provided by its dataset. In contrast, it could be related to a difference in the spectral distribution of sunlight. Indeed, the UV radiation data used in the model (compiled by Bener, 1972 and used by Zepp and Cline, 1977) was collected before the 1970's. Now, since the late 1970's there has been a significant depletion of the ozone layer; over southern Canada, the annual average ozone volume has decreased by 7% since the 1980's (Environment Canada, 2010). Because ozone is responsible for most of the absorption of UVB radiation in the atmosphere, ozone depletion leads to an increase in UVB radiation reaching the Earth's surface. Such increase in UV radiation has been documented at various sites in Europe, and was attributed both to ozone depletion between the late 1970's and the mid-1990's, and to a decrease in UVblocking air pollutants since the beginning of the 1980's (WMO, 2010). In fact, the value of ozone absorption coefficient increases sharply towards shorter wavelengths within the UVB range (Bener, 1972). Therefore, even a small decrease in ozone can have a significant effect on the amount of radiation that reaches the Earth at the shortest-wavelength end of the sunlight spectrum. This increase in short-wavelength UVB might not appear to be significant over the whole solar spectrum, but from a photolysis point of view, it can strongly affect chemicals that absorb light in this region of the spectrum. Both RDX and NG absorb sunlight precisely in this region, which could explain the faster experimental photolysis rates obtained in 2011 compared to the rates predicted on the basis of a pre-1970 dataset. These results demonstrate that numerical models can be useful in predicting general photolysis rates, but it is important to understand the limits of the models and to validate the predicted values with on-site experimental measurements.

6.3.3 Photodegradation rate for dry RDX and propellant particles (NG/NC)

While photolysis of dissolved RDX and NG may be significant, on training ranges most of the EM mass exposed to sunlight is in the form of solid particles. In this context, photolysis of NG has never been reported. Results from the preliminary series of experiments (see supplementary materials) showed that when propellant grains are immersed in water, part of the embedded NG can be photolyzed using UVB rays (302 nm), but the presence of the NC matrix limits the extent of NG degradation. For the grains used in this study, the maximal extent of NG photolysis is approximately 60%. The NC matrix itself seems to suffer some structural damage on the outside of the grains, allowing the UV rays to penetrate deeper inside the grains (see supplementary material).

To determine whether solid RDX and NG can be photolysed significantly by sunlight, the last series of outdoor photolysis experiments were carried out on solid particles spread onto dry and moist sand (Figure 26). Each data point represents a sacrificed petri dish (or the average of duplicate dishes); on average, results for duplicate samples agreed within 4%. Results show that both types of EMs can be photodegraded to a large extent over the course of one snow-free period in Quebec City. Over the six-month experimental period, RDX concentrations in petri dishes exposed to sunlight decreased by 58% (dry) to 73% (moist); NG concentrations decreased by 54% (dry) to 58% (moist). During this time, no degradation was observed in the dark controls (Figure 26). Photodegradation of solid RDX and NG particles followed first-order kinetics less closely than when these compounds were in solution; R² values were between 0.84 and 0.90. This could be due to the changing sunlight intensity over the experimental period, and to the facts that each data point represents a distinct petri dish, and that exposition conditions were less homogenous than for the EMs in solution. Also, for NG it is possible that degradation was starting to deviate from first-order kinetics, due to the presence of the NC matrix which would eventually prevent the remaining NG from being degraded. Nonetheless, all degradation curves were modeled using first-order kinetics. The half-life values were between 2.5 and 3.4 months for RDX, and between 3.7 and 4.2 months for NG (Table 11). Considering that RDX and propellant particles can remain at the soil surface for several months or years, photolysis is definitely a process that should be taken into account in fate and transport studies. Interestingly, the difference between RDX and NG is less pronounced for the solid compounds than for the dissolved compounds.



Figure 26. Photodegradation of RDX and propellant particles by sunlight, under moist and dry conditions (solid lines are fitted 1st-order decay models)

EM	Condition	Time period	Average	Avgerage cloud cover ² (/10)	n ³	Measured monthly half-life (t _{1/2})				Predicted	
			radiation ¹ (MJ/m ²)			k (day ⁻¹)	+/-	R ²	t _{1/2} (days)	+/-	ABIWAS (days)
	dissolved	July	20.8	4.6	13	0.9	0.1	0.97	0.8	0.1	1.1
	dissolved	October	6.6	6.5	13	0.3	0.02	0.99	2.5	0.2	3.6
RDX	particles on moist sand	May-Nov.	13.7	6.3	10	0.009	0.002	0.90	76	21	
	particles on dry sand	May-Nov.	13.7	6.3	10	0.007	0.002	0.85	103	35	
	dissolved	June	19.8	6.2	5	0.024	0.005	0.99	29	6	28
	dissolved	July	21.2	5.2	18	0.025	0.001	0.99	28	1	28
	dissolved	August	17.5	5.9	8	0.027	0.002	0.99	26	2	55
NC	dissolved	October	7.6	6.6	9	0.006	0.002	0.88	123	40	95
NG	particles on moist sand	May-Nov.	13.7	6.3	10	0.006	0.002	0.84	111	39	-
	particles on dry sand	May-Nov.	13.7	6.3	10	0.006	0.002	0.87	126	38	-

Table 11. Photolysis rates and half-lives for RDX and NG obtained for each sunlight-exposure experiment, and range of half-lives predicted by the ABIWAS model at latitudes of 40°N

¹ Average daily sunlight radiation values from Environment Canada (2012), for the Jean-Lesage airport station. Missing values replaced with values from the Laval University station; both are located in Quebec City.

² Values from Environment Canada (2012), on a scale of 1 to 10 (1= clear sky, 10= completely overcast). The daily average was calculated for the period between 5:00AM and 7:00PM.

³ Number of samples used for the computation of each reaction rate and half-life

6.3.4 Production of NO₂⁻/NO₃⁻

The NO₂⁻/NO₃⁻ molar yield, which corresponds to the number of moles of NO₂⁻/NO₃⁻ released in solution per mole of RDX or NG degraded, was recorded for all sunlight photolysis experiments. For experiments on dissolved RDX, the maximal molar yield was 1.6 (±0.2), which falls within the range of values published in the literature. The yields reported in different laboratory studies (Hawari *et al.*, 2002; Just et Schnoor, 2004; Kubose et Hoffsommer, 1977; Peyton *et al.*, 1999), where different wavelengths were used, suggest that the amount of NO₂⁻/NO₃⁻ released in solution varies inversely with wavelength. Hence, documented yields range from 3 (at 254 nm), to 1.26 (using a sunlight-simulating lamp with a strong output at 410-460 nm). Considering the solar spectrum reaching sea level (≥ 295 nm), the yields obtained for dissolved RDX exposed to sunlight (1.6 ±0.2) are plausible. For photolysis of the solid RDX particles, the NO₂⁻/NO₃⁻ yield, measured in the last petri dishes to be sacrificed, was 0.7 (±0.1) for moist RDX and 0.9 (±0.1) for dry RDX. This is significantly lower than the yields obtained for dissolved RDX.

For dissolved NG, the maximal molar yield was 2.7 (\pm 0.2), which confirms that NG photolysis occurs through complete denitration of the molecule. The fact that a yield of 3 (corresponding to the loss of the three NO₂ groups of NG) was not attained may be due to two factors. First, the released NO₂⁻ and/or NO₃⁻ can undergo photo-transformation through complex reactions, which can result in the formation of other N-bearing molecules that were not targeted in the analyses (Mack et Bolton, 1999). Secondly, during denitration of NG, nitric acid (HNO₃) may be produced; it may then react with the newly formed glycerin, thus yielding carboxylic acid and gaseous NO₂⁻ (Hempfling, 1997), which were not targeted in the analyses. For NG located within solid propellant particles, the yield was 0.7 (\pm 0.1) under moist conditions, and 1.2 (\pm 0.1) under dry conditions. Once again, this is significantly lower than the molar yield obtained for dissolved NG. These results indicate that wherever photolysis of dissolved RDX or NG is relevant, it could contribute to the NO₃⁻ load in groundwater. They also clearly show that, while using shorter wavelengths in the laboratory is convenient because degradation is more rapid, care must be taken when extrapolating such results to outdoor conditions.

6.3.5 Conclusion

The results from these experiments show that photolysis can be an important natural attenuation process for RDX and NG, either when dissolved in surface water bodies, or when deposited in the form of solid particles. Degradation is more rapid when the compounds are in solution, such as in surface water bodies or puddles created after rainfall. However, puddles typically only last between a

few hours and a few days, so in these conditions, only RDX is expected to undergo significant photolysis. Nonetheless, NG could undergo photolysis only in more permanent water bodies. For solid EM particles at the soil surface, the important degradation observed over one snow-free period confirms that under ideal conditions (no large aggregates, no shielding of sunlight), photodegradation of solid RDX or double-base propellant particles at the soil surface can be a major natural attenuation process. However, the extent of NG degradation in propellant grains is limited by the presence of the NC matrix. Also, it is important to note that the nitrate produced through photolysis of RDX and NG may contribute to the nitrate load in aquifers; however, the amount produced is lower for photolysis of the solid compounds, compared with the compounds in solution. Finally, an estimate of half-lives was provided here, but the importance of photolysis at a specific site should be evaluated individually, as it will depend on sunlight intensity (related to latitude and time of year), size of aggregates, presence or absence of plant cover on the ground, and length of snow-free period.

6.4 Supplementary material



Absorption spectra for RDX and NG in solution (Figure 27):

Figure 27. Absorption spectra of RDX and nitroglycerin in a mixture of 95% water and 5% ethanol (modified from DiBartolo et al., 1979)

Photoreactor set-up:

Laboratory (indoor) photolysis experiments were carried out in a homemade photoreactor. This photoreactor consists of a wooden box, a magnetic stirring plate, and a fluorescent light (3UV[™] from UVP, Upland, CA) which can emit at 254, 302 and 365 nm. The lamp is located on one side of the box. To provide homogenous exposure conditions, the RDX or NG solutions are placed in a 1-L

hermetically-closed quartz bottle located at the center of the box, and are stirred constantly using a magnetic rod and stirring plate. Temperature is monitored with a thermometer fixed on the inside of one of the walls of the wooden box.

Preliminary experiments

A series of preliminary experiments were conducted in the laboratory in order to ensure that: #1) temperatures prevailing in summer would not result in RDX/NG degradation due to dark reactions; #2) temperature variations do not influence the photolysis rate; and #3) the NC matrix of propellant particles allows photolysis of NG.

Experiment #1:

Rationale: A series of experiments was done in the laboratory concerning the thermal stability of dissolved RDX and NG, at the higher end of environmentally relevant temperatures for ground surface in southern Canada. The chosen temperatures were 35 and 50°C. While air temperatures of 35°C are usually observed during a few days in summer, temperatures of 50°C are not typical of this region, but were considered a safe upper limit for ground surface exposed to sunlight in summer.

Methodology: RDX and NG solutions were placed in hermetic 40-mL amber glass vials, and placed in an Excalibur 3500 food dehydrator. The temperature of the solutions was monitored regularly to ensure it remained constant. Experiments were carried out at 50°C (±1) over 25 days, and at 35°C (±1) over 87 days.

Results: Over the experimental period, the energetic materials degraded significantly, except for RDX at 35°C (Figure 28). The calculated half-lives are presented in Supplementary table 1. The uncertainties on calculated half-lives mentioned above are large because the calculations are based on a small number of data points (n= 4-6 for each experiment) and the change in RDX/NG concentration was small over the experimental period. Nonetheless, the calculated half-lives are in the order of several months, at constant temperatures of 35 or 50°C. Considering that outdoor temperatures in Canada can only be that high during daytime, the half-lives obtained in the laboratory should at least be doubled in order to account for the absence of degradation during night time. Moreover, temperatures around 35°C are only observed in the high of summer, therefore doubling the half-lives obtained in these laboratory experiments is still extremely conservative. Based on this information, the temperatures prevailing in summer in eastern Canada should not result in RDX/NG degradation during experiments conducted outdoor.



Figure 28. Thermodegradation of RDX and NG in solution

EM	Tammanatura	Half-life			
CM	Temperature	days	(+/-)		
RDX	50°C	309	50		
RDX	35°C		1. Sec 4. St.		
NG	50°C	93	49		
NG	35°C	385	251		

rable 12. Half-lives calculate	d for thermal degradation	of RDX and NG in solution
--------------------------------	---------------------------	---------------------------

Experiment #2:

Rationale: The second series of preliminary experiments aimed at verifying whether changes in outdoor temperature could influence the rate of photolysis. Experiments were carried out at two temperatures that can be encountered outdoor during summer and fall, namely 20 and 5°C. Experiments were not carried out at higher temperatures, due to the limits of the experimental set-up.

Methodology: These experiments were carried out in the photoreactor. For the 20°C experiments, the photoreactor was left on a benchtop in a room where temperature is controlled electronically. For the 5°C experiments, the photoreactor was placed in a refrigerator. In both cases, the temperature inside the photoreactor was monitored regularly. For all experiments, a volume of 800 mL of a 15 mg/L RDX or NG solution was poured in the quartz bottle. The wavelengths chosen for those experiments were 302nm for RDX and 254nm for NG. These wavelengths were selected in order to achieve degradation within a reasonable timeframe, as other experiments (unpublished) showed that

NG degradation at 302 nm is approximately one order of magnitude slower than for RDX. Samples (1 mL) were collected regularly for the analysis of RDX or NG by HPLC, as described in the paper.

Results: For both compounds, degradation was nearly identical at the two different temperatures (Figure 29). Calculated half-lives are presented in Table 13. These results confirm that changes in temperature, within a range that is environmentally relevant for Canada throughout most of the snow-free period, should not affect photolysis rates.



Figure 29. Degradation of RDX and NG at 5 and 20°C

EM	Temperature	Wavelength	Half-life		
EM	(°C)	(nm)	hours	(+/-)	
RDX	5	302	2.2	0.4	
RDX	20	302	2.1	0.2	
NG	5	254	8.6	0.5	
NG	20	254	8.1	0.4	

Table 13. Half-lives calculated for the photolysis of dissolved RDX and NG, in the laboratory, at 5 and 20°C

Experiment #3:

Rationale: The third series of preliminary experiments aimed at verifying whether the nitrocellulose (NC) matrix of double-base propellants limits the photolysis of the embedded NG molecules.

Methodology: This experiment was done in the photoreactor, using dry Powder C particles. In this case, the photoreactor was placed sideways so that the lamp was located on top; the particles were placed in an open glass petri dish, located below the lamp. They were exposed at 302 nm for 30 days. After 30 days, a few particles were sliced to provide thin cross-sections, which were then inspected using a Zeiss microscope coupled to an Axioplan camera. Then, all particles were weighed and the NG content was analytically determined.

Results: Visual inspection of the Powder C particles over the course of the experiment showed that the particles darkened over time, going from pale beige to almost black. After 30 days of exposure, the cut-out cross-sections viewed under the microscope shows that the final color is in fact dark green with an orange outer rim. This color change is visible throughout the whole particle, as seen from a cross-section taken at the center of a particle (Figure 30). Under the microscope, structural damage of the NC matrix on the outer rim is also visible (Figure 30). This deterioration encompasses a depth of approximately 0.1 mm. The lack of structural damage inside the particles suggests that the molecules imbedded deep inside the particles are somewhat protected from the UV rays, due to the NC molecules that do not degrade completely on the outside of the particles. This is in line with the findings of Devore et al. (1929), who noted that photodegradation of NC films caused structural damages that increased the permeability of the film to solvents.



Figure 30. Cross-section from the center of a Powder C particle under the microscope before and after 30 days of exposure at 302 nm

To determine whether NG and NC were degraded by the UV rays, the particles were also weighed at t=0 and t=30 days, and the NG content of the particles was analytically determined (supplementary table 3). The content of non-NG compounds was calculated by subtracting the mass of NG from the total mass of the particles. In this type of propellant, the non-NG compounds consist of nitrocellulose (NC; 65 \pm 1 % w/w) and ethyl centralite (EC; 1% w/w).

Time	Average particle mass*	Proportion (w/w) of different compounds in propellant particles				Mass of different compounds in propellant particles			
(days)	(mg)	NG		NC + EC		NG		NC + EC	
		(%)	(+/-)	(%)	(+/-)	(mg)	(+/-)	(mg)	(+/-)
0	0.850	32.4	0.9	67.6	0.9	0.276	0.002	0.575	0.002
30	0.799	27.7	0.9	72.3	0.9	0.221	0.002	0.577	0.002

Table 14. Particle mass and NG content after 0 and 30) days of exposure of Powder C particles at 3	02 nm
---	---	-------

*Average of 30 particles

Over the 30-day period, the decrease in average particle mass was 0.052 mg (=0.850 – 0.799 mg). Part of this loss must be attributed to the degradation of NG in the particles. Considering the NG content of the particles at t=0 (32.4 % w/w) and t=30 days (27.7% w/w), and the average particle mass at these times, the mass of NG that was degraded in a particle corresponds to 0.054 (\pm 0.004) mg. This corresponds to 20 (\pm 2) % of the initial NG that was present in the propellant. The loss in NG mass can fully explain the loss in particle mass. Therefore, if the NC matrix has undergone any degradation, the amount that was degraded fits within the experimental errors reported here, and should therefore correspond to less than 1% of the NC that was initially present in the propellant.

The results from preliminary experiment #3 confirm that the NC matrix of double-base propellants allows UV penetration and NG photolysis to some extent. However, the fact that the NC matrix is not significantly degraded will probably prevent the photolysis of NG molecules located deep inside the propellant particles.

CHAPITRE 7 - BIODEGRADATION OF NITROGLYCERIN FROM DOUBLE-BASE PROPELLANT RESIDUES

Geneviève Bordeleau^a, Richard Martel^a, Mathieu Drouin^a, Guy Ampleman^b, Sonia Thiboutot^b

^aInstitut National de la Recherche Scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

^bCentre de Recherche et Développement pour la Défense du Canada - Valcartier

Article à soumettre

<u>Contribution de l'étudiante et des coauteurs</u>: L'étudiante (G. Bordeleau) a réalisé la conception de l'étude, l'échantillonnage du sol contenant les bactéries, les essais en colonne, l'interprétation des données, et la rédaction de l'article. En revanche, les essais en fioles ont été réalisés par Mathieu Drouin, et les analyses chimiques ont été faites par les techniciens de l'INRS-ETE. Pour sa part, R. Martel a agi comme conseiller tout au long du projet, alors que G. Ampleman et S. Thiboutot ont fourni l'accès aux matériaux énergétiques. De plus, tous les coauteurs ont révisé et commenté l'article.



Version française du titre et du résumé:

Biodégradation de la nitroglycérine provenant de résidus de propulsif double-base

Résumé

La nitroglycérine (NG) est souvent présente dans les sols aux pas de tir anti-char, dû à la combustion incomplète des propulsifs double-base. La biodégradation pourrait représenter un important processus d'atténuation naturelle pour la NG qui est lessivée hors des résidus frais de propulsifs et qui se dissout dans l'eau interstitielle du sol. Cependant, il n'est pas certain que la biodégradation puisse également contribuer à l'atténuation à long terme de la NG sur les sites fermés, où la NG est essentiellement prise à l'intérieur de vieux résidus près de la surface du sol. Dans cette étude, un consortium de microorganismes a été isolé à partir d'un sol prélevé à un ancien pas de tir anti-char, qui est inactif depuis maintenant plus de 35 ans. Des essais de biodégradation ont été réalisés avec de la NG, de la nitrocellulose (NC) en poudre, et des particules de propulsif. Les résultats démontrent que le consortium possède la capacité de dégrader la NG dissoute, et peut parvenir à une dégradation très limitée de la NC en poudre. Cependant, le niveau accru d'encombrement stérique relié à la matrice de NC des particules de propulsif ne permet pas aux microorganismes d'atteindre les molécules de NG à l'intérieur des particules. Ces résultats indiquent que la biodégradation peut être un important processus d'atténuation naturelle sur les sites actifs, mais ne peut contribuer à l'atténuation à long terme sur les anciens sites, où la NG ne se dissout plus dans l'eau interstitielle.



Biodegradation of nitroglycerin from double-base propellant residues

Geneviève Bordeleau^a, Richard Martel^a, Mathieu Drouin^a, Guy Ampleman^b, Sonia Thiboutot^b

^aInstitut National de la Recherche Scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE) ^bCentre de Recherche et Développement pour la Défense du Canada - Valcartier

ABSTRACT

Nitroglycerin (NG) is often present in soils at anti-tank firing points, due to incomplete combustion of double-base propellants. Biodegradation could represent an important natural attenuation process for NG dissolving from fresh propellant residues into pore water. However, it is not clear whether it can also contribute to the long-term attenuation at legacy sites, where NG is essentially trapped within old residues near the soil surface. In this study, a consortium of microorganisms was isolated from soils at a legacy firing point, which has been inactive for more than 35 years. Degradation experiments were conducted with NG, NC powder, and propellant grains. Results show that the isolated consortium currently has the ability to degrade dissolved NG, and can achieve limited degradation of NC powder. However, the higher level of steric hindrance related to the NC matrix in propellant particles prevented the microorganisms from reaching the embedded NG molecules. These results indicate that biodegradation can be an important natural attenuation process at active ranges, but cannot contribute to long-term attenuation at legacy sites.

7.1 Introduction

Nitroglycerin (NG) is an energetic compound notably used by the military industry, mainly in double-base propellant formulations where it is embedded in a nitrocellulose (NC) matrix. NG is often found in soils on military training ranges due to incomplete combustion of propellant, and particularly high concentrations (up to thousands of mg/kg) have been detected at anti-tank firing points (Bordeleau *et al.*, 2012c; Jenkins *et al.*, 2006). Following rainfall or snow melt, part of the NG within unconsumed propellant residues at the soil surface can dissolve and enter water in the unsaturated zone (pore water). However, the non water-soluble NC matrix of the propellant limits the extent of NG dissolution. Consequently, an important part of the NG can remain trapped within the residues (Hewitt et Bigl, 2005). The portion of NG that dissolves into pore water can move downward in the unsaturated zone and reach the water table. Along the way, concentrations can be reduced through natural attenuation processes. These processes have been sparsely documented for NG, but for other explosives such as trinitrotoluene (TNT) and hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX), biodegradation has been considered as the main naturally-occurring degradation process (Bernstein *et al.*, 2010; Pennington *et al.*, 2001).

While NG biodegradation has not been documented in field conditions, it has been achieved in the laboratory using several strains of bacteria and fungi. A single pathway has been identified under both aerobic (Accashian *et al.*, 1998; Bhaumik *et al.*, 1997; Ducrocq *et al.*, 1989; Marshall et White, 2001; Meng *et al.*, 1995; Zhang *et al.*, 1997) and anaerobic (Bhaumik *et al.*, 1997; Christodoulatos *et al.*, 1995; Christodoulatos *et al.*, 1997; Christodoulatos *et al.*, 1995; Christodoulatos *et al.*, 1995) conditions, namely the stepwise denitration of the molecule. Depending on the type of microorganism, either one, two, or all three nitro (NO₂) groups are released from the NG molecule. For environmental remediation purposes, NG should preferably be degraded completely, as some of its intermediate products are more soluble, more volatile, and more toxic than NG itself (Ellis et al., 1978). Upon complete degradation, the end-products are glycerol, which is non-toxic, and nitrite ions (NO₂⁻), which oxidize to nitrate (NO₃⁻) in presence of oxygen. In some studies, however, the NO₂⁻ has been rapidly consumed by the bacteria (Accashian *et al.*, 2000; Ducrocq *et al.*, 1989; White *et al.*, 1996b), so that NO₃⁻ was not present as an end-product in solution. While NO₃⁻ is less toxic than NG, it is stable in oxidizing conditions, and is one of the most common contaminants in shallow aquifers (Clark et Fritz, 1997).

In most studies, the bacteria that achieved NG degradation were isolated from sites contaminated with NG. At active anti-tank firing points, NG is present in shallow soils, and sometimes in pore water (Bordeleau *et al.*, 2012c). It therefore appears possible that indigenous

bacteria at these sites could have the ability to degrade NG. However, at legacy ranges which have been closed for several years, NG no longer dissolves in pore water, but concentrations up to thousands of mg/kg may remain in shallow soils. The presence of high NG concentrations in soils suggests that either the local bacteria do not have the ability to degrade NG, or that the NC matrix prevents further biodegradation. Indeed, while NC itself may be degraded by some species of fungi (Sharma *et al.*, 1995a; b), it is usually recalcitrant to bacterial degradation unless it has been broken down into smaller chains through chemical processes (Kim et al., 1998).

The aim of this study is not to characterize the biochemical mechanisms responsible for NG degradation, but rather to investigate whether biodegradation by indigenous microorganisms can contribute to the short- and long-term attenuation of NG on military training ranges. To do so, a bacterial consortium was isolated from soil collected at a legacy anti-tank firing point. Shake-flask and column experiments were conducted in order to determine whether: 1) the isolated consortium is able to degrade NG and NC, after more than 35 years of site inactivity; 2) the NG located within propellant particles is available to microorganisms; and 3) biodegradation of dissolved NG is efficient in an unsaturated sand profile.

7.2 Experimental

7.2.1 Chemicals and reagents

Two types of propellants particles were used, namely Powder C (65% NC, 34% NG, and 1% ethyl centralite (EC)), which is manufactured in the form of small cylinders of approximately 0.9 mm in diameter and 1 mm in length, and AKB 204 (61% NC, 37.5% NG, 1.5% EC), collected during the live firing of 84-mm Carl-Gustav ammunition. The AKB 204 particles were 0.09 mm thick, with a diameter of 3 to 10 mm. Solutions of NG were obtained by stirring Powder C grains in distilled water for 7 days, then filtering on a 0.45 µm membrane. Military-grade NC was obtained from GD-OTS (Valleyfield, QC). For chemical analyses, HPLC-grade acetonitrile and LC-MS grade methano (MeOH) were used. For cleaning of instruments, ACS-grade acetone and ethanol were used.

7.2.2 Isolation and growth of the bacterial consortium

Surface soil containing 4000 mg/kg NG was collected from the legacy anti-tank firing point. A 0.5g sub-sample of the soil was suspended in 4.5 mL sterile saline solution. After vortex agitation,

volumes of 0.1 mL of the saline were collected and spread on petri plates containing Tryptic Soy Agar (TSA). The petri plates were incubated at 25°C for 60 hours, and were then kept at 4°C.

7.2.3 Shake-flask experiments

For shake-flask experiments, a pre-culture of the consortium was done in order to acclimatize the bacteria to the presence of NG or NC. The culture medium consisted of salt (3.5g/L K₂HPO₄, 1.5 g/L KH₂PO₄, 0.5 g/L NaCl, 0.12 g/L MgSO₄) and glucose (10 g/L) added to solutions or suspensions containing NG, NC, or propellant particles. For each pre-culture, a volume of culture medium of 100 mL was put in an Erlenmeyer flask, inoculated with the consortium, and then incubated and agitated at 200 rpm in darkness, at room temperature, for 46 hours. Following this, the actual degradation experiments were carried out in 1L amber glass bottles containing 250 mL of culture medium. A description of the different experiments is presented in Table 15. The bottles for experiments involving bacteria (flasks #1-7, 11-12) were inoculated with the corresponding preculture (2% v/v inoculum). Biotic control flasks (#1 and 2) were inoculated with the pre-cultures done from Powder C (#9-10). All bottles were closed with a porous foam plug, incubated and agitated at 200 rpm in darkness, at room temperature for a period varying between 4 and 30 days. The pH remained between 7.07 and 7.41. Water samples were collected at different time steps for the analysis of NG. In experiments containing Powder C (flasks #9, 11) or AKB 204 particles (flasks # 10, 12), sub-samples of the particles were collected at different time steps, and their NG content was analyzed. Bacterial cell counts were also recorded throughout the experiments.

Plank #	Type of energetic	Concentra	ation (mg/L)		Duration (days)	
Flask #	material	NG	NC	Dacteria		
1	none	14	2	yes	4	
2A/B	none	Contraction - in		yes	30	
3	NG	13.2	-	yes	4	
4	NG	13.2		yes	10	
5	NC	-	15	yes	4	
6A/B	NC	Refer inder	15	yes	30	
7	NC	-	200	yes	30	
8	NC		200	no	30	
9A/B	Powder C grains	15	29	no	10/30	
10	AKB 204 particles	15	29	no	30	
11A/B	Powder C grains	15	29	yes	10/30	
12A/B	AKB 204 particles	15	29	yes	30	

Table 15. List of shake-flask degradation experiments

7.2.4 Sand column experiments

For the column experiments, large amounts of bacteria were needed. Batch bacterial growth was therefore performed using 15-L bioreactors, which were sterilized (121°C, 15 psi, 30 minutes), and then inoculated with pre-cultures. The pH was adjusted to 7.0 before and during the experiment using sterile 4N H₂SO₄ and/or 4N NaOH. Stirring and aeration varied during the experiment in order to maintain aerobic conditions. Foam was controlled using a mechanical foam breaker as well as with a solution (20%) of polypropylene glycol. After 48h of incubation, each culture was centrifuged (8000 rpm, 4°C, 20 minutes) and the bacterial cells (solid phase) were recovered and re-suspended in saline solution (0.85% NaCl) in order to maintain the cells viability.

The experimental column set-up consisted of stainless steel columns (21.2 cm diameter, 60 cm height), mounted on a wooden bench. Because unsaturated conditions were maintained in the columns, fibreglass wicks were spread at the bottom of the columns and extended below the wooden bench through a small hole, in order to draw water out. The total length of the wicks was 45 cm, and the portion extending under the columns was 23 cm. The wicks were aligned with 1-L glass cylinders placed under each column and protected from light, in order to collect effluent. To simulate precipitation, a system was built with a 40-L HDPE reservoir, a diaphragm pump, a manifold, electric valves (Asco RedHat model 8210) and spraying nozzles (Spraying Systems Full Cone TG 0.3). To prevent evaporation, sleeves made of waterproof fabric extended between the upper part of the columns and the nozzles. The pump was connected to an electronic device (CR10X datalogger from Campbell Scientific) which controlled the timing of watering.

Before starting the experiments, the whole set-up was cleaned with acetone, ethanol and distilled water. The columns were then filled to a height of 42 cm with uncontaminated sand (d₅₀ of 0.28 mm, <0.1% organic carbon, 0.07% clay) that was collected in a sandpit near an anti-tank range. The sand was first sterilized (121°C, 15 psi, 1.5 hours), and was then added in 1.5-cm increments, which were compacted by 12 successive hits with a 1-kg weight dropped from a height of 0.5 m. Between each layer, the surface was combed to ensure a good hydraulic contact between increment layers. The columns were then inoculated with 1L of the microbial culture (except for the abiotic control column, C4) and subjected to a precipitation regime of 200 mL/day (5.7 mm/day) for a period of eight days. Then, a 3 cm-thick layer of the same sand spiked with 8.82 g of Powder C particles was added on top. Watering was resumed at the same rate, and the effluent water was collected weekly over a period of 16 weeks. Samples were analyzed for NG, dinitroglycerin isomers (1,2- and 1,3-DNG), mononitroglycerin isomers (1- and 2-MNG), and NO₂⁻/NO₃⁻.

149

7.2.5 Sample preparation and analysis

For preparation of aqueous samples prior to analysis of NG, DNG and MNG, 1 mL of sample was mixed with 1 mL of MeOH. The solution was vortexed and filtered on a 0.45 µm membrane. For preparation of propellant particle samples, between 5 and 15 mg of propellant were dissolved in 20 mL acetonitrile. A vortex was applied for one minute, followed by a sonication period of 2h in a cooling (18°C) ultrasonic bath. The samples were then left to settle for 30 minutes. Then, 2 mL of the acetonitrile were collected from the vial, and 2 mL of 0.5% CaCl₂ solution was added, in order to precipitate the NC. The extracts were then filtered on a 0.45 µm membrane. All extracts from aqueous and particle samples were then analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC) according to a modified version of USEPA method 8330B (USEPA, 2006), as described in detail in Martel et al. (2010a). Detection limits in water samples were 0.1 mg/L for NG, 0.05 mg/L for DNG and 0.015 mg/L for MNG. In propellant grains, the detection limit for NG was 20 mg/kg.

 NO_3^- and NO_2^- ions were determined by ion chromatography using a Dionex ICS-2000 chromatograph with 4mm PAC AS18 ion exchange resin. The system maintained a constant pressure of 1964 psi, a flow rate of 1 mL/min of 23mM KOH, a column temperature of 30°C, and a current of 60 mA at the suppressor. The detection limit was 0.05 mg/L NO_3^- and 0.01 mg/L NO_2^- . However, the presence of NG in water samples is known to cause an overestimation of the NO_3^-/NO_2^- concentrations (Bordeleau *et al.*, 2012d). To correct for this, the measured NO_3^- and NO_2^- concentrations were combined and corrected according to the appropriate regression coefficients (Bordeleau *et al.*, 2012d). Concentrations are expressed in terms of the nitrogen contained in both ions, with the notation N-($NO_2^-+NO_3^-$).

Bacterial cell counts were obtained by serially diluting the aqueous samples in sterile saline solution (0.85% NaCl). Then, 0.1 mL of the appropriately diluted sample was plated in triplicate on TSA agar plates using a sterilized glass rattle. The plates were incubated at 25°C for 48-60 hours. Results are expressed as colony-forming units (CFU) per mL.

7.3 Results and Discussion

7.3.1 Control experiments

The first feature that needs to be mentioned is the growth of bacteria in the biotic control flasks (# 1 and 2A/B), which contained the consortium but no NG or NC. In these flasks, the bacterial cell counts increased slowly at first, reached a peak of 6E+07 CFU/mL after 5 days, then decreased steadily until the end. The average of all three flasks is shown on Figure 31. The peak can be explained by the presence of several bacterial strains and the lack of an external nitrogen source. In this context, some bacteria may take advantage of the death of others as a source of food. The dynamics of bacterial growth in mixed cultures is more complex than for single strains; by comparison, in another experiment done with a single strain capable of degrading RDX, such a peak was not observed and the bacteria died within four days (unpublished results). Nonetheless, the bacterial cell count for the consortium can be used to compare bacterial growth in all other experiments, as the same culture was used in all cases.

7.3.2 Degradation of NG in solution and NC in suspension

The first series of degradation experiments were done on dissolved NG at an initial concentration of 13.2 mg/L (flasks #3-4). In these flasks, NG completely disappeared from solution within 16 hours. The bacterial cell count increased over the first three days, reaching a maximum of 5.5E+07 CFU/mL; it then decreased by 50% and remained stable over the next seven days (Figure 31). Globally, the bacterial cell count in flasks #3-4 was higher than in the biotic control experiments by a factor of 2 to 12, except at t= 5 days. These results indicate that some bacterial strains isolated from the legacy anti-tank range were efficient at degrading dissolved NG. The last two samples in flask #3 were analyzed for the presence of DNG and MNG. Neither of these compounds was detected, indicating that denitration of the NG molecule was complete. Concentrations increased slightly, reaching a maximum (at t=3.6 days) corresponding to 15% of the total NO₂⁻/NO₃⁻ that could have stoichiometrically been produced through NG degradation. Then, in the last sample (t=4 days), concentrations started to decrease. This indicates that the microorganisms have consumed a large part of the released NO₂⁻, so NG biodegradation by this consortium should not cause significant NO₃⁻ contamination in groundwater.

Experiments were then performed with NC powder in suspension, at an initial concentration of either 15 mg/L (flasks #5 and 6A/B), or 200 mg/L (flask #7). NC was not analytically determined in this study, so only the bacterial cell counts were monitored. For the first six days, the bacterial cell counts were the highest in flask #7 (200 mg/L NC), followed by flasks #5-6 (15 mg/L NC), and finally by the biotic controls without NC (flasks #1-2) (Figure 31). The bacterial cell counts then decreased in the NC-containing flasks, and after 10 days they were similar to the biotic control (data past 10 days not shown on Figure 31). This important bacterial growth in the first days could be attributed either to direct degradation of NC by the bacteria, or to the consumption of NO₂⁻ or NO₃⁻ released abiotically from the NC powder as it was being stirred in the growth medium.



Figure 31. Bacterial cell counts over the first 10 days in shake-flask experiments

To verify this, a sterile control was done with 200 mg/L NC (flask #8). The N-(NO₂⁻+NO₃⁻) concentration varied between 0.10 and 0.16 mg/L over 30 days, which confirms that NO₂⁻ or NO₃⁻ were not significantly released from NC through abiotic processes. The results therefore suggest that the bacteria were able to obtain some nitrogen directly from the NC powder, at least in the first

days. However, it is clear that NC was not degraded to a large extent. This is evidenced by comparing the bacterial cell count in the NC flasks and the NG flasks, considering the amount of nitrogen present in each of them. Military-grade NC contains on average 13% N (w/w), while NG contains 18.5% N. Flasks #5-6 (15 mg/L NC) therefore contained 2 mg/L N, which is comparable to flasks #3-4 (13.2 mg/L NG), which contained 2.4 mg/L N. In contrast, flask #7 (200 mg/L NC) contained over ten times more nitrogen (26 mg/L N). However, the bacterial cell count was similar in flasks #3-4 and #7, while it was lower in flasks #5-6. Therefore, to achieve a comparable bacterial population using NC rather than NG, it was necessary to provide ten times more nitrogen.

These results demonstrate that NC biodegradation did occur, but to a very limited extent. The results are in agreement with those of Kim et al. (1998), who noted that for NC bacterial degradation to occur, the molecule first had to be broken into smaller chains using abiotic processes. Indeed, breaking the chains reduces steric hindrance, which facilitates access to NO₂ groups by microorganisms. While degradation of the NC powder in our experiments was limited by steric effects, its high specific surface nonetheless provided optimal access to the NO₂ groups compared to propellant particles, which have a proportionnally lower specific surface, and therefore should be affected more strongly by steric effects. This suggests that the NC matrix in propellant particles could prevent biodegradation of embedded NG molecules. To verify this, experiments were done on Powder C grains and AKB 204 particles immersed in water.

7.3.3 Degradation of double-base propellants

In the flasks containing Powder C (#11A/B) or AKB 204 (#12A/B) particles, bacterial growth is expected to be supported, at least partially, by NG dissolving out of the particles and into the growth medium. Bacterial growth can therefore occur independently of whether the bacteria have access to the NG molecules inside the propellant or not. To understand the dynamics of NG dissolution from the particles, experiments were conducted with sterile control flasks containing distilled water and either Powder C (#9A/B), or AKB204 (#10) (Figure 32). In these flasks, NG concentrations in solution increased steadily, demonstrating that fresh NG was entering the solution and was available to support the growth of microorganisms in the corresponding biotic flasks throughout the experiments. In these biotic flasks (#11A/B, 12A/B), NG concentrations were \leq 1 mg/L for the first eight hours, and then decreased below detection limit for the rest of the experiments, indicating that all of the NG entering solution was rapidly degraded by the microorganisms.



Figure 32. Leaching of NG from propellant grains or pieces into solution in sterile conditions

To determine whether the microorganisms were also able to degrade the NG molecules embedded within the propellant, particles were collected at different points in time, both in the sterile (#9A/B, 10) and biotic (#11A/B, 12A/B) flasks. The NG content of the particles was analyzed, and results are expressed as a function of the fraction of initial NG mass remaining in the particles at t=x (Figure 33). The error range (in parenthesis) is expressed at the 95% confidence level, based on replicate analyses. In Powder C particles, the NG content decreased slowly over the 30-day period; at the end of the experiment, 70 (\pm 5) % of the initial NG still remained in the grains, independently of the presence or absence of bacteria. In AKB 204 residues, the NG content decreased faster, due to the higher specific surface of the thin particles compared to the bulkier Powder C grains. After 10 days, 25 (\pm 4) % of the initial NG remained in the particles in presence of bacteria, compared to 28 (\pm 4) % in the sterile control. Therefore, there is no significant difference in the NG content of the particles, in presence or absence of bacteria. The experiments were not continued over a longer period, as the bacterial cell counts in the biotic flasks decreased by one to two orders of magnitude at the end of the experimental periods. These results confirm that the bacteria were not able to access the NG molecules embedded within the propellant particles, and that their growth was supported solely by dissolved NG.

Furthermore, in order to determine whether any biodegradation of the NC matrix had occurred, Powder C particles collected at t=0 and t=30 days in flask #11B were weighed. After 30 days, the particles had lost 12.3 % of their initial mass. Considering the analytically-determined NG content of the particles ($32.4 (\pm 0.9) \%$ NG (w/w) at t=0, and $22.6 (\pm 0.7) \%$ at t=30 days), it appears that 39 (± 2) % of the initial NG mass in the particles was lost. If no degradation of the NC matrix occurred, this NG loss should translate into a loss in total particle mass of 13 (± 1) %. The loss in particle mass calculated from the change in NG content corresponds with the loss determined by weighing the particles, which confirms that the NC matrix has not been degraded by the microorganisms. The limited degradation of NC that was previously observed in the experiment with the NC powder in suspension can therefore be attributed to the higher specific surface, and cannot be applied to the NC matrix in the context of double-base propellants. This interpretation supports the work by Adrian (1996), who used bacteria isolated from a municipal wastewater treatment plant. The author did not observe significant degradation of double-base propellant in soil slurries or compost piles. In contrast, complete degradation of NG and partial degradation of NC occurred in serum bottles where the propellant had first been dissolved using methanol, although abiotic processes appear to be responsible for a large part of the observed degradation.



Figure 33. Percentage of initial mass of NG remaining in Powder C and AKB 204 particles over time, in presence or absence of bacteria

The results from the shake-flask experiments show that NG biodegradation by the consortium isolated from the legacy anti-tank firing point is rapid, but is limited to the portion of NG dissolving out of the propellant particles. At anti-tank firing points, such rapid degradation could potentially result in complete degradation of dissolved NG in the unsaturated zone, preventing it from reaching the water table. However, the experiments presented above allowed permanent contact between the microorganisms and the NG solution. In soils from the unsaturated zone, water transits vertically through the pore system, the reduced contact time and lack of mixing could limit the extent of biodegradation. This could be especially true for sandy soils, where infiltration is usually fast and the nutrient content is poor. To verify whether the bacteria could degrade NG efficiently in a fine to medium sand collected near an anti-tank firing position, a series of column experiments was conducted.

7.3.4 Sand column experiments

Biodegradation experiments in sand columns were performed with Powder C particles, in presence (columns C1/C2) or absence (column C3) of bacteria. A biotic control column was also done, which contained the bacteria but no propellant (column C4). Results are presented as a function of the amount of infiltrated water (mm) rather than time (Figure 34). The NG concentrations in the effluent of C1 and C2 were very similar, and the total NG mass recovered in the effluent of both columns at the end of the experiments differs only by 0.5%. The results presented on Figure 34 represent the average of C1 and C2.

In C1/C2 (biotic) and C3 (sterile), a peak in NG concentrations in the effluent was observed after 70 mm of infiltration, which corresponds to one transport volume (or effective pore volume) in the columns. This indicates that NG was not significantly retarded through adsorption onto the sand grains. At the end of the experiment, the total mass of NG recovered in the effluent of C1/C2 was 13 (±3) % lower than in C3. NG degradation products (DNG and MNG) were also monitored in the effluent of each column. MNG was not detected in any sample, and DNG was detected mostly in C1/C2. Combined DNG concentrations in C1/C2 reached up to 19.2 mg/L, while in C3 they did not exceed 2.3 mg/L. In all three columns, 1,2-DNG was preferentially formed over 1,3-DNG, with concentrations of the former being 30 to 70% higher than the latter. The presence of DNG in C3 confirms that abiotic NG degradation occurred, although not extensively. At the end of the experiment, the total mass of DNG collected in the effluent of C1/C2 was 84 (±3) % higher than in C3. The lower mass of NG and higher mass of DNG in the effluent confirms that biodegradation did occur in C1/C2; however, even in presence of large amounts of bacteria, an important part (87 ±3 %) of the dissolved NG that transited the columns was not biodegraded. This suggests that in field conditions, if the soil is nutrient-poor and the downward flow rate is high, a significant portion of the dissolved NG could reach the water table.

Concentrations of NO_2^{-7}/NO_3^{-7} were also monitored in the effluent of each column. The first interesting observation is the peak in NO_2^{-7}/NO_3^{-7} after 160 mm of infiltration in control column C4 (Figure 34), which did not contain propellant grains. In this nutrient-poor column, the presence of large amounts of bacteria is the only factor that can explain the presence of such high NO_2^{-7}/NO_3^{-7} concentrations. Indeed, the decay of biomass releases organic nitrogen, which then oxidizes to NO_3^{-7} in aerobic conditions (Clark et Fritz, 1997). Hence, in absence of an external nutrient source, the large bacterial population inoculated in column C4 could not be sustained, and resulted in large amounts of NO_2^{-7}/NO_3^{-7} being released.



Figure 34. NG and N-(NO2 +NO3) in the effluent from the sand columns

In columns C1/C2, a similar peak in NO₂⁻/NO₃⁻ concentrations was observed, but only after 420 mm of infiltration (5.4 pore volumes), which corresponds with the end of the NG peak (Figure 4). This suggests that the large bacterial population had first been maintained by the high NG concentrations in pore water, but after the NG peak had passed, the food source was not sufficient to sustain the population. In comparison, in the sterile column (C3), the NO₂⁻/NO₃⁻ concentrations remained near detection limit throughout the experiment, which confirms that the NO₂⁻/NO₃⁻ in C1/C2 was related to the large amounts of bacteria that were inoculated in these columns. In field conditions, the bacterial populations would probably be better equilibrated with respect to the availability of nutrients, and therefore such a peak in NO₂⁻/NO₃⁻ might not be observed. Based on this assumption and the results from the shake-flask experiments, biodegradation of NG by the microorganisms used in this study should not cause important NO₃⁻ concentrations in groundwater. Exceptionally, at contaminated sites where the presence of dissolved NG is sporadic and concentrations are high enough to cause large populations to grow temporarily, indirect NO₂⁻/NO₃⁻ release might be observed when NG concentrations and bacterial population size decrease.

7.4 Conclusion

Results from shake-flask experiments showed that more than 35 years after site closure, the isolated consortium is still able to rapidly and completely degrade dissolved NG. Most of the NO₂⁻ released as an end-product was consumed, therefore high NO₃⁻ concentrations in groundwater are not be expected as a result of biodegradation by these microorganisms. However, results from the sand column experiments showed that in sandy soils, the contact time might not be sufficient to ensure complete degradation before NG reaches the water table. Moreover, the isolated microorganisms could not degrade the NC matrix of the propellant and access the embedded NG molecules. It follows that biodegradation can be an important short-term attenuation process at active training ranges, where NG dissolves out of fresh propellant residues. In contrast, biodegradation should not contribute to long-term attenuation at legacy sites, where the remaining NG is trapped within old propellant particles.
CHAPITRE 8 - EFFECT OF ORGANIC CARBON ON THE DEGRADATION OF NITROGLYCERIN IN UNSATURATED SOILS

Geneviève Bordeleau^a, Richard Martel^a, Abraham N'Valoua Bamba^b, Guy Ampleman^c, Sonia Thiboutot^c

^aInstitut National de la Recherche Scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE) ^bDépartement de Géographie, Université Laval

°Centre de Recherche et Développement pour la Défense du Canada - Valcartier

Article à soumettre

<u>Contribution de l'étudiante et des coauteurs:</u> L'idée originale de l'étude provient de l'étudiante (G. Bordeleau), qui a également fait la conception des essais, l'échantillonnage (sauf pour les essais en colonnes) l'interprétation des données, et la rédaction de l'article. A. Bamba, étudiant à la maîtrise avec essai en biogéosciences de l'Université Laval, a réalisé son projet de recherche sur la partie 'essais en colonne' de l'article. Il a effectué le remplissage, l'arrosage et l'échantillonnage des colonnes, l'analyse du nitrate, en plus de faire une interprétation des données et de rédiger un rapport (qui n'a pas servi à la rédaction de l'article puisqu'il a été produit plus tard). Ses travaux ont été faits sous la supervision de G. Bordeleau, et la correction de son rapport d'essai a été faite par G. Bordeleau et R. Martel. De plus, R. Martel, G. Ampleman et S. Thiboutot ont agi comme conseillers et ont révisé et commenté l'article.



Version française du titre et du résumé:

Effet du carbone organique sur la dégradation de la nitroglycérine dans les sols non saturés

Résumé

De la nitroglycérine a été détectée dans les sols et l'eau interstitielle au pas de tir d'un site d'entraînement anti-char, et la présence de produits de dégradation usuels (dinitroglycérine, mononitroglycérine, nitrate) indique qu'une atténuation naturelle se produit sur ce site. Cependant, les processus contribuant à la dégradation de la nitroglycérine sur les sites d'entraînement militaire n'ont pas été caractérisés en détail. Dans cette étude, l'effet de la présence de carbone organique dans les sols sur la dégradation de la nitroglycérine a été caractérisé, à l'aide d'expériences de laboratoire en fioles et en colonnes de sol soumises à différents traitements. Les résultats démontrent que dans des conditions oxydantes typiques de la zone non saturée, la présence de carbone organique favorise une dégradation de la nitroglycérine et une production de nitrite et/ou nitrate. Cependant, en conditions non stériles, les microorganismes présents dans les colonnes de sol ont consommé la majeure partie du nitrite/nitrate. Les conditions de sol utilisées dans les expériences de laboratoire ont été comparées aux conditions de terrain retrouvées dans les sols de sous-surface au pas de tir antichar. Les résultats confirment que la dégradation de la nitroglycérine favorisée par la présence de carbone organique peut se produire sur ce site, et ce, principalement dans les premiers 30 cm du profil de sol. Sur ce site, la persistence de hautes concentrations de nitrate dans l'eau interstitielle pourrait être attibuée à une population de microorganismes qui ne consomme pas le nitrite/nitrate, ou encore au passage de l'eau interstitielle dans les couches de sol sous-jacentes, où une plus faible teneur en carbone organique, un temps de transit plus rapide, et une population moins abondante de bactéries limitent la poursuite de la dégradation de la nitroglycérine et la consommation de nitrate. De façon générale, les résultats de cette étude indiquent que le carbone organique du sol peut jouer un rôle important dans l'atténuation naturelle de la nitroglycérine sur les sites d'entraînement militaire.

Effect of organic carbon on the degradation of nitroglycerin in unsaturated soils

Geneviève Bordeleau^a, Richard Martel^a, Abraham N'Valoua Bamba^b, Guy Ampleman^c, Sonia Thiboutot^c

^aInstitut National de la Recherche Scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE) ^bDépartement de Géographie, Université Laval

^cCentre de Recherche et Développement pour la Défense du Canada - Valcartier

Abstract

Nitroglycerin has been detected in soils and water from the unsaturated zone (pore water) at an active anti-tank range, and the presence of usual degradation products (dinitroglycerin, mononitroglycerin, nitrate) indicates that natural attenuation is occurring at this site. However, the processes contributing to the degradation of nitroglycerin on training ranges have not been thoroughly characterized. In this study, the effect of organic carbon in soils as a contributor to nitroglycerin attenuation was evaluated, through batch-tests and soil column experiments with different treatments. Results show that the presence of organic carbon favors the degradation of nitroglycerin and the release of nitrite and/or nitrate, under oxidizing conditions that are typical of unsaturated soils. However, under non-sterile conditions, the microorganisms consumed most of the released nitrite/nitrate. The soil conditions used in the laboratory experiments were compared to the conditions prevailing in sub-surface soils at the anti-tank firing position. The results confirm that nitroglycerin degradation promoted by the presence of organic carbon can occur at this site, mainly in the top 30 cm of soil. In this case, the persistence of high nitrate concentrations in pore water could be attributed to a local microorganism population which does not consume nitrite/nitrate, or to the water entering deeper into soil layers, where lower organic carbon content, faster water flow, and lower bacterial populations limit further nitroglycerin degradation and nitrite/nitrate consumption. Generally, the results from this study indicate that soil organic carbon may play an important role in the natural attenuation of nitroglycerin on military training ranges.

8.1 Introduction

Nitroglycerin (NG) has often been detected in soils on military training ranges, as a result of incomplete combustion of the propellant used for training activities such as anti-tank, artillery, machine gun grenades, and small arms (Walsh *et al.*, 2012a). Most of the NG is located near firing points, and the highest concentrations were detected on anti-tank ranges (Jenkins *et al.*, 2006). Depending on the type of anti-tank ammunition, up to 14% of the initial NG mass in the propellant has been shown to be deposited on the soil surface, in the form of unconsumed propellant residues (Walsh *et al.*, 2012b). Once deposited on the ground, the NG located within the propellant residues can partially dissolve in infiltration water and migrate downward in the soil profile.

Once in water from the unsaturated zone (pore water), NG can potentially be degraded through various processes. The classical degradation pathway occurs through stepwise denitration, where one nitro (NO₂) group is released at every step, for a maximum of three NO₂ groups per NG molecule (Hempfling, 1997; Marshall et White, 2001). This pathway sequentially produces dinitroglycerin (1,2- and 1,3-DNG), mononitroglycerin (1- and 2-MNG), and finally glycerol. When released, NO₂ groups become nitrite (NO₂⁻) ions, which in turn oxidize to nitrate (NO₃⁻) in the oxygen-rich conditions typical of the unsaturated zone of the soil. Another pathway has been identified for NG degradation, which involves the direct release of one molecule of NO₃⁻ and two molecules of NO₂⁻ for each NG molecule (Halasz et al., 2010). Nitrate is therefore an end-product of NG degradation, either directly, or indirectly through oxidation of NO₂⁻. While it is less toxic than NG, NO₃⁻ is very stable in oxidizing conditions, and is one of the most common contaminants in shallow aquifers (Clark et Fritz, 1997).

The presence of NG has been very sparsely documented in groundwater on military training ranges. While leaching and vertical migration of NG from propellant particles has been observed in laboratory soil column experiments (Bellavance-Godin, 2009; Hewitt et Bigl, 2005), some studies concluded that under field conditions, the half-life should be short enough that it would not pose a threat to groundwater resources (Clausen *et al.*, 2011; Jenkins *et al.*, 2003). However, at the firing position of an active anti-tank range in Canada, NG has been detected in water from the unsaturated zone, down to a depth of 5.0 m. The partially-denitrated products DNG and MNG were also detected, along with NO₃⁻ concentrations up to 14 times the estimated maximum background concentration for this site (Bordeleau *et al.*, 2012c). At this site, NG degradation was reported to be the only possible major source of NO₃⁻ in the unsaturated zone. The presence of, DNG, MNG and NO₃⁻ is therefore a clear indication that natural attenuation of NG is occurring.

Natural attenuation refers to a set of destructive and non-destructive processes which cause a reduction in contaminant mass, toxicity, volume, mobility or concentration over time, without human intervention (USEPA, 1998). Destructive processes are more desirable for site remediation, as they cause a decrease in contaminant mass in the environment. On military training ranges, degradation processes may affect both the solid EM residues located at the soil surface, and the dissolved EMs in pore water. In this context, the two main degradation processes that have been documented are biodegradation (Bernstein et al., 2010; Clausen et al., 2011; Jenkins et al., 2003; Pennington et Brannon, 2002) and photolysis (Bedford et al., 1996; Bordeleau et al., 2012b; Pennington et al., 2001). Photolysis of dry propellant particles at the soil surface is known to produce NO3, but the amount of NO3⁻ is much lower than for NG photolysis in solution (Bordeleau et al., 2012b). Biodegradation of dissolved NG by bacteria and fungi has been documented in several laboratory studies, both under aerobic and anaerobic conditions. In many studies, the released NO2⁻ was consumed by the microorganisms for their growth (Accashian et al., 2000; Ducrocq et al., 1989; White et al., 1996b). Based on these findings, it appears that the high NO₃⁻ concentrations detected in pore water at the studied site might not be satisfactorily explained by photolysis and biodegradation only. It is possible that another degradation process plays a role in NG attenuation at this site, which underlines the necessity to better characterize the fate of NG in the sub-surface.

One potential degradation process that has been very sparsely documented is the degradation of energetic materials (EMs) mediated by the presence of organic carbon. Organic carbon is usually considered to cause sorption of EMs, which could retard their migration in pore water and groundwater (Clausen *et al.*, 2011). However, in some cases the presence of organic carbon might also favor the degradation of EMs. For example, under reducing conditions in anoxic sediments, the presence of black carbons (which are produced by the incomplete combustion of fossil fuels or vegetation, and constitute up to 10-30% of organic carbon in soils and sediments; Schmidt *et al.*, 2001) has been shown to mediate the destruction of NG and 1,3,5-hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) through reduction by sulfides (Xu et al., 2010). The authors noted that organic matter appears to catalyze various types of reactions, although the processes involved remain largely unexplained.

In soils from the unsaturated zone, conditions are usually oxidizing and therefore should not support reduction reactions. However, under these conditions, one study reported that trinitrotoluene (TNT) was degraded by processes related to the presence of organic carbon (Singh *et al.*, 2008). In this study, column experiments were conducted in unsaturated conditions, using soils containing 0.5, 1.0, 1.5, and 3.0% organic carbon. In all columns, reduction of the first nitro group of TNT occurred, yielding aminodinitrotoluene (ADNT). However, in the column containing 3.0% organic carbon, a

second denitration step was achieved (yielding diaminonitrotoluene, or DANT), although this step normally requires anaerobic conditions. Therefore, the presence of high organic carbon content in unsaturated soils may create conditions that allow this second step to occur.

To the best of our knowledge, NG degradation processes related to organic carbon under aerobic conditions have not been specifically documented. However, a study by Bellavance-Godin (2009) suggests that organic carbon might indeed play a role in NG degradation in unsaturated soils. The author conducted non-sterile soil column experiments, where a 58-cm layer of uncontaminated sand (<0.1% total organic carbon, or TOC) was overlaid with a 2-cm layer of soil contaminated with propellant. Depending on the column, the top layer of soil contained either low TOC (1.2%) or high TOC (6.8%). During the experiment, important NG, DNG and MNG concentrations were detected in the effluent of the low-TOC column, whereas in the high-TOC column, no NG, DNG or MNG were detected, however NO₃⁻ concentrations were very high, indicating that the NG was completely degraded before reaching the outlet. This degradation rate used for this column, which allowed a longer contact time between dissolved NG and the non-sterile soil. While the cause of degradation was not determined with certainty, it appears relevant to evaluate if the presence of organic carbon can affect the rate and degree of degradation.

The objectives of this study were therefore to determine whether the presence of organic carbon in soils may promote the degradation of NG and the concomitant production of NO₃⁻, and whether this type of process could be responsible for the attenuation of NG and the high NO₃⁻ concentrations observed in pore water at an active anti-tank firing position. To do so, experiments were first carried out in soil columns subjected to different treatments (low TOC, high TOC, sterilized and non-sterilized). Then, batch-type slurry experiments were conducted in order to determine whether degradation could take place in strictly aerobic conditions. Finally, the environmental relevance of these processes at the study site was evaluated by comparing the soil properties and conditions used in the laboratory experiments, with those in sub-surface soils at the study site.

8.2 Study site description

The study site consists in the firing position of an anti-tank training range located in Eastern Canada. The range has been in use since the 1970's, and is located on the lower part of a mountain. The firing position is situated on a sand terrace on the flank of the mountain; the firing pad, which extends 20 m behind the firing wall, consists of a regularly maintained gravel road.

The firing pad itself is nearly flat, but upgradient and downgradient from it, the topography is relatively steep. On the mountain, precipitation water moves down as surface runoff, and enters the sub-surface at the edge of the sand terrace, upgradient from the firing pad. On the firing pad, the water table is located at approximately 25 m below ground surface.

In 2009, box and suction lysimeters were installed at the edge of the firing pad (20.7 m behind the firing wall), in order to sample pore water at different depths (0.1, 0.4, 0.75, 1.8 and 5.0 m). Over two years, a total of 70 water samples were collected for the analysis of NG and its degradation products (DNG, MNG, NO₃⁻). Concentrations of these compounds in surface soils, sub-surface soils, and in water from the unsaturated zone, have been documented elsewhere (Bordeleau *et al.*, 2012c). Briefly, NG concentrations in surface soils are between 240 and 590 mg/kg. The presence of NG in the soil profile does not exceed 5 cm in depth. The proportion of water samples containing NG, DNG and MNG decreases with depth, while the proportion of samples with NO₃⁻ concentrations above the estimated maximum background level (0.22 mg/L N-NO₃⁻) increases with depth. The vertical pattern of NG, DNG, MNG and NO₃⁻ concentrations is therefore a clear indication that natural attenuation of NG is occurring (Bordeleau *et al.*, 2012c). However, the factors responsible for NG degradation in the sub-surface have not yet been identified. The soil samples collected previously for the analysis of NG concentrations are now used for different measurements in the present study, in order to determine whether the presence of organic matter could play a role in NG attenuation and NO₃⁻ release at this site.

8.3 Experimental

8.3.1 Chemicals and reagents

For the soil column experiments, fragments of AKB 204 propellant (61% NC, 37.5% NG, 1.5% EC) were used. These fragments were picked from bulk propellant residues collected during the live firing of 84-mm Carl-Gustav anti-tank ammunition (Bordeleau *et al.*, 2012c). For the batch experiments, the NG solution was obtained by stirring double-base propellant grains (Powder C propellant: 65% NC, 34% NG, and 1% ethyl centralite (EC)) in distilled water for 7 days, which causes part of the NG to dissolve in solution. For chemical analysis of NG, OmniSolv LC-MS grade methanol (MeOH) and HPLC-grade acetonitrile were used. For cleaning the columns and instruments, soapy water, distilled water, and ACS-grade MeOH were used.

8.3.2 Soil column experiments

The experimental set-up consisted of six (6) columns (117 cm height, 4.2 cm diameter) made of either *Teflon*® (columns #1, 3 and 5, containing propellant), or PVC (control columns #2, 4, 6, without propellant). A description of the columns is presented in Table 16. The bottom was closed with a *Teflon*®-lined rubber cap with a small hole in the middle. Six 15-cm long fibreglass wicks were inserted through the hole, to allow water to drip out of the column. A 1-L amber glass jar was placed below each column to collect effluent water. The columns, wicks and jars were thoroughly cleaned with distilled water and sterilized with methanol. To fill the columns, two types of soil were used (see section 8.4.1 for a description of properties). They both consisted in shallow soils (depth 5-20 cm) collected at an uncontaminated location near the anti-tank firing position. One of them was collected at the edge of a forest, where organic matter was abundant, and the other was collected in a sandpit where the organic carbon content is low. Both soils were dried at room temperature. They were then passed through a 0.5 mm sieve, and the coarser fraction was discarded. For columns #3 to 6, the soils were sterilized by pressure-cooking at 121°C and 15 psi for 3 hours.

The soils were then placed in the appropriate columns in successive 2-cm increments, up to a height of 106 cm. Between each increment, the soil was compacted by 12 successive hits with a 0.19-kg weight dropped from a height of 9.3 cm, to create a compaction level representative of field conditions. The surface was then combed to ensure a good hydraulic contact between layers. When filling was completed, a volume of 50 mL of ultrapure water was poured daily for 7 days at the top of the columns, to ensure steady-state unsaturated conditions. Then, a 3-cm layer of sterilized sand was added in all columns. In columns #1, 3 and 5, 314 mg of AKB 204 propellant fragments (corresponding to 117.7 mg NG) were placed as evenly as possible on top of the upper sand layer. Finally, an additional 1-cm layer of sand was added in each column. The sand on top of the propellant fragments ensured that the fragments would not float and adhere to the upper part of the column walls when the columns are watered. The 3-cm layer of sand below the fragments ensured that water would percolate at the same rate through the contaminant source zone of all columns, i.e. the contact time between the fragments and the incoming water would be similar in the well-drained sand columns and the organic-matter rich columns. The experiments were then started, and 50 mL of ultrapure water were poured slowly manually into each column three times a week for a total period of 16 weeks. Aluminum foil was placed on top of each column to avoid evaporation and exposure to light. The effluent from each column was collected regularly and placed at 5°C; samples were then pooled in two-week time steps, filtered on a 0.45 µm membrane, and frozen until analysis. Samples were then analyzed for NG, DNG, MNG, NO2⁻ and NO3⁻.

At the end of the experiments, the soil in columns #1, 3 and 4 was sampled in 5-cm layers between 0 and 20 cm below the surface, and then in 10-cm intervals between 20 and 110 cm. For the source zone layer (0-5 cm), the whole samples were analyzed, in order to overcome the high heterogeneity due to the presence of propellant fragments. For the other layers, the soil was thoroughly mixed and a 10-g composite sub-sample was collected. In this case, the heterogeneity is expected to be low, because no fragments are present and NG transited in dissolved form.

Column #	Soll type	Contaminant	Conditions
1	organic	AKB 204 fragments	non-sterilized
2	organic	none	non-sterilized
3	organic	AKB 204 fragments	sterilized
4	organic	none	sterilized
5	sand	AKB 204 fragments	sterilized
6	sand	none	sterilized

Table 16. List of soil column experiments

8.3.3 Batch experiments with soil slurries

Batch experiments were done in order to better characterize the degradation of NG in the organic soil under strictly aerobic conditions, in a closed system. The experiments were carried out in hermetically-closed 1-L amber glass bottles maintained at 5°C, in order to prevent possible degradation due to light or to microorganisms that would have survived the sterilization process. In one bottle, 100 g of sterilized organic soil were placed along with 400 mL of a 13.4 mg/L NG aqueous solution. A second bottle was prepared similarly but with ultrapure water instead of the NG aqueous solution. The resulting slurries were purged for 15 minutes with compressed air filtered on-line on a 0.45 µm membrane. Both bottles were placed on a rotary shaker operated at 100 rpm, at 5°C. Samples were collected at different intervals; each time, the solutions were purged with compressed air before being returned to the shaker. At the end of the experiment, the dissolved oxygen content and redox potential were measured with a YSI model 556 mps (YSI, Yellow Springs, OH).

8.3.4 Soil properties and conditions

Various measurements were made in order to characterize the properties of the surface and sub-surface soil from the study site, and the soils used for the experimental columns. At the study site, the soil profile was sampled in 12 layers, down to 120 cm below ground surface. The thickness of each layer varied between 2 and 20 cm, with thinner intervals collected near the soil

surface, and increasingly thick intervals collected deeper in the soil profile. All soil samples were sieved manually (mesh size of 0.063, 0.125, 0.25, 0.5, 1 and 2 mm) in order to compute a grain size curve that allows calculating the d_{50} , which represents the diameter of particles at the median of the grain size distribution. Then, the finer fractions (<0.063 mm) were subjected to laser grain size analysis, allowing to determine the silt content, and the clay content, represented by the fraction below 0.004 mm. The same grain size measurements were conducted for the bulk soils used for the experimental columns.

The water content of soil at the study site was obtained from time domain reflectometry (TDR) probes (CS-610-L, Campbell Scientific, Edmonton, AB), inserted at depths of 25, 55 and 85 cm in the soil profile. The probes were connected to a datalogger (CR10X, Campbell Scientific), and data were recorded hourly for the months of October 2009 to April 2010. For the soils used for the columns, the water content was obtained from the difference between the mass of the moist soil in the columns at the end of the experiments, and the mass of soil after drying completely in an oven (35°C for 7 days), and dividing by the volume of the columns.

Finally, the density of bacteria was measured at every 5 cm in the top 30 cm of the study site soil. To do so, a 0.5g sub-sample of the soil was suspended in 4.5 mL sterile saline aqueous solution. After vortex agitation, volumes of 0.1 mL of the saline solution were collected, diluted at different concentrations, and spread on petri plates containing Tryptic Soy Agar (TSA). The petri plates were incubated at 25°C for 60 hours, and the colonies were then counted.

8.3.5 Sample preparation and chemical analyses

For the determination of NG, DNG and MNG in water samples, 1 mL of sample was mixed with 1 mL of MeOH. The solution was vortexed and filtered on a 0.45 µm membrane. For the determination of NG in soils, samples were dissolved in acetonitrile with a ratio of 1:2 w/w. A vortex was applied for one minute, followed by a sonication period of 2 hours in an ultrasonic bath at 18°C, in darkness. After sonication, the samples were left to settle for 30 minutes. Two mL of the acetonitrile were collected from the vial. For samples containing propellant particles, 2 mL of 0.5% CaCl₂ solution was added, in order to precipitate NC. All extracts were then filtered on a 0.45 µm membrane. Analyses for EMs were then performed according to a modified version of USEPA method 8330B, which allows the quantification of NG and its degradation products (Martel *et al.*, 2010a). The analyses were performed with a HPLC Agilent HP 1200 equipped with a G1322A degasser, a G1311A quaternary pump, a G1329A autosampler and a G1315D UV diode array detector monitoring at 205,

217 and 254 nm. The injection volume was 20 μ L. For NG, the column was a Zorbax Eclipse XBD-C18 (150 mm x 4.6 mm x 5 μ m), eluted with 50:50 MeOH/water (v/v), and maintained at 25°C. For the DNGs and MNGs, the column was the same, but was eluted with 5:95 MeOH/water (v/v). Detection limits in water samples were 0.1 mg/L for NG, 0.05 mg/L for DNGs and 0.015 mg/L for MNGs. In soils, the detection limit for NG was 0.3 mg/kg. DNG and MNG were not analyzed in soils.

For the analysis of NO_3^- and NO_2^- in water samples containing NG, the NG first had to be removed from the solution because its presence interferes with the analysis of NO_3^-/NO_2^- by colorimetry (Bordeleau *et al.*, 2012d). The samples were passed through a Sep-Pak® Vac 6cc/500 mg Porapak RDX cartridge (Waters, Mississauga, ON), which allows removing the NG without affecting the NO_3^- (Bordeleau *et al.*, 2012d). NO_3^- and NO_2^- concentrations were then determined by colorimetry using the Nitratest kit and Spectrophometer 5000 from Palintest (Gateshead, England). First, combined concentrations of both ions are obtained by reducing the $NO_3^$ to NO_2^- , and then reacting the NO_2^- to produce a magenta dye, which is read at 543 nm. The concentration of NO_2^- is obtained by repeating the same procedure, but without reducing the NO_3^- to NO_2^- . The NO_3^- concentration is then obtained by subtraction. The detection limit was 0.003 mg/L N- NO_2^- . For the soil column experiments, results are mostly expressed as a combined concentration of both ions, as the prevalence of NO_3^- over NO_2^- might be due to the contact time between the water samples and air, and may not be representative of the degradation mechanism itself.

Finally, the total organic carbon (TOC) content in soils was determined by oxydation followed by spectophotometry (Env. Canada and Min. Env. Qc., 1992). The soil samples (0.25 to 0.5 g) are first treated with hydrochloric acid (HCI) to remove inorganic carbon. The organic carbon is then oxidized in the presence of manganese dioxide (MnO₂) in an oxidation furnace, thus forming carbon dioxide (CO₂). The CO₂ is then analyzed by infrared absorption using a CHNS analyzer (Leco, St.Joseph, MI).

8.4 Results

8.4.1 Soil properties and conditions

Measurements were made in the soil profile at the field site, in order to determine the d_{50} , clay content, and TOC. From the data obtained through these measurements, the 12 original soil layers were pooled into three units with similar properties. These units encompass the depths (cm) of 0-30 (unit 1), 30-70 (unit 2), and 70-120 (unit 3) (Table 17). Time domain reflectometry (TDR) probes were installed in each unit. Unit 1 is constituted of the finest grains, highest TOC and clay contents,

and highest average water content. Bacterial densities were measured at different depths in this unit; the density in the 10-20 cm zone is three times higher than in the zones located above and below (Figure 35). Units 2 and 3 are constituted of progressively coarser grains, lower TOC, and lower water content (Table 17). In comparison, the sand used for the columns is close to unit 3 in terms of TOC and average water content, and its d_{50} is between units 2 and 3.

Soil	Parameter	Average	Range of values	RSD (%)	n
	d ₅₀ (mm)	0.19	0.18 - 0.23	7.8	6
Field site	TOC (%)	4.4	3.0 - 5.8	28.1	4
(0-30 cm)	Clay content (%)	1.5	0.9 - 1.8	24.5	6
	Water content*	0.29	0.15 - 0.39	27.0	2212
	d ₅₀ (mm)	0.68	0.55 - 0.76	16.5	3
Field site	TOC (%)	0.5	0.3 - 0.7	42.0	3
(30-70 cm)	Clay content (%)	0.3	0.2 - 0.4	57.2	2
(00-70 cm)	Water content*	0.21	0.18 - 0.32	10.5	2212
	d ₅₀ (mm)	0.87	0.83 - 0.89	27.0 16.5 42.0 57.2 10.5 3.9 - n.a. 16.3	3
Field site	TOC (%)	0.2	27	5	1
Unit 3 $(70-120 \text{ cm})$	Clay content (%)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
(70-120 cm)	Water content*	0.11	0.09 - 0.21	16.3	2212
	d ₅₀ (mm)	0.52		Π.	1
0	TOC (%)	<0.1 %			1
Sand column	Clay content (%)	0.07 %	22	2 N	1
	Water content*	0.07	0.03 - 0.13	46.7	10
	d ₅₀ (mm)	0.51		-	1
Organic column	TOC (%)	2.8%	-	-	1
	Clay content (%)	n.a.	-		-
	Water content*	%) n.a	23.2	20	

Table 17. Properties of soils from the anti-tank firing position and the ones used for the experimental columns

RSD: relative standard deviation n.a. : not analyzed

*based on results from TDR probes



Figure 35. Bacterial density at different depths in the upper unit at the study site

The organic soil used for the columns has a similar d_{50} , but is between units 1 and 2 in terms of TOC and water content. Moreover, the measured water content in the organic soil represents an average over the whole layers sampled in the columns. However, zones of higher water content were clearly visible through the clear *Teflon*® column wall, and appeared to be related to the 2-cm soil filling increments. This could be due to a sorting effect on the grain size fractions, when the increment layers of soil were poured into the columns. Differences in water content related to the filling process were also slightly visible in the sand columns, but the effect was much smaller.

8.4.2 Transport and degradation of NG in soil columns

Concentrations of NG, DNG and MNG were measured in the effluent of columns #1, 3 and 5 over the 16-week experimental period. NG, 1,2-DNG and 1,3-DNG were only detected in the effluent of column #5 (sand, AKB 204, sterilized,). Concentrations increased until 260 mm of infiltration, where they reached 53, 4.8 and 5.3 mg/L of NG, 1,3-DNG and 1,2-DNG, respectively (Figure 36). MNGs were not detected in the effluent of any column. The experiments were stopped after approximately 700 mm of infiltration, although NG leaching was not completely over (NG concentration was 2.7 mg/L in the last sample). In contrast, NO₂⁻/NO₃⁻ were detected in the effluent of all columns. In the control columns without propellant (#2, 4, 6), concentrations remained below 1 mg/L. Concentrations in samples from the control columns were subtracted from the concentrations measured in samples from the presence of propellant. The resulting maximum concentrations in column #1, 3 and 5 (all with AKB 204, Table 18) were 0.62, 2.43, and 13.1 mg/L, respectively (Figure 36). The peaks in NO₂⁻/NO₃⁻ concentrations in all columns coincided with the peak in NG and DNGs in column #5.



Figure 36. NG, DNG and N-(NO2 +NO3) concentration in water samples from soil columns

At the end of the experiments, NG concentrations were measured in all soil layers from columns #1, 3 and 5. NG was detected in the source zone (0-5 cm layer) of each column with AKB 204, as well as in the 5-10 cm layer of columns #1 and 3. No NG was detected in any other layer. A nitrogen (N) mass balance calculation was done by computing the total amount of N recovered in the form of NG, DNGs, and NO_2^{-}/NO_3^{-} measured in water and soil samples (Table 18, Figure 37). The nitrogen contained in NC was not considered, as NC is normally very stable and is not expected to have degraded to a significant extent over the course of the experiment. In all columns, a large fraction (28-62%) of the NG was not recovered at the end of the experiment. The highest N recovery in water and soil samples was observed in Column #5, followed by #3 and finally #1.

Table 18. Nitrogen mass balance in soil columns #1, #3 and #5

Analyte and sample	Column 1	Column 3	Column 5 (mol N)	
matrix	(mol N)	(moi N)		
Initial (source)	1.56	1.56	1.56	
NG in water	n.d.	n.d.	0.36	
DNG in water	n.d.	n.d.	0.05	
MNG in water	n.d.	n.d.	n.d.	
NO2 ⁻ /NO3 ⁻ in water	0.02	0.33	0.06	
NG in soil/sand	0.57	0.50	0.64	
DNG in soil/sand	0.001	0.002	0.003	
MNG in soil/sand	n.d.	n.d.	n.d.	
Total recovered	0.59	0.83	1.19	
Missing	0.97	0.73	0.37	

n.d.: not detected



Figure 37. Nitrogen (N) mass balance calculations for soil column experiments. Quantities are expressed in terms of percentage (%) of the initial N from NG in propellant fragments, recovered within the different N-compounds in water and soil/sand samples

8.4.3 Batch slurry experiments

In the aerobic slurry experiments, the dissolved oxygen content at the end of the experiment was 92%, and the redox potential was 152 mV, which represents moderately oxidizing conditions. NG concentrations decreased rather steadily over the experimental period. Most of the N released through NG degradation was recovered as 1,2-DNG and NO₃⁻, with lower amounts of NO₂⁻, 1,3-DNG and 1-MNG (Figure 38). Concentrations of 1,2-DNG were always approximately an order of magnitude higher than 1,3-DNG. The ratio of NO₃⁻ to NO₂⁻ varied between 0.4 and 4.8. The total N balance in solution decreased over the first two days, but remained stable henceforth. At the end of the experiment (t= 12 days), the soil was analyzed, and NG, DNG and MNG were not detected. A nitrogen mass balance was computed at the end of the experiment; the N recovery amounts to 78.5% in solution and 0% in soils (Figure 39).



Figure 38. NG, DNG, MNG and NO₂ /NO₃ concentrations (expressed as moles N/L) in solution for the aerobic slurry experiment



Figure 39. Nitrogen mass balance calculation for the batch-type aerobic slurry experiment

8.5 Discussion

8.5.1 Fate of NG in experimental columns

The NG concentrations in soils of columns #1, 3 and 5 at the end of the experiment indicate that between 59 and 68% of the initial NG leached out of the propellant particles after 700 mm of infiltration. This amount of NG therefore transited the columns, and was either degraded, or recovered intact in the effluent. While transiting the carbon-poor sand, NG does not seem to be retarded, as the peak in NG concentrations coincides with the peak in NO_3^- , which is sometimes used as a non-reactive tracer. The same observation applies to DNGs, which followed a similar leaching pattern. In the organic soil columns, retardation cannot be evaluated by comparison with NO_3^- , as NG and DNGs were not detected in the effluent. However, NG was present in the soil layer underlying the source zone (5-10 cm) at a very low concentration (0.4 - 0.5 mg/kg), and was not detected in lower layers. It therefore appears that NG does not remain bound to the organic soil. This does not mean, however, that it is not retarded in this soil. Indeed, NG could be retarded and remain near the source zone, while being progressively degraded. Once completely degraded, the resulting N-bearing end-products (NO_2^-/NO_3^-) can freely migrate downwards, as they are non-reactive with soil particles.

Signs of degradation are visible in the effluent of the sterilized sand column (#5), where NO_3^- concentrations account for 3.9% of the N mass balance. DNGs were also detected in the effluent of this column (3.4% of N mass balance). However, important amounts of NG transited without being degraded, and overall, NG degradation was much more limited than in the sterilized organic soil (#3). The limited degradation in the sand could be directly related to the absence of organic carbon, but also to the shorter water residence time in this well-drained column. Indeed, water percolated much more rapidly in the sand than in the organic soil and the measured water content was four times lower in the sand column than in the organic soil columns. This difference is not due to the grain size distributions, as the d₅₀ is similar for both soils, but is rather due to the organic matter content. The hydrophobicity of the organic matter in columns #1-4 made it difficult to wet the soil at the beginning, and resulted in increased water retention over the course of the experiments. The absence of organic carbon in column #5 could therefore explain the lower NG degradation, both directly and indirectly.

In contrast, in column #3 NG degradation was much more important, as shown by the absence of NG/DNG in the effluent, and the presence of high NO₃⁻ concentrations. Nitrate accounts for 21.1% of the final N balance. While it is a major degradation product, it does not account for the

full mass of N produced through NG degradation, as 46.5% of the total N mass balance remains unrecovered (Figure 37). The non-recovered N mass could be explained by the release of degradation products which were not targeted in the analyses, or possibly by consumption of NO_3^{-1} by microorganisms that were not killed during the sterilization process.

Consumption of NO₃⁻ by microorganisms present in this soil is clearly shown in column #1, where the effluent NO₃⁻ concentrations amount to only 1.2% of the total N balance. The lower NO₃⁻ concentrations can fully account for the poor N mass balance compared to column #3. Consumption of NO₃⁻ by bacteria able to degrade NG have often been reported (Accashian *et al.*, 2000; Ducrocq *et al.*, 1989; White *et al.*, 1996b). This was notably the case with bacteria isolated from a former anti-tank firing point located within 5 km of the present study site (Bordeleau *et al.*, 2012c). In the present case, the results cannot show whether the microorganisms contributed to NG degradation, as degradation was complete before reaching the outlet in both the sterilized and non-sterilized columns. However, their presence in higher amounts clearly had an effect on NO₃⁻ consumption.

The results therefore show that NG degradation in the presence of organic carbon in unsaturated soils can be important. However, in columns #1-4, the very high water content visible in thin layers related to the filling process, could have possibly given rise to anaerobic zones in the column. From the experimental column results only, it is therefore not possible to determine whether an important part of NG degradation could be due to a reduction reaction taking place in anaerobic, saturated pockets in the column. To address this issue, and to better circumscribe the N budget, batch-type slurry experiments were conducted under strictly aerobic conditions.

8.5.2 NG degradation in a closed system under aerobic conditions

The slurry batch-type experiments on dissolved NG can be seen as a 'snap-shot' of the situation encountered somewhere within the experimental soil column #3, before NG was completely degraded. In this case, however, the soil was sterilized twice, and the experiments were carried out at 5°C over a total period of 12 days, which should reduce the effect of microbial activity to a minimum. Moreover, the aerobic slurry was shaken continuously and flushed daily with compressed air, which resulted in moderately oxidizing conditions throughout the whole system.

At the end of the experiment, no NG, DNG or MNG were recovered in the soil, indicating that the decrease in NG concentration was not due to sorption. Instead, the observed decrease in NG concentrations (64% of initial NG over 12 days) demonstrates that degradation must be related to the presence of organic carbon, and that it can occur under oxidizing conditions.

All typical degradation products (DNGs, MNGs, NO2-/NO3-) were detected except for 2-MNG, indicating that degradation likely took place through stepwise denitration, releasing NO₂ which is then oxidized to NO3. The fact that DNG concentrations increased throughout the experiment, and that 1-MNG was detected at low concentrations (maximum 0.33 mg/L) at t= 7 days, could suggest that DNGs are poorly degraded under those conditions. However, from the amount of NG that has degraded between t=0 and t=12 days (0.015 mol), and assuming that NG degrades strictly into DNG, a total of 0.015 mol of DNG should be present in solution at t=12 days, if no degradation occurred. Instead of this, the final amount of DNG was 0.006 mol, indicating that 57.5% of the theoretically-produced DNG was degraded over 12 days. These results suggest that the DNG degrades nearly as fast as NG under those conditions. Proceeding further, the amount of DNG that has theoretically degraded (0.009 mol) should have given rise to a similar quantity of MNG. However, the final concentration of MNG was below the detection limit of 0.015 mg/L (or 0.0001 mol/L), which demonstrates that MNGs degrade more rapidly than NG or DNG. The rapid MNG degradation could explain the fact that 2-MNG was not detected in the slurry experiment, and that no MNG was detected in the effluent of the soil columns. Nevertheless, the non-recovered N mass in the slurry experiments (21.5% of initial N) indicates that other processes are involved. Such processes could include irreversible sorption of NG or its degradation products, but this hypothesis was not tested in this study.

8.5.3 Relevance of organic-carbon related degradation at the field site

The results from the laboratory experiments demonstrated that under oxidizing conditions, a soil with TOC content of 2.8% promotes the degradation of NG, compared to a carbon-poor sand (<0.1% TOC). The end-product of the degradation is NO_3^- , which is less toxic than NG, but is nonetheless a contaminant of concern in aquifers. However, the presence of indigenous microorganisms may lead to the consumption of most of the NO_3^- . The soil properties and conditions were compared between the experimental columns and the sub-surface soils at the study site, in order to determine whether the presence of organic carbon could explain the observed NG attenuation and high NO_3^- concentrations in pore water of the unsaturated zone at this site.

At the firing position, the TOC content in unit 1 varies between 3.0 and 5.8%, which is higher than in the soil used for the experimental columns, confirming that degradation mediated by organic carbon would be possible. Moreover, the low d_{50} (0.19 mm) and high TOC content cause a high average water content (0.29), indicating that the residence time is higher in unit 1 than in units 2 and 3, and possibly also higher than in the organic soil columns. In contrast, in units 2

and 3, the TOC content is 0.7 and 0.4%, respectively. Compared to unit 1, the d_{50} of units 2 and 3 is larger and the water content is lower, indicating a lower water residence time. Hence, most of the degradation related to organic carbon will occur in unit 1. However, the soil in unit 1 contains microorganisms (mostly at the 10-20 cm depth), which could consume the released NO_2^{-}/NO_3^{-} . Therefore, from the information gained through the column experiments, the conditions found in unit 1 could explain the decreasing NG concentrations with increasing depth, the presence of DNG and MNG, but not the presence of high concentrations of NO_3^{-} .

However, it is possible that: 1) the microorganisms present at this site do not consume the NO_2^{-}/NO_3^{-} , or 2) the migration into units 2 and 3, where fewer bacteria are present and the transit time is faster, does not allow complete consumption of the NO_3^{-} produced through NG degradation in unit 1. This would be in line with the findings of Bellavance-Godin (2009), who observed NG degradation and an important NO_2^{-}/NO_3^{-} production in a non-sterile column consisting of 58 cm of sand overlaid with a 2-cm layer of soil containing 6.8% TOC.

Finally, the results from this study indicate that the presence of organic matter in soils can be an important factor promoting the attenuation of NG in sub-surface soils on military training ranges. The specific processes involving the organic carbon have not been specifically identified, but the fact that the reaction can take place in oxidizing conditions, typical of the unsaturated soil layers underlying the contaminant source zone on training ranges, justifies further research efforts.

.

CHAPITRE 9 - STABLE ISOTOPES OF NITRATE REFLECT NATURAL ATTENUATION OF PROPELLANT RESIDUES ON MILITARY TRAINING RANGES

Geneviève Bordeleau^a, Martine M.Savard^b, Richard Martel^a, Anna Smirnoff^b, Guy Ampleman^c, Sonia Thiboutot^c

^aInstitut National de la Recherche Scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE) ^bCommission Géologique du Canada

°Centre de Recherche et Développement pour la Défense du Canada - Valcartier

Article à soumettre

<u>Contribution de l'étudiante et des coauteurs:</u> La production des échantillons provenant de différentes expériences pour les analyses isotopiques a été réalisée par l'étudiante (G. Bordeleau). Cette dernière a également réalisé une partie de la préparation des échantillons et des analyses isotopiques, en plus d'interpréter les données et de rédiger l'article. Pour sa part, A. Smirnoff a effectué plusieurs modifications à la méthode de préparation des échantillons. Elle a également réalisé une partie des analyses isotopiques, et a résolu les nombreux problèmes survenus au cours des analyses. La supervision de l'étude présentée dans cet article a été réalisée par M. Savard, qui a grandement commenté l'interprétation des résultats et l'article en cours de rédaction. Tous les coauteurs ont révisé et commenté l'article final. Outre les coauteurs, notons la contribution très appréciée de Véronyke Blanchet et d'Isabelle Durette (stagiaires à l'INRS-ETE) à la préparation des échantillons, et de Marie-Christine Simard (Commission Géologique du Canada) à la préparation et l'analyse.



Version française du titre et du résumé:

Les isotopes stables du nitrate reflètent l'atténuation naturelle des résidus de propulsif sur les sites d'entraînement militaire

Résumé

La nitroglycérine (NG) et la nitrocellulose (NC) sont les constituantes principales des propulsifs double-base, utilisés notamment pour le tir de munitions anti-char. Sur le pas de tir d'un site d'entraînement anti-char, de la NG a été détectée dans les sols et l'eau de la zone non saturée, mais la présence d'importantes concentrations de nitrate (NO₃) suggère qu'une atténuation naturelle se produit. Cependant, les concentrations seules ne peuvent identifier la NG comme étant la source du NO3, pas plus qu'elles ne peuvent servir à déterminer les processus de dégradation impliqués. Pour résoudre ce problème, les rapports isotopiques ($\delta^{15}N$, $\delta^{18}O$) du NO3⁻ produit par divers processus de dégradation en laboratoire ont été mesurés, et ont été comparés aux rapports mesurés dans les échantillons d'eau interstitielle du site. Les résultats indiquent que la combustion du propulsif, et la dégradation reliée à la présence de carbone organique dans le sol, sont les principaux contributeurs à la charge en NO₃⁻ observée dans l'eau à ce site. De plus, les résultats isotopiques sont présentés pour le processus de photolyse du propulsif, qui pourrait représenter un processus dominant sur d'autres sites comme les anciens lagons d'entreposage ou les plans d'eau de surface contaminés. Finalement, les résultats présentés ici constituent de nouvelles informations sur une source de NO3⁻ qui était pratiquement non documentée auparavant. Ils pourront être utilisés pour étudier la contamination par les matériaux énergétiques dans différents contextes.



Stable isotopes of nitrate reflect natural attenuation of propellant residues on military training ranges

Geneviève Bordeleau^a, Martine M.Savard^b, Richard Martel^a, Anna Smirnoff^b, Guy Ampleman^c, Sonia Thiboutot^c

^aInstitut National de la Recherche Scientifique, centre Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE) ^bCommission Géologique du Canada

^cCentre de Recherche et Développement pour la Défense du Canada - Valcartier

ABSTRACT

Nitroglycerin (NG) and nitrocellulose (NC) are constituents of double-base propellants used notably for firing anti-tank ammunitions. Nitroglycerin was detected in soil and water samples of the unsaturated zone (pore water) at an active anti-tank firing point, where the presence of high nitrate (NO₃⁻) concentrations suggests that natural attenuation is occurring. However, concentrations alone cannot assess if NG is the source of NO₃⁻, nor can they determine which degradation processes are involved. To address this issue, isotopic ratios (δ^{15} N, δ^{18} O) were measured for NO₃⁻ produced from NG and NC through various controlled degradation processes, and compared with ratios measured in field water samples. Results indicate that propellant combustion, and carbon-related processes affecting dissolved NG in the sub-surface, produced the observed NO₃⁻ in pore water at this site. Moreover, isotopic results are presented for NO₃⁻ produced through photolysis of propellant constituents, which could be a dominant process at sites where wastewater lagoons or heavily contaminated surface water bodies are present. Therefore, the isotopic data presented here constitute novel information regarding a source of NO₃⁻ that was practically not documented before, and a basis to study the contamination by energetic materials in different contexts.

9.1 Introduction

In the last decade, contamination of soils, groundwater and surface water by energetic materials (EMs) has been recognized as an important environmental issue. The presence of various EMs in soils and water has been documented at ammunition production facilities (Robertson *et al.*, 2007), as well as on military training ranges throughout Canada and the United States (Jenkins *et al.*, 2006; Pennington et Brannon, 2002). At military training facilities, firing points of anti-tank ranges are among the sites most heavily impacted by the presence of EMs (Jenkins *et al.*, 2006; Martel *et al.*, 2009). In this context, double-base propellants are used, which are composed of nitroglycerin (NG) embedded within a nitrocellulose (NC) matrix. During ammunition firing, incomplete combustion causes significant amounts of propellant residues to be deposited at the soil surface, mainly behind the firing position. The residues are composed of small quantities of readily-soluble NG and nitrate (NO₃⁻), as well as fragmented propellant particles (Bordeleau *et al.*, 2012c). Following rainfall or snow melt, NG can leach out of the propellant particles by dissolving in infiltration water; however, the extent of dissolution is limited by the stable, non water-soluble NC matrix (Hewitt et Bigl, 2005). The remaining NG in the old particles can stay at the soil surface for several years (Bordeleau *et al.*, 2012c).

Depending on the prevailing environmental conditions, various degradation processes can affect the fate of propellant constituents (NG, NC) in the unsaturated zone and in groundwater. Degradation pathways have been identified for some of those processes. Biodegradation (Marshall et White, 2001) and photolysis (Hempfling, 1997) of NG proceed by breaking the bonds between the peripheral nitro (NO₂) groups and the backbone of the molecule (Figure 40). The resulting stepwise products are dinitroglycerin (1,2-DNG and 1,3-DNG), mononitroglycerin (1-DNG and 2-DNG), and finally glycerol. A similar pathway has also been observed for NC (Auer *et al.*, 2005; Cofman et Devore, 1929; Kim *et al.*, 1998). For alkaline hydrolysis of NG, Halasz *et al.* (2010) found that two of the peripheral groups are released as NO₂, and one is released as NO₃ (Figure 40). In any case, at each degradation step, one nitrite (NO₂⁻) or nitrate (NO₃⁻) ion is released in solution. In presence of oxygen, the released NO₂⁻ oxidizes to NO₃⁻. While NO₃⁻ is harmless relative to NG, it is very stable in oxidizing groundwater, and is one of the most common contaminants in shallow aguifers (Clark et Fritz, 1997).



Figure 40. Structure of NG and NC, and bonds involved in NO2 group release (dotted lines)

While natural attenuation of NG in soils and groundwater is known to occur, it has been sparsely documented, and the contribution of specific degradation processes has not been thoroughly investigated. However, on several training ranges where NG is present in soils, NO_3^- has been detected in water from the unsaturated zone (pore water) well above the background concentrations (Bordeleau *et al.*, 2012c; Martel *et al.*, 2010b). It is therefore possible that the degradation processes which naturally mitigate NG and/or NC also release NO_3^- in groundwater. However, at many sites other sources of NO_3^- , such as fertilizers, septic waste or atmospheric NO_x , may also contribute to the detected loads.

One way of attributing NO₃⁻ in groundwater to its different sources is to use the stable isotopes of nitrogen (N) and oxygen (O) contained in the molecule. The fundamentals for this approach imply that chemical, physical and biological reactions can cause isotopic fractionation, i.e. favour either the light (¹⁴N, ¹⁶O) or the heavy (¹⁵N, ¹⁸O) isotopes in the reaction products. Hence, the different pools from which NO₃⁻ can be produced may have different isotopic values. As there may be an overlap in the N or O isotopic ranges of different sources, the use of both isotopes, in the so-called 'dual isotopic approach', increases the likeliness of source identification.

The ranges of isotopic ratios representing the most common NO₃⁻ sources have been documented (Kendall *et al.*, 2007). However, very little is known about the NO₃⁻ isotopes related to EM degradation. The few studies that have used stable isotopes to follow the degradation of the explosives trinitrotoluene (TNT) or hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) have demonstrated that natural attenuation processes produce fractionation of N in the parent (TNT/RDX) molecules (Bernstein *et al.*, 2010; Pennington *et al.*, 2001). Fractionation has also been observed in the NO₃⁻ released from RDX through photolysis and other natural attenuation processes (Beller *et al.*, 2004; Bordeleau *et al.*, 2008b; DiGnazio *et al.*, 1998). Isotopic analyses

may therefore represent a promising way of inferring and understanding natural attenuation of EMs. In brief, there is a clear need for characterizing the isotopic ratios of NO_3^- produced from different degradation processes, and for different EMs.

The objectives of this study are therefore to: 1) characterize the isotopic ratios of NO_3^- coming from the degradation of NG and NC through controlled processes that are susceptible to contribute to their natural attenuation; 2) determine whether these ratios can help identify the processes involved in natural attenuation at an anti-tank firing position; and 3) evaluate whether isotopic ratios can be used to distinguish the sources of NO_3^- present in pore water and groundwater of training ranges.

9.2 Experimental

9.2.1 Main approach

The methodology involves various controlled experiments conducted to produce NO3⁻ from the degradation of propellant constituents (NG and NC). The chemical characterization allowing to understand the main processes of NG attenuation are reported elsewhere (Bordeleau et al., 2012a; b). The selected processes include combustion, photolysis and organic carbon-related processes. While propellant combustion is not a natural attenuation process in itself, it generates NO3⁻ which falls at the soil surface and readily dissolves in water. Therefore, it must be considered as a potential contributor to the NO₃ load in groundwater. Attenuation processes notably include photolysis of propellant residues at the soil surface, however, photolysis of solid propellant was shown to release only low amount of NO₃⁻ relative to photolysis of NG in solution (Bordeleau *et al.*, 2012b). Therefore, it is not clear whether this process contributes to the NO_3^{-1} load in pore water. In contrast, degradation of NG by organic-carbon related processes in subsurface soils may release significant amounts of NO3, as shown by experiments conducted with unsaturated soil columns, using two types of soil (organic-carbon rich and organic-carbon poor), under sterilized and non-sterilized conditions (Bordeleau et al., 2012a). Biodegradation by bacteria can also contribute to NG attenuation, however this process is not considered a potential contributor to the NO₃ load in pore water, as the effluent of the non-sterilized experimental columns contained little NO3. This observation may be explained by the fact that indigenous bacteria consumed the biotically- or abiotically-released NO3⁻ for their growth. Similar observations are reported in other NG biodegradation studies (Accashian et al., 2000; Ducrocq et al., 1989; White et al., 1996b).

This paper presents the NO_3^- isotopic results obtained on laboratory and field water samples. Laboratory NO_3^- -containing water samples representative of each of the selected processes are analyzed for their isotopic ratios, and dual isotopic domains are delineated for each process. Water samples were then collected at different depths in the unsaturated zone at an active anti-tank firing position, where surface soils contain between 300 and 600 mg/kg NG. The isotopic ratios of NO_3^- in pore water are compared with the domains representing each degradation process, in order to identify which process contributes to the NO_3^- load in pore water at this site. Finally, the laboratory and field samples are compared with the isotopic domains documented for other common sources of NO_3^- in shallow aquifers.

9.2.2 Chemicals and reagents

Degradation experiments were carried out on double-base propellants, NC powder, and dissolved NG. Two different types propellants were used, namely AKB 204 (61% NC, 37.5% NG, and 1.5% ethylcentralite), collected during the live firing of 84-mm Carl-Gustav ammunition, as well as Powder C (65% NC, 34% NG, 1% ethyl centralite), which was made for research purposes. Pure military-grade NC powder was obtained from GD-OTS (Valleyfield, QC). The NG solutions (15 mg/L) were prepared by stirring Powder C grains in ultrapure water for 7 days, which dissolved 25% of the NG contained in the grains. The solution was then filtered on a 0.45 µm membrane. For the analysis of NG, OmniSolv LC-MS grade methanol was used. Finally, for experiments on the oxidation of NO₂⁻ to NO₃⁻ in the presence of ultraviolet light, the NO₂⁻ solution was prepared from sodium nitrite (NaNO₂) dissolved in ultrapure water.

9.2.3 Laboratory degradation experiments

The first degradation experiment was done on a fresh NG solution, in order to characterize the non fractionated isotopic ratios of the NO₂ groups. To do so, a sample of NG solution was passed through a Cd column to completely degrade NG and release all NO₂ groups. Then, controlled degradation experiments have been carried out both indoors and outdoors to produce NO_3^- through the selected processes.

First, for NO₃⁻ coming from propellant combustion, fresh AKB 204 propellant residues from the live firing of 84-mm anti-tank ammunition were collected. The training event took place at the firing position where pore water samples were also collected. To collect the propellant residues, a series of aluminum traps containing a thin layer of distilled water were placed on the ground

behind the firing position. As training proceeded, propellant residues were expelled rearwards from the shoulder launcher, and landed in the traps. The content of the traps was then poured into a 4-L amber glass bottle, and brought back to the laboratory where it was filtered on a 0.45 µm membrane. The filtered extract was then frozen and kept in darkness.

Second, characterization of organic carbon-related degradation processes taking place in the sub-surface was done in soil columns maintained under unsaturated conditions (Bordeleau *et al.*, 2012a). Briefly, experiments were done on columns filled with either sand (<0.1% organic carbon) or carbon-rich soil (2.8% organic carbon), under sterilized or non-sterilized conditions. Both soils were collected several hundred meters away from the anti-tank firing position, and were not contaminated with EMs. Fragments of AKB 204 propellant were spread on top of the columns. The columns were watered three times a week; the effluent was collected at the bottom using fiberglass wicks to allow water dripping out of the columns, and NG and NO₃⁻ concentrations were determined. A few samples were selected for isotopic analyses.

Finally, photolysis of dissolved NG was conducted in a hermetically-closed 1-L quartz bottle exposed to sunlight (Bordeleau et al., (2012b). Three successive experiments took place during summer (two) and fall 2010 (one), which lasted between 33 and 77 days each. Water samples were collected weekly, and concentrations of NG and NO3⁻ were determined. Based on the progression of the degradation reaction, some samples were selected for isotopic analyses. Additionally, new experiments were conducted on NC powder and Powder C grains, for the collection of samples for isotopic analyses only. For these experiments, ultrapure water was poured into eight glass petri dishes. NC powder and Powder C grains were each added to four petri dishes, and the dishes were hermetically closed with guartz lids before being exposed to sunlight over a period of two weeks during summer 2011. Individual petri dishes were sacrificed after 4, 8, 12 and 15 days; their solutions were filtered on 0.45 µm membranes, and analyzed for their NO_3^- concentration and isotopic values. Lastly, experiments on oxidation of NO_2^- to NO_3^- in the presence of ultraviolet light were conducted in the laboratory, using a homemade photoreactor with an ultraviolet lamp (3UV[™] from UVP, Upland, CA) emitting at 254 nm. The NO2⁻ solution was placed in a 1-L quartz bottle and exposed to the ultraviolet light for a total of two days. Samples were collected and analyzed at t=0, 1 and 2 days; isotopic analyses were performed on the bulk solution (i.e. the NO₂⁻ and NO₃⁻ together).

9.2.4 Pore water sampling

Water samples from the unsaturated zone were collected from lysimeters installed at 0.75, 1.8 and 5.0 m below ground surface at 20 m behind the anti-tank firing point. In total, 70 samples were collected over two years (2009-2011), between the months of May and November, for the analysis of NG, DNG, MNG and NO_3^- concentrations. Complete results and protocols are described in Bordeleau et al. (2012c). Out of these samples, 13 were selected for isotopic analyses, as they met the minimum concentration and volume requirements to allow analysis. These samples were filtered on a 0.45 µm membrane and frozen until analysis.

9.2.5 Sample preparation

For the analysis of NG in water samples, a volume of 1 mL of sample was mixed with 1 mL of methanol. The solution was vortexed and filtered on a 0.45 µm membrane before injection into a high performance liquid chromatograph (HPLC).

For analyses of NO_3^- concentration and isotope ratios, the presence of NG in water samples is undesirable because it releases NO_3^- not originally present in the sample, during ion chromatography and preparation of samples for isotopic analyses. Therefore, NG was removed from solution before performing those analyses, using solid-phase extraction cartridges (Bordeleau *et al.*, 2012d).

For isotopic analyses, samples were prepared according to the method presented in Smirnoff et al. (2012), which allows the analysis of samples with low NO_2^- and NO_3^- concentrations (>0.1 mg/L N-NO_2^- or N-NO_3^-). None of the samples contained sufficient amounts of NO_2^- to allow its analysis, therefore only NO_3^- was treated. Briefly, after removing the NG from solution, the samples were diluted to 0.1 mg/L N-NO₃⁻ (for a final volume of 92.5 mL) using ultra-pure water. A volume of 7.5 mL of EDTA solution (17 g/L), and 2.9 g NaCl, were added. The pH was adjusted to 8.5 using solutions of NaOH and HCl of various concentrations. Samples were then passed through a glass column filled with Cd pellets, at a flow rate of 7 mL/min, in order to reduce NO_3^- to NO_2^- . The sample was then distributed in 15-mL amber glass bottles, capped with *Teflon*® septa, and kept in darkness at 4°C. On the day of the analysis, sodium azide (NaN₃) was added to the samples, to further reduce NO_2^- to nitrous oxide (N₂O).

9.2.6 Analytical procedures

NG analyses were performed with a HPLC Agilent (Santa Clara, CA) HP 1200 equipped with a G1322A degasser, a G1311A quaternary pump, a G1329A autosampler and a G1315D UV diode array detector monitoring at 205, 217 and 254 nm. The solvent was a mixture of water and methanol (50:50 v/v) at a flow rate of 1 mL/min. The column was a Zorbax Eclipse XBD-C18 (150 mm x 4.6 mm x 5 μ m), eluted with 50:50 MeOH/water (v/v). The column temperature was maintained at 25°C during the analysis, and the injection volume was 20 μ L. The detection limit was 0.1 mg/L.

 NO_3^- and NO_2^- ions were determined using the ICS-2000 chromatograph from Dionex (Sunnyvale, CA) with 4mm PAC AS18 ion exchange resin. The system maintained a constant pressure of 1964 psi, a flow rate of 1 mL/min of 23mM KOH, a column temperature of 30°C, and a current of 60mA at the suppressor. The detection limit was 0.05 mg/L NO_3^- and 0.01 mg/L NO_2^- .

The N₂O obtained through the chemical preparation protocol was analyzed using an isotopic ratio mass spectrometer (IRMS) at the Delta-Lab of the Geological survey of Canada (Quebec, QC). The gaseous N₂O was injected in a modified pre-concentration system (Pre-Con, Thermo Scientific) through a gas chromatograph (GC) interface in continuous flow with a Delta Plus XL IRMS. The pre-concentration system is equipped with a gold furnace and two GC columns: a pre-furnace column ensures that only pure N₂O enters the furnace, and a main, post-furnace column separates N₂ from O₂ after decomposition of N₂O.

9.2.7 Calculations

The isotopic ratios are presented in δ notation in per mil (‰). This notation expresses the difference in the ratios of heavy to light isotopes (¹⁵N/¹⁴N, ¹⁸O/¹⁶O) between a sample and an international standard, relative to this standard (see Eq. 1); the standards are atmospheric N₂ and the Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) for N and O, respectively. The precision is 0.6 ‰ for both δ^{15} N and δ^{18} O values.

 $\delta^{15}N$ (‰) = ([(¹⁵N / ¹⁴N)_x - (¹⁵N / ¹⁴N)_{ref})] / (¹⁵N / ¹⁴N)_{ref}) x 1000

where x= sample, and ref= internationally accepted standard.

To monitor the isotopic ratios during a reaction, the ratios can be plotted against the degree of completion of the reaction. The degree of completion is often calculated based on the consumption

of reactant. However, because the NG molecule contains three NO₂ groups which can be released subsequently, the extent of completion of the reaction is better expressed in terms of NO₂⁻ released, rather than consumed NG. Knowing that the NO₂⁻ released in solution is progressively oxidized to NO₃⁻, concentrations of both ions were combined.

9.3 Results and discussion

9.3.1 Non fractionated isotopes of the NO₂ groups on NG

The δ^{15} N and δ^{18} O results obtained for the non fractionated NO₂ groups from the completely degraded sample of NG solution (using the Cd column) are -2.5 and +13.5‰, respectively (Figure 41A and B). Interpreting the complete set of isotopic results requires to first understand these results. As mentioned before, in presence of oxygen, NO₂⁻ is rapidly oxidized to NO₃⁻. Oxidation occurred for all our laboratory and field samples as they ultimately contained less than 0.1 mg/L N-NO₂⁻. For nitrification of NO₂⁻ to NO₃⁻, the added O atom was reported to likely come from water rather than air (Hollocher, 1984). There is no documentation for the provenance of the third O atom during oxidation of NO₂⁻ to NO₃⁻ in the absence of bacteria, however if the same principle applies, considering the δ^{18} O value of the water used for the experiments (-12.3‰), the δ^{18} O value of the resulting non fractionated NO₃⁻ should be +4.9‰ (Figure 41B). In a closed system, even if fractionation occurs, this ratio should be observed in the NO₃⁻ pool at 100% completion of the resulting NO₃⁻ should be +16.8‰ (Figure 41B).

9.3.2 Evaluation of nitrate δ^{15} N and δ^{18} O values as indicators of NG degradation

To verify whether nitrate isotopes can be useful for following NG degradation, the evolution of δ^{15} N and δ^{18} O values during NG photolysis experiments is investigated. This specific process is chosen because controlled photolysis in a closed system and under sterile conditions allows monitoring the isotopic ratios in the complete pool of degradation products over the whole course of the experiments.

In the water samples, fractionation is observed on both ratios. A clear $\delta^{15}N$ increase appears during the reaction, from values around -26 to -25‰ at 5-12% of reaction completion, to -8.8‰, at 78% completion (Figure 41A). No sample was collected at 100% completion, but projecting a line through the results would lead to the non-fractionated $\delta^{15}N$ value of -2.5‰. The photolysis reaction therefore causes a classic type of fractionation, favouring the light (¹⁴N) isotope during bond breaking.



Figure 41. δ¹⁵N (A) and δ¹⁸O (B) values as a function of reaction completion (%) for NG photolysis in sunlight

The δ^{18} O evolution is somewhat more complex (Figure 41B). The first δ^{18} O ratio corresponds to NO₃⁻ theoretically formed with a third O atom coming from water. Then, a sharp increase is observed, and after 18% of reaction completion the values are higher than the theoretical δ^{18} O ratio for NO₃⁻ formed with a third O atom coming from atmospheric O₂. After 40% of completion, the δ^{18} O ratios decrease and remain stable onward. This δ^{18} O trend does not fit the typical fractionation pattern where either the light or the heavy isotope is favoured. It rather reflects the fact that the isotopes of the newly formed NO₃⁻ result from fractionation during two distinct reactions, namely the release of NO₂ groups from NG and their oxidation into NO₃⁻.

Indeed, during the release of NO_2 groups, a small isotope effect is expected on the O atoms, even though they are not directly involved in the bond being broken. Buchwald and Casciotti
(2010) reported that the presence of ¹⁸O in NO₂⁻ molecules decreases their vibrational energy and favours bonding between N and a third O atom to form NO₃⁻. Using the same argument, the presence of ¹⁸O in NO₂ groups might hinder bond breaking between N and the central part of the NG molecule. Therefore, the release of NO₂ groups during NG degradation might first favour the light isotopes of O in the NO₂ groups, leaving the heavy isotopes in the residual NG.

Likewise, during oxidation of NO₂⁻ to NO₃⁻, a small isotope effect could affect the O atoms in the NO₂⁻ molecule, as the presence of ¹⁸O sensibly facilitates bond formation between the N and a third O atom to form NO₃⁻ (Buchwald et Casciotti, 2010). Furthermore, the addition of the third O atom could cause a larger isotope effect on this O atom itself, as it is directly involved in bond formation. The oxidation of NO₂⁻ to NO₃⁻, which occurred in all photolysis samples, could be due to the presence of dissolved O₂ in the solution, or to a photochemical effect related to the exposure of the solution to sunlight. To verify whether the photochemical transformation of NO₂⁻ into NO₃⁻ can cause fractionation, a preliminary test was on a NO₂⁻ to be transformed into NO₃⁻. A significant δ^{18} O increase was observed in the solution: from -5.6‰ at t=0, to +18.3 and +29.1‰ after one and two days, respectively. The 2-day value exceeds the δ^{18} O is taking place. In fact, the photochemistry of NO₂⁻ and NO₃⁻ involves the direct transformation of NO₃⁻, and the indirect transformation of NO₂⁻ into NO₃⁻ into NO₃⁻ into NO₃⁻ into NO₃⁻ into NO₃⁻ into NO₃⁻ and NO₃⁻ into NO₃⁻ through other intermediates (Mack et Bolton, 1999). Such reversible reactions could be responsible for the observed increase in δ^{18} O values.

Interpreting δ^{18} O values during NG degradation therefore seems complex, especially when considering contexts where multiple sources or degradation processes may concur. In contrast, the N atoms are usually directly involved in bond breaking and are conserved during transformations between NO₂⁻ and NO₃⁻, which allows a simpler interpretation of δ^{15} N ratios related to the degradation process.

9.3.3 Isotopic ratios of NO₃⁻ from laboratory samples and field water samples

While results for NG photolysis in the previous section have been interpreted in terms of their evolution throughout the reaction within a closed system, this cannot be done for NO₃⁻ samples from propellant combustion or from soil column experiments, because: 1) nitrate samples from the combustion of propellant are collected after live fire training, which cannot be controlled, and

2) column experiments represent an open system. Instead, all further interpretations will use dual isotopic domains representing each individual process.

To begin with, results for NO₃⁻ coming from the photolysis of NG, NC and double-base propellant all form a single isotopic domain (Figure 42). In comparison, the ratios for NO₃⁻ from the combustion of propellant are heavier in terms of δ^{15} N, but similar in terms of δ^{18} O values. The δ^{15} N ratios of NO₃⁻ in the combustion samples are also heavier than the non fractionated ratios of NO₂ groups on the parent NG molecule, similarly to δ^{15} N values of NO_x produced from coal-fired power plants which are heavier than in coal (Heaton, 1990). Finally, the isotopic domain of soil column effluent samples, where degradation was promoted by the presence of organic carbon, is located between the domains of photolysis and combustion (Figure 42). In this case, some samples have a lighter, and others, a heavier δ^{15} N ratio than that of non fractionated NO₂ groups from NG. This observation can be explained by the fact that soil columns are an open system, as opposed to the laboratory photolysis experiments which were done in a closed system.

When compared to the isotopic ratios of laboratory samples, the δ^{15} N ratios measured in pore water samples collected at the anti-tank firing position fall in the range measured for carbon-related degradation in soil columns (Figure 42). Noteworthy, the δ^{18} O ratios in pore water samples are generally lower than the ratios measured in the laboratory samples. However, as mentioned earlier, the interpretation of δ^{18} O values is complex. Snider et al. (2010) have also observed lower than expected δ^{18} O ratios in soil nitrate, which they attributed partially to an exchange of O atoms between NO₃⁻ and water. The authors noted that because the amount of O exchange varies greatly between studies and appears to be rate-related, it is unlikely that the microbial end-member for nitrification can be accurately predicted. Moreover, the nitrate δ^{18} O values may vary with the season during which nitrification takes place as precipitation signals change with mean temperature (Savard *et al.*, 2010). Considering all these factors, the δ^{15} N ratios seem more useful than the δ^{18} O ratios for detecting natural attenuation of EMs in groundwater.

Considering δ^{15} N values only, the isotopic ratios in all field water samples are consistent with the results from the carbon-related degradation in soil columns. These results showed that when water containing dissolved NG transits through an unsaturated sterililized soil with a poor organic carbon content (<0.1%), little NG degradation occurs. In contrast, in a soil containing 2.8% organic carbon, NG is quickly degraded, independently of whether the soil had been sterilized or not (Bordeleau *et al.*, 2012a). Such degradation of EMs in presence of organic carbon has been

observed for TNT in unsaturated soil columns (Singh *et al.*, 2008), and for NG and RDX in anoxic sediments (Xu *et al.*, 2010). At the anti-tank firing position, the organic carbon content in the top 30 cm of soil varies between 3.0 and 5.8%, which would favor NG degradation and release of NO_3^- in pore water (Bordeleau *et al.*, 2012a).

Moreover, NO_3^- concentration in pore water at the anti-tank firing position increases with depth (Bordeleau *et al.*, 2012c). The average N-NO₃⁻ concentration in all water samples collected over two years at 0.75, 1.8 and 5.0 m below ground surface is 0.63, 1.57 and 1.98 mg/L, respectively (Figure 43). Because reactions involving organic carbon take place as water is moving downward through the soil profile, the deeper the sample, the more NG will have degraded, resulting in a higher NO_3^- concentration. Therefore, both the isotopes and concentrations in pore water are consistent with the sub-surface degradation processes involving organic carbon.



Figure 42. Isotopic ratios of NO₃⁻ in laboratory-generated samples and in water samples from different depths in the unsaturated zone

However, because the isotopic domains of NO₃⁻ from photolysis and combustion are located on either side of the field water sample domain, a contribution of these two processes to the NO₃⁻ load in pore water is also possible. To verify the role of these two processes, the isotopic trends are scrutinized at different depths in the unsaturated zone.

9.3.4 Evolution of isotopic ratios in pore water samples at different depths

When comparing the results from water samples obtained at increasing depth in the unsaturated zone, we note a general pattern of decreasing δ^{15} N and δ^{18} O values (Figure 42). However, the δ^{18} O domains delineated for different depths overlap, confirming that the NO₃⁻ δ^{18} O values related to NG or NC degradation are complex. In contrast, the δ^{15} N values show a clear decreasing trend with increasing depth at four specific sampling dates (Figure 43). These dates were chosen because water samples were collected for isotopic analyses in more than one lysimeter, which was not always possible as some lysimeters were often dry (Bordeleau *et al.*, 2012c). Clearly, for each selected date, the δ^{15} N ratios at shallow depths are close to the ratios for combustion and far from the ratios for photolysis. This trend is compatible with the concept that combustion can produce NO₃⁻ with a typical isotopic signal visible at the soil surface. Then, as water moves downward, the isotopic signal is modified by the production of sub-surface carbon-related nitrate. The longer the transit times for NG, the greater the contribution of carbon-related processes to the total NO₃⁻ load in pore water.

While photolysis has been shown to participate in the natural attenuation of NG present within propellant grains at the soil surface (Bordeleau *et al.*, 2012b), it does not appear to contribute to the NO₃⁻ load in pore water. During controlled experiments, the release of NO₃⁻ from photolysis of dry propellant at the soil surface was shown to be much more limited than for photolysis of NG in solution (Bordeleau *et al.*, 2012b). In contrast, propellant combustion releases NO₃⁻, which is then rapidly dissolved by precipitation or snow melt events, causing peaks of NO₃⁻ concentration in water from the unsaturated zone, shortly after training events (Bordeleau *et al.*, 2012c). Therefore, if training events coincide with recharge and sampling periods, NO₃⁻ with a combustion-related isotopic signal may be present in pore water samples from shallow depths.

The pattern of decreasing $\delta^{15}N$ values with increasing depth is particularly interesting, because to our knowledge, it has not been documented for other sources of NO₃⁻ in the unsaturated zone. In fact, downward NO₃⁻ transport itself does not change the $\delta^{15}N$ values (Fogg *et al.*, 1998; Green *et al.*, 2008; Minet *et al.*, 2012; Semaoune *et al.*, 2012). Moreover, if denitrification or exchange of NO₃-N with soil particles occurs in a soil profile, it should cause an increase in $\delta^{15}N$ values of residual NO₃⁻ (Delwiche et Steyn, 1970; Fogg *et al.*, 1998; Handley *et al.*, 2001). The $\delta^{15}N$ decrease observed here can therefore only be satisfactorily explained by processes related to propellant constituent degradation.



Figure 43. Change in δ^{15} N values (selected dates) and concentrations (all dates) of NO₃⁻ in water from different depths in the unsaturated zone at the anti-tank firing position

9.3.5 Comparison of isotopic domains of propellant-related and other NO₃⁻ sources

The isotopic ratios obtained in this study were compared with isotopic domains documented for common NO₃⁻ sources. The ratios for photolysis and combustion are distinctive, but the ratios for sub-surface processes overlap with other common domains (Figure 44). The ratios measured in pore water also fall within these domains. At the anti-tank firing position where the pore water samples were collected, manure and septic waste can be ruled out as potential sources, because there is no such source near the site. The observed trends for pore water samples therefore seem to reflect a mixture of NO₃⁻ derived from combustion and carbon-related degradation of EMs (Figure 44). One should keep in mind that for other training ranges where several NO₃⁻ sources may coexist, a classic dual isotopic plot might not suffice to infer if EM sources release NO₃⁻, except if degradation is dominated by combustion or photolysis. Such scenario may be holding at open burning/open detonation (OB/OD) sites, or at sites where wastewater lagoons or heavily contaminated surface water bodies are present.



Figure 44. Comparison of isotopic ratios of NO₃⁻ obtained in laboratory samples and field pore water samples, with the isotopic domains of common NO₃⁻ sources (pale grey rectangles) documented by Kendall (2007).

9.4 Conclusion

The isotopic results presented here provide important information on the processes which play a role in natural attenuation of EMs and release of NO₃⁻ at anti-tank firing points, known to be among the most contaminated military training sites. Results indicate that propellant combustion may contribute to the NO₃⁻ concentrations in water from the unsaturated zone, but as water moves downward in the profile, carbon-related degradation processes attenuating dissolved NG become dominant. Due to an overlap of the isotopic domains representing nitrate from carbon-related processes and other sources, a classic dual isotopic plot might not be sufficient for inferring the presence of NO₃⁻ from EM sources in groundwater. However, at sites where photolysis or combustion are expected to control EM degradation, identification of the source might be possible because the domains for those processes are distinctive. Therefore, the results from the laboratory degradation experiments constitute novel isotopic data for a source of NO₃⁻ that was practically not documented before, and they represent a basis to which future studies can refer for understanding contamination by energetic materials in different contexts.

RÉFÉRENCES

- Accashian JV, Smets BF & Kim BJ (2000) Aerobic biodegradation of nitroglycerin in a sequencing batch reactor. *Water Environment Research* 72(4):499-506.
- Accashian JV, Vinopal RT, Kim BJ & Smets BF (1998) Aerobic growth on nitroglycerin as the sole carbon, nitrogen, and energy source by a mixed bacterial culture. Applied and Environmental Microbiology 64(9):3300-3304.
- Adrian NR (1996) The biodegradation of propellants M31A1E1 and NOSIH-AA2 in compost, soil slurries, and liquid cultures. US Army Corps of Engineers Research Laboratories, Champaign, IL. USACERL Technical Report 96/83.
- Ampleman G, Thiboutot S, Lewis J, Marois A, Jean S, Gagnon A, Bouchard M, Jenkins T, Hewitt A, Pennington JC & Ranney TA (2003) Evaluation of the Contamination by Explosives in Soils, Biomass and Surface Water at Cold Lake Air Weapon Range (CLAWR), Alberta. Phase I Report. Defence Research Development Canada Valcartier, Quebec City. DRDC-Valcartier TR-2003-208.
- Auer N, Hedger JN & Evans CS (2005) Degradation of nitrocellulose by fungi. *Biodegradation* 16(3):229-236.
- Bedford CD, Carpenter PS & Nadler MP (1996) Solid-state photodecomposition of energetic nitramines (RDX and HMX). Naval Air Warfare Center Weapons Division, China Lake, CA. Report NAWCWPNS TP 8271.
- Bellavance-Godin A (2009) Devenir environnemental des résidus de propulsif aux positions de tir anti-char à travers la zone non saturée. M.Sc. thesis, INRS-ETE, Quebec City. 131 p.
- Bellavance-Godin A, Martel R, Ampleman G & Thiboutot S (2010) Environmental fate and transport of nitroglycerin from propellant residues at firing positions in the unsaturated zone. In: Characterization and fate of gun and rocket propellant residues on testing and training ranges - Interim Report 2. U.S. Army Engineer Research and Development Center, Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Hanover, NH. ERDC/CRREL TR-10-13.
- Beller H, Madrid V, Hudson GB, McNab WW & Carlsen T (2004) Biochemistry and Natural Attenuation of Nitrate in Groundwater at an Explosive Test Facility. *Applied Geochemistry* 19:1483-1494.
- Bener P (1972) Approximate values of intensity of natural ultraviolet radiation for different amounts of atmospheric ozone. US Army Research and Development Group (Europe), New York, NY. Contract number DAJA37-68-C-1017.
- Bernstein A, Adar E, Ronen Z, Lowag H, Stichler W & Meckenstock RU (2010) Quantifying RDX biodegradation in groundwater using δ¹⁵N isotope analysis. *Journal of Contaminant Hydrology* 111(1-4):25-35.
- Bernstein A, Ronen Z, Adar E, Nativ R, Lowag H, Stichler W & Meckenstock RU (2008) Compoundspecific isotope analysis of RDX and stable isotope fractionation during aerobic and anaerobic biodegradation. *Environmental Science and Technology* 42(21):7772-7777.

- Bhaumik S, Christodoulatos C, Korfiatis GP & Brodman BW (1997) Aerobic and anaerobic biodegradation of nitroglycerin in batch and packed bed bioreactors. Water Science and Technology 36(2-3):139-146.
- Bordeleau G (2007) Étude hydrogéologique de la base aérienne de Cold Lake, Alberta, et détermination de l'origine du nitrate dans l'eau souterraine. M.Sc. thesis, INRS-ETE, Quebec City. 111 p.
- Bordeleau G, Martel R, Ampleman G & Thiboutot S (2008a) Environmental Impacts of Training Activities at an Air Weapons Range. *Journal of Environmental Quality* 37(2):308-317.
- Bordeleau G, Martel R, Ampleman G & Thiboutot S (2012a) Degradation of nitroglycerin in unsaturated soils in the presence of organic carbon. *To be submitted*.
- Bordeleau G, Martel R, Ampleman G & Thiboutot S (2012b) Photodegradation of RDX and NG in the context of military training ranges. *To be submitted*.
- Bordeleau G, Martel R, Ampleman G, Thiboutot S & Poulin I (2011) The fate and transport of nitroglycerin in soils and groundwater at anti-tank firing positions. *Joint Meeting of the Canadian Quaternary Association and the Canadian Chapter of the International Association of Hydrogeologists (GeoHydro 2011).* Quebec City, QC.
- Bordeleau G, Martel R, Ampleman G, Thiboutot S & Poulin I (2012c) The fate and transport of nitroglycerin in the unsaturated zone at active and legacy anti-tank firing positions. *Journal of Contaminant Hydrology* 142-143:11-21.
- Bordeleau G, Martel R, Lévesque R, Ampleman G, Thiboutot S & Marois A (2012d) Overestimation of nitrate concentrations in water samples due to the presence of nitroglycerin or hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine. *Journal of Chromatography A* 1252:130-135.
- Bordeleau G, Savard MM, Martel R, Ampleman G & Thiboutot S (2008b) 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.
- Brochu S, Diaz E, Thiboutot S, Ampleman G, Marois A, Gagnon A, Hewitt AD, Bigl SR, Walsh ME, Walsh MR, Bjella K, Ramsey C, Taylor S, Wingfors H, Qvafort U, Karlsson RM, Ahlberg M, Creemers A & van Ham N (2009) Assessment of 100 Years of Military Training at Canadian Forces Base Petawawa. Defence Research Development Canada -Valcartier, Quebec City, QC. DRDC-Valcartier TR-2008-118.
- Buchwald C & Casciotti KL (2010) Oxygen isotopic fractionation and exchange during bacterial nitrite oxidation. *Limnology and Oceanography* 55(3):1064-1074.
- Burton DT & Turley SD (1995) Reduction of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) toxicity to the cladoceran Ceriodaphnia dubia following photolysis in sunlight. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 55(1):89-95.
- CCME (2003) Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life: Summary table. http://www.ccme.ca/initiatives/water.html (Consulted May 2012)

- Chen DJZ & MacQuarrie KTB (2005) Correlation of δ^{15} N and δ^{18} O in NO₃⁻ during denitrification in groundwater. *Journal of Environmental Engineering and Science* 4(3):221-226.
- Christodoulatos C, Bhaumik S & Brodman BW (1997) Anaerobic biodegradation of nitroglycerin. Water Research 31(6):1462-1470.
- Christodoulatos C, Pal N & Bhaumik S (1995) Anaerobic biodegradation of nitroglycerin by digester sludge. *Twenty-Seventh Mid-Atlantic Industrial Waste Conference*. Sengupta AK (Édit.) Technomic Publishing Co.
- Clark DT & Stephenson PJ (1982) An esca study of the surface chemistry of cellulose nitrates and double based propellants, with particular reference to their degradation in ultra-violet light. *Polymer Degradation and Stability* 4(3):185-193.
- Clark ID & Fritz P (1997) Environmental Isotopes in Hydrogeology. Lewis Publishers, Boca Raton, Fla. 290 p
- Clausen J, Korte N, Dodson M, Rob J & Rieven S (2006) Conceptual Model for the Transport of Energetic Residues from Surface Soil to Groundwater by Range Activities. US Army Corps of Engineers, Engineer Research and Development Center, Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Hanover, NH. ERDC/CRREL Report TR-06-18.
- Clausen J, Scott C & Osgerby I (2011) Fate of nitroglycerin and dinitrotoluene in soils at small arms training ranges. *Soil and Sediment Contamination* 20:649-671.
- Cofman V & Devore HB (1929) Changes in nitrocellulose when exposed to light. *Nature* 123(3090):87.
- Coleman NV, Nelson DR & 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.
- Delwiche CC & Steyn PL (1970) Nitrogen isotope fractionation in soils and microbial reactions. Environmental Science and Technology 4(11):929-935.
- Devore HB, Pfund AH & Cofman V (1929) A study of the action of light of different wave-lengths on nitrocellulose. *The Journal of Physical Chemistry* 33(11):1836-1842.
- Diamond D (2008) Determination of nitrate/nitrite in brackish or seawater by flow injection analysis. QuiChem Method 31-107-04-1-A. Lachat Instruments, Loveland, CO.
- Diaz E, Brochu S, Thiboutot S, Ampleman G, Marois A & Gagnon A (2007) Energetic Materials and Metals Contamination at CFB/ASU Wainwright, Alberta, Phase I. Defence Research and Development Canada - Valcartier, Quebec City. DRDC-Valcartier TR-2007-385.
- DiBartolo B, Pacheco DP & Schulz MJ (1979) Spectroscopic investigations of energetic materials and associated impurities. Naval Explosive Ordnance Disposal Facility Research and Development Department, Indian Head, MD. TR-211.
- DiGnazio FJ, Krothe NC, Baedke SJ & Spalding RF (1998) δ¹⁵N of nitrate derived from explosive sources in a karst aquifer beneath the Ammunition Burning Ground, Crane Naval Surface Warfare Center, Indiana, USA. *Journal of Hydrology* 206(3-4):164-175.

- Ducrocq C, Servy C & Lenfant M (1989) Bioconversion of glyceryl trinitrate into mononitrates by Geotrichum candidum. *FEMS Microbiology Letters* 65(1-2):219-222.
- Ducrocq C, Servy C & Lenfant M (1990) Formation of glyceryl 2-mononitrate by regioselective bioconversion of Glyceryl trinitrate: Efficiency of the filamentous fungus Phanerochaete chrysosporium. *Biotechnology and Applied Biochemistry* 12(3):325-330.
- Ellis IHV, Hodgson JR, Hwang SW, Halpap LM & Helton DO (1978) Disposition and metabolism and Ames test of additional compounds. Midwest Research Institute, Kansas City, MO. Progress report no. 6, NTIS: PC AO3/MF-AO1.
- Environment Canada (2010) Depletion of the ozone layer. (Consulted December 2012)
- Environment Canada (2012) National Climate Data and Information Archive (Jean-Lesage Internal Airport and Laval University weather stations). http://climate.weatheroffice.gc.ca/climateData/canada_e.html
- Environment Canada & Ministère de l'Environnement du Québec (1992) Guide méthodologique de caractérisation des sédiments. Québec, QC.
- Epstein S & Winkler CA (1951) Studies on RDX and Related Compounds. VI. The Homogeneous Hydrolysis of Cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) and Cyclotetramethylenetetranitramine (HMX) in Aqueous Acetone, and its Application to Analysis of HMX and RDX. *Canadian Journal of Chemistry* 29(9):731-733.
- Fogg GE, Rolston DE, Decker DL, Louie DT & Grismer ME (1998) Spatial variation in nitrogen isotope values beneath nitrate contamination sources. *Ground Water* 36(3):418-426.
- Fournier D, Halasz A, Spain J, Fiurasek P & 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.
- Francoeur-Leblond N, Martel R, Bordeleau G, Parent M, Paradis S, Ampleman G & Thiboutot S (2012) Groundwater and surface water study for potential contamination by energetic materials, metals and related compounds at the Landforce Central Area Training Center (LFCATC) Meaford. Phase I to IV, Final report. INRS-ETE, Quebec City, QC. Report R-1340.
- Green CT, Fisher LH & Bekins BA (2008) Nitrogen fluxes through unsaturated zones in five agricultural settings across the United States. *Journal of Environmental Quality* 37(3):1073-1085.
- Halasz A, Thiboutot S, Ampleman G & Hawari J (2010) Microwave-assisted hydrolysis of nitroglycerin (NG) under mild alkaline conditions: New insight into the degradation pathway. *Chemosphere* 79(2):228-232.
- Handley LL, Johnston AM, Hallett PD, Scrimgeour CM & Wheatley RE (2001) Development of δ^{15} N stratification of NO₃⁻ in soil profiles. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 15(15):1274-1278.

- Hawari J, Halasz A, Groom C, Deschamps S, Paquet L, Beaulieu C & 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 & 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.
- Heaton THE (1986) Isotopic Studies of Nitrogen Pollution in the Hydrosphere and Atmosphere: a Review. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)* 59:87-102.
- Heaton THE (1990) 15N/14N ratios of NOx from vehicle engines and coal-fired power stations. *Tellus, Series B* 42 B(3):304-307.
- Heilmann HM, Wiesmann U & Stenstrom MK (1996) Kinetics of the alkaline hydrolysis of high explosives RDX and HMX in aqueous solution and adsorbed to activated carbon. *Environmental Science and Technology* 30(5):1485-1492.
- Hempfling C (1997) Ultraviolet/oxidation treatment of explosive wastewaters using a commercial process. *Environmental Progress* 16(3):164-170.
- Herrmann M, Büchel D & Klein M (1993) ABIWAS- Programm zur Berechnung des abiotischen Abbaus von Chemikalien in Gewässern. Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung 5(5):275-276.
- Hewitt A & Bigl SR (2005) Elution of energetic compounds from propellant and Composition B residues. Engineer Research and Development Center, Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Hanover, NH. ERDC/CRREL TR-05-13.
- Hoffsommer JC, Kubose DA & Glover DJ (1977) Kinetic isotope effects and intermediate formation for the aqueous alkaline homogeneous hydrolysis of 1,3,5-triaza-1,3,5-trinitrocyclohexane (RDX). *Journal of Physical Chemistry* 81(5):380-385.
- Hollocher TC (1984) Source of the oxygen atoms of nitrate in the oxidation of nitrite by Nitrobacter agilis and evidence against a P-O-N anhydride mechanism in oxidative phosphorylation. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 233(2):721-727.
- Hon DNS & Gui TL (1986) Photodegradation of cellulose nitrate. *Polymer Photochemistry* 7(4):299-310.
- Jenkins TF, Bartolini C & Ranney TA (2003) Stability of CL-20, TNAZ, HMX, RDX, NG, and PETN in moist, unsaturated soil. US Army Corps of Engineers, Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Hanover, NH. ERDC/CRREL TR-03-7.
- Jenkins TF, Hewitt AD, Grant CL, Thiboutot S, Ampleman G, Walsh ME, Ranney TA, Ramsey CA, Palazzo AJ & Pennington JC (2006) Identity and distribution of residues of energetic compounds at army live-fire training ranges. *Chemosphere* 63(8):1280-1290.
- Jenkins TF, Hewitt AD, Walsh ME, Ranney TA, Ramsey CA, Grant CL & Bjella KL (2005) Representative sampling for energetic compounds at military training ranges. *Environmental Forensics* 6(1):45-55.

- Johnson BJ, Melde BJ, Leska IA, Charles PT & Hewitt AD (2011) Solid-phase extraction using hierarchical organosilicates for enhanced detection of nitroenergetic targets. *Journal of Environmental Monitoring* 13(5):1404-1409.
- Jones WH (1954) Mechanism of the homogeneous alkaline decomposition of cyclotrimethylenetrinitramine: Kinetics of consecutive second- and first-order reactions. A polarographic analysis for cyclotrimethylenetrinitramine. *Journal of the American Chemical Society* 76(3):829-835.
- Just CL & Schnoor JL (2004) Phytophotolysis of Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) in Leaves of Reed Canary Grass. *Environmental Science and Technology* 38(1):290-295.
- Kendall C (1998) Tracing Nitrogen Sources and Cycling in Catchments. *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*, Kendall C & Mcdonnell JJ (Édit.) Elsevier, New-York. p 519-576.
- Kendall C, Elliott EM & Wankel SD (2007) Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science, 2nd edition,* Blackwell Publishing. p 375-449.
- Kim-Shapiro DB, Gladwin MT, Patel RP & Hogg N (2005) The reaction between nitrite and hemoglobin: the role of nitrite in hemoglobin-mediated hypoxic vasodilation *Journal of Inorganic Biochemistry* 99(1):237-246.
- Kim BJ, Alleman JE & Quivey DM (1998) Alkaline Hydrolysis/Biodegradation of Nitrocellulose Fines. US Army Corps of Engineers, Construction Engineering Research Laboratories, Champaign, IL. USACERL Technical Report 98/65.
- Kubose DA & Hoffsommer JC (1977) Photolysis of RDX in aqueous solutions: Initial studies. Naval Surface Weapons Center, Silver Spring, Maryland. Technical Report 77-20, AD A042199.
- Liu DHW, Spanggord RJ, Bailey HC, Javitz HS & Jones DCL (1984) Toxicity of TNT wastewaters to aquatic organisms. Vol. I. Acute toxicity of LAP wastewater and 2,4,6-trinitrotoluene. SRI International, Menlo Park, CA. Final Report AD A142144.
- Lopez-Lopez M, Alegre JMR, Garcia-Ruiz C & Torre M (2011) Determination of the nitrogen content of nitrocellulose from smokeless gunpowders and collodions by alkaline hydrolysis and ion chromatography. *Analytica Chimica Acta* 685(2):196-203.
- Mack J & Bolton JR (1999) Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: A review. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 128(1-3):1-13.
- Marois A, Gagnon A, Thiboutot S, Ampleman G & Bouchard M (2004) Caractérisation des sols de surface et de la biomasse dans les secteurs d'entraînement, Base des Forces Canadiennes, Valcartier. Defence Research and Development Canada Valcartier, Quebec City. DRDC-Valcartier TR-2004-206.
- Marshall SJ & White GF (2001) Complete denitration of nitroglycerin by bacteria isolated from a washwater soakaway. *Applied and Environmental Microbiology* 67(6):2622-2626.

- Martel R, Bellavance-Godin A, Lévesque R & Côté S (2010a) Determination of nitroglycerin and its degradation products by solid-phase extraction and LC-UV. *Chromatographia* 71(3-4):285-289.
- Martel R & Bordeleau G (2007) Groundwater and surface water study for potential contamination by energetic materials, metals and related compounds at CFB Gagetown. Final Report. INRS-ETE, Quebec City. Report R-938.
- Martel R, Bordeleau G, Ait-Ssi L, Ross M, Comeau G, Ampleman G & Thiboutot S (2007a) Groundwater and Surface Water Study for Potential Contamination by Energetic Materials, Metals and Related Compounds at the Cold Lake Air Weapon Range (CLAWR): Final Report. INRS-ETE, Quebec City. Report No R-746.
- Martel R, Bordeleau G, Trépanier L, Thiboutot S, Ampleman G, Gagnon A & Marois A (2010b) The environmental fate of nitroglycerin (NG) from double-base propellant residues - A study of NG transport between soils and groundwater at a former antitank firing position. INRS-ETE, Quebec City. Report R-1130.
- Martel R, Mailloux M, Gabriel U, Lefebvre R, Thiboutot S & Ampleman G (2009) Behaviour of Energetic Materials in Ground Water at an Anti-Tank Range. *Journal of Environmental Quality* 38:75-92.
- Martel R, Nadeau V, Bordeleau G, Comeau G, Ballard JM, Guay C, Ross M, Parent M & Brochu S (2007b) Groundwater and surface water study for potential contamination by energetic materials, metals and related compounds at the Canadian Forces Base Petawawa (Ontario) Defence Research Development Canada Valcartier, Quebec City, QC. DRDC-Valcartier CR-2007-046.
- McIlvin MR & Altabet MA (2005) Chemical conversion of nitrate and nitrite to nitrous oxide for nitrogen and oxygen isotopic analysis in freshwater and seawater. *Analytical Chemistry* 77(17):5589-5595.
- Meng M, Sun WQ, Geelhaar LA, Kumar G, Patel AR, Payne GF, Speedie MK & Stacy JR (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.
- Merck&Co (2008) The Merck Veterinary Manual. Merck & Co, Whitehouse Station, NJ. http://www.merckvetmanual.com/mvm/index.jsp (Consulted April 2010)
- Minet E, Coxon CE, Goodhue R, Richards KG, Kalin RM & Meier-Augenstein W (2012) Evaluating the utility of ¹⁵N and ¹⁸O isotope abundance analyses to identify nitrate sources: A soil zone study. *Water Research* 46(12):3723-3736.
- Monteil-Rivera F, Paquet L, Giroux R & Hawari J (2008) Contribution of hydrolysis in the abiotic attenuation of RDX and HMX in coastal waters. *Journal of Environmental Quality* 37(3):858-864.
- Muradov NZ (1994) Solar detoxification of nitroglycerine-contaminated water using immobilized titania. *Solar Energy* 52(3):283-288.

- Pennington JC, Brannon J, Gunnison D, Harrelson D, Zakikhani M, Miyares P, Jenkins T, Clarke J, Hayes C, Ringleberg D, Perkins E & Fredrickson H (2001) Monitored Natural Attenuation of Explosives. *Soil and Sediment Contamination* 10(1):45-70.
- Pennington JC & Brannon JM (2002) Environmental Fate of Explosives. *Thermochimica Acta* 384:163-172.
- Pennington JC, Thorn KA, Cox LG, MacMillan DK, Yost S & Laubscher RD (2007) Photochemical decomposition of Composition B and its components. US Army Corps of Engineers, Engineer Research and Development Center, Vicksburg, MS. ERDC/EL TR-07-16.
- Pesari H & Grasso D (1993) Biodegradation of an inhibitory nongrowth substrate (nitroglycerin) in batch reactors. *Biotechnology and Bioengineering* 41(1):79-87.
- Peyton GR, LeFaibre MH & Maloney SW (1999) Verification of RDX Photolysis Mechanism. US Army Corps of Engineers, Engineer Research and Development Center, Champaign, IL. CERL Technical Report 99/93.
- Poulin I, Gagnon A, Marois A & Kervarec M (2012) Combustion by-products emitted during the decontamination of soils by in-situ burning- Development of a remediation strategy for surface soilscontaminated with energetic materials by thermal process: Phase 5. Defence Research Development Canada - Valcartier, Quebec City, QC. DRDC-Valcartier TN-012-072.
- Poulin I & Marois A (2010) In-situ nitroglycerin decontamination of an antitank firing position: Development of a remediation strategy for surface soils contaminated with energetic materials by thermal process: Phase 4. Defence Research and Development Canada -Valcartier, Quebec City, QC. DRDC-Valcartier TM-2010-194.
- Poulin I, Nadeau G & Gagnon A (2009) Development of a remediation strategy for surface soils contaminated with energetic materials by thermal processes; Phases 1, 2 and 3. Defence Research and Development Canada Valcartier, Quebec City, QC. DRDC-Valcartier TR-2009-150.
- Robertson T, Martel R, Quan DM, Ampleman G, Thiboutot S, Jenkins T & Provatas A (2007) Fate and transport of 2,4,6-Trinitrotoluene in loams at a former explosives factory. *Soil and Sediment Contamination: an International Journal* 16(2):(in print).
- Santé Canada (2010) *Summary of guidelines for canadian drinking water quality.* <u>http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/2010-sum_guide-res_recom/index-eng.php</u> (Consulted April 2012)
- Savard MM, Somers G, Smirnoff A, Paradis D, Van Bochove E & Liao S (2010) Nitrate isotopes unveil distinct seasonal N-sources and the critical role of crop residues in groundwater contamination. *Journal of Hydrology* 381(1-2):134-141.
- Schmidt MWI, Skjemstad JO, Czimczik CI, Glaser B, Prentice KM, Gelinas Y & Kuhlbusch TAJ (2001) Comparative analysis of black carbon in soils. *Global Biogeochemical Cycles* 15(1):163-167.

- Semaoune P, Sebilo M, Templier J & Derenne S (2012) Is there any isotopic fractionation of nitrate associated with diffusion and advection? *Environmental Chemistry* 9(2):158-162.
- Servent D, Ducrocq C, Henry Y, Guissani A & Lenfant M (1991) Nitroglycerin metabolism by Phanerochaete chrysosporium: Evidence for nitric oxide and nitrite formation. *Biochimica et Biophysica Acta - General Subjects* 1074(2):320-325.
- Sharma A, Sundaram ST, Zhang YZ & Brodman BW (1995a) Biodegradation of nitrate esters. II. degradation of nitrocellulose by a fungus isolated from a double-base propellant. *Journal of Applied Polymer Science* 55(13):1847-1854.
- Sharma A, Sundaram ST, Zhang YZ & Brodman BW (1995b) Nitrocellulose degradation by a coculture of Sclerotium rolfsii and Fusarium solani. *Journal of Industrial Microbiology* 15(1):1-4.
- Singh N, Hennecke D, Hoerner J, Koerdel W & Schaeffer A (2008) Mobility and degradation of trinitrotoluene/metabolites in soil columns: Effect of soil organic carbon content. *Journal* of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering 43(7):682-693.
- Smirnoff A, Savard MM, Vet R & Simard M-C (2012) Nitrogen and triple oxygen isotopes in nearroad air samples using chemical conversion and thermal decomposition. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* (in press).
- Snider DM, Spoelstra J, Schiff SL & Venkiteswaran JJ (2010) Stable oxygen isotope ratios of nitrate produced from nitrification: ¹⁸O-labeled water incubations of agricultural and temperate forest soils. *Environmental Science and Technology* 44(14):5358-5364.
- Spalding RF & Fulton JW (1988) Groundwater munition residues and nitrate near Grand Island, Nebraska, U.S.A. *Journal of Contaminant Hydrology* 2(2):139-153.
- Spanggord RJ, Mabey WR, Mill T, Chou TW, Smith JH, Lee S & Roberts D (1983) Environmental Fate Studies on Certain Munition Wastewater Constituents. Final Report, Phase IV - Lagoon Studies. SRI International, Menlo Park, CA. Final Report AD-138550.
- Spanggord RJ, Mill T, Chou TW, Mabey WR, Smith JH & Lee S (1980) Environmental fate studies on certain munitions wastewater constituents. Phase II. Laboratory studies. SRI International, Menlo Park, CA. Final Report AD A099256.
- Thiboutot S, Ampleman G, Gagnon A, Marois A, Jenkins TF, Walsh ME, Thorne PG & Ranney TA (1998) Characterisation of antitank firing ranges at CFB Valcartier, WATC Wainwright and CFAD Dundurn. Defence Research Development Canada Valcartier, Quebec City. DREV R-9809.
- Thiboutot S, Ampleman G, Marois A, Gagnon A, Bouchard M, Hewitt A, Jenkins TF, Walsh M, Bjella K & Ranney TA (2004) Environmental conditions of surface soils, CFB Gagetown training area: delineation of the presence of munitions related residues. Phase III, final report. Defence Research and Development Canada - Valcartier, Quebec City. DRDC-Valcartier TR-2004-205.

- Thiboutot S, Ampleman G, Marois A, Gagnon A & Gilbert D (2009) Nitroglycerine deposition from M-72 antitank rocket riring. Defence Research and Development Canada -Valcartier, Quebec City. DRDC-Valcartier TR-2009-003.
- Thiboutot S, Ampleman G, Marois A, Gagnon A, Gilbert D, Tanguay V & Poulin I (2007) Deposition of gun propellant residues from 84-mm Carl Gustav rocket firing. Defence Research and Development Canada - Valcartier, Quebec City. DRDC-Valcartier TR-2007-408.
- Thiboutot S, Ampleman G, Marois A, Gagnon A, Martel R & Bordeleau G (2010) Persistence and fate of NG in legacy antitank ranges. Defence Research and Development Canada -Valcartier, Quebec City. DRDC-Valcartier TR-2010-059.
- Thompson KT, Crocker FH & Fredrickson HL (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.
- Tsaplev YB (2004) Alkaline hydrolysis of nitroglycerin and activation of luminol chemiluminescence. *High Energy Chemistry* 38(3):174-179.
- USEPA (1983) Methods for the Chemical Analysis of Water and Wastes (EPA-600/4-79-020), Method 353.2: Nitrogen, Nitrate-Nitrite (Colorimetric, Automated, Cadmium Reduction). USEPA, Washington, DC. www.epa.gov/region6/6lab/methods/353_2.pdf (Consulted February 2012)
- USEPA (1998) Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in ground water. Office of Research and Development, USEPA, Washington, DC. EPA/600/R-98/128.
- USEPA (1999a) GCSolar Program. Édit Center for Exposure Assessment Modeling (Ceam) UAthens, GA).
- USEPA (1999b) Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites. Office of Solid Waste and Emergency Response, USEPA, Washington, DC. Directive number 9200.4-17P.
- USEPA (2006) Method 8330B Nitroaromatics and nitramines by high performance liquid chromatography (HPLC). USEPA, Washington, DC. http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/pdfs/8330b.pdf (Consulted May 2012)
- USEPA (2009) National primary drinking water regulations. USEPA, Washington, DC. http://water.epa.gov/drink/contaminants/upload/mcl-2.pdf (Consulted April 2010)
- Walsh ME, Taylor S, Hewitt AD, Walsh MR, Ramsey CA & Collins CM (2010) Field observations of the persistence of Comp B explosives residues in a salt marsh impact area. *Chemosphere* 78(4):467-473.
- Walsh ME, Walsh M, Taylor S, Douglas TA, Collins CM & Ramsey CA (2012a) Accumulation of propellant residues in surface soils of military training range firing points. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*.

- Walsh MR (2009) User's manual for the CRREL multi-increment sampling tool. U.S. Army Engineer Research and Development Center, Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Hanover, NH. ERDC/CRREL SR-09-1.
- Walsh MR, Walsh ME, Ampleman G, Thiboutot S, Brochu S & Jenkins T (2012b) Munitions propellants residue deposition rates on military training ranges. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 37(4):393-406.
- Waring CE & Krastins G (1970) The kinetics and mechanism of the thermal decomposition of nitroglycerin. *Journal of Physical Chemistry* 74(5):999-1006.
- Wendt TM, Cornell JH & Kaplan AM (1978) Microbial degradation of glycerol nitrates. *Applied* and Environmental Microbiology 36(5):693-699.
- Wheals BB & Ellison MJ (1989) Hydrolysis studies on nitrocelluloses, nitroglycerine and gunshot residues using anion chromatography. *Forensic Science International* 41(1-2):147-162.
- White GF & Snape JR (1993) Microbial cleavage of nitrate esters: Defusing the environment. Journal of General Microbiology 139(9):1947-1957.
- White GF, Snape JR & Nicklin S (1996a) Bacterial biodegradation of Glycerol trinitrate. International Biodeterioration and Biodegradation 38(2):77-82.
- White GF, Snape JR & Nicklin S (1996b) Biodegradation of glycerol trinitrate and pentaerythritol tetranitrate by Agrobacterium radiobacter. *Applied and Environmental Microbiology* 62(2):637-642.
- WMO (2010) Scientific assessment of ozone depletion: 2010. World Meteorological Organization, Global Ozone Research and Monitoring Project—Report No. 52.
- Xu W, Dana KE & Mitch WA (2010) Black carbon-mediated destruction of nitroglycerin and RDX by hydrogen sulfide. *Environmental Science and Technology* 44(16):6409-6415.
- Zepp RG & Cline DM (1977) Rates of direct photolysis in aquatic environment. *Environmental Science and Technology* 11(4):359-366.
- Zhang YZ, Sundaram ST, Sharma A & Brodman BW (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 & 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, Hintsa EJ & Lee YT (1988) Infrared Multiphoton Disociation of RDX in a Molecular Beam. *Journal of Chemical Physics* 88(2):801-810.

ANNEXES

ANNEXE A: RÉSULTATS CHIMIQUES

Note pour tous les tableaux : n.d. = non détecté; n.a. = non analysé

Tableau A1: Résultats pour les expériences de photolyse du RDX et de la NG en solution, et dela NC en suspension, en laboratoire

- Tableau A2: Résultats pour les expériences de photolyse du RDX et de la NG en solution, à

 l'extérieur
- Tableau A3: Résultats pour les expériences de photolyse (plats de petri) sur des particules de RDX et de Poudre C solides, à l'extérieur

Tableau A4: Résultats pour les expériences de biodégradation en fioles (échantillons d'eau)

- Tableau A5: Résultats pour les expériences de biodégradation en fioles (échantillons de particules solides de propulsif)
- Tableau A6: Résultats pour les expériences d'hydrolyse en solution
- Tableau A7: Résultats pour les expériences de stabilité thermique en solution
- Tableau A8 : Résultats pour les expériences en colonnes avec le carbone organique (échantillons d'eau)
- Tableau A9: Résultats pour les expériences en colonnes avec le carbone organique (échantillons de sol)

Tableau A10: Résultats pour les essais en fiole avec le carbone organique

Tableau A11: Résultats isotopiques pour les matériaux énergétiques (ME) purs

Tableau A12: Résultats isotopiques pour le nitrate produit par photolyse du RDX en laboratoire

Tableau A13: Résultats isotopiques pour le nitrate produit par photolyse à l'extérieur

Tableau A14 : Résultats isotopiques pour le nitrate produit par combustion ou détonation

 Tableau A15 : Résultats isotopiques pour le nitrate produit lors des essais en lien avec le carbone organique

 Tableau A16 : Résultats isotopiques pour le nitrate dans les échantillons d'eau (zone saturée ou non saturée) des sites d'entraînement militaire

.

Tableau A1. Résultats pour les expériences de photolyse du RDX et de la NG en solution, et de la NC en suspension, en laboratoire

Code	ME	Date	Heure	Longueur d'ondes (nm)	Temp. (°C)	Temps (heures)	Temps (jours)	RDX/NG (mg/L)	N-(NO2-+NO3-) (mg/L)	Rendement molaire de N-(NO ₂ -+NO ₃ -) (mol N/mol EM)
RDX A1	RDX	06/07/2010	8h45	254	20	0.1	0.00	13.28	0.00	-
RDX A2	RDX	06/07/2010	9h20	254	20	0.3	0.01	9.08	0.32	1.20
RDX A3	RDX	06/07/2010	9h40	254	20	0.7	0.03	6.36	0.65	1.48
RDX A4	RDX	06/07/2010	10h	254	20	1.0	0.04	4.24	0.87	1.52
RDX A5	RDX	06/07/2010	10h20	254	20	1.3	0.06	2.74	1.09	1.64
RDX A6	RDX	06/07/2010	10h40	254	20	1.7	0.07	1.49	1.27	1.71
RDX A7	RDX	06/07/2010	11h	254	20	2.0	0.08	0.70	1.36	1.71
RDX B1	RDX	08/07/2010	0h30	302	20	0.5	0.02	13.08	0.05	
RDX B2	RDX	08/07/2010	6h	302	20	6.0	0.25	3.42	0.90	1.45
RDX B3	RDX	08/07/2010	12h	302	20	12.0	0.50	0.62	1.11	1.40
RDX B4	RDX	08/07/2010	18h	302	20	18.0	0.75	0.10	1.21	1.45
RDX B5	RDX	09/07/2010	Oh	302	20	24.0	1.00	0.00	1.32	1.57
RDX B6	RDX	09/07/2010	6h	302	20	30.0	1.25	0.00	1.36	1.62
RDX B7	RDX	09/07/2010	12h15	302	20	36.0	1.50	0.00	1.44	1.71
RDX B8	RDX	10/07/2010	Oh	302	20	48.0	2.00	0.00	1.52	1.81
RDX CO	RDX	-	-	302	6	0.1	0.00	13.28	0.03	-
RDX C1	RDX	11/07/2010	12h	302	6	0.6	0.02	13.05	0.05	-
RDX C2	RDX	11/07/2010	18h	302	6	6.5	0.27	2.66	1.04	1.55
RDX C3	RDX	12/07/2010	0h	302	6	12.5	0.52	0.39	1.23	1.51
RDX C4	RDX	12/07/2010	6h	302	6	18.5	0.77	0.04	1.29	1.55
RDX C5	RDX	12/07/2010	11h30	302	6	24.0	1.00	0.00	1.37	1.64
RDX C6	RDX	12/07/2010	17h25	302	6	29.9	1.25	0.00	1.46	1.75
RDX C7	RDX	12/07/2010	23h30	302	6	36.0	1.50	0.00	1.53	1.82
RDX C8	RDX	13/07/2010	11h30	302	6	48.0	2.00	0.00	1.62	1.93
RDX D1	RDX	18/10/2010	16h15	365	20	0.1	0.00	13.36	0.05	
RDX D2	RDX	20/10/2010	18h15	365	20	50.0	2.08	13.05		
RDX D3	RDX	23/10/2010		365	20	120.0	5.00	12.91	0.14	5.03
RDX D4	RDX	27/10/2010	17h15	365	20	217.0	9.04	12.58	- 19 - 19 - 19	입었는 것이
RDX D5	RDX	01/11/2010	17h15	365	20	337.0	14.04	12.12	0.06	0.75
RDX D7	RDX	08/11/2010	16h15	365	20	504.0	21.00	11.53		-
RDX E1	RDX	11/02/2011		302	20	0.1	0.00	13.01	-0.03	0.00
RDX E2	RDX	11/02/2011		302	20	3.0	0.13	5.90	0.72	1.61
RDX E3	RDX	11/02/2011		302	20	6.0	0.25	2.66	1.11	1.69
RDX E4	RDX	11/02/2011		302	20	10.5	0.44	0.64	1.30	1.66
RDX E5	RDX	12/02/2011		302	20	14.0	0.58	0.11	1.35	1.66
RDX E6	RDX	14/02/2011		302	20	72.0	3.00	-	1.55	1.89
RDX E7	RDX	15/02/2011		302	20	92.0	3.83	-	1.68	2.05
RDX E8	RDX	16/02/2011		302	20	120.0	5.00	-	1.76	2.14
RDX E9	RDX	17/02/2011		302	20	144.0	6.00	n.d.	1.85	2.25
RDX	RDX	18/02/2011		302	20	168.0	7.00	<u> </u>	1.85	2.26
RDX F0	RDX	18/02/2011	12h02	254	20	0.1	0.00	13.01	-0.04	0.00
RDX F1	RDX	18/02/2011	12h32	254	20	0.5	0.02	1.91	1.39	1.98
RDX F2	RDX	18/02/2011	13h10	254	20	1.0	0.04	0.04		<u>a an an tha an an</u>
RDX F3	RDX	18/02/2011	13h40	254	20	1.5	0.06	n.d.	2.25	2.74

RDX F4	RDX	18/02/2011	14h10	254	20	2.0	0.08	n.d.	2.29	2.79
RDX F5	RDX	18/02/2011	14h45	254	20	2.6	0.11	n.d.	-2.25	
RDX F6	RDX	18/02/2011	15h10	254	20	3.0	0.13	n.d.	2.32	2.83
RDX F7	RDX	18/02/2011	16h10	254	20	4.0	0.17	n.d.	2.39	2.91
RDX F8	RDX	18/02/2011		254	20	6.0	0.25		2.28	2.78
RDX F9	RDX	18/02/2011		254	20	10.0	0.42	-	2.20	2.68
NC A1	NC	06/07/2010	11h30	254	20	0.0	0.00	120	0.07	0.00
NC A2	NC	06/07/2010	12h	254	20	0.5	0.02	120	0.11	0.00
NC A3	NC	06/07/2010	12h30	254	20	1.0	0.04	119	0.15	0.00
NC A4	NC	06/07/2010	14h30	254	20	3.0	0.13	117	0.43	0.00
NC A5	NC	06/07/2010	17h30	254	20	6.0	0.25	115	0.73	0.01
NC A6	NC	06/07/2010	20h30	254	20	9.0	0.38	111	1.22	0.01
NC A7	NC	06/07/2010	23h15	254	20	11.8	0.49	108	1.64	0.01
NC A8	NC	07/07/2010	5h30	254	20	18.0	0.75	98	2.99	0.02
NC A9	NC	07/07/2010	11h30	254	20	24.0	1.00	89	4.11	0.03
NC A10	NC	07/07/2010	23h30	254	20	36.0	1.50	64	7.39	0.06
NC B1	NC	18/08/2010	10h	254	20	0.0	0.00	15	0.01	0.00
NC B2	NC	18/08/2010	11h	254	20	1.0	0.04	15		
NC B3	NC	18/08/2010	13h	254	20	3.0	0.13	15		
NC B4	NC	18/08/2010	16h	254	20	6.0	0.25	14	0.15	0.01
NC B5	NC	18/08/2010	23h45	254	20	12.0	0.50	15	-	
NC B6	NC	19/08/2010	5h45	254	20	18.0	0.75	14	0.20	0.01
NC B7	NC	19/08/2010	13h45	254	20	26.0	1.08	12	0.38	0.03
NC B8	NC	19/08/2010	23h45	254	20	36.0	1.50	11	0.49	0.03
NC B9	NC	20/08/2010	11h45	254	20	48.0	2.00	11	0.58	0.04
NC B10	NC	20/08/2010	23h45	254	20	60.0	2.50	9	0.75	0.05
NC B11	NC	21/08/2010	11h45	254	20	72.0	3.00	14	0.18	0.01
NC C1	NC	14/02/2011		-	20	72.0	3.00	200	0.10	0.00
NC C2	NC	15/02/2011		-	20	92.0	3.83	206	0.04	0.00
NC C3	NC	16/02/2011			20	120.0	5.00	206	0.04	0.00
NC C4	NC	18/02/2011		-	20	0.3	7.00	205	0.05	0.00
NC C5	NC	21/02/2011		-	20	168.0	10.00	203	0.07	0.00
NG A1	NG	13/07/2010	11h40	254	5	0.1	0.00	4.26		
NG A2	NG	13/07/2010	12h10	254	5	0.5	0.02	4.05		
NG A3	NG	13/07/2010	12h40	254	5	1.0	0.04	4.00		-
NG A4	NG	13/07/2010	14h40	254	5	3.0	0.13	3.43		
NG A5	NG	13/07/2010	17h40	254	5	6.0	0.25	2.64		
NG A6	NG	13/07/2010	23h30	254	5	9.0	0.38	2.27	-	en e
NG A7	NG	14/07/2010	2h30	254	5	12.0	0.50	1.74	-	-
NG A8	NG	14/07/2010	8h30	254	5	18.0	0.75	1.06	-	
NG A9	NG	14/07/2010	14h30	254	5	24.0	1.00	0.48		
NG A10	NG	15/07/2010	2h35	254	5	36.1	1.50	0.27		ni Na siste
NG A11	NG	15/07/2010	14h30	254	5	45.0	1.88	0.12		
NG B1	NG	15/07/2010	14h45	254	20	0.1	0.00	4.29	_	
NG B2	NG	15/07/2010	15h15	254	20	0.5	0.02	4.05	-	-
NG B3	NG	15/07/2010	15h45	254	20	1.0	0.04	3.96	-	-
NG B4	NG	15/07/2010	17h45	254	20	3.0	0.13	3.41	-	-
NG B5	NG	15/07/2010	20h45	254	20	6.0	0.25	2.57	-	-
NG B6	NG	15/07/2010	23h45	254	20	9.0	0.38	1.93	-	÷ .
NG B7	NG	16/07/2010	2h45	254	20	12.0	0.50	1.49	-	-

NG B8	NG	16/07/2010	8h45	254	20	18.0	0.75	0.81	-	-
NG B9	NG	16/07/2010	14h45	254	20	24.0	1.00	0.47	-	-
NG B10	NG	17/07/2010	2h45	254	20	36.0	1.50	0.22	-	-
NG B11	NG	17/07/2010	14h45	254	20	48.0	2.00	0.00	-	-
NG C1	NG	19/07/2010	9h45	302	20	0.1	0.00	13.10	0.00	0.00
NG C2	NG	20/07/2010	9h35	302	20	24.0	1.00	6.47	0.74	1.80
NG C3	NG	21/07/2010	9h40	302	20	48.0	2.00	3.19	1.47	2.41
NG C4	NG	22/07/2010	9h35	302	20	72.0	3.00	1.34	1.87	2.57
NG C5	NG	23/07/2010	9h50	302	20	96.0	4.00	0.75	-	
NG C6	NG	24/07/2010		302	20	120.0	5.00	0.27	2.59	3.27
NG C7	NG	25/07/2010		302	20	144.0	6.00	0.18	-	
NG C8	NG	27/07/2010	9h15	302	20	192.0	8.00	0.00	2.36	2.92
NG D1	NG	04/08/2010	14h30	254	20	0.1	0.00	13.20	0.00	0.00
NG D2	NG	04/08/2010	17h30	254	20	3.0	0.13	6.34	0.69	1.62
NG D3	NG	04/08/2010	22h00	254	20	7.5	0.31	2.02	1.74	2.52
NG D4	NG	05/08/2010	13h25	254	20	11.9	0.50	0.63	-	-
NG D5	NG	05/08/2010	19h00	254	20	17.5	0.73	0.30	2.04	2.56
NG D6	NG	06/08/2010	7h30	254	20	30.0	1.25	n.d.	-	-
NG D7	NG	06/08/2010	19h10	254	20	41.7	1.74	n.d.	2.20	2.70
NG D8	NG	07/08/2010	7h30	254	20	54.0	2.25	n.d.	-	-
NG D9	NG	07/08/2010	18h30	254	20	65.0	2.71	n.d.	-	-
NG D10	NG	08/08/2010	7h50	254	20	78.3	3.26	n.d.	-	-
NG D11	NG	10/08/2010	10h00	254	20	94.8	3.95	n.d.	2.23	2.74

Table A2. Résultats pour les expériences de photolyse du RDX et de la NG en solution, à l'extérieur

Date	ME	Jours au total	Heures de clarté par jour	Heures de clarté cumulatives	ME (mg/L)	N-{NO2`+NO3`} (mg/L)	Rendement molaire de N-(NO ₂ -+NO ₃ -) (mol/mol EM)
30/06/2010	RDX	0	15.82	0	13.28	0.00	0.0
01/07/2010	RDX	1	15.80	16	9.24	0.25	1.0
05/07/2010	RDX	5	15.73	79	0.38	1.02	1.3
07/07/2010	RDX	7	15.70	110	0.00	1.13	1.4
07/07/2010	RDX	0	15.70	0	13.49	0.00	0.0
08/07/2010	RDX	1	15.67	16	5.79	0.57	1.2
09/07/2010	RDX	2	15.65	31	2.34	0.90	1.3
11/07/2010	RDX	3	15.60	47	0.99	1.02	1.3
12/07/2010	RDX	4	15.57	63	0.34	1.20	1.4
13/07/2010	RDX	5	15.55	78	0.11	1.21	1.4
14/07/2010	RDX	6	15.52	94	0.06	1.18	1.4
15/07/2010	RDX	7	15.48	109	0.00	1.28	1.5
16/07/2010	RDX	8	15.47	125	0.00	1.25	1.5
17/07/2010	RDX	9	15.43	140	0.00	1.32	1.6
19/07/2010	RDX	11	15.37	171	0.00	1.37	1.6
29/09/2010	RDX	0	11.80	0	13.33	0.00	0.0

01/10/2010 RDX 2 11.68 24 11.12 0.08 0.6 02/10/2010 RDX 3 11.63 35 10.49 - - 03/10/2010 RDX 5 11.52 59 4.37 0.70 1.2 05/10/2010 RDX 6 11.47 70 2.71 - - 05/10/2010 RDX 8 11.35 93 1.36 - - 07/10/2010 RDX 9 11.30 1044 1.22 - - 08/10/2010 RDX 19 10.75 215 1.20 1.4 12/10/2010 RDX 19 10.75 215 1.20 1.4 11/11/2010 RDX 30 10.18 330 1.20 1.4 11/1/1/2010 RDX 57 9.00 589 1.21 1.4 25/07/2011 RDX 2 - 1.71 - - 24/	30/09/2010	RDX	1	11.73	12	11.90	0.05	0.6
02/10/2010 RDX 3 11.63 35 10.49 - - 03/10/2010 RDX 4 11.58 47 7.17 - - 05/10/2010 RDX 6 11.47 70 2.71 - - 06/10/2010 RDX 7 11.42 82 1.67 - - 06/10/2010 RDX 9 11.30 104 1.22 - - 09/10/2010 RDX 10 11.25 116 0.94 1.05 1.3 12/10/2010 RDX 10 11.25 116 0.94 1.05 1.3 12/10/2010 RDX 13 11.08 1.49 0.36 - - - 29/10/2010 RDX 24 10.50 268 0.02 - - - 29/10/2010 RDX 57 9.00 589 1.21 1.4 - - - - - - <td>01/10/2010</td> <td>RDX</td> <td>2</td> <td>11.68</td> <td>24</td> <td>11.12</td> <td>0.08</td> <td>0.6</td>	01/10/2010	RDX	2	11.68	24	11.12	0.08	0.6
03/10/2010 RDX 4 11.58 47 7.17 - - 04/10/2010 RDX 5 11.52 59 4.37 0.70 1.2 05/10/2010 RDX 6 11.47 70 2.71 - - 06/10/2010 RDX 8 11.35 93 1.36 - - 08/10/2010 RDX 10 11.25 116 0.94 1.05 1.3 12/10/2010 RDX 13 11.08 1.49 0.36 - - 18/10/2010 RDX 12 10.75 2.15 1.20 1.4 11/11/2010 RDX 30 10.18 330 1.20 1.4 15/11/2010 RDX 57 9.00 589 1.21 1.4 25/07/2011 RDX 2 1.71 - - - 26/07/2011 RDX 2 1.71 - - - 26/07/2011<	02/10/2010	RDX	3	11.63	35	10.49	-	-
04/10/2010 RDX 5 11.52 59 4.37 0.70 1.2 05/10/2010 RDX 6 11.47 70 2.71 - - 06/10/2010 RDX 8 11.35 93 1.36 - - 08/10/2010 RDX 9 11.30 104 1.22 - - 09/10/2010 RDX 10 11.25 116 0.94 1.055 1.3 12/10/2010 RDX 19 10.75 215 1.20 1.4 23/10/2010 RDX 43 9.55 459 1.21 1.4 11/11/2010 RDX 57 9.00 589 1.25 1.5 21/11/2010 RDX 1 4.35 - - - 24/07/2011 RDX 2 - 1.71 - - 25/07/2011 RDX 2 - 1.71 - - 26/07/2011 RDX	03/10/2010	RDX	4	11.58	47	7.17	-	-
05/10/2010 RDX 6 11.47 70 2.71 - - 06/10/2010 RDX 7 11.42 82 1.67 - - 06/10/2010 RDX 8 11.35 93 1.36 - - 06/10/2010 RDX 10 11.25 116 0.94 1.05 1.3 12/10/2010 RDX 13 11.08 1.49 0.36 - - 13/10/2010 RDX 24 10.50 268 0.02 - - 29/10/2010 RDX 43 9.55 459 1.21 1.4 11/11/2010 RDX 57 9.00 589 1.25 1.5 27/11/2010 RDX 7 1 - - - 24/07/2011 RDX 1 - 435 - - 26/07/2011 RDX 2 1.71 - - - 26/07/2011 RDX 2 1.55	04/10/2010	RDX	5	11.52	59	4.37	0.70	1.2
06/10/2010 RDX 7 11.42 82 1.67 - - 07/10/2010 RDX 8 11.35 93 1.36 - - 08/10/2010 RDX 9 11.30 104 1.22 - - 08/10/2010 RDX 10 11.125 116 0.94 1.05 1.3 12/10/2010 RDX 19 10.75 215 1.20 1.4 32/10/2010 RDX 30 10.18 330 1.20 1.4 11/11/2010 RDX 30 10.18 330 1.21 1.4 25/11/2010 RDX 57 9.00 589 1.21 1.4 25/07/2011 RDX 0 - 1.359 - - 24/07/2011 RDX 1 - 4.35 - - 25/07/2011 RDX 1 1.5 0.00 1.20 1.4 05/08/2011 RDX	05/10/2010	RDX	6	11.47	70	2.71	_	
07/10/2010 RDX 8 11.35 93 1.36 - - 08/10/2010 RDX 9 11.30 104 1.22 - - 09/10/2010 RDX 10 11.25 116 0.94 1.055 1.3 12/10/2010 RDX 19 10.75 215 1.20 1.4 23/10/2010 RDX 24 10.50 268 0.02 - - 29/10/2010 RDX 43 9.55 459 1.21 1.4 25/11/2010 RDX 57 9.00 589 1.25 1.5 27/11/2010 RDX 1 - 4.35 - - 26/07/2011 RDX 1 - 4.35 - - 01/08/2011 RDX 12 - 0.00 1.27 1.5 06/07/2010 NG 0 15.70 0 13.22 0.00 0.0 08/07/2010 NG<	06/10/2010	RDX	7	11.42	82	1.67	-	
08/10/2010 RDX 9 11.30 104 1.22 - - 09/10/2010 RDX 10 11.25 116 0.94 1.05 1.3 12/10/2010 RDX 13 11.08 149 0.36 - - 18/10/2010 RDX 24 10.50 268 0.02 - - 29/10/2010 RDX 30 10.18 330 1.20 1.4 11/11/2010 RDX 30 10.18 330 1.21 1.4 25/11/2010 RDX 57 9.00 589 1.25 1.5 27/11/2010 RDX 1 - 4.35 - - 26/07/2011 RDX 2 1.71 - - - 26/07/2011 RDX 12 0.00 1.20 1.4 05/08/2011 RDX 15 0.00 1.34 1.6 07/7210 NG 1 15.67 16	07/10/2010	RDX	8	11.35	93	1.36	_	_
09/10/2010 RDX 10 11.25 116 0.94 1.05 1.3 12/10/2010 RDX 13 11.08 149 0.36 - - 18/10/2010 RDX 19 10.75 215 1.20 1.4 23/10/2010 RDX 30 10.18 330 1.20 1.4 11/11/1010 RDX 43 9.55 459 1.21 1.4 25/11/2010 RDX 57 9.00 589 1.25 1.5 27/11/2010 RDX 0 1 13.59 - - 26/07/2011 RDX 2 1.71 - - 01/08/2011 RDX 12 0.00 1.22 1.4 05/08/2011 RDX 12 0.00 1.34 16 07/07/2010 NG 1 15.67 16 12.52 0.00 0.0 08/08/2011 RDX 15 0.01 1.322 0.00 <td>08/10/2010</td> <td>RDX</td> <td>9</td> <td>11.30</td> <td>104</td> <td>1.22</td> <td><u>-</u></td> <td></td>	08/10/2010	RDX	9	11.30	104	1.22	<u>-</u>	
12/10/2010 RDX 13 11.08 149 0.36 - 18/10/2010 RDX 19 10.75 215 1.20 1.4 23/10/2010 RDX 24 10.50 268 0.02 - - 29/10/2010 RDX 30 10.18 330 1.21 1.4 11/11/2010 RDX 43 9.55 459 1.21 1.4 25/11/2010 RDX 59 8.93 607 n.d. - - 24/07/2011 RDX 1 4.35 - - - 25/07/2011 RDX 2 1.71 - - - 26/07/2011 RDX 8 0.00 1.27 1.5 00/08/2011 RDX 12 0.00 1.27 1.5 06/08/2011 RDX 15 0.00 1.32 0.00 0.0 0 09/07/2010 NG 1 15.65 31 12.7 <td< td=""><td>09/10/2010</td><td>RDX</td><td>10</td><td>11.25</td><td>116</td><td>0.94</td><td>1.05</td><td>1.3</td></td<>	09/10/2010	RDX	10	11.25	116	0.94	1.05	1.3
BA/10/2010 RDX 19 10.75 215 1.20 1.4 23/10/2010 RDX 24 10.50 268 0.02 - - 29/10/2010 RDX 30 10.18 330 1.20 1.4 29/10/2010 RDX 30 10.18 330 1.25 1.5 29/10/2010 RDX 57 9.00 589 1.21 1.4 25/11/2010 RDX 57 9.00 589 1.25 1.5 27/11/2010 RDX 1 4.35 - - 26/07/2011 RDX 1 4.35 - - 26/07/2011 RDX 2 1.71 - - 05/08/2011 RDX 12 0.00 1.34 1.6 07/07/2010 NG 0 15.70 0 13.22 0.00 0.0 08/08/2011 RDX 1 15.67 16 12.22 0.00 0.0 <	12/10/2010	RDX	13	11.08	149	0.36		_
23/10/2010 RDX 24 10.50 268 0.02 - - 29/10/2010 RDX 30 10.18 330 1.20 1.4 11/11/2010 RDX 43 9.55 459 1.21 1.4 25/11/2010 RDX 57 9.00 589 1.25 1.5 27/11/2010 RDX 59 8.93 607 n.d. - - 24/07/2011 RDX 0 13.59 - - - 26/07/2011 RDX 2 1.71 - - - 01/08/2011 RDX 8 0.000 1.20 1.4 05/08/2011 RDX 12 0.00 1.20 1.4 05/08/2011 RDX 15 0.00 1.20 1.4 05/08/2011 RDX 15 0.00 0.00 0.00 05/07/2010 NG 1 15.67 16 12.25 0.00 0.00 </td <td>18/10/2010</td> <td>RDX</td> <td>19</td> <td>10.75</td> <td>215</td> <td></td> <td>1.20</td> <td>1.4</td>	18/10/2010	RDX	19	10.75	215		1.20	1.4
Lay Jose Link Lay Lay Log Log Lay 29/10/2010 RDX 30 10.18 330 1.20 1.4 11/11/2010 RDX 57 9.00 589 1.25 1.5 27/11/2010 RDX 57 9.00 589 1.25 1.5 27/11/2010 RDX 59 8.93 607 n.d. - - 24/07/2011 RDX 0 13.59 - - - 25/07/2011 RDX 2 1.71 - - - 26/07/2011 RDX 12 0.00 1.27 1.5 06/08/2011 RDX 15 0.00 1.34 1.6 07/07/2010 NG 1 15.67 16 12.52 0.00 0.0 08/08/2011 NG 1 15.67 11.27 0.11 1.0 11/07/2010 NG 1 15.57 63 11.27	23/10/2010	RDX	24	10.50	213	0.02		
Dr. Jose Dr. K Dr. K <thdr. k<="" th=""> Dr. Dr. K<td>29/10/2010</td><td>RDX</td><td>30</td><td>10.30</td><td>330</td><td>0.02</td><td>1 20</td><td>1 4</td></thdr.>	29/10/2010	RDX	30	10.30	330	0.02	1 20	1 4
12)12010 RDX 450 9.00 589 1.12 1.4 25/11/2010 RDX 59 8.93 607 n.d. - - 24/07/2011 RDX 0 13.59 - - - 25/07/2011 RDX 1 4.35 - - - 26/07/2011 RDX 2 1.71 - - - 26/07/2011 RDX 2 0.00 1.20 1.4 05/08/2011 RDX 12 0.00 1.27 1.5 08/07/2010 NG 0 15.70 0 13.22 0.00 0.0 09/07/2010 NG 1 15.67 16 12.52 0.00 0.0 09/07/2010 NG 2 15.65 31 12.77 0.00 0.0 11/07/2010 NG 3 15.60 47 11.99 0.04 0.5 12/07/2010 NG 5 15.55 78 11.27 0.11 1.0 13/07/2010 NG 7 <td>11/11/2010</td> <td>RDX</td> <td>43</td> <td>9 55</td> <td>459</td> <td></td> <td>1.20</td> <td>1 4</td>	11/11/2010	RDX	43	9 55	459		1.20	1 4
L2/14/2010 RDX 59 8.93 607 n.d. - $24/07/2011$ RDX 0 13.59 - - $25/07/2011$ RDX 1 4.35 - - $26/07/2011$ RDX 2 1.71 - - $01/08/2011$ RDX 2 0.00 1.20 1.4 $05/08/2011$ RDX 12 0.00 1.27 1.5 $08/08/2011$ RDX 15 0.00 1.34 1.6 $07/07/2010$ NG 0 15.70 0 13.22 0.00 0.0 $08/07/2010$ NG 1 15.67 16 12.52 0.00 0.0 $11/07/2010$ NG 2 15.56 31 12.17 0.00 0.5 $12/07/2010$ NG 4 15.57 63 11.27 0.11 1.0 $13/07/2010$ NG 7 15.48 109 10.80 - - $19/07/2010$ NG 13 15.30 202 9.13	25/11/2010	RDX	57	9.00	589		1.21	1.7
21/11/2010 NDX 39 8.93 007 11.0. - 24/07/2011 RDX 0 13.59 - - 25/07/2011 RDX 1 4.35 - - 26/07/2011 RDX 2 1.71 - - 01/08/2011 RDX 8 0.00 1.20 1.4 05/08/2011 RDX 12 0.00 1.27 1.5 08/08/2011 RDX 15 0.00 1.3.22 0.00 0.0 08/07/2010 NG 0 15.70 0 13.22 0.00 0.0 08/07/2010 NG 1 15.67 16 12.52 0.00 0.0 11/07/2010 NG 2 15.65 31 12.17 0.11 1.0 13/07/2010 NG 5 15.55 78 11.22 0.18 1.4 15/07/2010 NG 7 15.48 109 10.80 - - 17/07/2010 NG 13 15.30 202 9.13	27/11/2010	PDY	50	9.00	607	nd	1.25	1.5
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	2//11/2010		35	0.95	007	11.0.		
2./07/2011 RDX 2 4.33 - - 01/08/2011 RDX 8 1.71 - - 01/08/2011 RDX 8 0.00 1.20 1.4 05/08/2011 RDX 12 0.00 1.27 1.5 08/08/2011 RDX 15 0.00 1.34 1.6 07/07/2010 NG 0 15.67 16 12.52 0.00 0.0 08/07/2010 NG 1 15.67 16 12.52 0.00 0.0 09/07/2010 NG 2 15.65 31 12.17 0.00 0.0 11/07/2010 NG 4 15.57 63 11.27 0.11 1.0 13/07/2010 NG 7 15.48 109 10.80 - - 19/07/2010 NG 11 15.37 171 9.79 - - 19/07/2010 NG 17 15.15 263 <	24/07/2011	RDX	0			13.59	-	
2010/2011 RDX 2 1 1 1 1 1 01/08/2011 RDX 12 0.000 1.20 1.4 05/08/2011 RDX 15 0.00 1.27 1.5 08/08/2011 RDX 15 0.00 1.34 1.6 07/07/2010 NG 0 15.70 0 13.22 0.00 0.0 09/07/2010 NG 1 15.67 16 12.52 0.00 0.0 11/07/2010 NG 2 15.65 31 12.17 0.00 0.0 12/07/2010 NG 4 15.57 63 11.27 0.11 1.0 13/07/2010 NG 5 15.55 78 11.22 0.18 1.4 15/07/2010 NG 7 15.48 109 10.80 - - 17/07/2010 NG 13 15.30 202 9.13 - - 25/07/2010	25/07/2011		1			4.33		
Orbol/2011 RDX 3 0 0.00 1.20 1.4 05/08/2011 RDX 12 0.00 1.27 1.5 08/08/2011 RDX 15 0.00 1.34 1.6 07/07/2010 NG 0 15.70 0 13.22 0.00 0.0 08/07/2010 NG 1 15.67 16 12.52 0.00 0.0 09/07/2010 NG 2 15.65 31 12.17 0.00 0.0 11/07/2010 NG 3 15.60 47 11.99 0.04 0.5 12/07/2010 NG 4 15.57 63 11.27 0.11 1.0 13/07/2010 NG 7 15.48 109 10.80 - - 19/07/2010 NG 13 15.37 171 9.79 - - 23/07/2010 NG 15 15.23 232 8.90 - - <td< td=""><td>01/09/2011</td><td></td><td>2 0</td><td></td><td><u>.</u></td><td>1./1</td><td>1 20</td><td>1 /</td></td<>	01/09/2011		2 0		<u>.</u>	1./1	1 20	1 /
05/06/2011 RDX 12 0.00 1.27 1.3 08/08/2011 RDX 15 0.00 1.34 1.6 07/07/2010 NG 0 15.67 0 13.22 0.00 0.0 08/07/2010 NG 1 15.67 16 12.52 0.00 0.0 08/07/2010 NG 2 15.65 31 12.17 0.00 0.0 09/07/2010 NG 3 15.60 47 11.99 0.04 0.5 12/07/2010 NG 5 15.55 78 11.22 0.18 1.4 15/07/2010 NG 7 15.48 109 10.80 - - 17/07/2010 NG 11 15.37 171 9.79 - - 21/07/2010 NG 15 15.23 232 8.90 - - 23/07/2010 NG 17 15.15 263 8.49 0.42 1.4 <	01/08/2011		0			0.00	1.20	1.4
00/02/2011 NOX 1.5 1.5.70 0.00 1.3.4 1.6 07/07/2010 NG 0 15.70 0 13.22 0.00 0.0 08/07/2010 NG 1 15.67 16 12.52 0.00 0.0 09/07/2010 NG 2 15.65 31 12.17 0.00 0.0 11/07/2010 NG 3 15.60 47 11.99 0.04 0.5 12/07/2010 NG 5 15.55 78 11.22 0.18 1.4 15/07/2010 NG 7 15.48 109 10.80 - - 17/07/2010 NG 11 15.37 171 9.79 - - 21/07/2010 NG 13 15.30 202 9.13 - - 23/07/2010 NG 17 15.15 263 8.49 0.42 1.4 30/07/2010 NG 22 14.95 338	05/08/2011	RDA	12	<u></u>	· · · ·	0.00	1.27	1.5
0//0/2010 NG 0 13.22 0.00 0.00 08/07/2010 NG 1 15.67 16 12.52 0.00 0.0 09/07/2010 NG 2 15.65 31 12.17 0.00 0.0 11/07/2010 NG 3 15.60 47 11.99 0.04 0.5 12/07/2010 NG 4 15.57 63 11.27 0.11 1.0 13/07/2010 NG 5 15.55 78 11.22 0.18 1.4 15/07/2010 NG 7 15.48 109 10.80 - - 17/07/2010 NG 11 15.37 171 9.79 - - 21/07/2010 NG 13 15.30 202 9.13 - - 23/07/2010 NG 17 15.15 263 8.49 0.42 1.4 30/07/2010 NG 27 14.73 413 6.68	06/08/2011	RUA	- 12			0.00	1.34	1.0
08/07/2010 NG 1 15.67 16 12.52 0.00 0.01 09/07/2010 NG 2 15.65 31 12.17 0.00 0.0 11/07/2010 NG 3 15.60 47 11.99 0.04 0.5 12/07/2010 NG 4 15.57 63 11.27 0.11 1.0 13/07/2010 NG 5 15.55 78 11.22 0.18 1.4 15/07/2010 NG 7 15.48 109 10.80 - - 17/07/2010 NG 11 15.37 171 9.79 - - 19/07/2010 NG 13 15.30 202 9.13 - - 23/07/2010 NG 17 15.15 263 8.49 0.42 1.4 30/07/2010 NG 27 14.73 413 6.68 0.89 2.2 10/08/2010 NG 27 14.73	07/07/2010	NG	0	15.70	0	13.22	0.00	0.0
05/07/2010 NG 2 15.55 31 12.17 0.00 0.0 11/07/2010 NG 3 15.60 47 11.99 0.04 0.5 12/07/2010 NG 4 15.57 63 11.27 0.11 1.0 13/07/2010 NG 5 15.55 78 11.22 0.18 1.4 15/07/2010 NG 7 15.48 109 10.80 - - 17/07/2010 NG 9 15.43 140 9.96 - - 19/07/2010 NG 11 15.37 171 9.79 - - 21/07/2010 NG 15 15.23 232 8.90 - - 23/07/2010 NG 17 15.15 263 8.49 0.42 1.4 30/07/2010 NG 27 14.73 413 6.68 0.89 2.2 10/08/2010 NG 33 14.45 <	08/07/2010	NG	1	15.67	16	12.52	0.00	0.0
11/07/2010 NG 3 15.60 47 11.99 0.04 0.5 12/07/2010 NG 4 15.57 63 11.27 0.11 1.0 13/07/2010 NG 5 15.55 78 11.22 0.18 1.4 15/07/2010 NG 7 15.48 109 10.80 - - 17/07/2010 NG 9 15.43 140 9.96 - - 19/07/2010 NG 11 15.37 171 9.79 - - 21/07/2010 NG 13 15.30 202 9.13 - - 23/07/2010 NG 15 15.23 232 8.90 - - 25/07/2010 NG 17 15.15 263 8.49 0.42 1.4 30/07/2010 NG 27 14.73 413 6.68 0.89 2.2 10/08/2010 NG 33 14.45 500 5.94 1.07 2.4 17/08/2010 NG 46 13	09/07/2010	NG	2	15.65	31	12.17	0.00	0.0
12/07/2010 NG 4 15.57 63 11.27 0.11 1.0 13/07/2010 NG 5 15.55 78 11.22 0.18 1.4 15/07/2010 NG 7 15.48 109 10.80 - - 17/07/2010 NG 9 15.43 140 9.96 - - 19/07/2010 NG 11 15.37 171 9.79 - - 21/07/2010 NG 13 15.30 202 9.13 - - 23/07/2010 NG 15 15.23 232 8.90 - - 25/07/2010 NG 17 15.15 263 8.49 0.42 1.4 30/07/2010 NG 22 14.95 338 7.96 0.58 1.8 04/08/2010 NG 23 14.45 500 5.94 1.07 2.4 17/08/2010 NG 40 14.12 600 4.94 1.37 2.7 23/08/2010 NG 0 13	11/07/2010	NG	3	15.60	47	11.99	0.04	0.5
13/07/2010 NG 5 15.55 78 11.22 0.18 1.4 15/07/2010 NG 7 15.48 109 10.80 - - 17/07/2010 NG 9 15.43 140 9.96 - - 19/07/2010 NG 11 15.37 171 9.79 - - 21/07/2010 NG 13 15.30 202 9.13 - - 23/07/2010 NG 15 15.23 232 8.90 - - 25/07/2010 NG 17 15.15 263 8.49 0.42 1.4 30/07/2010 NG 22 14.95 338 7.96 0.58 1.8 04/08/2010 NG 27 14.73 413 6.68 0.89 2.2 10/08/2010 NG 40 14.12 600 4.94 1.37 2.7 23/08/2010 NG 46 13.82 <td< td=""><td>12/07/2010</td><td>NG</td><td>4</td><td>15.57</td><td>63</td><td>11.27</td><td>0.11</td><td>1.0</td></td<>	12/07/2010	NG	4	15.57	63	11.27	0.11	1.0
15/07/2010 NG 7 15.48 109 10.80 - - 17/07/2010 NG 9 15.43 140 9.96 - - 19/07/2010 NG 11 15.37 171 9.79 - - 21/07/2010 NG 13 15.30 202 9.13 - - 23/07/2010 NG 15 15.23 232 8.90 - - 25/07/2010 NG 17 15.15 263 8.49 0.42 1.4 30/07/2010 NG 22 14.95 338 7.96 0.58 1.8 04/08/2010 NG 27 14.73 413 6.68 0.89 2.2 10/08/2010 NG 40 14.12 600 4.94 1.37 2.7 23/08/2010 NG 46 13.82 684 4.31 1.50 2.7 29/09/2010 NG 0 11.68 <td< td=""><td>13/07/2010</td><td>NG</td><td>5</td><td>15.55</td><td>/8</td><td>11.22</td><td>0.18</td><td>1.4</td></td<>	13/07/2010	NG	5	15.55	/8	11.22	0.18	1.4
1//0/2010 NG 9 15.43 140 9.96 - - 19/07/2010 NG 11 15.37 171 9.79 - - 21/07/2010 NG 13 15.30 202 9.13 - - 23/07/2010 NG 15 15.23 232 8.90 - - 25/07/2010 NG 17 15.15 263 8.49 0.42 1.4 30/07/2010 NG 22 14.95 338 7.96 0.58 1.8 04/08/2010 NG 27 14.73 413 6.68 0.89 2.2 10/08/2010 NG 33 14.45 500 5.94 1.07 2.4 17/08/2010 NG 40 14.12 600 4.94 1.37 2.7 23/08/2010 NG 6 13.82 684 4.31 1.50 2.7 29/09/2010 NG 5 11.52	15/07/2010	NG	/	15.48	109	10.80		-
19/07/2010 NG 11 15.37 171 9.79 - - 21/07/2010 NG 13 15.30 202 9.13 - - 23/07/2010 NG 15 15.23 232 8.90 - - 25/07/2010 NG 17 15.15 263 8.49 0.42 1.4 30/07/2010 NG 22 14.95 338 7.96 0.58 1.8 04/08/2010 NG 27 14.73 413 6.68 0.89 2.2 10/08/2010 NG 33 14.45 500 5.94 1.07 2.4 17/08/2010 NG 40 14.12 600 4.94 1.37 2.7 23/08/2010 NG 46 13.82 684 4.31 1.50 2.7 29/09/2010 NG 2 11.68 24 13.97 0.00 - 04/10/2010 NG 5 11.52 59 13.17 - - 08/10/2010 NG 13 <	1//0//2010	NG	9	15.43	140	9.96	-	-
21/0//2010 NG 13 15.30 202 9.13 - - 23/07/2010 NG 15 15.23 232 8.90 - - 25/07/2010 NG 17 15.15 263 8.49 0.42 1.4 30/07/2010 NG 22 14.95 338 7.96 0.58 1.8 04/08/2010 NG 27 14.73 413 6.68 0.89 2.2 10/08/2010 NG 33 14.45 500 5.94 1.07 2.4 17/08/2010 NG 46 13.82 684 4.31 1.50 2.7 23/08/2010 NG 0 11.80 0 13.68 0.00 - 01/10/2010 NG 2 11.68 24 13.97 0.00 - 04/10/2010 NG 5 11.52 59 13.17 - - 08/10/2010 NG 13 11.08	19/07/2010	NG	11	15.37	1/1	9.79	-	
23/07/2010 NG 15 15.23 232 8.90 25/07/2010 NG 17 15.15 263 8.49 0.42 1.4 30/07/2010 NG 22 14.95 338 7.96 0.58 1.8 04/08/2010 NG 27 14.73 413 6.68 0.89 2.2 10/08/2010 NG 33 14.45 500 5.94 1.07 2.4 17/08/2010 NG 40 14.12 600 4.94 1.37 2.7 23/08/2010 NG 46 13.82 684 4.31 1.50 2.7 29/09/2010 NG 0 11.80 0 13.68 0.00 - 01/10/2010 NG 5 11.52 59 13.17 - - 08/10/2010 NG 13 11.08 149 12.12 0.22 0.1 18/10/2010 NG 19 10.75 </td <td>21/07/2010</td> <td>NG</td> <td>13</td> <td>15.30</td> <td>202</td> <td>9.13</td> <td>-</td> <td>-</td>	21/07/2010	NG	13	15.30	202	9.13	-	-
25/07/2010 NG 17 15.15 263 8.49 0.42 1.4 30/07/2010 NG 22 14.95 338 7.96 0.58 1.8 04/08/2010 NG 27 14.73 413 6.68 0.89 2.2 10/08/2010 NG 33 14.45 500 5.94 1.07 2.4 17/08/2010 NG 40 14.12 600 4.94 1.37 2.7 23/08/2010 NG 46 13.82 684 4.31 1.50 2.7 29/09/2010 NG 0 11.80 0 13.68 0.00 - 01/10/2010 NG 2 11.68 24 13.97 0.00 - 04/10/2010 NG 5 11.52 59 13.17 - - 08/10/2010 NG 13 11.08 149 12.12 0.22 0.1 18/10/2010 NG 19 10.75 </td <td>23/07/2010</td> <td>NG</td> <td>15</td> <td>15.23</td> <td>232</td> <td>8.90</td> <td>-</td> <td>-</td>	23/07/2010	NG	15	15.23	232	8.90	-	-
30/07/2010 NG 22 14.95 338 7.96 0.58 1.8 04/08/2010 NG 27 14.73 413 6.68 0.89 2.2 10/08/2010 NG 33 14.45 500 5.94 1.07 2.4 17/08/2010 NG 40 14.12 600 4.94 1.37 2.7 23/08/2010 NG 46 13.82 684 4.31 1.50 2.7 29/09/2010 NG 0 11.80 0 13.68 0.00 - 01/10/2010 NG 2 11.68 24 13.97 0.00 - 04/10/2010 NG 5 11.52 59 13.17 - - 08/10/2010 NG 9 11.30 104 12.68 - - - 12/10/2010 NG 13 11.08 149 12.12 0.22 0.1 18/10/2010 NG 19	25/07/2010	NG	17	15.15	263	8.49	0.42	1.4
04/08/2010 NG 27 14.73 413 6.68 0.89 2.2 10/08/2010 NG 33 14.45 500 5.94 1.07 2.4 17/08/2010 NG 40 14.12 600 4.94 1.37 2.7 23/08/2010 NG 46 13.82 684 4.31 1.50 2.7 29/09/2010 NG 0 11.80 0 13.68 0.00 - 01/10/2010 NG 2 11.68 24 13.97 0.00 - 04/10/2010 NG 5 11.52 59 13.17 - - 08/10/2010 NG 9 11.30 104 12.68 - - 12/10/2010 NG 13 11.08 149 12.12 0.22 0.1 18/10/2010 NG 19 10.75 215 11.87 - - 23/10/2010 NG 24 10.50	30/07/2010	NG	22	14.95	338	7.96	0.58	1.8
10/08/2010 NG 33 14.45 500 5.94 1.07 2.4 17/08/2010 NG 40 14.12 600 4.94 1.37 2.7 23/08/2010 NG 46 13.82 684 4.31 1.50 2.7 29/09/2010 NG 0 11.80 0 13.68 0.00 - 01/10/2010 NG 2 11.68 24 13.97 0.00 - 04/10/2010 NG 5 11.52 59 13.17 - - 08/10/2010 NG 9 11.30 104 12.68 - - 12/10/2010 NG 13 11.08 149 12.12 0.22 0.1 18/10/2010 NG 19 10.75 215 11.87 - - 23/10/2010 NG 24 10.50 268 11.59 0.36 0.1 29/10/2010 NG 30 10.18	04/08/2010	NG	27	14.73	413	6.68	0.89	2.2
17/08/2010 NG 40 14.12 600 4.94 1.37 2.7 23/08/2010 NG 46 13.82 684 4.31 1.50 2.7 29/09/2010 NG 0 11.80 0 13.68 0.00 - 01/10/2010 NG 2 11.68 24 13.97 0.00 - 04/10/2010 NG 5 11.52 59 13.17 - - 08/10/2010 NG 9 11.30 104 12.68 - - 12/10/2010 NG 13 11.08 149 12.12 0.22 0.1 18/10/2010 NG 19 10.75 215 11.87 - - 23/10/2010 NG 24 10.50 268 11.59 0.36 0.1 29/10/2010 NG 30 10.18 330 11.45 - - 06/11/2010 NG 38 9.78 <	10/08/2010	NG	33	14.45	500	5.94	1.07	2.4
23/08/2010 NG 46 13.82 684 4.31 1.50 2.7 29/09/2010 NG 0 11.80 0 13.68 0.00 - 01/10/2010 NG 2 11.68 24 13.97 0.00 - 04/10/2010 NG 5 11.52 59 13.17 - - 08/10/2010 NG 9 11.30 104 12.68 - - 12/10/2010 NG 13 11.08 149 12.12 0.22 0.1 18/10/2010 NG 19 10.75 215 11.87 - - 23/10/2010 NG 24 10.50 268 11.59 0.36 0.1 29/10/2010 NG 30 10.18 330 11.45 - - 06/11/2010 NG 38 9.78 410 11.33 - - 01/06/2011 NG 0 14.86 -<	17/08/2010	NG	40	14.12	600	4.94	1.37	2.7
29/09/2010 NG 0 11.80 0 13.68 0.00 - 01/10/2010 NG 2 11.68 24 13.97 0.00 - 04/10/2010 NG 5 11.52 59 13.17 - - 08/10/2010 NG 9 11.30 104 12.68 - - 12/10/2010 NG 13 11.08 149 12.12 0.22 0.1 18/10/2010 NG 19 10.75 215 11.87 - - 23/10/2010 NG 24 10.50 268 11.59 0.36 0.1 29/10/2010 NG 30 10.18 330 11.45 - - 06/11/2010 NG 38 9.78 410 11.33 - - 01/06/2011 NG 0 14.86 - - -	23/08/2010	NG	46	13.82	684	4.31	1.50	2.7
01/10/2010 NG 2 11.68 24 13.97 0.00 - 04/10/2010 NG 5 11.52 59 13.17 - - 08/10/2010 NG 9 11.30 104 12.68 - - 12/10/2010 NG 13 11.08 149 12.12 0.22 0.1 18/10/2010 NG 19 10.75 215 11.87 - - 23/10/2010 NG 24 10.50 268 11.59 0.36 0.1 29/10/2010 NG 30 10.18 330 11.45 - - 06/11/2010 NG 38 9.78 410 11.33 - - 01/06/2011 NG 0 14.86 - - -	29/09/2010	NG	0	11.80	0	13.68	0.00	-
04/10/2010 NG 5 11.52 59 13.17 - - 08/10/2010 NG 9 11.30 104 12.68 - - 12/10/2010 NG 13 11.08 149 12.12 0.22 0.1 18/10/2010 NG 19 10.75 215 11.87 - - 23/10/2010 NG 24 10.50 268 11.59 0.36 0.1 29/10/2010 NG 30 10.18 330 11.45 - - 06/11/2010 NG 38 9.78 410 11.33 - - 01/06/2011 NG 0 14.86 - - -	01/10/2010	NG	2	11.68	24	13.97	0.00	
08/10/2010 NG 9 11.30 104 12.68 - - 12/10/2010 NG 13 11.08 149 12.12 0.22 0.1 18/10/2010 NG 19 10.75 215 11.87 - - 23/10/2010 NG 24 10.50 268 11.59 0.36 0.1 29/10/2010 NG 30 10.18 330 11.45 - - 06/11/2010 NG 38 9.78 410 11.33 - - 01/06/2011 NG 0 14.86 - - -	04/10/2010	NG	5	11.52	59	13.17	-	
12/10/2010 NG 13 11.08 149 12.12 0.22 0.1 18/10/2010 NG 19 10.75 215 11.87 - - 23/10/2010 NG 24 10.50 268 11.59 0.36 0.1 29/10/2010 NG 30 10.18 330 11.45 - - 06/11/2010 NG 38 9.78 410 11.33 - - 01/06/2011 NG 0 14.86 - - -	08/10/2010	NG	9	11.30	104	12.68		
18/10/2010 NG 19 10.75 215 11.87 23/10/2010 NG 24 10.50 268 11.59 0.36 0.1 29/10/2010 NG 30 10.18 330 11.45 - - 06/11/2010 NG 38 9.78 410 11.33 - - 01/06/2011 NG 0 14.86 - - -	12/10/2010	NG	13	11.08	149	12.12	0.22	0.1
23/10/2010 NG 24 10.50 268 11.59 0.36 0.1 29/10/2010 NG 30 10.18 330 11.45 - - 06/11/2010 NG 38 9.78 410 11.33 - - 01/06/2011 NG 0 14.86 - -	18/10/2010	NG	19	10.75	215	11.87		
29/10/2010 NG 30 10.18 330 11.45 - - 06/11/2010 NG 38 9.78 410 11.33 - - 01/06/2011 NG 0 14.86 - -	23/10/2010	NG	24	10.50	268	11.59	0.36	0.1
06/11/2010 NG 38 9.78 410 11.33 - - 01/06/2011 NG 0 14.86 - -	29/10/2010	NG	30	10.18	330	11.45		
01/06/2011 NG 0 14.86	06/11/2010	NG	38	9.78	410	11.33	•	-
	01/06/2011	NG	0			14.86	-	*

10/06/2011	NG	9		12.55	-	-
15/06/2011	NG	14		10.92	-	-
22/06/2011	NG	21		8.77	-	-
29/06/2011	NG	28		7.96	-	_
04/07/2011	NG	33		6.69	1.45	2.9
12/07/2011	NG	41		5.53	-	-
19/07/2011	NG	48		4.41	-	-
26/07/2011	NG	55		3.47	1.90	2.7
01/08/2011	NG	61		2.93	-	-
08/08/2011	NG	68		2.54	-	-
15/08/2011	NG	75		2.07	-	_
23/08/2011	NG	83		1.80	-	-

Table A3. Résultats pour les expériences de photolyse (plats de petri) sur des particules de RDX et de Poudre C solides, à l'extérieur

Petri #	ME	Exposition UV	Sec/humide	Date	Temps (semaines)	Temps (mois)	RDX/NG (mg/kg)
Départ A	RDX	-	-	13/05/2011	0	0	1781
Départ B	RDX	-	-	13/05/2011	0	0	1642
10A/B	RDX	oui	Humide	01/06/2011	2.7	0.6	1607
11	RDX	oui	Humide	04/07/2011	7.4	1.7	1237
12A	RDX	oui	Humide	01/08/2011	11.4	2.6	658
12B	RDX	oui	Humide	01/08/2011	11.4	2.6	631
13	RDX	oui	Humide	01/09/2011	15.9	3.7	623
14	RDX	ouí	Humide	01/09/2011	15.9	3.7	528
15	RDX	oui	Humide	01/11/2011	24.6	5.7	467
Départ A	RDX	-	-	13/05/2011	0	0	1781
Départ B	RDX	n. 11 <u>1</u> 11	-	13/05/2011	0 0	0	1642
20A	RDX	oui	Sec	01/06/2011	2.7	0.6	1634
20B	RDX	oui	Sec	01/06/2011	2.7	0.6	1695
21	RDX	oui	Sec	01/07/2011	7.0	1.6	1080
22A	RDX	oui	Sec	01/08/2011	11.4	2.6	978
22B	RDX	oui	Sec	01/08/2011	11.4	2.6	953
23	RDX	oui	Sec	01/09/2011	15.9	3.7	622
24	RDX	oui	Sec	01/09/2011	15.9	3.7	679
25	RDX	oui	Sec	01/11/2011	24.6	5.7	725
Départ A	RDX	-	-	13/05/2011	0	0	1781
Départ B	RDX	-	-	13/05/2011	0	0	1642
30A	RDX	non	Humide	01/06/2011	2.7	0.6	1793
30B	RDX	non	Humide	01/06/2011	2.7	0.6	1696
31	RDX	non	Humide	01/07/2011	7.0	1.6	1761
32A	RDX	non	Humide	01/08/2011	11.4	2.6	1772
32B	RDX	non	Humide	01/08/2011	11.4	2.6	1725
33	RDX	non	Humide	01/09/2011	15.9	3.7	1802
34	RDX	non	Humide	01/09/2011	15.9	3.7	1741
35	RDX	non	Humide	01/11/2011	24.6	5.7	1733
Départ A	RDX	3.2.1		13/05/2011	0	0	1781

Départ B	RDX	1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1		13/05/2011	0	0	1642
40A	RDX	non	Sec	01/06/2011	2.7	0.6	1761
40B	RDX	non	Sec	01/06/2011	2.7	0.6	1785
41	RDX	non	Sec	01/07/2011	7.0	1.6	1786
42A	RDX	non	Sec	01/08/2011	11.4	2.6	1739
42B	RDX	non	Sec	01/08/2011	11.4	2.6	1851
43	RDX	non	Sec	01/09/2011	15.9	3.7	1749
44	RDX	non	Sec	01/09/2011	15.9	3.7	1748
45	RDX	non	Sec	01/11/2011	24.6	5.7	1765
Départ C	NG/NC	-		13/05/2011	0	0	806
50A	NG/NC	oui	Humide	01/06/2011	2.7	0.6	730
50B	NG/NC	oui	Humide	01/06/2011	2.7	0.6	731
51	NG/NC	oui	Humide	01/07/2011	7.0	1.6	473
52A	NG/NC	oui	Humide	01/08/2011	11.4	2.6	379
52B	NG/NC	oui	Humide	01/08/2011	11.4	2.6	379
53	NG/NC	oui	Humide	01/09/2011	15.9	3.7	359
54	NG/NC	oui	Humide	01/09/2011	15.9	3.7	338
55	NG/NC	oui	Humide	01/11/2011	24.6	5.7	340
Départ C	NG/NC			13/05/2011	0	0	806
60A	NG/NC	oui	Sec	01/06/2011	2.7	0.6	729
60B	NG/NC	oui	Sec	01/06/2011	2.7	0.6	742
61	NG/NC	oui	Sec	01/07/2011	7.0	1.6	524
62A	NG/NC	oui	Sec	01/08/2011	11.4	2.6	417
62B	NG/NC	oui	Sec	01/08/2011	11.4	2.6	433
63	NG/NC	oui	Sec	01/09/2011	15.9	3.7	380
64	NG/NC	oui	Sec	01/09/2011	15.9	3.7	396
65	NG/NC	oui	Sec	01/11/2011	24.6	5.7	369
Départ C	NG/NC	-	.	13/05/2011	0	0	806
70A	NG/NC	non	Humide	01/06/2011	2.7	0.6	772
70B	NG/NC	non	Humide	01/06/2011	2.7	0.6	777
71	NG/NC	non	Humide	01/07/2011	7.0	1.6	738
72A	NG/NC	non	Humide	01/08/2011	11.4	2.6	735
72B	NG/NC	non	Humide	01/08/2011	11.4	2.6	743
73	NG/NC	non	Humide	01/09/2011	15.9	3.7	685
74	NG/NC	non	Humide	01/09/2011	15.9	3.7	618
75	NG/NC	non	Humide	01/11/2011	24.6	5.7	866
Départ C	NG/NC	-	-	13/05/2011	0	0	806
80A	NG/NC	non	Sec	01/06/2011	2.7	0.6	780
80B	NG/NC	non	Sec	01/06/2011	2.7	0.6	807
81	NG/NC	non	Sec	01/07/2011	7.0	1.6	777
82A	NG/NC	non	Sec	01/08/2011	11.4	2.6	741
82B	NG/NC	non	Sec	01/08/2011	11.4	2.6	774
83	NG/NC	non	Sec	01/09/2011	15.9	3.7	719
84	NG/NC	non	Sec	01/09/2011	15.9	3.7	733
85	NG/NC	non	Sec	01/11/2011	24.6	5.7	807

Table A4. Résultats pour les expériences de biodégradation en fioles (échantillons d'eau)

Code	ME	Bactéries	Temps -	Temps	ROX/NG	N(NG; +ND;)	-Compte Bacteries/
						Part and a second second	mL
JP-1 t=0	RDX (15 mg/L)	RDX consortium	0	0	13.59	0.14	-
IP-1 t=16	BDX (15 mg/L)	BDX consortium	16	0.3	13.57	0.08	
IP-1 t=24	BDX (15 mg/L)	RDX consortium	24	1.0	13.58	0.08	
IP-1 t-32	BDX (15 mg/L)	RDX consortium	32	1.0	13.67	0.00	-
51 1 t=52		Phodosocsus	52	1.5	12.02	0.15	1 6E+05
Mat-1 t=8	RDX (15 mg/L)	Rhodococcus	8	0.0	12.05	0.50	4.02+05 1.7E+06
Mat-1 t=16	BDX (15 mg/L)	Rhodococcus	16	0.5	12.09	0.52	2.3E+06
Mat-1 t=24	RDX (15 mg/L)	Rhodococcus	24	1.0	11.88	0.61	1.1E+07
Mat-1 t=32	BDX (15 mg/L)	Rhodococcus	32	1.3	10.86	0.61	1.1E+07
Mat-1 t=40	RDX (15 mg/L)	Rhodococcus	40	1.7	7.80	0.66	1.0E+07
Mat-1 t=48	RDX (15 mg/L)	Rhodococcus	48	2.0	2.83	0.74	2.7E+07
Mat-1 t=72	RDX (15 mg/L)	Rhodococcus	72	3.0	n.d.	0.69	1.6E+07
Mat-1 t=86	RDX (15 mg/L)	Rhodococcus	86	3.6	n.d.	0.73	4.0E+07
Mat-1 t=96	RDX (15 mg/L)	Rhodococcus	96	4.0	n.d.	0.72	6.5E+06
Mat-2 t=0	NG (15 mg/l)	NG-consortium	0	0	10.13	0.49	1.0E+06
Mat-2 t=8	NG (15 mg/L)	NG-consortium	8	0.3	0.88	0.91	5.2E+06
Mat-2 t=16	NG (15 mg/L)	NG-consortium	16	0.7	n.d.	0.76	6.6E+06
Mat-2 t=24	NG (15 mg/L)	NG-consortium	24	1.0	n.d.	0.80	1.4E+07
Mat-2 t=32	NG (15 mg/L)	NG-consortium	32	1.3	n.d.	0.83	3.1E+07
Mat-2 t=40	NG (15 mg/L)	NG-consortium	40	1.7	n.d.	0.80	1.3E+07
Mat-2 t=48	NG (15 mg/L)	NG-consortium	48	2.0	n.d.	0.84	2.7E+07
Mat-2 t=72	NG (15 mg/L)	NG-consortium	72	3.0	n.d.	0.89	5.5E+07
Mat-2 t=86	NG (15 mg/L)	NG-consortium	86	3.6	n.d.	0.94	3.6E+07
Mat-2 t=96	NG (15 mg/L)	NG-consortium	96	4.0	n.d.	0.82	2.3E+07
Mat-3 t=0	NC (15 mg/L)	NG-consortium	0	0		0.58	5.3E+05
Mat-3 t=8	NC (15 mg/L)	NG-consortium	8	0.3		0.57	4.6E+06
Mat-3 t=16	NC (15 mg/L)	NG-consortium	16	0.7	- 1,	0.57	2.4E+06
Mat-3 t=24	NC (15 mg/L)	NG-consortium	24	1.0	-	0.53	4.1E+06
Mat-3 t=32	NC (15 mg/L)	NG-consortium	32	1.3	-	0.52	1.5E+07
Mat-3 t=40	NC (15 mg/L)	NG-consortium	40	1.7	•	0.37	5.7E+06
Mat-3 t=48	NC (15 mg/L)	NG-consortium	48	2.0	-	0.51	8.4E+06
Mat-3 t=72	NC (15 mg/L)	NG-consortium	72	3.0	12 ^{1,000}	0.51	1.1E+07
Mat-3 t=86	NC (15 mg/L)	NG-consortium	86	3.6		0.50	
Mat-3 t=96	NC (15 mg/L)	NG-consortium	96	4.0	-	0.51	1.9E+06
Mat-4 t=0	Powder C (60 mg/L NG; 108 mg/L NC)	NG-consortium	0	0	1.74	0.51	5.1E+05
Mat-4 t=8	Powder C (60 mg/L NG; 108 mg/L NC)	NG-consortium	8	0.3	5.37	0.40	1.1E+06
Mat-4 t=16	Powder C (60 mg/L NG; 108 mg/L NC)	NG-consortium	16	0.7	7.20	0.37	2.3E+06
Mat-4 t=24	Powder C (60 mg/L NG; 108 mg/L NC)	NG-consortium	24	1.0	5.67	0.39	5.2E+06
Mat-4 t=32	Powder C (60 mg/L NG; 108 mg/L NC)	NG-consortium	32	1.3	n.d.	0.58	9.8E+06
Mat-4 t=40	Powder C (60 mg/L NG; 108 mg/L NC)	NG-consortium	40	1.7	n.d.	0.71	2.3E+07
Mat-4 t=48	Powder C (60 mg/L NG; 108 mg/L NC)	NG-consortium	48	2.0	n.d.	0.73	3.4E+07
Mat-4 t=72	Powder C (60 mg/L NG; 108 mg/L NC)	NG-consortium	72	3.0	n.d.	0.78	2.2E+07
Mat-4 t=86	Powder C (60 mg/L NG; 108 mg/L NC)	NG-consortium	86	3.6	n.d.	0.81	6.8E+07
Mat-4 t=96	Powder C (60 mg/L NG; 108 mg/L NC)	NG-consortium	96	4.0	n.d.	0.79	4.0E+07

Mat-5 t=0	aucun	Rhodococcus	0	0.0	0.12	0.51	3.2E+05
Mat-5 t=8	aucun	Rhodococcus	· 8	0.3	0.11	0.57	1.6E+06
Mat-5 t=16	aucun	Rhodococcus	16	0.7	0.10	0.55	1.5E+06
Mat-5 t=24	aucun	Rhodococcus	24	1.0	0.10	0.58	2.0E+06
Mat-5 t=32	aucun	Rhodococcus	32	1.3	0.09	0.56	1.5E+07
Mat-5 t=40	aucun	Rhodococcus	40	1.7	0.07	0.57	8.5E+06
Mat-5 t=48	aucun	Rhodococcus	48	2.0	0.08	0.61	1.5E+07
Mat-5 t=72	aucun	Rhodococcus	72	3.0	0.06	0.58	9.0E+06
Mat-5 t=86	aucun	Rhodococcus	86	3.6	0.06	0.58	3.5E+06
Mat-5 t=96	aucun	Rhodococcus	96	4.0	0.06	0.61	1.0E+06
Mat-6 t=0	aucun	NG-consortium	0	0	0.43	0.50	3.8E+05
Mat-6 t=8	aucun	NG-consortium	8	0.3	n.d.	0.53	1.3E+06
Mat-6 t=16	aucun	NG-consortium	16	0.7	n.d.	0.57	1.3E+06
Mat-6 t=24	aucun	NG-consortium	24	1.0	n.d.	0.53	2.9E+06
Mat-6 t=32	aucun	NG-consortium	32	1.3		0.51	1.5E+06
Mat-6 t=40	aucun	NG-consortium	40	1.7	n.d.	0.51	2.3E+06
Mat-6 t=48	aucun	NG-consortium	48	2.0		0.51	1.7E+06
Mat-6 t=72	aucun	NG-consortium	72	3.0	n.d.	0.52	
Mat-6 t=86	aucun	NG-consortium	86	3.6	n.d.	0.52	2.0E+07
Mat-6 t=96	aucun	NG-consortium	96	4.0	n.d.	0.52	-
Mat-74 t-0	récidus AKB 204 pop triés	NG-consortium			1.01	0.52	2.6F+06
Mat-7A t=8	résidus AKB 204 non triés	NG-consortium	8	0.3	0.15	-	1.1E+07
Mat-7A t=18	résidus AKB 204 non triés	NG-consortium	18	0.8	n.d.	0.62	1.6E+07
Mat-74 t=24	résidus AKB 204 non triés	NG-consortium	24	1	n d		1.7E+07
Mat-74 t=36	résidus AKB 204 non triés	NG-consortium	36	15	n d	0.68	2.2E+07
Mat-74 t=48	résidus AKB 204 non triés	NG-consortium	48	2		-	2.7E+07
Mat-74 t=72	résidus AKB 204 non triés	NG-consortium	72	3		0.73	
Mat-7A t=96	résidus AKB 204 non triés	NG-consortium	96	4		-	6.1E+07
Mat-7A t=120	résidus AKB 204 non triés	NG-consortium	120	5	n.d.	0.79	5.0E+07
Mat-7A t=144	résidus AKB 204 non triés	NG-consortium	144	6	n.d.		6.0E+07
Mat-7A t=240	résidus AKB 204 non triés	NG-consortium	240	10	n.d.	0.84	3.8E+07
Mat 784 t=0	résidus AKP 204 non triés	NG-consortium		0	0.75	0.50	3 0E+06
Mat-7BA t=8	résidus AKB 204 non triés	NG-consortium	8	03	0.73		8.4E+06
Mat-784 t=18	résidus AKB 204 non triés	NG-consortium	18	0.5	n d	0.67	1.7E+07
Mat-784 t=24	résidus AKB 204 non triés	NG-consortium	24	1	n.d.	-	1.3E+07
Mat-7BA t=36	résidus AKB 204 non triés	NG-consortium	36	15		0.68	1.2E+07
Mat-784 t=48	résidus AKB 204 non triés	NG-consortium	48	2.5		-	3.0E+07
Mat-7BA t=72	résidus AKB 204 non triés	NG-consortium	72	3	n d	0.66	2.9E+07
Mat-78A t-96	résidus AKB 204 non triés	NG-consortium	96	<u>з</u>			3.8E+07
Mat-7BA	résidus AKB 204 non triés	NG-consortium	120	5		0.78	3.8F+07
Mat-7BA	résidus AKB 204 non triés	NG-consortium	144	6	n.u.		5.2E+07
Mat-7BA	résidus AKB 204 non triés	NG-consortium	240	10		0.94	3 3E+07
	Pendro C/IC mo/LNC 20 mo/LNC	NG-consortium	240	10	0.10	0.54	4.25.05
Mat-8 t=0	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium	U o	0	<u>U.18</u>	0.54	4.26+05
Mat 0 +_ 10	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium	10	0.5		0.52	2 1F±06
IVIdt-8 t=18	Poudro C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)		24	0.8	n.d.	0.53	2.11-00
IVIAT-8 T=24	Poudro C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium	24		n.a.	0.53	1.25+00
		NG-consortium	30	1.2	n.a.		9.25.06
IVIAT-8 t=48	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium	48	4	n.d.	U.54	0.3E+U0
Mat-8 t=/2	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium	12	5			3.00+00
Mat-8 t=96	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium	96	4			2.96+07

11101 0 1-120	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium	120	5	-	And States	3.7E+07
Mat-8 t=144	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium	144	6		0.63	3.3E+07
Mat-8 t=240	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium	240	10	-	0.67	3.5E+07
Mat-9 t=0	NC (15 mg/L)	NG-consortium	0	0	-		1.2E+06
Mat-9 t=8	NC (15 mg/L)	NG-consortium	8	0.3	-	-	3.4E+06
Mat-9 t=18	NC (15 mg/L)	NG-consortium	18	0.8	-	-	1.4E+07
Mat-9 t=24	NC (15 mg/L)	NG-consortium	24	1	-	-	3.2E+07
Mat-9 t=36	NC (15 mg/L)	NG-consortium	36	1.5	-	-	4.5E+06
Mat-9 t=48	NC (15 mg/L)	NG-consortium	48	2	-	· -	2.1E+07
Mat-9 t=96	NC (15 mg/L)	NG-consortium	96	4	-	-	1.1E+08
Mat-9 t=144	NC (15 mg/L)	NG-consortium	144	6	-	-	4.0E+07
Mat-9 t=240	NC (15 mg/L)	NG-consortium	240	10	_	-	2.9E+06
Mat-10 t=0	NG (15 mg/L)	NG-consortium	0	0	-	-	3.2E+06
Mat-10 t=8	NG (15 mg/L)	NG-consortium	8	0.3	-		1.0E+07
Mat-10 t=18	NG (15 mg/L)	NG-consortium	18	0.8	^х .,-	- 37	1.6E+07
Mat-10 t=24	NG (15 mg/L)	NG-consortium	24	1	ن بر میں مرکز سر نام کے	1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1	1.4E+07
Mat-10 t=36	NG (15 mg/L)	NG-consortium	36	1.5	-	_	1.3E+07
Mat-10 t=48	NG (15 mg/L)	NG-consortium	48	2	_	1	3.8E+07
Mat-10 t=96	NG (15 mg/L)	NG-consortium	96	4	_		3.1E+07
Mat-10 t=120	NG (15 mg/L)	NG-consortium	120	5		a a a a a	3.2E+07
Mat-10 t=144	NG (15 mg/L)	NG-consortium	144	6		-	2.6E+07
Mat-10 t=240	NG (15 mg/L)	NG-consortium	240	10		-	2.5E+07
Mat-11 t=0	Poudre C (16 mg/L NG: 28 mg/L NC)	none	0	0	0.08	0.58	-
Mat-11 t=18	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	none	18	0.8	1.67	0.49	-
Mat-11 t=48	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	none	48	2	2.35	0.47	-
Mat-11 t=120	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	none	120	5	3.31	0.46	-
Mat-11 t=240	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	none	240	10	4.724	0.00	5.0E+05
Mat-12 t=0	aucun	NG-consortium	0	0			3.2E+05
Mat-12 t=8	aucun	NG-consortium	8	0.3	-		3.3E+05
Mat-12 t=24	aucun	NG-consortium	24	1			0.05+05
Mat-12 t=36	aucun						9.02700
	aucun	NG-consortium	36	1.5			9.0E+05 9.3E+05
Mat-12 t=48	aucun	NG-consortium NG-consortium	36 48	1.5 2	• • •		9.3E+05 9.3E+05 4.7E+06
Mat-12 t=48 Mat-12 t=72	aucun aucun	NG-consortium NG-consortium NG-consortium	36 48 72	1.5 2 3			9.3E+03 9.3E+05 4.7E+06 1.5E+07
Mat-12 t=48 Mat-12 t=72 Mat-12 t=96	aucun aucun aucun	NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium	36 48 72 96	1.5 2 3 4			9.0E+03 9.3E+05 4.7E+06 1.5E+07 9.5E+06
Mat-12 t=48 Mat-12 t=72 Mat-12 t=96 Mat-12 t=120	aucun aucun aucun aucun aucun	NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium	36 48 72 96 120	1.5 2 3 4 5			9.0E+05 9.3E+05 4.7E+06 1.5E+07 9.5E+06 6.9E+07
Mat-12 t=48 Mat-12 t=72 Mat-12 t=96 Mat-12 t=120 Mat-12 t=144	aucun aucun aucun aucun aucun aucun	NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium	36 48 72 96 120 144	1.5 2 3 4 5 6			9.0E+03 9.3E+05 4.7E+06 1.5E+07 9.5E+06 6.9E+07 9.0E+06
Mat-12 t=48 Mat-12 t=72 Mat-12 t=96 Mat-12 t=120 Mat-12 t=144 Mat-12 t=240	aucun aucun aucun aucun aucun aucun aucun	NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium	36 48 72 96 120 144 240	1.5 2 3 4 5 6 10			9.0E+03 9.3E+05 4.7E+06 1.5E+07 9.5E+06 6.9E+07 9.0E+06 3.1E+06
Mat-12 t=48 Mat-12 t=72 Mat-12 t=96 Mat-12 t=120 Mat-12 t=144 Mat-12 t=240 Mat-13 t=0	aucun aucun aucun aucun aucun aucun aucun résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG)	NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium	36 48 72 96 120 144 240 0	1.5 2 3 4 5 6 10 0	- - - n.d.		9.0E+03 9.3E+05 4.7E+06 1.5E+07 9.5E+06 6.9E+07 9.0E+06 3.1E+06 1.49E+07
Mat-12 t=48 Mat-12 t=72 Mat-12 t=96 Mat-12 t=120 Mat-12 t=144 Mat-12 t=240 Mat-13 t=0 Mat-13 t=24	aucun aucun aucun aucun aucun aucun résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG) résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG)	NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium	36 48 72 96 120 144 240 0 24	1.5 2 3 4 5 6 10 0 1.0	- - - - - -		9.0E+03 9.3E+05 4.7E+06 1.5E+07 9.5E+06 6.9E+07 9.0E+06 3.1E+06 1.49E+07 7.73E+07
Mat-12 t=48 Mat-12 t=72 Mat-12 t=96 Mat-12 t=120 Mat-12 t=144 Mat-12 t=240 Mat-13 t=0 Mat-13 t=24 Mat-13 t=50	aucun aucun aucun aucun aucun aucun résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG) résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG) résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG)	NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium	36 48 72 96 120 144 240 0 24 50	1.5 2 3 4 5 6 10 0 1.0 2.1	- - - - - -		9.0E+03 9.3E+05 4.7E+06 1.5E+07 9.5E+06 6.9E+07 9.0E+06 3.1E+06 1.49E+07 7.73E+07 4.63E+07
Mat-12 t=48 Mat-12 t=72 Mat-12 t=96 Mat-12 t=120 Mat-12 t=144 Mat-12 t=240 Mat-13 t=0 Mat-13 t=24 Mat-13 t=50 Mat-13 t=72	aucun aucun aucun aucun aucun aucun résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG) résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG) résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG) résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG)	NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium	36 48 72 96 120 144 240 0 24 50 72	1.5 2 3 4 5 6 10 0 1.0 2.1 3.0	- - - n.d. n.d. n.d. -		9.0E+03 9.3E+05 4.7E+06 1.5E+07 9.5E+06 6.9E+07 9.0E+06 3.1E+06 1.49E+07 7.73E+07 4.63E+07 4.60E+07
Mat-12 t=48 Mat-12 t=72 Mat-12 t=96 Mat-12 t=120 Mat-12 t=144 Mat-12 t=240 Mat-13 t=0 Mat-13 t=24 Mat-13 t=50 Mat-13 t=72 Mat-13 t=88	aucun aucun aucun aucun aucun aucun résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG) résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG)	NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium	36 48 72 96 120 144 240 0 24 50 72 88	1.5 2 3 4 5 6 10 0 1.0 2.1 3.0 3.7	- - - - - - - - - -		9.0E+03 9.3E+05 4.7E+06 1.5E+07 9.5E+06 6.9E+07 9.0E+06 3.1E+06 1.49E+07 7.73E+07 4.63E+07 4.60E+07 8.20E+07
Mat-12 t=48 Mat-12 t=72 Mat-12 t=96 Mat-12 t=120 Mat-12 t=144 Mat-12 t=240 Mat-13 t=0 Mat-13 t=24 Mat-13 t=50 Mat-13 t=72 Mat-13 t=88 Mat-13 t=96	aucun aucun aucun aucun aucun aucun résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG) résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG)	NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium	36 48 72 96 120 144 240 0 24 50 72 88 96	1.5 2 3 4 5 6 10 0 1.0 2.1 3.0 3.7 4.0	- - - - - - - - - - - - - - -		9.0E+03 9.3E+05 4.7E+06 1.5E+07 9.5E+06 6.9E+07 9.0E+06 3.1E+06 1.49E+07 7.73E+07 4.63E+07 4.60E+07 8.20E+07 2.16E+08
Mat-12 t=48 Mat-12 t=72 Mat-12 t=96 Mat-12 t=120 Mat-12 t=144 Mat-12 t=240 Mat-13 t=0 Mat-13 t=24 Mat-13 t=50 Mat-13 t=72 Mat-13 t=88 Mat-13 t=96 Mat-13 t=112	aucun aucun aucun aucun aucun aucun aucun résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG) résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG)	NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium	36 48 72 96 120 144 240 0 24 50 72 88 96 112	1.5 2 3 4 5 6 10 0 1.0 2.1 3.0 3.7 4.0 4.7	- - - - - - - - - - - - - - -		9.0E+03 9.3E+05 4.7E+06 1.5E+07 9.5E+06 6.9E+07 9.0E+06 3.1E+06 1.49E+07 7.73E+07 4.63E+07 4.60E+07 8.20E+07 2.16E+08 7.83E+07
Mat-12 t=48 Mat-12 t=72 Mat-12 t=96 Mat-12 t=120 Mat-12 t=144 Mat-12 t=240 Mat-13 t=0 Mat-13 t=24 Mat-13 t=50 Mat-13 t=50 Mat-13 t=72 Mat-13 t=96 Mat-13 t=112 Mat-13 t=120	aucun aucun aucun aucun aucun aucun résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG) résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG)	NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium	36 48 72 96 120 144 240 0 24 50 72 88 96 112 120	1.5 2 3 4 5 6 10 0 1.0 2.1 3.0 3.7 4.0 4.7 5.0	- - - - - - - - - - - - - - - - - - -		9.0E+03 9.3E+05 4.7E+06 1.5E+07 9.5E+06 6.9E+07 9.0E+06 3.1E+06 1.49E+07 7.73E+07 4.63E+07 4.60E+07 8.20E+07 2.16E+08 7.83E+07 4.93E+07
Mat-12 t=48 Mat-12 t=72 Mat-12 t=96 Mat-12 t=120 Mat-12 t=144 Mat-12 t=240 Mat-13 t=0 Mat-13 t=0 Mat-13 t=50 Mat-13 t=50 Mat-13 t=72 Mat-13 t=96 Mat-13 t=112 Mat-13 t=120 Mat-13 t=134	aucun aucun aucun aucun aucun aucun aucun résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG) résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG)	NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium	36 48 72 96 120 144 240 0 24 50 72 88 96 112 120 134	1.5 2 3 4 5 6 10 0 1.0 2.1 3.0 3.7 4.0 4.7 5.0 5.6	- - - - - - - - - - - - - - - - - - -		9.0E+03 9.3E+05 4.7E+06 1.5E+07 9.5E+06 6.9E+07 9.0E+06 3.1E+06 1.49E+07 7.73E+07 4.63E+07 4.60E+07 8.20E+07 2.16E+08 7.83E+07 4.93E+07 4.07E+07
Mat-12 t=48 Mat-12 t=72 Mat-12 t=96 Mat-12 t=120 Mat-12 t=144 Mat-12 t=240 Mat-13 t=0 Mat-13 t=0 Mat-13 t=50 Mat-13 t=50 Mat-13 t=72 Mat-13 t=88 Mat-13 t=96 Mat-13 t=112 Mat-13 t=134 Mat-13 t=156	aucun aucun aucun aucun aucun aucun résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG) résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG)	NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium	36 48 72 96 120 144 240 0 24 50 72 88 96 112 120 134 156	1.5 2 3 4 5 6 10 0 1.0 2.1 3.0 3.7 4.0 4.7 5.0 5.6 6.5	- - - - - - - - - - - - - - - - - - -		9.0E+03 9.3E+05 4.7E+06 1.5E+07 9.5E+06 6.9E+07 9.0E+06 3.1E+06 1.49E+07 7.73E+07 4.63E+07 4.60E+07 8.20E+07 2.16E+08 7.83E+07 4.93E+07 4.07E+07 2.67E+07
Mat-12 t=48 Mat-12 t=72 Mat-12 t=96 Mat-12 t=120 Mat-12 t=144 Mat-12 t=240 Mat-13 t=0 Mat-13 t=24 Mat-13 t=50 Mat-13 t=50 Mat-13 t=72 Mat-13 t=96 Mat-13 t=112 Mat-13 t=120 Mat-13 t=134 Mat-13 t=156 Mat-13 t=240	aucun aucun aucun aucun aucun aucun aucun résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG) résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG)	NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium	36 48 72 96 120 144 240 0 24 50 72 88 96 112 120 134 156 240	1.5 2 3 4 5 6 10 0 1.0 2.1 3.0 3.7 4.0 4.7 5.6 6.5 10.0	- - - - - - - - - - - - - - - - - - -		9.0E+03 9.3E+05 4.7E+06 1.5E+07 9.5E+06 6.9E+07 9.0E+06 3.1E+06 1.49E+07 7.73E+07 4.63E+07 4.63E+07 8.20E+07 2.16E+08 7.83E+07 4.93E+07 4.93E+07 2.67E+07 2.87E+07
Mat-12 t=48 Mat-12 t=72 Mat-12 t=96 Mat-12 t=120 Mat-12 t=144 Mat-12 t=240 Mat-13 t=0 Mat-13 t=24 Mat-13 t=50 Mat-13 t=72 Mat-13 t=72 Mat-13 t=96 Mat-13 t=120 Mat-13 t=134 Mat-13 t=156 Mat-13 t=240 Mat-13 t=16i	aucun aucun aucun aucun aucun aucun aucun résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG) résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG)	NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium NG-consortium	36 48 72 96 120 144 240 0 24 50 72 88 96 112 120 134 156 240 384	1.5 2 3 4 5 6 10 0 1.0 2.1 3.0 3.7 4.0 4.7 5.6 6.5 10.0 16	- - - - - - - - - - - - - - - - - - -		9.0E+03 9.3E+05 4.7E+06 1.5E+07 9.5E+06 6.9E+07 9.0E+06 3.1E+06 1.49E+07 7.73E+07 4.63E+07 4.63E+07 4.60E+07 8.20E+07 2.16E+08 7.83E+07 4.93E+07 4.07E+07 2.67E+07 2.87E+07 1.16E+07

Mat-13 t=25j	résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG)	NG-consortium	600	25	-	-	2.15E+07
Mat-13 t=30j	résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG)	NG-consortium	720	30	-	-	5.43E+06
Mat-14 t=0	résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG)	none	0	0	n.d.		
Mat-14 t=24	résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG)	none	24	1	n.d.		1. 1. (2. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1.
Mat-14 t=50	résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG)	none	50	2.1	n.d.		
Mat-14 t=96	résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG)	none	96	4	n.d.	-	-
Mat-14 t=156	résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG)	none	156	6.5	n.d.		an a
Mat-14 t=240	résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG)	none	240	10	n.d.	-	-
Mat-14 t=16j	résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG)	none		16	n.d.		- 2.8-e
Mat-14 t=21j	résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG)	none	176	21	n.d.		
Mat-14 t=25j	résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG)	none	1997 a. 1997	25	n.d.		
Mat-14 t=30j	résidus AKB 204 non triés (4 mg/L NG)	none		30	n.d.		
Mat-15 t=0	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium	0	0	DTC	0.45	1.63E+07
Mat-15 t=24	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium	24	1	n.d.	-	1.61E+07
Mat-15 t=50	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium	50	2.1	n.d.	-	3.70E+07
Mat-15 t=72	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium	72	3	-	-	5.93E+07
Mat-15 t=88	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium	88	3.7	-	-	2.53E+07
Mat-15 t=96	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium	96	4	n.d.	0.57	4.90E+07
Mat-15 t=112	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium	112	4.7	-	-	7.67E+07
Mat-15 t=120	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium	120	5	-	-	6.37E+07
Mat-15 t=134	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium	134	5.6	-	-	2.40E+07
Mat-15 t=156	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium	156	6.5	-	-	3.43E+07
Mat-15 t=240	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium	240	10	-	0.63	1.20E+07
Mat-15 t=16j	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium	384	16	-	0.78	1.69E+07
Mat-15 t=21j	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium	504	21	-	-	2.33E+07
Mat-15 t=25j	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium	600	25	-	0.25	1.42E+07
Mat-15 t=25j Mat-15 t=30j	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC) Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium NG-consortium	600 720	25 30	-	0.25	1.42E+07 5.45E+06
Mat-15 t=25j Mat-15 t=30j Mat-16 t=0	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC) Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC) Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium NG-consortium none	600 720 0	25 30 0	- 0.246	0.25 - 0.86	1.42E+07 5.45E+06
Mat-15 t=25j Mat-15 t=30j Mat-16 t=0 Mat-16 t=24	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC) Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC) Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC) Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium NG-consortium none none	600 720 0 24	25 30 0 1	- 0.246 1.79	0.25 - 0.86 -	1.42E+07 5.45E+06
Mat-15 t=25j Mat-15 t=30j Mat-16 t=0 Mat-16 t=24 Mat-16 t=50	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC) Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium NG-consortium none none none	600 720 0 24 50	25 30 0 1 2.1	- 0.246 1.79 2.192	0.25 - 0.86 - -	1.42E+07 5.45E+06
Mat-15 t=25j Mat-15 t=30j Mat-16 t=0 Mat-16 t=24 Mat-16 t=50 Mat-16 t=120	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC) Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium NG-consortium none none none	600 720 0 24 50 120	25 30 0 1 2.1 5	0.246 1.79 2.192 3.31	0.25 - 0.86 - -	1.42E+07 5.45E+06
Mat-15 t=25j Mat-15 t=30j Mat-16 t=0 Mat-16 t=24 Mat-16 t=50 Mat-16 t=120 Mat-16 t=156	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC) Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium NG-consortium none none none none	600 720 0 24 50 120 156	25 30 0 1 2.1 5 6.5	- 0.246 1.79 2.192 3.31 3.524	0.25 - 0.86 - -	1.42E+07 5.45E+06
Mat-15 t=25j Mat-15 t=30j Mat-16 t=0 Mat-16 t=24 Mat-16 t=50 Mat-16 t=120 Mat-16 t=156 Mat-16 t=240	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC) Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium NG-consortium none none none none none	600 720 0 24 50 120 156 240	25 30 1 2.1 5 6.5 10	- 0.246 1.79 2.192 3.31 3.524 4.184	0.25 - 0.86 - - - - 0.56	1.42E+07 5.45E+06
Mat-15 t=25j Mat-15 t=30j Mat-16 t=0 Mat-16 t=24 Mat-16 t=50 Mat-16 t=120 Mat-16 t=156 Mat-16 t=240 Mat-16 t=16j	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC) Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium NG-consortium none none none none none none	600 720 0 24 50 120 156 240 384	25 30 1 2.1 5 6.5 10 16	- 0.246 1.79 2.192 3.31 3.524 4.184 4.878	0.25 - - - - - - - - - - - - - - - - - - -	1.42E+07 5.45E+06 - - - - -
Mat-15 t=25j Mat-15 t=30j Mat-16 t=0 Mat-16 t=24 Mat-16 t=50 Mat-16 t=120 Mat-16 t=156 Mat-16 t=240 Mat-16 t=16j Mat-16 t=21j	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC) Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium NG-consortium none none none none none none none	600 720 0 24 50 120 156 240 384 504	25 30 1 2.1 5 6.5 10 16 21	- 0.246 1.79 2.192 3.31 3.524 4.184 4.878 5.334	0.25 - 0.86 - - - 0.56 0.46 -	1.42E+07 5.45E+06
Mat-15 t=25j Mat-15 t=30j Mat-16 t=0 Mat-16 t=24 Mat-16 t=50 Mat-16 t=120 Mat-16 t=156 Mat-16 t=240 Mat-16 t=21j Mat-16 t=25j	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC) Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium NG-consortium none none none none none none none non	600 720 0 24 50 120 156 240 384 504 600	25 30 0 1 2.1 5 6.5 10 16 21 25	- 0.246 1.79 2.192 3.31 3.524 4.184 4.878 5.334 5.784	0.25 - 0.86 - - - 0.56 0.46 - 0.45	1.42E+07 5.45E+06 - - - - -
Mat-15 t=25j Mat-15 t=30j Mat-16 t=0 Mat-16 t=24 Mat-16 t=50 Mat-16 t=120 Mat-16 t=156 Mat-16 t=240 Mat-16 t=21j Mat-16 t=25j Mat-16 t=30j	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC) Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC)	NG-consortium NG-consortium none none none none none none none non	600 720 0 24 50 120 156 240 384 504 600 720	25 30 0 1 2.1 5 6.5 10 16 21 25 30	- 0.246 1.79 2.192 3.31 3.524 4.184 4.878 5.334 5.784 6.14	0.25 - 0.86 - - - 0.56 0.46 - 0.45 -	1.42E+07 5.45E+06
Mat-15 t=25j Mat-15 t=30j Mat-16 t=0 Mat-16 t=24 Mat-16 t=50 Mat-16 t=120 Mat-16 t=156 Mat-16 t=240 Mat-16 t=16j Mat-16 t=21j Mat-16 t=25j Mat-16 t=30j Mat-17 t=0	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC) Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC) NC (15 mg/L)	NG-consortium NG-consortium none none none none none none none non	600 720 0 24 50 120 156 240 384 504 600 720 0	25 30 1 2.1 5 6.5 10 16 21 25 30 0	- 0.246 1.79 2.192 3.31 3.524 4.184 4.878 5.334 5.784 6.14	0.25 - 0.86 - - - - 0.56 0.46 - 0.45 - 0.65	1.42E+07 5.45E+06
Mat-15 t=25j Mat-15 t=30j Mat-16 t=0 Mat-16 t=24 Mat-16 t=50 Mat-16 t=120 Mat-16 t=156 Mat-16 t=240 Mat-16 t=21j Mat-16 t=25j Mat-16 t=30j Mat-17 t=0 Mat-17 t=24	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC) Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC) NC (15 mg/L) NC (15 mg/L)	NG-consortium NG-consortium none none none none none none none non	600 720 0 24 50 120 156 240 384 504 600 720 0 24	25 30 1 2.1 5 6.5 10 16 21 25 30 0 1	- 0.246 1.79 2.192 3.31 3.524 4.184 4.878 5.334 5.784 6.14 -	0.25 - 0.86 - - - 0.56 0.46 - 0.45 - 0.65 -	1.42E+07 5.45E+06
Mat-15 t=25j Mat-15 t=30j Mat-16 t=0 Mat-16 t=24 Mat-16 t=50 Mat-16 t=120 Mat-16 t=156 Mat-16 t=240 Mat-16 t=21j Mat-16 t=21j Mat-16 t=20j Mat-16 t=30j Mat-17 t=0 Mat-17 t=50	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC) Poudre C (15 mg/L NG; 28 mg/L NC) NC (15 mg/L) NC (15 mg/L) NC (15 mg/L)	NG-consortium NG-consortium none none none none none none none non	600 720 0 24 50 120 156 240 384 504 600 720 0 24 50	25 30 0 1 2.1 5 6.5 10 16 21 25 30 0 1 2.1	- 0.246 1.79 2.192 3.31 3.524 4.184 4.878 5.334 5.784 6.14 - -	0.25 - 0.86 - - - 0.56 0.46 - 0.45 - 0.65 - -	1.42E+07 5.45E+06
Mat-15 t=25j Mat-15 t=30j Mat-16 t=0 Mat-16 t=24 Mat-16 t=50 Mat-16 t=120 Mat-16 t=156 Mat-16 t=240 Mat-16 t=21j Mat-16 t=21j Mat-16 t=25j Mat-16 t=30j Mat-17 t=0 Mat-17 t=50 Mat-17 t=72	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC) Poudre C (15 mg/L NG; 28 mg/L NC) NC (15 mg/L) NC (15 mg/L) NC (15 mg/L) NC (15 mg/L)	NG-consortium NG-consortium none none none none none none none NG-consortium NG-consortium	600 720 0 24 50 120 156 240 384 504 600 720 0 24 50 72	25 30 1 2.1 5 6.5 10 16 21 25 30 0 1 2.1 3	- 0.246 1.79 2.192 3.31 3.524 4.184 4.878 5.334 5.784 6.14 - - -	0.25 - 0.86 - - - 0.56 0.46 - 0.45 - 0.65 - - - - -	1.42E+07 5.45E+06
Mat-15 t=25j Mat-15 t=30j Mat-16 t=0 Mat-16 t=24 Mat-16 t=50 Mat-16 t=120 Mat-16 t=156 Mat-16 t=240 Mat-16 t=21j Mat-16 t=21j Mat-16 t=25j Mat-16 t=30j Mat-17 t=0 Mat-17 t=50 Mat-17 t=72 Mat-17 t=88	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC) NC (15 mg/L)	NG-consortium NG-consortium none none none none none none none non	600 720 0 24 50 120 156 240 384 504 600 720 0 24 50 720 0 24 50 72 88	25 30 0 1 2.1 5 6.5 10 16 21 25 30 0 1 2.1 3 3.7	- 0.246 1.79 2.192 3.31 3.524 4.184 4.878 5.334 5.784 6.14 - - - - -	0.25 - 0.86 - - - - 0.56 0.46 - 0.45 - 0.65 - - - - - - - - - - - - -	1.42E+07 5.45E+06
Mat-15 t=25j Mat-15 t=30j Mat-16 t=0 Mat-16 t=24 Mat-16 t=50 Mat-16 t=120 Mat-16 t=156 Mat-16 t=240 Mat-16 t=21j Mat-16 t=21j Mat-16 t=20j Mat-17 t=24 Mat-17 t=50 Mat-17 t=50 Mat-17 t=72 Mat-17 t=88 Mat-17 t=96	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC) Poudre C (15 mg/L NG; 28 mg/L NC) NC (15 mg/L)	NG-consortium NG-consortium none none none none none none none non	600 720 0 24 50 120 156 240 384 504 600 720 0 24 50 72 88 96	25 30 0 1 2.1 5 6.5 10 16 21 25 30 0 1 2.1 3 .7 4	- 0.246 1.79 2.192 3.31 3.524 4.184 4.878 5.334 5.784 6.14 - - - - - -	0.25 - 0.86 - - - 0.56 0.46 - 0.45 - 0.65 - - 0.65 - - 0.22	1.42E+07 5.45E+06
Mat-15 t=25j Mat-15 t=30j Mat-16 t=0 Mat-16 t=24 Mat-16 t=50 Mat-16 t=120 Mat-16 t=156 Mat-16 t=156 Mat-16 t=21j Mat-16 t=21j Mat-16 t=20j Mat-17 t=21 Mat-17 t=0 Mat-17 t=50 Mat-17 t=72 Mat-17 t=88 Mat-17 t=96 Mat-17 t=112	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC) Poudre C (15 mg/L NG; 28 mg/L NC) Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC) Poudre C (15 mg/L NG; 28 mg/L NC) NC (15 mg/L)	NG-consortium NG-consortium none none none none none none none non	600 720 0 24 50 120 156 240 384 504 600 720 0 24 50 72 88 96 112	25 30 0 1 2.1 5 6.5 10 16 21 25 30 0 1 2.1 3 3.7 4 4.7	- 0.246 1.79 2.192 3.31 3.524 4.184 4.878 5.334 5.784 6.14 - - - - - - - -	0.25 - 0.86 0.56 0.46 - 0.45 - 0.65 0.22	1.42E+07 5.45E+06
Mat-15 t=25j Mat-15 t=30j Mat-16 t=0 Mat-16 t=24 Mat-16 t=50 Mat-16 t=120 Mat-16 t=156 Mat-16 t=240 Mat-16 t=21j Mat-16 t=21j Mat-16 t=25j Mat-16 t=30j Mat-17 t=0 Mat-17 t=0 Mat-17 t=50 Mat-17 t=72 Mat-17 t=88 Mat-17 t=96 Mat-17 t=112 Mat-17 t=120	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC) Poudre C (15 mg/L NG; 28 mg/L NC) NC (15 mg/L)	NG-consortium NG-consortium none none none none none none none non	600 720 0 24 50 120 156 240 384 504 600 720 0 24 50 720 0 24 50 72 88 96 112 120	25 30 0 1 2.1 5 6.5 10 16 21 25 30 0 1 2.1 3 3.7 4 4.7 5	- 0.246 1.79 2.192 3.31 3.524 4.184 4.878 5.334 5.784 6.14 - - - - - - - - - - - -	0.25 - 0.86 - - - - 0.56 0.46 - 0.45 - - - 0.65 - - - 0.22 - -	1.42E+07 5.45E+06
Mat-15 t=25j Mat-15 t=30j Mat-16 t=0 Mat-16 t=24 Mat-16 t=50 Mat-16 t=120 Mat-16 t=120 Mat-16 t=210 Mat-16 t=21j Mat-16 t=21j Mat-16 t=25j Mat-16 t=25j Mat-16 t=30j Mat-17 t=0 Mat-17 t=0 Mat-17 t=72 Mat-17 t=72 Mat-17 t=96 Mat-17 t=112 Mat-17 t=134	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC) Poudre C (15 mg/L) NC (15 mg/L)	NG-consortium NG-consortium none none none none none none none non	600 720 0 24 50 120 156 240 384 504 600 720 0 24 50 720 0 24 50 72 88 96 112 120 134	25 30 0 1 2.1 5 6.5 10 16 21 25 30 0 1 2.1 3 3.7 4 4.7 5 5.6	- 0.246 1.79 2.192 3.31 3.524 4.184 4.878 5.334 5.784 6.14 - - - - - - - - - - - - - - - - - - -	0.25 - 0.86 - - - - 0.56 0.46 - 0.45 - 0.45 - - 0.65 - - - 0.22 - - - - - - - - - - - - -	1.42E+07 5.45E+06
Mat-15 t=25j Mat-15 t=30j Mat-16 t=0 Mat-16 t=24 Mat-16 t=50 Mat-16 t=120 Mat-16 t=156 Mat-16 t=16j Mat-16 t=21j Mat-16 t=21j Mat-16 t=20j Mat-17 t=21j Mat-17 t=50 Mat-17 t=50 Mat-17 t=72 Mat-17 t=96 Mat-17 t=112 Mat-17 t=134 Mat-17 t=156	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC) Poudre C (15 mg/L) NC (15 mg/L)	NG-consortium NG-consortium none none none none none none none non	600 720 0 24 50 120 156 240 384 504 600 720 0 24 50 720 0 24 50 72 88 96 112 120 134 156	25 30 0 1 2.1 5 6.5 10 16 21 25 30 0 1 2.1 3 0 1 2.1 3 .7 4 4.7 5 5.6 6.5	- 0.246 1.79 2.192 3.31 3.524 4.184 4.878 5.334 5.784 6.14 - - - - - - - - - - - - -	0.25 - 0.86 - - - 0.56 0.46 - - 0.45 - - 0.65 - - 0.22 - - - - - - - - - - - - -	1.42E+07 5.45E+06
Mat-15 t=25j Mat-15 t=30j Mat-16 t=0 Mat-16 t=24 Mat-16 t=24 Mat-16 t=120 Mat-16 t=120 Mat-16 t=156 Mat-16 t=21j Mat-16 t=21j Mat-16 t=21j Mat-16 t=20j Mat-17 t=21 Mat-17 t=0 Mat-17 t=24 Mat-17 t=50 Mat-17 t=96 Mat-17 t=120 Mat-17 t=134 Mat-17 t=156 Mat-17 t=240	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC) Poudre C (15 mg/L NG; 28 mg/L NC) NC (15 mg/L)	NG-consortium NG-consortium none none none none none none none non	600 720 0 24 50 120 156 240 384 504 600 720 0 24 50 720 0 24 50 72 88 96 112 120 134 156 240	25 30 0 1 2.1 5 6.5 10 16 21 25 30 0 1 2.1 3 3.7 4 4.7 5 5.6 6.5 10	- 0.246 1.79 2.192 3.31 3.524 4.184 4.878 5.334 5.784 6.14 - - - - - - - - - - - - - - - - - - -	0.25 - 0.86 - - - - 0.56 0.46 - - 0.45 - - 0.65 - - 0.22 - - 0.63	1.42E+07 5.45E+06
Mat-15 t=25j Mat-15 t=30j Mat-16 t=0 Mat-16 t=24 Mat-16 t=24 Mat-16 t=120 Mat-16 t=120 Mat-16 t=156 Mat-16 t=21j Mat-16 t=21j Mat-16 t=21j Mat-16 t=20j Mat-17 t=0 Mat-17 t=0 Mat-17 t=50 Mat-17 t=50 Mat-17 t=72 Mat-17 t=72 Mat-17 t=120 Mat-17 t=120 Mat-17 t=134 Mat-17 t=240 Mat-17 t=240 Mat-17 t=16j	Poudre C (16 mg/L NG; 28 mg/L NC) Poudre C (15 mg/L NG; 28 mg/L NC) NC (15 mg/L) NC (15	NG-consortium NG-consortium none none none none none none none non	600 720 0 24 50 120 156 240 384 504 600 720 0 24 50 720 0 24 50 72 88 96 112 120 134 156 240 384	25 30 0 1 2.1 5 6.5 10 16 21 25 30 0 1 2.1 3 3.7 4 4.7 5 5.6 6.5 10 16	- 0.246 1.79 2.192 3.31 3.524 4.184 4.878 5.334 5.784 6.14 - - - - - - - - - - - - -	0.25 - 0.86 - - - - 0.56 0.46 - 0.45 - 0.45 - - 0.65 - - - 0.22 - - 0.63 0.66	1.42E+07 5.45E+06

Mat-17 t=25j	NC (15 mg/L)	NG-consortium	600	25	-	0.67	1.48E+07
Mat-17 t=30j	NC (15 mg/L)	NG-consortium	720	30	-	-	1.10E+06
Mat-18 t=0	NC (200 mg/L)	NG-consortium	0	0	-	0.22	3.40E+06
Mat-18 t=24	NC (200 mg/L)	NG-consortium	24	1	-		1.82E+07
Mat-18 t=50	NC (200 mg/L)	NG-consortium	50	2.1	-		2.31E+07
Mat-18 t=72	NC (200 mg/L)	NG-consortium	72	3	-		4.03E+07
Mat-18 t=88	NC (200 mg/L)	NG-consortium	88	3.7	-	-	5.63E+07
Mat-18 t=96	NC (200 mg/L)	NG-consortium	96	4	-	0.16	5.57E+07
Mat-18 t=112	NC (200 mg/L)	NG-consortium	112	4.7	-		4.53E+07
Mat-18 t=120	NC (200 mg/L)	NG-consortium	120	5	-	-	7.57E+07
Mat-18 t=134	NC (200 mg/L)	NG-consortium	134	5.6	-	-	5.50E+07
Mat-18 t=156	NC (200 mg/L)	NG-consortium	156	6.5	-	-	1.85E+07
Mat-18 t=240	NC (200 mg/L)	NG-consortium	240	10	-	0.12	1.79E+07
Mat-18 t=16i	NC (200 mg/L)	NG-consortium		16	-	0.12	1.13E+07
Mat-18 t=21i	NC (200 mg/L)	NG-consortium		21			1.47E+07
Mat-18 t=25i	NC (200 mg/L)	NG-consortium		25		0.11	2.33E+07
Mat-18 t=30j	NC (200 mg/L)	NG-consortium		30	-	-	5.90E+06
Mat-19 t=0	NC (200 mg/L)	none	0	0	-	0.10	-
Mat-19 t=96	NC (200 mg/L)	none	96	4	-	0.11	-
Mat-19 t=240	NC (200 mg/L)	none	240	10	-	0.12	-
Mat-19 t=16j	NC (200 mg/L)	none		16	-	0.12	-
Mat-19 t=25j	NC (200 mg/L)	none		25	-	0.16	
Mat-20 t=0	aucun	NG-consortium	0	Ó	-		1.99E+06
Mat-20 t=24	aucun	NG-consortium	24	1	- -		5.00E+06
Mat-20 t=50	aucun	NG-consortium	50	2.1	-		2.31E+07
Mat-20 t=72	aucun	NG-consortium	72	3	-	0.67	1.52E+07
Mat-20 t=88	aucun	NG-consortium	88	3.7	-		2.14E+07
Mat-20 t=96	aucun	NG-consortium	96	4	-	-	2.71E+07
Mat-20 t=112	aucun	NG-consortium	112	4.7	- ,	sti <mark>≓</mark> trig st	5.83E+07
Mat-20 t=120	aucun	NG-consortium	120	5	-	-	5.27E+07
Mat-20 t=134	aucun	NG-consortium	134	5.6			4.33E+07
Mat-20 t=156	aucun	NG-consortium	156	6.5		0.65	1.95E+07
Mat-20 t=240	aucun	NG-consortium	240	10	-	0.65	1.43E+07
Mat-20 t=16j	aucun	NG-consortium	384	16		0.68	1.28E+07
Mat-20 t=21j	aucun	NG-consortium	504	21	-		1.70E+07
Mat-20 t=25i	aucun	NG-consortium	600	25	-	0.69	-
Mat-20 t=30i	aucun	NG-consortium	720	30			2.00E+05
Mat-21	Résidus triés (15 mg/L NG)	NG-consortium	0	0	0.45	<u></u>	1.84E+07
Mat-21	Résidus triés (15 mg/L NG)	NG-consortium	84	3.5	0.00	_	6.30E+07
Mat-21	Résidus triés (15 mg/L NG)	NG-consortium	120	5		-	6.10E+07
Mat-21	Résidus triés (15 mg/L NG)	NG-consortium	240	10	-		4.57E+07
Mat-21	Résidus triés (15 mg/L NG)	NG-consortium	480	20	_		2.83E+07
Mat-21	Résidus triés (15 mg/L NG)	NG-consortium	792	33		-	5.17E+06
Mat 22	Résidus triés (60 mg/LNG)	NG-consortium				1 	1.67F+07
Mat-22	Résidus triés (60 mg/L NG)	NG-consortium	84	3.5		-	4.80E+07
Mat-22	Résidus triés (60 mg/l NG)	NG-consortium	120	5	-		4.50E+07
Mat-22	Résidus triés (60 mg/LNG)	NG-consortium	240	10			3.60E+07
Mat-22	Résidus triés (60 mg/L NG)	NG-consortium	480	20			2.17E+07
Mat-22	Résidus triés (60 mg/L NG)	NG-consortium	792	22			9.13E+06
	Pásidus triás (15 mg/L NC)	nonc	, <u>, , , , , , , , , , , , , , , , , , </u>		0.45		
iviat-24	Residus tries (15 mg/L NG)	none	U	1 0	U.45		-

Mat-24	Résidus triés (15 mg/L NG)	none	84	3.5	8.40	-	-
Mat-24	Résidus triés (15 mg/L NG)	none	120	5	8.88	-	-
Mat-24	Résidus triés (15 mg/L NG)	none	240	10	9.09	-	-

Tableau A5. Résultats pour les expériences de biodégradation en fioles (échantillons de particules solides de propulsif)

Code	ME	Traitement	Temps (heures)	Temps (jours)	% NG dans les grains
Intact	Poudre C	-	-	-	32.4%
Mat-25 t=5j	Poudre C	biodégradation		5	25.5%
Mat-8	Poudre C	biodégradation	240	10	23.4%
Mat-25 t=10j	Poudre C	biodégradation		10	24.2%
Mat-15	Poudre C	biodégradation	720	30	22.6%
Mat-26 t=5j	Poudre C	stérile		_5	24.9%
Mat-11	Poudre C	stérile	240	10	26.3%
Mat-26 t=10j	Poudre C	stérile		10	23.8%
Mat-16	Poudre C	stérile	720	30	22.8%
Mat-22 t=3.5j	résidus triés	biodégradation		3.5	9.2%
Mat-22 t=10j	résidus triés	biodégradation		10	21.8%
Mat-23 t=3.5j	résidus triés	stérile		3.5	10.7%
Mat-23 t=10j	résidus triés	stérile		10	17.9%

Tableau A6. Résultats pour les expériences d'hydrolyse en solution

Codes	ME	Date	Heure	øH	Temp. (°C)	Temps (jours)	Temps (semaines)	RDX/NG (mg/L)	RDX/NS corrigé pour dégradation thermique (mg/L)	N-(NO, +NO,) (mg/L)	Bendoment molecce de tr (NC,(NC,-) (mol M/mol RM)
RDX pH 9 35°C	RDX	05/07/2011		9	35°C	0	0.0	14.24	· _	-	-
RDX pH 9 35°C	RDX	05/08/2011		9	35°C	31	4.4	3.93	-	-	-
RDX pH 9 35°C	RDX	09/09/2011		9	35°C	66	9.4	1.01	-	-	-
RDX pH 9 35°C	RDX	30/09/2011		9	35°C	87	12.4	0.33	-	-	-
RDX pH 9 35°C	RDX	16/11/2011		9	35°C	134	19.1	n.d.	-	-	-
RDX pH 9 35°C	RDX	18/01/2012		9	35°C	197	28.1	n.d.	-	-	-
RDX pH 10 5°C	RDX	05/07/2011		10	5°C	0	0.0	13.99	- 1989 - 1997		
RDX pH 10 5°C	RDX	05/08/2011		10	5°C	31	4.4	12.90	erte de la contra d La contra de la contra		
RDX pH 10 5°C	RDX	09/09/2011		10	5°C	66	9.4	10.95			in the second
RDX pH 10 5°C	RDX	30/09/2011		10	5°C	87	12.4	10.38			
RDX pH 10 5°C	RDX	16/11/2011	e Ser Al ser	10	5°C	134	19.1	9.46		-	idan - Estadore
RDX pH 10 5°C	RDX	18/01/2012		10	5°C	197	28.1	8.67	-	-	
RDX pH 10 20°C	RDX	05/07/2011		10	20°C	0	0.0	13.99	-	-	-
RDX pH 10 20°C	RDX	14/07/2011		10	20°C	9	1.3	10.16	-	-	-
RDX pH 10 20°C	RDX	22/07/2011		10	20°C	17	2.4	9.54	-		-
RDX pH 10 20°C	RDX	29/07/2011		10	20°C	24	3.4	7.87	-	-	-
RDX pH 10 20°C	RDX	12/08/2011		10	20°C	38	5.4	6.81	-	-	-
RDX pH 10 20°C	RDX	16/09/2011		10	20°C	73	10.4	4.71	-	-	-

RDX pH 10 20°C	RDX	24/10/2011		10	20°C	111	15.9	3.35	-	-	-
RDX pH 10 20°C	RDX	18/01/2012		10	20°C	197	28.1	1.41	-	-	_
RDX pH 10 35°C	RDX	05/07/2011		10	35°C	0	0.0	13.99	-		-
RDX pH 10 35°C	RDX	14/07/2011	dan se	10	35°C	9	1.3	3.18	-	1.13	1.63
RDX pH 10 35°C	RDX	22/07/2011	-	10	35°C	17	2.4	0.91	-	1.23	1.49
RDX pH 10 35°C	RDX	29/07/2011		10	35°C	24	3.4	0.34	-	1.39	1.61
RDX pH 10 35°C	RDX	05/08/2011		10	35°C	31	4.4	0	- ,*	1.24	1.41
RDX pH 10 35°C	RDX	12/08/2011		10	35°C	38	5.4	0.04	-	- 8	-
RDX pH12 AA	RDX	18/08/2010	14h00	12	5°C	0	0.0	13.63	-	-	
RDX pH12 BB	RDX	18/08/2010	15h15	12	5°C	1	0.0	13.58	-	-	
RDX pH12 CC	RDX	18/08/2010	16h15	12	5°C	2	0.1	13.34	-	-	
RDX pH12 DD	RDX	18/08/2010	17h45	12	5°C	3	0.1	13.11	-	-	
RDX pH12 EE	RDX	18/08/2010	20h45	12	5°C	6	0.3	13.04	-	-	
RDX pH12 FF	RDX	18/08/2010	23h45	12	5°C -	9	0.4	12.89	-	-	
RDX pH12 GG	RDX	19/08/2010	5h45	12	5°C	15	0.6	12.46	-	-	
RDX pH12 HH	RDX	19/08/2010	14h45	12	5°C	24	1.0	12.03	-	-	
RDX pH12 A	RDX	18/08/2010	14h00	12	20°C	0	0.0	13.65	e de la companya de la compan Naciona de la companya	0.08	
RDX pH12 B	RDX	18/08/2010	15h15	12	20°C	1	0.0	13.62			
RDX pH12 C	RDX	18/08/2010	16h15	12	20°C	2	0.1	13.47	-	0.07	0.00
RDX pH12 D	RDX	18/08/2010	17h45	12	20°C	3	0.1	13.18		0.05	0.00
RDX pH12 E	RDX	18/08/2010	20h45	12	20°C	6	0.3	12.68	-	0.10	1.58
RDX pH12 F	RDX	18/08/2010	23h45	12	20°C	9	0.4	12.20	-		-
RDX pH12 G	RDX	19/08/2010	5h45	12	20°C	15	0.6	11.10	-	-	-
RDX pH12 H	RDX	19/08/2010	14h45	12	20°C	24	1.0	9.76		-	-
RDX pH12 I	RDX	20/08/2010	0h45	12	20°C	34	1.4	· -		0.21	
RDX pH12 J	RDX	20/08/2010	11h45	12	20°C	45	1.9	7.31	-	0.30	0.76
RDX pH12 K	RDX	20/08/2010	23h45	12	20°C	57	2.4	6.26	-	-	
RDX pH12 L	RDX	21/08/2010	12h45	12	20°C	70	2.9	5.35	-	0.24	0.46
RDX pH12 M	RDX	22/08/2010	13h15	12	20°C	95		- <u>-</u> 		0.43	- 11
RDX pH12.6	RDX	13/10/2010	10h40	12.6	20°C	0	0.0	13.36		0.08	-
RDX pH12.6	RDX	13/10/2010	10h46	12.6	20°C	0	0.0	13.19	-	-	-
RDX pH12.6	RDX	13/10/2010	10h50	12.6	20°C	0	0.0	13.19	-	-	-
RDX pH12.6	RDX	13/10/2010	11h25	12.6	20°C	1	0.0	12.57	-		-
RDX pH12.6	RDX	13/10/2010	12h11	12.6	20°C	2	0.1	11.72	-		-
RDX pH12.6	RDX	13/10/2010	13h11	12.6	20°C	3	0.1	10.48	-	-	-
RDX pH12.6	RDX	14/10/2010	10h56	12.6	20°C	24	1.0	1.18	-	-	-
RDX pH12.6	RDX	14/10/2010	17h10	12.6	20°C	31	1.3	0.61	-		-
RDX pH12.6	RDX	18/10/2010	11h40	12.6	20°C	121	5.0	n.d.	-	0.84	1.00
NG pH 4 35oC	NG	05/07/2011		4	35°C	0	0.0	14.18	14.18	-	-
NG pH 4 35oC	NG	05/08/2011		4	35°C	31	4.4	13.71	14.50	-	-
NG pH 4 35oC	NG	30/09/2011		4	35°C	87	12.4	12.07	14.29		-
NG pH 9 35°C	NG	05/07/2011		9	_ <u>35°C</u>	0	0.0	14.18	14.18	-	-
NG pH 9 35°C	NG	14/07/2011		9	35°C	9	1.3	11.24	11.47	-	-
NG pH 9 35°C	NG	29/07/2011		9	35°C	24	3.4	9.15	9.76		-
NG pH 9 35°C	NG	12/08/2011		9	35°C	38	5.4	8.61	9.58		,-
NG pH 9 35°C	NG	24/10/2011		9	35°C	111	15.9	4.86	7.69	-	-
NG pH 10 5°C	NG	05/07/2011		10	5°C	0	0.0	14.18	-	-	<u> </u>
NG pH 10 5°C	NG	14/07/2011		10	5°C	9	1.3	11.81			-
NG pH 10 5°C	NG	22/07/2011	$e^{-i\omega t} \delta \omega_{t}$	10	5°C	17	2.4	10.31	-	ang thé <mark>na</mark> n si sa	•
NG pH 10 5°C	NG	29/07/2011	<u></u>	10	5°C	24	3.4	9.92	•	- <u> </u>	- 1997 - 1997

NG pH 10 5°C	NG	24/10/2011		10	5°C	111	15.9	6.83			11 <u>2</u> - 11 2
NG pH 10 20°C	NG	05/07/2011		10	20°C	0	0.0	14.18	-	-	-
NG pH 10 20°C	NG	14/07/2011		10	20°C	9	1.3	3.54	-	-	-
NG pH 10 20°C	NG	22/07/2011		10	20°C	17	2.4	3.41	-	-	-
NG pH 10 20°C	NG	29/07/2011		10	20°C	24	3.4	3.01	-	-	-
NG pH 10 20°C	NG	05/08/2011		10	20°C	31	4.4	2.80	-	-	-
NG pH 10 20°C	NG	12/08/2011		10	20°C	38	5.4	2.59	-	-	-
NG pH 10 35°C	NG	05/07/2011		10	35°C	0	0.0	14.18	14.18		0.00
NG pH 10 35°C	NG	09/07/2011		10	35°C	4	0.6	3.79	3.89	2.35	3.59
NG pH 10 35°C	NG	14/07/2011		10	35°C	9	1.3	0.91	1.14	2.45	2.93
NG pH 10 35°C	NG	17/07/2011		10	35°C	12	1.7	0.67	0.97	2.56	3.00
NG pH 10 35°C	NG	22/07/2011		10	35°C	17	2.4	0.25	0.69	at 14 - 17	
NG pH12 AA	NG	18/08/2010	14h00	12	5°C	0	0.0	13.58	-	-	<u> </u>
NG pH12 BB	NG	18/08/2010	15h15	12	5°C	1	0.0	13.37	-	-	
NG pH12 CC	NG	18/08/2010	16h15	12	5°C	2	0.1	12.43	-	-	
NG pH12 DD	NG	18/08/2010	17h45	12	5°C	3	0.1	11.09	-	-	
NG pH12 EE	NG	18/08/2010	20h45	12	5°C	6	0.3	10.76	-	-	
NG pH12 FF	NG	18/08/2010	23h45	12	5°C	9	0.4	9.30	-	- .	
NG pH12 GG	NG	19/08/2010	5h45	12	5°C	15	0.6	8.21	-	-	
NG pH12 HH	NG	19/08/2010	14h45	12	5°C	24	1.0	7.37	-	-	
NG pH12 A	NG	18/08/2010	14h00	12	20°C	0	0.0	13.92		0.00	0.00
NG pH12 B	NG	18/08/2010	15h15	12	20°C	1	0.0	13.11	1.50 1.50 1.50		
NG pH12 C	NG	18/08/2010	16h15	12	20°C	2	0.1	11.32		-	ing a start of the
NG pH12 D	NG	18/08/2010	17h45	12	20°C	3	0.1	9.30		0.22	0.76
NG pH12 E	NG	18/08/2010	20h45	12	20°C	6	0.3	6.20		0.72	1.51
NG pH12 F	NG	18/08/2010	23h45	12	20°C	9	0.4	3.70			-
NG pH12 G	NG	19/08/2010	5h45	12	20°C	15	0.6	1.47	200- 201-	-	
NG pH12 H	NG	19/08/2010	14h45	12	20°C	24	1.0	1.64			-
NG pH12 l	NG	20/08/2010	0h45	12	20°C	34	1.4	n.d.		1.77	2.06
NG pH12 J	NG	20/08/2010	11h45	12	20°C	45	1.9	n.d.		1.78	2.07
NG pH12 K	NG	20/08/2010	23h45	12	20°C	57	2.4	n.d.			
NG pH12 L	NG	21/08/2010	12h45	12	20°C	70	2.9	n.d.		-	
NG pH12 M	NG	22/08/2010	13h15	12	20°C	95	4.0	n.d.		1.96	2.28
NG pH12.6	NG	13/10/2010	10h40	12.6	20°C	0	0.0	13.43	-	-	-
NG pH12.6	NG	13/10/2010	10h46	12.6	20°C	0	0.0	13.28	-	-	-
NG pH12.6	NG	13/10/2010	10h50	12.6	20°C	0	0.0	12.77	-	-	-
NG pH12.6	NG	13/10/2010	11h25	12.6	20°C	0	0.0	12.50	-	-	-
NG pH12.6	NG	13/10/2010	12h11	12.6	20°C	1	0.0	11.25	-	-	-
NG pH12.6	NG	13/10/2010	13h11	12.6	20°C	3	0.1	3.72	-	-	-
NG pH12.6	NG	14/10/2010	10h56	12.6	20°C	24	1.0	n.d.	-	-	-
NG pH12.6	NG	14/10/2010	17h10	12.6	20°C	31	1.3	n.d.	-	-	-
NG pH12.6	NG	18/10/2010	11h40	12.6	20°C	121	5.0	n.d.	-	2.28	2.69
NC pH12 A	NC	18/08/2010	14h00	12	20°C	0	0.0	-		0.1	-
NC pH12 B	NC	18/08/2010	15h15	12	20°C	1	0.0			-	
NC pH12 C	NC	18/08/2010	16h15	12	20°C	2	0.1	-	- _{effet}		-
NC pH12 D	NC	18/08/2010	17h45	12	20°C	3	0.1	ing an -		0.08	
NC pH12 E	NC	18/08/2010	20h45	12	20°C	6	0.3	-		0.07	
NC pH12 F	NC	18/08/2010	23h45	12	20°C	9	0.4	0.800.4		-	
NC pH12 G	NC	19/08/2010	5h45	12	20°C	15	0.6	-	-	- 00	
NC pH12 H	NC	19/08/2010	14h45	12	20°C	24	1.0	-	-	<u></u>	÷
NC pH12 I	NC	19/08/2010	0h45	12	20°C	34	1.4	l	-	0.09	
-----------------	----------	------------	-------	----	------	-----	-----	------	---	------	---
NC pH12 J	NC	20/08/2010	11h45	12	20°C	45	1.9		-	0.06	
NC pH12 K	NC	20/08/2010	23h45	12	20°C	57	2.4	-	-		al and
NC pH12 L	NC	21/08/2010	12h45	12	20°C	70	2.9	-		-	-14-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1
NC pH12 M	NC	22/08/2010	13h15	12	20°C	95	4.0	-	-	-	
NC pH12 N	NC	24/08/2010		12	20°C	140	5.8	-		0.18	
Poudre C pH12 A	Poudre C	18/08/2010	14h00	12	20°C	0	0.0	n.d.	-	0.01	-
Poudre C pH12 B	Poudre C	18/08/2010	15h15	12	20°C	1	0.0	n.d.	-	-	-
Poudre C pH12 C	Poudre C	18/08/2010	16h15	12	20°C	2	0.1	0.32	-	-	-
Poudre C pH12 D	Poudre C	18/08/2010	17h45	12	20°C	3	0.1	0.21	-	0.08	-
Poudre C pH12 E	Poudre C	18/08/2010	20h45	12	20°C	6	0.3	0.20	-	0.06	-
Poudre C pH12 F	Poudre C	18/08/2010	23h45	12	20°C	9	0.4	0.32	-	-	-
Poudre C pH12 G	Poudre C	19/08/2010	5h45	12	20°C	15	0.6	n.d.	-	-	-
Poudre C pH12 H	Poudre C	19/08/2010	14h45	12	20°C	24	1.0	n.d.	-	-	-
Poudre C pH12	Poudre C	20/08/2010	0h45	12	20°C	34	1.4	0.20	-	0.21	-
Poudre C pH12 J	Poudre C	20/08/2010	11h45	12	20°C	45	1.9	n.d.	-	0.24	-
Poudre C pH12 K	Poudre C	20/08/2010	23h45	12	20°C	57	2.4	n.d.	-	-	-
Poudre C pH12 L	Poudre C	21/08/2010	12h45	12	20°C	70	2.9	n.d.	-	-	-
Poudre C pH12 M	Poudre C	22/08/2010	13h15	12	20°C	95	4.0	-	-	0.13	-
Poudre C pH12 N	Poudre C	24/08/2010		12	20°C	140	5.8	-	-	0.19	-

Tableau A7. Résultats pour les expériences de stabilité thermique en solution

Code	ME	Date	Temp.	Temps	Temps	RDX/NG
			(°C)	(jours)	(semaines)	(mg/L)
RDX thermo 05/07/2011	RDX	05/07/2011	35 ⁰ C	0	0.0	13.99
RDX thermo 05/08/2011	RDX	05/08/2011	35 ⁰ C	31	4.4	13.20
RDX thermo 09/09/2011	RDX	09/09/2011	35°C	66	9.4	13.44
RDX thermo 30/09/2011	RDX	30/09/2011	35°C	87	12.4	13.42
RDX thermo 16/11/2011	RDX	16/11/2011	35 ⁰ C	134	19.1	13.88
RDX thermo 18/01/2012	RDX	18/01/2012	35 ⁰ C	197	28.1	13.71
RDX thermo 1/10/2010	RDX	01/10/2010	50 ⁰ C	0	0.0	13.40
RDX thermo 8/10/2010	RDX	08/10/2010	50°C	7	1.0	13.19
RDX thermo 15/10/2010	RDX	15/10/2010	50 ⁰ C	14	2.0	12.92
RDX thermo 22/10/2010	RDX	22/10/2010	50 [°] C	21	3.0	12.83
RDX thermo 29/10/2010	RDX	29/10/2010	50 ⁰ C	28	4.0	12.52
RDX thermo 05/11/2010	RDX	05/11/2010	50 ⁰ C	35	5.0	12.40
NG thermo 05/07/2011	NG	05/07/2011	35 [°] C	0	0.0	14.18
NG thermo 05/08/2011	NG	05/08/2011	35°C	31	4.4	13.11
NG thermo 30/09/2011	NG	30/09/2011	35 [°] C	87	12.4	12.08
NG thermo 1/10/2010	NG	01/10/2010	50 [°] C	0	0.0	13.98
NG thermo 8/10/2010	NG	08/10/2010	50 [°] C	7	1.0	13.32
NG thermo 15/10/2010	NG	15/10/2010	50°C	14	2.0	11.98
NG thermo 22/10/2010	NG	22/10/2010	50 [°] C	21	3.0	11.81
NG thermo 29/10/2010	NG	29/10/2010	50 ⁰ C	28	4.0	11.44
NG thermo 05/11/2010	NG	05/11/2010	50 [°] C	35	5.0	11.99

Date	рН	Vol. éch. (mL)	Inf eau (mm)	Inf cum (mm)	NG (mg/L)	1,2- DNG (mg/L)	1,3- DNG (mg/L)	N-NO ₃ (mg/L)	N-NO3 [°] corrigé pour teneurs de fond (mg/L)
		Colo	nne 1 (s	ol orga	nique no	n stérile.	propuls	in	
13/02/2012	-		-	-	·-	-	-	-	-
27/02/2012	5.3	177.6	128.2	128.2	n.d.	n.d.	n.d.	0.64	0.608
12/03/2012	5.7	140.8	101.6	229.8	n.d.	n.d.	n.d.	0.12	0
26/03/2012	6.8	122.7	88.5	318.4	n.d.	n.d.	n.d.	1.88	0.62
10/04/2012	6.64	101.6	73.3	391.7	n.d.	n.d.	n.d.	1.36	0.42
23/04/2012	7.25	173.2	125.0	516.7	n.d.	n.d.	n.d.	0.86	0
07/05/2012	6.25	124.47	89.8	606.5	n.d.	n.d.	n.d.	0.8	0.16
22/05/2012		70.16	50.6	657.2	n.d.	n.d.	n.d.	0.42	0.12
			Colonn	e 2 (sol	organig	Je non s	térile)		
13/02/2012	-	-	-	-	_	-	-	_	-
27/02/2012	5.3	188.0	135.7	135.7	-	-	-	0.03	-
12/03/2012	5	172.7	124.7	260.3	-	-	-	0.64	-
26/03/2012	7.1	99.8	72.1	332.4	-	-	-	1.26	-
10/04/2012	8.28	52.6	37.9	370.3	- 1	-	-	0.94	-
23/04/2012	5.94	119.6	86.3	456.7	-		-	0.86	-
07/05/2012	7.24	15.05	10.9	467.5	-		-	0.64	-
22/05/2012		95.21	68.7	536.2	-	_	-	0.3	-
		Co	bionne 3	(sol ore	anique :	stérile, p	ropulsif)		
13/02/2012	-	_	-	-	-	-	-	-	-
27/02/2012	4.5	184.3	133.0	133.0	n.d.	n.d.	n.d.	1.78	1.22
12/03/2012	5	122.9	88.7	221.7	n.d.	n.d.	n.d.	13.5	13.08
26/03/2012	5.6	179.1	129.3	351.0	n.d.	n.d.	n.d.	8	7.94
10/04/2012	7.41	163.2	117.8	468.8	n.d.	n.d.	n.d.	5.2	4.64
23/04/2012	7.51	176.4	127.3	596.2	n.d.	n.d.	n.d.	2.15	1.97
07/05/2012	6.95	122.24	88.2	684.4	n.d.	n.d.	n.d.	2.2	1.48
22/05/2012		77.02	55.6	740.0	n.d.	n.d.	n.d.	1.44	0.8
	d.		Colo	nne 4 (s	ol organi	que stér	ile)		
13/02/2012	-	_	-	-	-	-	_	-	-
27/02/2012	4.5	165.2	119.2	119.2	-	-	-	0.56	-
12/03/2012	4.7	124.7	90.0	209.2	-	-	-	0.42	-
26/03/2012	5.1	141.6	102.2	311.4	-	-	-	0.06	-
10/04/2012	6.53	88.2	63.7	375.1	-	-	-	0.56	-
23/04/2012	6.82	137.9	99.6	474.6	-	_	-	0.18	-
07/05/2012	6.79	85.09	61.4	536.1	-	-	-	0.72	-
22/05/2012		91.32	65.9	602.0	-	-	-	0.64	-
			Colon	ne 5 (sa	ble stéri	le, propi	ilsifi		
13/02/2012	-	-	-	-	-	alarah dia selahikani selar	-	-	
27/02/2012	4.7	198.6	143.3	143.3	22.0	3.80	5.30	0.75	0.74
12/03/2012	4.7	158.9	114.7	258.0	53.4	4.88	5.31	2.50	2.43
26/03/2012	5.6	152.2	109.8	367.9	43.7	2.63	2.04	1.04	0.77
10/04/2012	6.7	113.3	81.8	449.6	37.4	1.88	1.14	0.96	0.91
23/04/2012	6.9	151.5	109.3	559.0	21.4	1.21	0.60	0.49	0.43
07/05/2012	7.07	104.53	75.4	634.4	3.3	0.200	0.060	0.47	0.39
22/05/2012		58.21	42.0	676.4	2.69	0.180	0.040	0.11	0.056

Tableau A8. Résultats pour les expériences en colonnes avec le carbone organique (échantillons d'eau)

			<u> </u>	colonne	6 (sable	stêrile)			
13/02/2012	-	-	-	-		-	-	-	-
27/02/2012	4.7	196.6	128.2	128.2	-	•	-	0.02	-
12/03/2012	4.7	141.4	101.6	229.8	-	-	-	0.07	-
26/03/2012	6.4	144.3	88.5	318.4	-	-	-	0.27	-
10/04/2012	6.42	109.0	73.3	391.7	-	-	-	0.05	-
23/04/2012	6.84	145.0	125.0	516.7	-	-	-	0.06	-
07/05/2012		108.01	78.0	594.7	-	-	-	0.08	-
22/05/2012		76.65	55.3	650.0	-	-	-	0.055	-

Tableau A9. Résultats pour les expériences en colonnes avec le carbone organique (échantillons de sol)

Intervalle de		Colonne 1			Colonne 3		Colonné S		
pròfondeur du sol (cm)	NG (mg/kg)	Sol (kg)	DNG (mg/kg)	NG (mg/kg)	Sol (kg)	DNG (mg/kg)	NG (mg/kg)	80) (kg)	DNG (mg/kg)
(0-5 partiel)	518	0.01	-	609	0.01	-	443	0.01	-
(0-5 partiel)	578.3	0.0657	-	422.2	0.07574	-	483.2	0.0916	-
0-5 total	nin antarati Santa antarati	0.076	1.195	-	0.086	1.879	-	0.102	2.741
5-10	0.489	0.092	n.d.	0.426	0.080	n.d.	n.d.	0.01	n.d.
10-20	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	0.01	n.d.
20-40	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	0.01	n.d.
40-70	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	0.01	n.d.
70-100	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	0.01	n.d.
100-110	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	0.01	n.d.

Tableau A10: Résultats pour les essais en fiole avec le carbone organique

	Date temps Matrice			Concentration (mg/L)					Concentration corrigée pour teneur de fond (mg/L)		
Value	(jours)		NG	1,2-DNG	1,3-DNG	1-NNG	2-81NG	N-NO2	N-NO;		
03/07/2012 16:00	0.0	eau	13.44	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		
04/07/2012 16:00	1.0	eau	9.01	0.62	n.d.	n.d.	n.d.	n.a.	n.a.		
05/07/2012 16:00	2.0	eau	8.52	0.98	n.d.	n.d.	n.d.	0.11	0.09		
08/07/2012 10:00	4.8	eau	7.21	2.15	0.21	n.d.	n.d.	n.a.	n.a.		
10/07/2012 10:00	6.8	eau	6.29	2.09	0.22	0.33	n.d.	0.07	0.31		
17/07/2012 14:00	13.9	eau	1.1					0.32	0.12		
17/07/2012 14:00	13.9	sol									

Tableau A11: Résultats isotopiques pour les matériaux énergétiques (ME) purs

	ME	Rapports isotopiques			
CODE	ME .	6 ¹⁹ N	5 ¹⁸ 0		
RDX 2009	RDX	-2.9	25.2		
RDX 2011	RDX	-4	25		
Powder C 2009	NG/NC	-11.3	24.2		
Powder C 2011	NG/NC	-8	24		
NC 2011	NC	0	24		
NO ₂ measured from NG	NG+NC	-2.5	13.5		

Tableau A12: Résultats isotopiques pour le nitrate produit par photolyse du RDX en laboratoire

		Longueur	Tomos	POYAIC	N (NO SHO 3		Rapports I	sotopiques
Code	CC)	d'ondes	rempa	RUANG	(ma/L)	réaction	dun	icate -
		(nm)	(heures)	(mg/L)	(u) 9 :=/		5 ¹⁵ N	5 ⁴ 0
Départ	5°C	254	0	8.18	0.14	0%		
RDX 254/4/0.5h	5°C	254	0.5	1.51	0.68	44%	-0.6	-4.1
RDX 254/4/4h	5°C	254	4	0	1.24	80%	5.6	-7.5
Départ	20°C	254	0	8.18	0.14	0%		
RDX 254/22/0.5h	20°C	254	0.5	2.43	0.86	55%	-1.2	-3.3
RDX 254/22/1h	20°C	254	1	0.46	0.96	62%	0.1	-5.8
RDX 254/22/3h	20°C	254	3	0	1.27	82%	7.8	-5.9
RDX 254/22/6h	20°C	254	6	0	1.40	91%	9.9	3.2
Départ	20°C	254	0	13.28	0.03	0%		
RDX A2	20°C	254	0.33	9.08	0.32	13%	-8.3	6.4
RDX A3	20°C	254	0.67	6.36	0.65	26%	-7.0	5.8
RDX A5	20°C	254	1.33	2.74	1.09	43%	-4.9	4.0
RDX A7	20°C	254	2	0.70	1.36	54%	-3.5	4.2
Départ	20°C	302	0	13.28	0.03	0%		
RDX B2	20°C	302	6	3.42	0.90	36%	-11.7	18.6
RDX B4	20°C	302	18	0.10	1.21	48%	-6.1	13.0
RDX B8-A	20°C	302	48	, 0	1.52	61%	-7.7	17.3
RDX B8-B	20°C	302	48	0	1.52	61%	-8.7	17.4
Départ	5°C	302	0	13.28	0.03	0%		
RDX C2	5°C	302	6.5	2.66	1.04	41%	-10.8	15.9
RDX C8	5°C	302	48	0	1.62	65%	-9.3	11.3
RDX C80	5°C	302	48	0	1.60	64%	-8.1	13.6

				POVAIC			Rap	ports
Code	ME	Date	Temps	NUMAS	N-(NO2+NO3)	progression		dhas an Aite
			(jours)	(mg/L)			5 ¹⁵ N	· 6*0
départ	RDX	07/07/2010	0	13.49	0.03	1%		
RDX photo ext. 08/07	RDX	08/07/2010	1	5.79	0.57	22%	-24.7	1.8
RDX photo ext. 12/07	RDX	12/07/2010	4	0.34	1.20	47%	-15.4	5.1
RDX photo ext. 17/07	RDX	17/07/2010	9	0	1.33	52%	-16.9	10.0
départ	RDX	29/09/2010	0	13.33	0.03	1%	The Contract of Sec. 9.	
RDX photo ext. 29/10	RDX	29/10/2010	30	0	1.2	48%	-17.7	20.5
RDX photo ext. 25/11	RDX	25/11/2010	57	0	1.25	50%	-15.8	23.4
départ	RDX	24/07/2011	0	13.99	0.03	1%		
RDX photo ext.	RDX	24/07/2011	0.3	9.7	0.31	12%	-21.2	7.3
RDX photo ext.	RDX	24/07/2011	0.5	6.2	0.68	26%	-23.4	1.7
RDX photo ext.	RDX	25/07/2011	1	4.35	0.83	31%	-19.9	2.0
RDX photo ext.	RDX	26/07/2011	2	1.71	1.02	38%	-17.2	3.7
RDX photo ext.	RDX	28/07/2011	4		1.11	42%	-16.9	3.1
RDX photo ext.	RDX	01/08/2011	8	0	1.20	45%	-13.8	12.0
RDX photo ext.	RDX	05/08/2011	12	0	1.27	48%	-13.6	12.6
RDX photo ext.	RDX	08/08/2011	15	0	1.34	51%	-14.0	12.8
Départ	NG	07/07/2010		13.22	0.05			
NG photo ext.	NG	08/07/2010	1	12.52	0.13	5%	-24.6	6.1
NG photo ext.	NG	12/07/2010	4	11.27	0.31	13%	-25.9	11.5
NG photo ext.	NG	10/08/2010	33	5.94	1.41	58%	-8.6	16.4
Départ	NG	29/09/2010		13.68	0.05			
NG photo ext.	NG	12/10/2010	13	12.12	0.28	11%	-26.4	13.0
NG photo ext.	NG	23/10/2010	24	11.59	0.45	18%	-22.6	18.8
NG photo ext.	NG	25/11/2010	57	11	0.82	32%	-11.3	19.6
Départ	NG	01/06/2011		14.86	0.05			
NG photo ext.	NG	04/07/2011	33	6.69	1.448	53%	-17.4	15.8
NG photo ext.	NG	26/07/2011	55	3.47	1.90	69%	-12.5	17.3
NG photo ext.	NG	17/08/2011	77	2.07	2.16	78%	-8.8	16.0
Petri NC #1	NC	28/07/2011	4		0.96		-12.8	11.5
Petri NC #2	NC	01/08/2011	8		2.01		-18.3	14.6
Petri NC #3	NC	05/08/2011	12		2.1		-23.0	14.4
Powder C petri #1	NG/NC	28/07/2011	4		0.73	1%	-18.7	15
Powder C petri #2	NG/NC	01/08/2011	8		2.05	2%	-18.6	15.0
Powder C petri #3	NG/NC	05/08/2011	12	}	2.44	2%	-16.1	20.0
Powder C petri #4	NG/NC	08/08/2011	15		3.04	3%	-19.2	16.7

Tableau A13: Résultats isotopiques pour le nitrate produit par photolyse à l'extérieur

Code	Code EM		N-(NO2"+NO3")	Rapports isotopiques du nitrate			
			(mg/lt)	8 ¹⁵ N	5**0	5"0	
Deto C4-A	RDX	Détonation	1.47	2.1	17.5	9.3	
Deto C4-B	RDX	Détonation	1.47	2.9	18.5	9.5	
Deto C4-C	RDX	Détonation	1.47	3.0	18.8	10.2	
Carl-Gustav A	NG/NC	Combustion	0.63	8.7	19.5	10.3	
Carl-Gustav B	NG/NC	Combustion	0.69	8.0	16.0	9.7	
Carl-Gustav C	NG/NC	Combustion	0.64	8.3	19.8	10.6	

Tableau A14 : Résultats isotopiques pour le nitrate produit par combustion ou détonation

Tableau A15 : Résultats isotopiques pour le nitrate produit lors des essais en lien avec le carbone organique

Code	Туре	Type de ME Temp. utilisé (°C)		p. Date Temps		NG	N-(NO2+NO3)	Rapports Isotopiques du		
	d'essai	utilise	(°C)		(jours)	(mg/L)	(mg/L)	5 ¹⁵ N	8 ¹⁸ 0	5 ¹⁷ O
Exp.o.aero	Fiole	NG dissoute	5		1	3.83	0.6	3.5	14.2	7.4
Exp.o.aero	Fiole	NG dissoute	5		2	1.07	0.7	3.8	17.0	9.1
Exp.o.anaero	Fiole	NG dissoute	5		1	3.15	0.5	5.1	12.8	6.7
Exp.o.anaero	Fiole	NG dissoute	5		2	0	0.7	5.6	12.4	6.7
Colonne E *	Colonne	Résidus propulsif	10°C	23/01/2008		n.d.	21.0	-3.3	3.2	1.6
Colonne E *	Colonne	Résidus propulsif	10ºC	06/02/2008		n.d.	12.3	-4.0	1.7	1.1
Colonne F*	Colonne	Résidus propulsif	10°C	23/01/2008		n.d.	15.9	-2.9	1.4	1.3
Colonne F*	Colonne	Résidus propulsif	10°C	06/02/2008		n.d.	6.9	-3.1	-0.4	-0.5
Colonne 3	Colonne	Particules AKB 204	20°C	12/03/2012		n.d.	13.5	0.4	23.9	12.7
Colonne 3	Colonne	Particules AKB 204	20°C	26/03/2012		n.d.	8.0	3.5	25.1	12.7
Colonne 3	Colonne	Particules AKB 204	20°C	10/04/2012		n.d.	5.2	6.8	25.5	13.3
Colonne 3	Colonne	Particules AKB 204	20°C	23/04/2012		n.d.	2.2	5.4	25.2	13.4
Colonne 5	Colonne	Particules AKB 204	20°C	26/03/2012		43.7	1.0	-5.5	14.2	6.5
Colonne 5	Colonne	Particules AKB 204	20°C	10/04/2012		37.4	1.0	-5.2	17.0	7.9
Colonne 5	Colonne	Particules AKB 204	20°C	23/04/2012		21.4	0.5	-3.3	12.7	7.4

*Échantillons provenant des expériences de Bellavance-Godin (2009)

Tableau A16 : Résultats isotopiques pour le nitrate dans les échantillons d'eau (zone saturée ou non saturée) des sites d'entraînement militaire

	ME			N-(NQ-1+NQ-1	Rapports t	sotopiques	du nitrate
Code	principal sur le site	Zone	Date	(mg/L.)	8 ¹⁵ N	6 ¹¹ 0	8 ¹⁹ 0
Meaford MW02-5	RDX	saturée		4.34	5.4	-5.5	-2.9
Meaford P-13	RDX	saturée		1.03	3.4	-1.8	-0.2
Meaford P-11	RDX	saturée		5.86	4.3	-5.0	0.6
Valcartier Vau-F4-7m	RDX	saturée		0.44	4.6	8.4	3.1
Valcartier Vau-F5-7m	RDX	saturée		0.61	2.7	10.8	2.6
Arn-Lys-75	NG	non saturée	06/08/2010	1.26	4.8	-4.0	-1.3
Arn-lys-75	NG	non saturée	18/11/2010	0.30	7.4	-0.5	1.6
Arn-lys-75	NG	non saturée	04/05/2011	0.48	3.8	13.2	6.7
Arn-lys-75	NG	non saturée	24/07/2011	0.22	6.7	-3.5	-1.7
Arn-Suc-1	NG	non saturée	16/07/2010	2.02	0.3	-5.5	-1.2
Arn-suc-1	NG	non saturée	07/08/2010	1.56	1.4	-5.1	-1.4
Arn-suc-1	NG	non saturée	09/09/2010	2.82	0.8	-4.3	-1.1
Arn-suc-2	NG	non saturée	07/08/2010	2.99	-2.5	-8.1	-3.0
Arn-Suc-2	NG	non saturée	29/09/2010	2.35	-0.1	-3.5	0.4
Arn-suc-2	NG	non saturée	18/11/2010	2.70	0.2	-5.3	-1.1
Arn-suc-2	NG	non saturée	04/05/2011	1.0	-1.0	-4.3	-0.2
Arn-suc-2	NG	non saturée	06/07/2011	0.9	0.8	8.6	6.6
Arn-suc-2	NG	non saturée	24/07/2011	0.5	-0.1	-1.1	3.0
Valcartier PO-302-6m	NG	saturée	2010	9.1	7.1	6.9	5.1
ValcartierPO-302-6m	NG	saturée	22/07/2011	5.7	7.3	7.0	4.2
ValcartierPO-62-4m	NG	saturée	21/07/2011	2.7	5.5	9.7	10.5
ValcartierPO-64-5m	NG	saturée	22/07/2011	0.43	5.6	-2.9	-1.0
ValcartierPO-63-7m	NG	saturée	21/07/2011	0.28	4.8	3.5	6.8
Valcartier P3-0	NG	saturée	2010	0.92	5.5	6.4	
Carp-10	NG	non saturée	09/04/2009	0.15	0.3	72.9	
Carp-30	NG	non saturée	09/04/2009	0.12	-2.1	68.8	
Carp-60	NG	non saturée	09/04/2009	0.35	-1.1	48.8	
Carp-BG	NG	non saturée	17/12/2008	0.12	-11.9	-1.3	
Arn-new-BG-A	NG	non saturée	24/07/2011	0.11	-2.6	2.9	2.2
Arn-new-BG-B	NG	non saturée	27/07/2011	0.08	-0.3	19.4	10.5
Arn-new-BG(B)	NG	non saturée	09/08/2011	0.16	-1.3	9.1	7.3
Arn-new-BG	NG	non saturée	17/08/2011	0.15	-0.3	7.0	4.5



ANNEXE B: COURBES GRANULOMÉTRIQUES

Tableaux :

Tableau B1. Distribution granulométrique pour les échantillons prélevés à différentes profondeurs au site ATableau B2. Distribution granulométrique pour les échantillons prélevés à différentes profondeurs au site LTableau B3. Distribution granulométrique pour les sols utilisés pour les essais en laboratoire

Figures :

- Figure B1. Courbe granulométrique, site A, 0-2 cm
- Figure B2. Courbe granulométrique, site A, 2-5 cm
- Figure B3. Courbe granulométrique, site A, 5-10 cm
- Figure B4. Courbe granulométrique, site A, 10-15 cm
- Figure B5. Courbe granulométrique, site A, 15-20 cm
- Figure B6. Courbe granulométrique, site A, 20-30 cm
- Figure B7. Courbe granulométrique, site A, 30-40 cm
- Figure B8. Courbe granulométrique, site A, 40-50 cm
- Figure B9. Courbe granulométrique, site A, 50-65 cm
- Figure B10. Courbe granulométrique, site A, 65-80 cm
- Figure B11. Courbe granulométrique, site A, 80-100 cm
- Figure B12. Courbe granulométrique, site A, 100-120 cm
- Figure B13. Courbe granulométrique, site L, paroi nord de la tranchée creusée pour l'installation des instruments de mesure, 0-65 cm
- Figure B14. Courbe granulométrique, site L, paroi nord de la tranchée creusée pour l'installation des instruments de mesure, 65-70 cm
- Figure B15. Courbe granulométrique, site L, paroi nord de la tranchée creusée pour l'installation des instruments de mesure, 70-115 cm
- Figure B16. Courbe granulométrique, site L, paroi sud de la tranchée creusée pour l'installation des instruments de mesure, 80-180 cm
- Figure B17. Courbe granulométrique, sable reconstitué utilisé pour les essais de laboratoire sur la biodégradation et sur la photolyse en plats de pétri
- Figure B18. Courbe granulométrique, sable modifié utilisé pour les essais en colonnes sur le carbone organique

Figure B19. Courbe granulométrique, sol organique utilisé pour les essais en colonnes sur le carbone organique

Taille des	F	Pourcentages cumulatifs passants à chaque intervalle de profondeur						ur				
grains	0-2	2-5	5-10	10-15	15-20	20-30	30-40	40-50	50-65	65-80	80-100	100-120
(mm)	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm
0.0005	0.064	0.049	0.048	0.064	0.049	0.040	0.020	0.008	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
0.0006	0.116	0.106	0.097	0.132	0.098	0.080	0.037	0.016	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
0.0007	0.173	0.164	0.149	0.203	0.150	0.122	0.055	0.024	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
0.0008	0.232	0.226	0.201	0.279	0.204	0.164	0.074	0.032	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
0.0010	0.295	0.295	0.259	0.363	0.262	0.211	0.095	0.041	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
0.0011	0.368	0.378	0.326	0.464	0.329	0.264	0.118	0.052	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
0.0013	0.455	0.479	0.406	0.589	0.411	0.329	0.146	0.064	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
0.0016	0.559	0.600	0.498	0.736	0.506	0.403	0.177	0.078	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
0.0019	0.674	0.733	0.598	0.898	0.608	0.483	0.210	0.092	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
0.0022	0.799	0.876	0.701	1.070	0.715	0.567	0.244	0.107	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
0.0026	0.935	1.026	0.807	1.249	0.825	0.653	0.277	0.121	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
0.0030	1.085	1.185	0.916	1.436	0.939	0.742	0.311	0.136	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
0.0035	1.249	1.349	1.029	1.628	1.056	0.832	0.345	0.150	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
0.004	1.428	1.524	1.149	1.832	1.180	0.927	0.380	0.164	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
0.005	1.620	1.708	1.277	2.048	1.311	1.027	0.416	0.178	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
0.006	1.828	1.906	1.417	2.282	1.455	1.133	0.455	0.193	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
0.007	2.053	2.115	1.570	2.534	1.612	1.248	0.497	0.208	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
0.008	2.310	2.345	1.747	2.819	1.795	1.379	0.547	0.226	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
0.009	2.612	2.596	1.955	3.144	2.010	1.529	0.608	0.248	n.a. `	n.a.	n.a.	n.a.
0.011	2.983	2.887	2.210	3.532	2.274	1.713	0.686	0.278	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
0.013	3.456	3.244	2.544	4.014	2.613	1.952	0.795	0.319	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
0.015	4.064	3.701	2.995	4.628	3.064	2.279	0.949	0.382	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
0.018	4.884	4.332	3.646	5.461	3.708	2.762	1.186	0.482	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
0.021	5.999	5.209	4.593	6.594	4.631	3.491	1.550	0.644	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
0.024	7.490	6.398	5.930	8.078	5.911	4.554	2.088	0.891	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
0.028	9.418	7.938	7.726	9.938	7.593	6.008	2.834	1.242	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
0.033	11.762	9.821	10.047	12.089	9.669	7.900	3.819	1.719	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
0.039	13.642	11.333	12.044	13.708	11.317	9.467	4.654	2.126	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
0.046	14.905	12.351	13.595	14.628	12.397	10.592	5.282	2.436	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
0.054	16.130	13.338	15.119	15.504	13.441	11.690	5.898	2.741	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
0.063	17.35	14.32	16.64	16.37	14.48	12.78	6.51	3.04	0.68	0.15	0.29	0.10
0.125	35.73	33.88	35.10	32.48	32.79	31.07	13.23	6.15	1.73	0.61	0.73	0.31
0.250	55.91	57.90	57.52	54.45	54.21	50.29	22.34	11.22	5.12	3.54	2.53	1.57
0.500	78.18	81.08	79.43	76.07	76.97	73.41	42.62	29.76	23.10	19.85	15.46	14.17
1	91.59	93.04	91.01	86.96	90.03	88.82	73.50	69.36	57.86	46.90	59.09	62.62
2	96.9	96.9	95.0	91.5	95.1	95.1	91.5	92.5	82.5	82.7	88.1	93.0
4	98.4	98.0	96.7	92.8	97.2	97.2	97.6	97.5	94.6	95.3	95.1	99.0
8	99.8	99.2	97.9	94.3	98.9	98.5	99.0	98.9	98.0	99.2	98.6	100.0

Tableau B1. Distribution granulométrique pour les échantillons prélevés à différentes profondeurs au site A

.

Taille des	Pourcentages cumulatifs passants à chaque intervalle de profondeur							
grains (mm)	Paroi nord de la	Paroi nord de la	Paroi nord de la tranchée,	Paroi sud de la				
	tranchée, 0-65 cm	tranchée, 65-70 cm	70-115 cm	tranchée, 80-180 cm				
0.0005	0.000	0.000	0.003	0.228				
0.0006	0.001	0.001	0.007	0.501				
0.0007	0.001	0.001	0.011	0.789				
0.0008	0.002	0.001	0.015	1.109				
0.0010	0.002	0.002	0.020	1.485				
0.0011	0.003	0.002	0.025	1.947				
0.0013	0.004	0.003	0.031	2.516				
0.0016	0.004	0.004	0.037	3.186				
0.0019	0.005	0.004	0.044	3.921				
0.0022	0.005	0.005	0.050	4.703				
0.0026	0.006	0.005	0.056	5.520				
0.0030	0.007	0.006	0.062	6.375				
0.0035	0.007	0.006	0.068	7.255				
0.004	0.007	0.007	0.074	8.176				
0.005	0.008	0.007	0.081	9.130				
0.006	0.008	0.007	0.088	10.130				
0.007	0.009	0.008	0.097	11.166				
0.008	0.009	0.008	0.107	12.278				
0.009	0.010	0.008	0.121	13.457				
0.011	0.011	0.009	0.140	14.752				
0.013	0.012	0.010	0.165	16.229				
0.015	0.015	0.011	0.200	17.956				
0.018	0.019	0.013	0.249	20.109				
0.021	0.027	0.017	0.318	22.826				
0.024	0.038	0.024	0.411	26.188				
0.028	0.055	0.036	0.532	30.241				
0.033	0.081	0.057	0.683	34.816				
0.039	0.107	0.082	0.814	38.412				
0.046	0.133	0.112	0.916	40.726				
0.054	0.159	0.142	1.017	42.960				
0.063	0.2	0.2	1.1	45.2				
0.125	0.7	2.1	2.8	84.2				
0.250	2.0	14.5	4.4	100.0				
0.500	7.7	20.9	5.1	100.0				
1	43.1	27.1	7.7	100.0				
2	82.3	36.3	15.7	100.0				
4	86.7	43.3	22.6	100.0				
8	88.2	49.9	34.7	100.0				

Tableau B2. Distribution granulométrique pour les échantillons prélevés à différentes profondeurs au site L

Taille des	Pourcentage passants : Sat	es cumulatifs ple utilisé pour	Taille des	Pourcentages cumulatifs passants : Sol organique utilisé		
(mm)	les essais ei	n laboratoire	(mm)	pour les essais en laboratoire		
(((((((((((((((((((((((((((((((((((((((Sable	Sable modifié*	(((((((((((((((((((((((((((((((((((((((Sol organique		
0.0005	0.004	0.014	0.0010	0.000		
0.0006	0.008	0.031	0.0012	0.011		
0.0007	0.012	0.049	0.0013	0.023		
0.0008	0.017	0.069	0.0015	0.037		
0.0010	0.022	0.090	0.0017	0.052		
0.0011	0.028	0.115	0.0020	0.069		
0.0013	0.035	0.142	0.0023	0.087		
0.0016	0.042	0.170	0.0026	0.105		
0.0019	0.049	0.198	0.0030	0.123		
0.0022	0.056	0.224	0.0034	0.141		
0.0026	0.062	0.247	0.0039	0.160		
0.0030	0.066	0.267	0.0045	0.179		
0.0035	0.070	0.282	0.0051	0.201		
0.004	0.073	0.294	0.0059	0.224		
0.005	0.075	0.301	0.0067	0.252		
0.006	0.076	0.306	0.0077	0.285		
0.007	0.077	0.310	0.0088	0.325		
0.008	0.078	0.312	0.010	0.374		
0.009	0.078	0.315	0.012	0.436		
0.011	0.080	0.320	0.013	0.512		
0.013	0.082	0.330	0.015	0.607		
0.015	0.088	0.353	0.017	0.725		
0.018	0.101	0.407	0.020	0.872		
0.021	0.132	0.531	0.023	1.056		
0.024	0.196	0.790	0.026	1.284		
0.028	0.310	1.247	0.030	1.570		
0.033	0.513	2.063	0.034	1.923		
0.039	0.720	2.896	0.039	2.352		
0.046	0.928	3.732	0.045	2.864		
0.054	1.136	4.568	0.051	3.460		
0.063	1.344	5.404	0.063	7.855		
0.125	9.062	9.093	0.125	18.085		
0.250	43.252	25.434	0.250	27.362		
0.500	90.439	47.987	0.500	49.401		
1	99.631	100.000	1	100.000		
2	100.000	100.000	2	100.000		
4	100.000	100.000	4	100.000		
8	100.000	100.000	8	100.000		

Tableau B3. Distribution granulométrique pour les sols utilisés pour les essais en laboratoire

*Le sable modifié a été fait à partir du sable présenté dans la première colonne, mais ses différentes fractions ont d'abord été séparées, puis ont été recombinées dans des proportions faisant en sorte que la granulométrie finale se rapproche de celle du sol organique.



Figure B1. Courbe granulométrique, site A, 0-2 cm



Figure B2. Courbe granulométrique, site A, 2-5 cm



Figure B3. Courbe granulométrique, site A, 5-10 cm



Figure B4. Courbe granulométrique, site A, 10-15 cm



Figure B5. Courbe granulométrique, site A, 15-20 cm



Figure B6. Courbe granulométrique, site A, 20-30 cm



Figure B7. Courbe granulométrique, site A, 30-40 cm



Figure B8. Courbe granulométrique, site A, 40-50 cm



Figure B9. Courbe granulométrique, site A, 50-65 cm



Figure B10. Courbe granulométrique, site A, 65-80 cm



Figure B11. Courbe granulométrique, site A, 80-100 cm



Figure B12. Courbe granulométrique, site A, 100-120 cm



Figure B13. Courbe granulométrique, site L, paroi nord de la tranchée creusée pour l'installation des instruments de mesure, 0-65 cm



Figure B14. Courbe granulométrique, site L, paroi nord de la tranchée creusée pour l'installation des instruments de mesure, 65-70 cm



Figure B15. Courbe granulométrique, site L, paroi nord de la tranchée creusée pour l'installation des instruments de mesure, 70-115 cm



Figure B16. Courbe granulométrique, site L, paroi sud de la tranchée creusée pour l'installation des instruments de mesure, 80-180 cm



Figure B17. Courbe granulométrique, sable utilisé pour les essais de laboratoire sur la biodégradation et la photolyse en plats de pétri. La fraction >2 mm avait été enlevée au préalable.



Figure B18. Courbe granulométrique, sable modifié utilisé pour les essais en colonnes sur le carbone organique. La fraction >1 mm avait été enlevée au préalable.



Figure B19. Courbe granulométrique, sol organique utilisé pour les essais en colonnes sur le carbone organique. La fraction >1 mm avait été enlevée au préalable.

ANNEXE C: TENEURS EN EAU

Figures :

Figures C1 à C13: Teneurs en eau mensuelles (juillet 2008 – juillet 2009) au site L (ancien pas de tir anti-char), selon les sondes TDR insérées à 17.5, 55 et 95 cm dans le profil de sol

Figures C14 à C20: Teneurs en eau mensuelles (octobre 2009 – avril 2010) au site A (pas de tir anti-char actif), selon les sondes TDR insérées à 25, 55 et 85 cm dans le profil de sol



Figure C1. Teneurs en eau au site L, juillet 2008







Figure C3. Teneurs en eau au site L, septembre 2008



Figure C4. Teneurs en eau au site L, octobre 2008



Figure C5. Teneurs en eau au site L, novembre 2008



Figure C6. Teneurs en eau au site L, décembre 2008



Figure C7. Teneurs en eau au site L, janvier 2009







Figure C9. Teneurs en eau au site L, mars 2009



Figure C10. Teneurs en eau au site L, avril 2009



Figure C11. Teneurs en eau au site L, mai 2009



Figure C12. Teneurs en eau au site L, juin 2009



Figure C13. Teneurs en eau au site L, juillet 2009







Figure C15. Teneurs en eau au site A, novembre 2009



Figure C16. Teneurs en eau au site A, décembre 2009



Figure C17. Teneurs en eau au site A, janvier 2010



Figure C18. Teneurs en eau au site A, février 2010



Figure C19. Teneurs en eau au site A, mars 2010



Figure C20. Teneurs en eau au site A, avril 2010

ANNEXE D: ESTIMATION DE LA RECHARGE DE L'AQUIFÈRE

Mois, année	Infiltration (mm)								
	Case lysimétrique 0.1 m*	Case lysimétrique 0.3 m*	Case lysimétrique 0.4 m (background)	Case lysimétrique 0.6 m	Lysimètre passif				
Juillet 2008*	n.a.	n.a.			100				
Août 2008	20	18	92	148	15				
Sept. 2008	83	38	n.a.	111	7				
Oct. 2008	0	67	53	15	83				
Nov. 2008	0	111	94	111	60				
Dec. 2008	0	n.a.	n.a.	n.a.	0				
Jan. 2009	0	0	n.a.	0	0				
Fév. 2009	0	0	n.a.	0	0				
Mars 2009	0	83	>111	11	23				
Avril 2009	67	111	>222	>194	114				
Mai 2009	22	0	n.a.	>111	70				
Juin 2009	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	50				
Total annuel	192	428	>572	>702	522				

Tableau D1. Estimation de la recharge annuelle (2008-2009) de l'aquifère au site L

* Valeurs non comptabilisées pour le calcul de la recharge, mais utilisées comme balise minimales

Mois, année	Infiltration (mm)							
	Case lysimétrique 0.1 m*	Case lysimétrique 0.4 m	Case lysimétrique 0.75 m	Lysimètre passif				
Oct. 2009	8.9	79.1	0	2				
Nov. 2009	0	128.1	50.1	0				
Déc. 2009	41.8	0	64.1	0				
Jan. 2010	0	0	0	21				
Fév. 2010	0	0	0	1				
Mars 2010	0	116.7*	116.7*	2				
Avril 2010	0	16.7	0	2				
Mai 2010	66.7	0	0	1				
Juin 2010	0	0	0	0				
Juillet 2010	0*	0*	55.6*	11				
Août 2010	0	0	0	127				
Sept. 2010	2.6	41.7	11.1	178				
Total	120	382	298	345				

Tableau D2. Estimation de la recharge annuelle (2009-2010) de l'aquifère au site A

* Valeurs non comptabilisées pour le calcul de la recharge, mais utilisées comme balise minimales

**L'eau a débordé des bouteilles, donc les valeurs devraient être plus élevées

