

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ À L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE LA TERRE

PAR

ALEXIS MARTIN

B. ING.

**MODÉLISATION DE SAUMURES CARBONATÉES
ET CARACTÉRISATION HYDROGÉOLOGIQUE
DE LA MINE NIOBEC, SAINT-HONORÉ, QUÉBEC**

NOVEMBRE 1993

Comité de thèse : Jacques Carignan (UQAC)

Alain Rouleau (UQAC)

Denis Villeneuve (NIOBEC)

Lecteur : Denis W. Roy (UQAC)



Mise en garde/Advice

Afin de rendre accessible au plus grand nombre le résultat des travaux de recherche menés par ses étudiants gradués et dans l'esprit des règles qui régissent le dépôt et la diffusion des mémoires et thèses produits dans cette Institution, **l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** est fière de rendre accessible une version complète et gratuite de cette œuvre.

Motivated by a desire to make the results of its graduate students' research accessible to all, and in accordance with the rules governing the acceptance and diffusion of dissertations and theses in this Institution, the **Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** is proud to make a complete version of this work available at no cost to the reader.

L'auteur conserve néanmoins la propriété du droit d'auteur qui protège ce mémoire ou cette thèse. Ni le mémoire ou la thèse ni des extraits substantiels de ceux-ci ne peuvent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

The author retains ownership of the copyright of this dissertation or thesis. Neither the dissertation or thesis, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

RÉSUMÉ

La mine Niobec est un bon site d'application et de vérification des modèles de saumures en milieu carbonaté. L'influence de la surface sur la géochimie de la nappe peut être ressentie à des grandes profondeurs, tel que le montre une caractérisation de la nappe assortie d'une modélisation des interactions entre l'eau et la carbonatite du complexe alcalin de Saint-Honoré.

La salinité (TDS = 2 g/l jusqu'à 80 g/l) implique diverses corrections de non-idéalité. Il faut estimer tous les coefficients d'activité, définir la correction de salinité sur le pH et les deux constantes d'acidité du CO_2 , corriger toutes les constantes d'équilibre chimique pour les écarts de température, et calculer les teneurs en complexes ioniques. L'on constate alors que les complexes ioniques peuvent augmenter la solubilité des carbonates jusqu'à un facteur de 1 à 20.

Les eaux de recharge de surface à l'intérieur du cône de rabattement sont sous-saturées en calcite et en dolomie. Dans la nappe profonde (300 mètres de profondeur et plus), la calcite est saturée, voire sur-saturée à cause de l'effet de pression. Les valeurs de surpression sont toujours modestes, et témoignent de la proximité des points d'échantillonnage au cône de rabattement. La dolomie suit approximativement le même comportement. Il semblerait que la solubilité de la dolomie ankéritique magmatique soit moindre que celle de la dolomie sédimentaire ($\text{pK}=17,2$ à 12°C au lieu de $16,8$). Le gypse est partout fortement sous-saturé.

Une première sous-population (un tiers des 60 échantillons), caractérisée par une faible force ionique (0.15 ou moins), se compose des infiltrations de surface circulant par le réseau karstique. Une deuxième sous-population (la moitié des 60 échantillons), caractérisée par des forces ioniques de 0,2 à 0,4 ainsi que par une abondance de sulfate (200 à 800 ppm), représente le haut de la nappe, et est soumise à l'influence des eaux de surface. Une troisième sous-population, de faible effectif, correspond à la nappe profonde au sens strict. Le sulfate y est moins présent (100 ppm ou moins). La force ionique y croît très vite avec la profondeur.

Le sulfate provient de l'oxydation des sulfures de la carbonatite dans la zone désaturée; il est lessivé par les infiltrations de surface, s'accumule à la surface du cône de rabattement, et y fait précipiter le strontium en célestite. Le sulfate est de ce fait un bon marqueur de l'interface des systèmes désaturés et saturés. Le fer est également oxydé et colore les épontes des fractures par lesquelles se font les circulations phréatiques. L'acidité produite par précipitation des hydroxydes ferriques est tamponnée par les carbonates ($\text{pH} = 7$ à 8 environ). Les bactéries thio-oxydantes et ferro-oxydantes sont présentes à l'état latent et ne semblent pas jouer un rôle majeur.

Le gradient de salinité avec la profondeur s'interprète par la dilution d'une saumure originelle très profonde et saturée en halite. Les eaux de dilution sont météoritiques, et le taux de dilution décroît avec la profondeur. Cette dilution se fait à l'échelle régionale, pendant des millions d'années. La salinité originelle migre de bas en haut par diffusion, sur des profondeurs hectométriques, voire kilométriques.

Néanmoins, le gradient de salinité beaucoup plus important à Niobec qu'en d'autres lieux échantillonnés par forage dans le socle précambrien, suggère des remontées importantes de saumures profondes sous l'effet du pompage. Le pompage induit aussi une autre dilution plus locale, à la surface du cône de rabattement, sur des profondeurs métriques. L'eau de dilution est la recharge de surface infiltrée dans le cône de rabattement. Le taux de dilution, estimé par la salinité de l'eau rejetée en surface, est d'environ un pour un.

Remerciements

Je remercie Jacques Carignan, qui, malgré ses lourdes tâches administratives de directeur du département des sciences appliquées de l'Université du Québec à Chicoutimi, a su me consacrer le temps nécessaire afin que je garde intacte la motivation nécessaire pour mener ce travail à terme.

Alain Rouleau a brillamment su m'initier aux mystères de l'hydrogéologie, et m'a suggéré certaines lectures parmi les plus pertinentes qui figurent dans les références du présent travail. Denis W. Roy s'est montré un correcteur hors-pair, et a formulé certaines remarques pleines de bon sens, afin de ne pas oublier l'utilité de la bonne vieille géologie classique dans des sujets spécialisés.

Denis Buissières, du module de chimie de l'UQAC, n'a pas compté son temps, et m'a aidé au démarrage des procédures analytiques, ainsi qu'à l'élaboration du modèle géochimique.

Richard Lechasseur a bien voulu me consacrer six mois de son temps pour m'apprendre à évoluer décemment dans un laboratoire de chimie analytique.

Donald Tremblay a très bien dégrossi le terrain. Ses nombreuses données structurales et hydromécaniques, relevées avec une grande minutie, se sont révélées de grande qualité, et m'ont permis de confirmer mes propres résultats.

Jean-Marie Barette, chercheur à l'INRS-eau, m'a fait de brillantes suggestions au sujet de l'oxydation des sulfures, et a bien voulu me fournir des analyses pour lesquelles nous n'étions pas équipés.

Et n'oublions surtout pas Denis Villeneuve, géologue de Niobec, qui nous a toujours bien guidé dans un environnement difficile et dangereux, et qui nous a ouvert les archives de Niobec.

Je remercie également Sonia Tanguay pour le graphisme, et Michel Gaudreault pour la modélisation du cône de rabattement.

TABLE DES MATIÈRES

Résumé	i
Liste des annexes	vii
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	x
Introduction	1
1 - Le contexte géographique, géologique et hydrogéologique	3
1 - 1 Le site	3
1 - 2 Le complexe alcalin de St-Honoré	5
1 - 3 Minéralogie de la zone économique	5
1 - 4 Le cadre hydrogéologique	7
1 - 5 L'apport de la géochimie à l'hydrogéologie : possibilités et méthodologie proposée	12
2 - Méthodologie d'acquisition des données	14
2 - 1 La campagne d'échantillonnage	14
2 - 2 Matériel de terrain	17
2 - 3 Paramètres mesurés in-situ (annexe 4)	17
2 - 4 Analyses de laboratoire (annexe 5)	20
2 - 4 - 1 Anions	20
2 - 4 - 2 Cations	21
2 - 5 Contrôle de qualité des données	21

3 - Modélisation géochimique	25
3 - 1 Correction de salinité sur le pH	26
3 - 2 Coefficients d'activité	27
3 - 2 - 1 La force ionique	28
3 - 2 - 2 Calcul des coefficients d'activité	31
3 - 3 Équilibre des carbonates	35
3 - 3 - 1 Calcul des teneurs en carbonates	35
3 - 3 - 2 Calcul de la pression partielle en CO ₂	36
3 - 4 Estimation des complexes	36
3 - 4 - 1 La nature du problème	36
3 - 4 - 2 Modalités de calcul	39
3 - 4 - 3 Influence de la température	40
3 - 4 - 4 Influence de la pression	42
3 - 5 Taux de complexation dans l'eau de mer	43
3 - 6 Calcul des taux de saturations (annexe 11)	44
3 - 7 Saturation en calcite	45
 4 - Validation et critique du modèle	 48
4 - 1 Taux de complexation et force ionique	48
4 - 2 Effet perturbateur du sulfate	50
4 - 3 Saturation en dolomie	52
4 - 4 Un échantillon très particulier (numéro 59)	55
4 - 5 Extensions possibles du modèle	56

5 - Traitement statistique	58
5 - 1 Bimodalité de force ionique	58
5 - 2 Relation entre le sulfate et le strontium	62
5 - 3 Séparation de la nappe profonde et de l'interface zone saturée - zone vadose	64
5 - 4 Conclusion statistique : 3 populations et deux tendances majeures	66
6 - Interprétation hydrogéologique	68
6 - 1 Les infiltrations de surface	68
6 - 1 - 1 Conditions initiales de recharge	69
6 - 1 - 2 Force ionique et température	70
6 - 1 - 3 Dissolution simultanée de calcite et dolomie	71
6 - 1 - 4 Diagramme Eh-pH du soufre	74
6 - 2 La nappe profonde	78
6 - 2 - 1 Nature des données	78
6 - 2 - 2 Influence de la spécificité hydrogéologique de Niobec	79
6 - 2 - 3 Comparaison sommaire avec d'autres saumures du Bouclier Canadien	80
6 - 3 Phénomènes d'interface	82
6 - 4 Position du cône de rabattement	85
6 - 5 Modèle de mélange	86

CONCLUSION	89
-------------------	-----------

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	93
------------------------------------	-----------

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 : Réseau hydrographique dans les environs de la mine Niobec.	98
Annexe 2 : Description sommaire du matériel analytique.	99
Annexe 3 : Identification des échantillons.	100
Annexe 4 : Valeur des paramètres mesurés in-situ.	102
Annexe 5 : Analyses de laboratoire.	104
Annexe 6 : Données de correction de salinité sur le pH.	106
Annexe 7 : Force ionique et coefficients d'activité, valeurs chiffrées.	107
Annexe 8 : Coefficients d'activité, formules d'approximation polynomiale.	108
Annexe 9 : Équilibre des carbonates .	110
Annexe 10 : Complexes sulfatés et carbonatés, molalités.	111
Annexe 11 : Produit de solubilité et taux de saturation.	113
Annexe 12 : Répartitions statistiques et relations avec la force ionique, sur l'ensemble de l'échantillonnage.	114
Annexe 13 : Répartitions statistiques et relations avec la force ionique pour les forces ioniques supérieures à 0,15.	116
Annexe 14 : Algorithme du calcul des complexes.	117

Annexe 15 : Plans des niveaux de la mine Niobec.

119

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Localisation et environnement géologique du complexe alcalin de St-Honoré	4
Figure 2 : Structure du complexe alcalin de St-Honoré.	6
Figure 3 : Effet du pompage à la mine Niobec sur l'hydrogéologie de la carbonatite de St-Honoré.	8
Figure 4 : Stéréogrammes des fractures .	10
Figure 5 : Diaclases béantes dans les calcaires.	10
Figure 6 : Répartition spatiale des 52 échantillons traités.	16
Figure 7 : Mesure d'alcalinité convertie en ppm HCO_3 . Comparaison des valeurs de terrain et des valeurs de laboratoire .	19
Figure 8 : Répartition statistique des erreurs d'équilibrage des charges ioniques.	22
Figure 9 : Correction de salinité sur le pH.	27
Figure 10 : Relation entre la force ionique et la chlorinité.	30
Figure 11 : Relation entre la conductivité électrique et la force ionique.	30
Figure 12 : Taux de saturation apparent en calcite.	37
Figure 13 : Electrolytes forts, ions appariés et complexes.	38
Figure 14 : Saturation en calcite. (A): en fonction du modèle de Gieskes (1974), (B): en fonction de notre modèle de complexation.	47
Figure 15 : Taux de complexation des anions en fonction de la force ionique.	49
Figure 16 : Taux de complexation de Ca et Mg en fonction de la force ionique.	49
Figure 17 : Teneurs en sulfate et force ionique.	50
Figure 18 : Pourcentage de Ca et Mg complexé et teneurs en sulfate.	51

Figure 19 : Taux de saturation en dolomie et force ionique.	52
Figure 20 : La température, facteur de contrôle de la dissolution en dolomie ?	54
Figure 21 : Rapport molaire entre le chlorure et le sodium en fonction de la force ionique.	59
Figure 22 : Bimodalité de répartition de la force ionique.	60
Figure 23 : Relations d'exclusion entre le sulfate et le strontium.	62
Figure 24 : Relation entre la saturation en célestite et la force ionique.	63
Figure 25 : Relation entre le rapport molaire SO_4/Sr et la saturation en célestite.	64
Figure 26 : Le strontium, marqueur de pression.	65
Figure 27 : Évolution du pH et du bicarbonate au cours de la dissolution. des carbonates, pour différentes conditions initiales en CO_2 .	69
Figure 28 : Relation entre la force ionique et la température dans les infiltrations en zone désaturée.	70
Figure 29 : Influence de la température sur la dissolution simultanée de calcite et dolomie.	73
Figure 30 : Diagramme eH-pH du soufre et échantillons. des eaux d'infiltration en zone désaturée.	75
Figure 31 : Diagrammes de Baas-Becking.	77
Figure 32 : Schéma d'oxydation de la pyrite dans les eaux de mine.	84
Figure 33 : Localisation approximative du cône de rabattement au niveau 1 000.	85

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Contrôle de qualité des analyses en bicarbonates.	24
Tableau 2 : Coefficients d'activité dans l'eau de mer	32
Tableau 3 : Taux de complexation ionique dans l'eau de mer	43

INTRODUCTION

Les mines en général font l'objet de beaucoup d'attention de la part des environmentalistes, aussi bien gouvernementaux que les autres. Une des raisons en est le gros problème de drainage minier acide si fréquent dans les rebuts stériles des gîtes sulfurés, dont les effets sur l'environnement sont dévastateurs. Fort heureusement, ce n'est pas le cas à Niobec, qui n'est pas un gîte sulfuré. Néanmoins, nous verrons que les outils développés pour caractériser la chimie des eaux de Niobec, en particulier le calcul des complexes et l'estimation de la solubilité en fonction de la salinité, pourraient être utiles pour cerner le paysage chimique dans lequel se font les réactions d'oxydation des sulfures en sulfates, cause première du drainage minier acide. Ces réactions ont été décelées dans la carbonatite et influencent la géochimie de la nappe.

Nous avons également voulu savoir s'il était possible d'utiliser les éléments majeurs comme marqueur des phénomènes d'écoulement et de circulation. En général la variabilité des aquifères est verticale plus qu'horizontale, et donc c'est précisément dans le cas d'une mine avec pompage vertical induisant une recharge en surface que nous avons des chances d'aboutir.

Nous nous sommes donc tourné vers Niobec. En plus de travaux antérieurs en pétrographie et minéralogie, un projet antérieur réalisé à l'UQAC (Tremblay, 1993) en hydrogéologie avait déjà permis de dégrossir le terrain et nous disposons donc de données géologiques et hydrogéologiques fiables.

La mine Niobec présente surtout une caractéristique majeure très intéressante dans le cadre de ce travail. L'encaissant y est carbonaté à plus de 98%. Or il se trouve que calcite et dolomie

sont bien connues des géochimistes et océanographes. Nous disposons donc de solides références et de modèles éprouvés sur lesquels nous caler. D'autre part, la structure du complexe alcalin est relativement simple et homogène, ce qui permettra de tirer plus facilement les conclusions d'une telle étude.

L'entreprise minière est également intéressée par des données qui aideraient à mieux planifier l'extension des galeries, à mieux connaître la qualité des eaux d'infiltration, à cerner l'ampleur et l'évolution temporelle du cône de rabattement, et à chiffrer l'influence des eaux de surface sur le débit de pompage.

Il pourrait d'autre part être intéressant de caractériser les eaux géologiquement très profondes présentes sur le site, dans la mesure où l'on y aura accès. La qualité chimique des eaux souterraines est très mal connue au Saguenay, surtout à grande profondeur. Très peu est connu également sur l'eau circulant dans les carbonatites. Niobec est le seul endroit de la région où l'on est susceptible de recueillir en permanence des eaux provenant de 500 mètres de profondeur, voire plus. L'interprétation de ces échantillons se fera dans la mesure du possible *relativement aux autres données connues sur les saumures profondes dans le bouclier canadien.*

Le contexte géographique, géologique et hydrogéologique

1-1 Le site

Saint-Honoré se situe environ à 12 km au nord de Chicoutimi (Québec, Canada). La mine Niobec est à 2 km à l'ouest du village. Ouverte depuis 1968, la mine Niobec est le deuxième producteur de niobium en occident.

La topographie est très plane dans un rayon de plusieurs kilomètres autour de la mine

Les dépôts meubles de surface d'origine glaciaire, fluvio-glaciaire ou post-glaciaire, recouvrent en discordance 20 à 50 mètres de sédiments ordoviciens fossilifères (schistes d'Utica, calcaire de Trenton), reposant eux-même en discordance sur le complexe de carbonatites partiellement érodé (Lasalle et Tremblay, 1978).

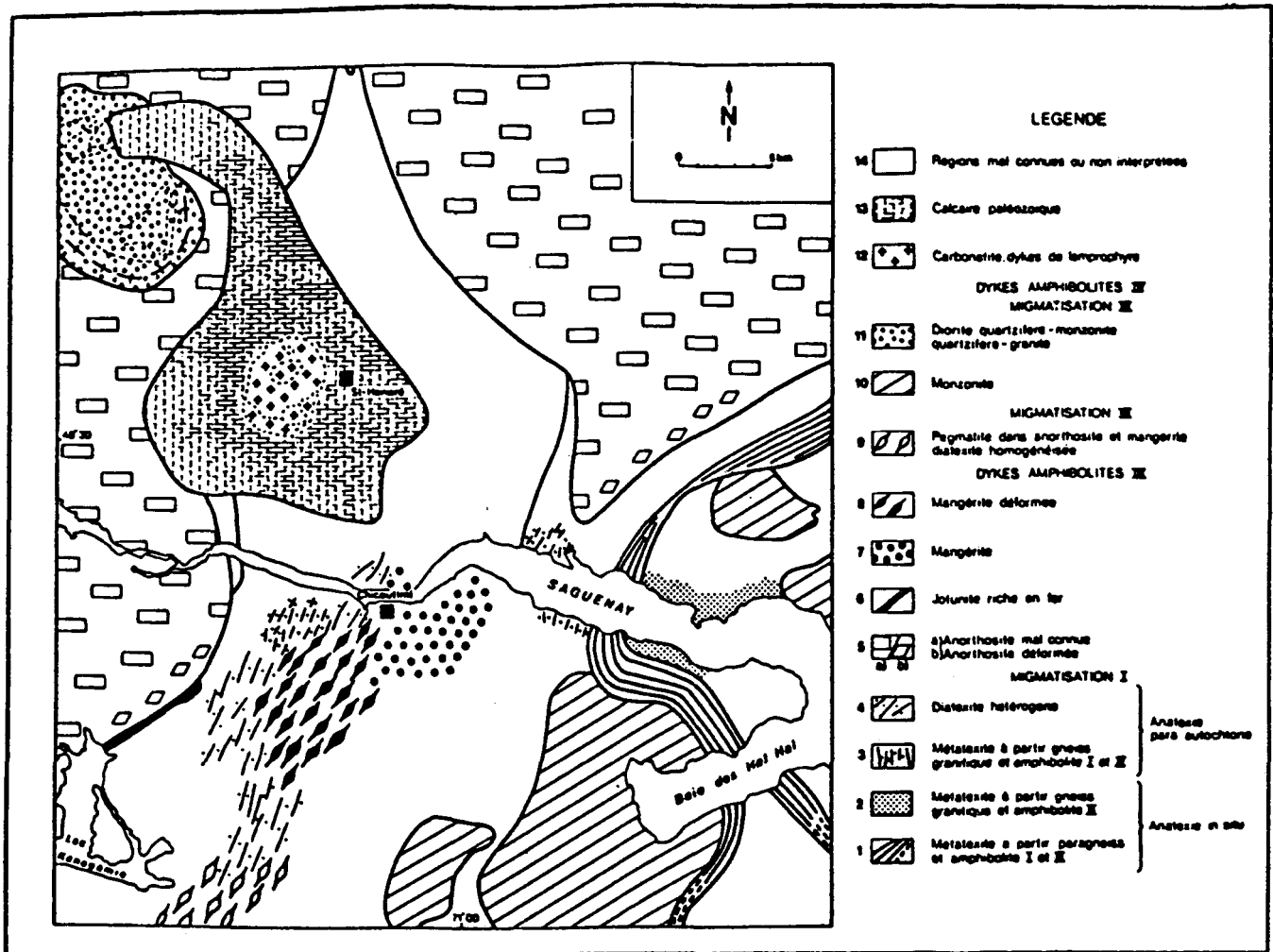


Figure 1 : Localisation et environnement géologique du complexe de carbonatite de St-Honoré.

D'après Woussen et al, 1979.

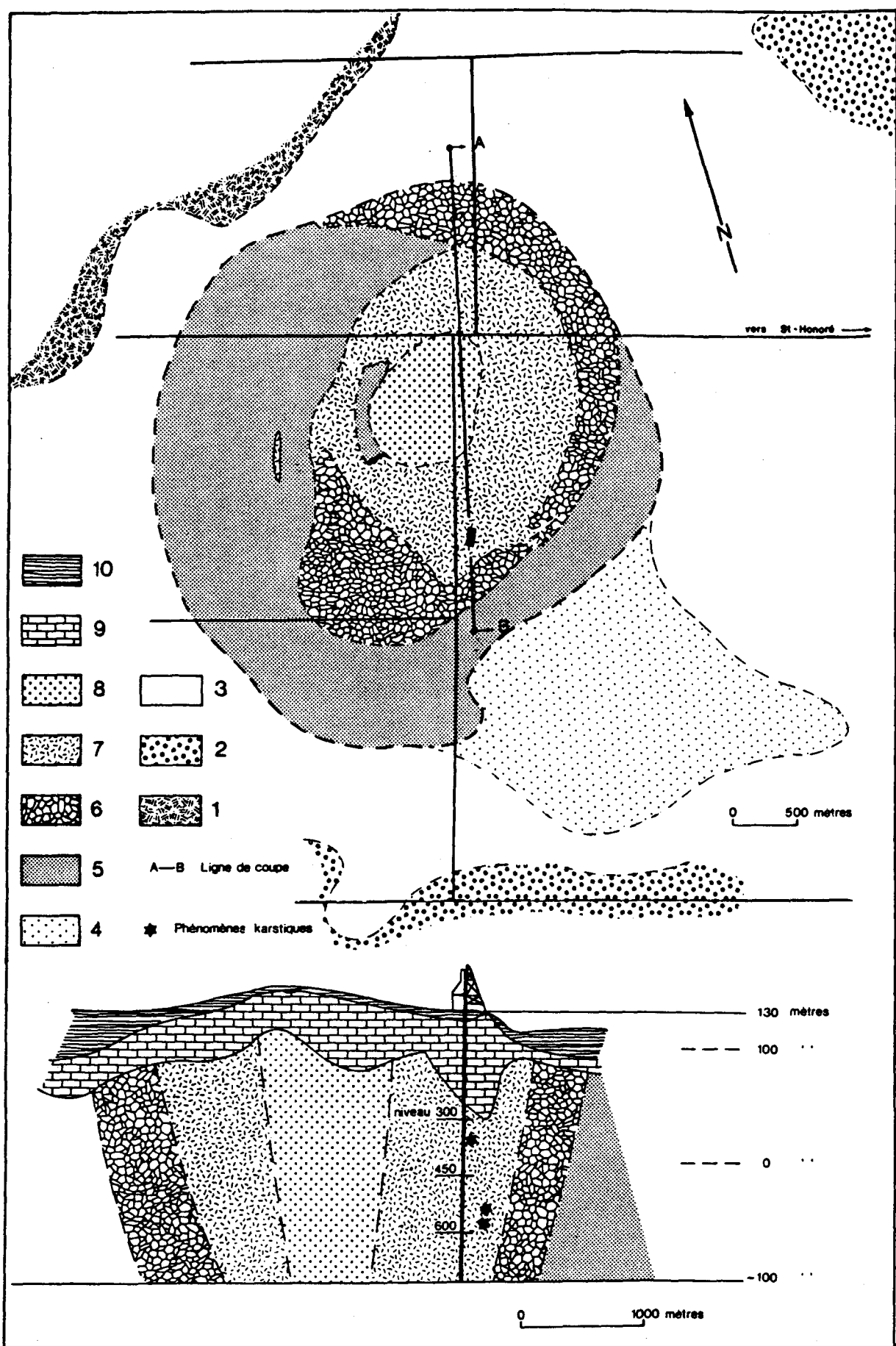
1-2 Le complexe alcalin de St-Honoré

Le coeur du complexe se compose de carbonatite dolomitique ankéritique grenue, contenant des terres rares, quelques sulfures, et de la chlorite ainsi que de la matière organique en traces. Ce coeur réniforme est entouré par un feuillet conique de carbonatite dolomitique foliée à grain plus fin, riche en apatite (15%) et où se trouve la mine. Les carbonatites extérieures sont calcitiques (figure 2), (Vallée et Dubuc, 1970, Gauthier, 1984).

1-3 Minéralogie de la zone économique

Le coeur de la carbonatite est fortement dolomitisée, contrairement à la périphérie de la carbonatite où la calcite prédomine nettement sur la dolomite. C'est le cas aussi dans d'autres carbonatites comme celle de Firesand River, en Ontario (Parsons, 1961). A Niobec, l'apatite est fréquente, pouvant atteindre localement 15% (Vallée et Dubuc, 1970). La biotite varie entre 0 et 15%. On signale encore fréquemment du pyrochlore, du zircon, de la chlorite, du quartz, de l'hématite, de la pyrite, de la magnésite, de l'ankérite, et de la fluorine. Occasionnellement se trouvent aussi de la barytine, du feldspath potassique, de la néphéline, de la pyrrhotite, de la chalcoppyrite, du sphène, de la sphalérite, et de la molybdénite (Fortin-Bélanger, 1977; Gauthier, 1980).

Figure 2 (page suivante): Structure du complexe alcalin de Saint-Honoré. (1) anorthosite. (2) séries charnockitiques. (3) roches fénitisées. (4) syénites à néphéline, cancrinite et grenat. (5) autres syénites alcalines. (6) carbonatites calcitiques. (7) carbonatites dolomitiques et mine Niobec. (8) carbonatites dolomitiques à terres rares. (9) sédiments ordoviciens. (10) dépôts glaciaires et post-glaciaires. D'après Thivierge et al (1983).



1-4 Le cadre hydrogéologique

Les dépôts meubles de surface peuvent être des dépôts sableux deltaïques post-marins, donc très perméables, ou au contraire des argiles associées à la mer Laflamme, de plus faible perméabilité. Les argiles n'ont pas une continuité latérale suffisante pour empêcher complètement une éventuelle recharge de la nappe profonde, comme l'indique la carte des dépôts meubles de la région (Lasalle et Tremblay, 1978), ainsi qu'une compilation de plusieurs sondages peu profonds à but géotechnique réalisés autour de la mine et dans la région (Bélanger, 1992).

Le réseau hydrographique montre un drainage annulaire autour du complexe alcalin, marqué au centre par une absence de ruisseau ou de cours d'eau permanent, ce qui suggère une infiltration relativement plus importante dans le secteur de la carbonatite (annexe 1).

En fait, il est probable qu'avant l'ouverture de la mine, il ait existé une continuité hydraulique entre la nappe profonde et la nappe de surface. Étant donnée la topographie plane en surface, les gradients de charge hydraulique développés étaient probablement minimes. La faible perméabilité du calcaire de Trenton et de la carbonatite faisait qu'il existait vraisemblablement peu de circulation verticale et que l'eau située à 300 mètres de profondeur était probablement chimiquement indépendante de la surface.

Le pompage dans la mine au cours de son exploitation a certainement perturbé le cours naturel des écoulements hydrauliques, menant vraisemblablement à des remontées d'eaux très profondes et favorisant une recharge accrue par la surface (Figure 3). Le pompage peut donc permettre le contact d'horizons aquifères qui seraient naturellement isolés.

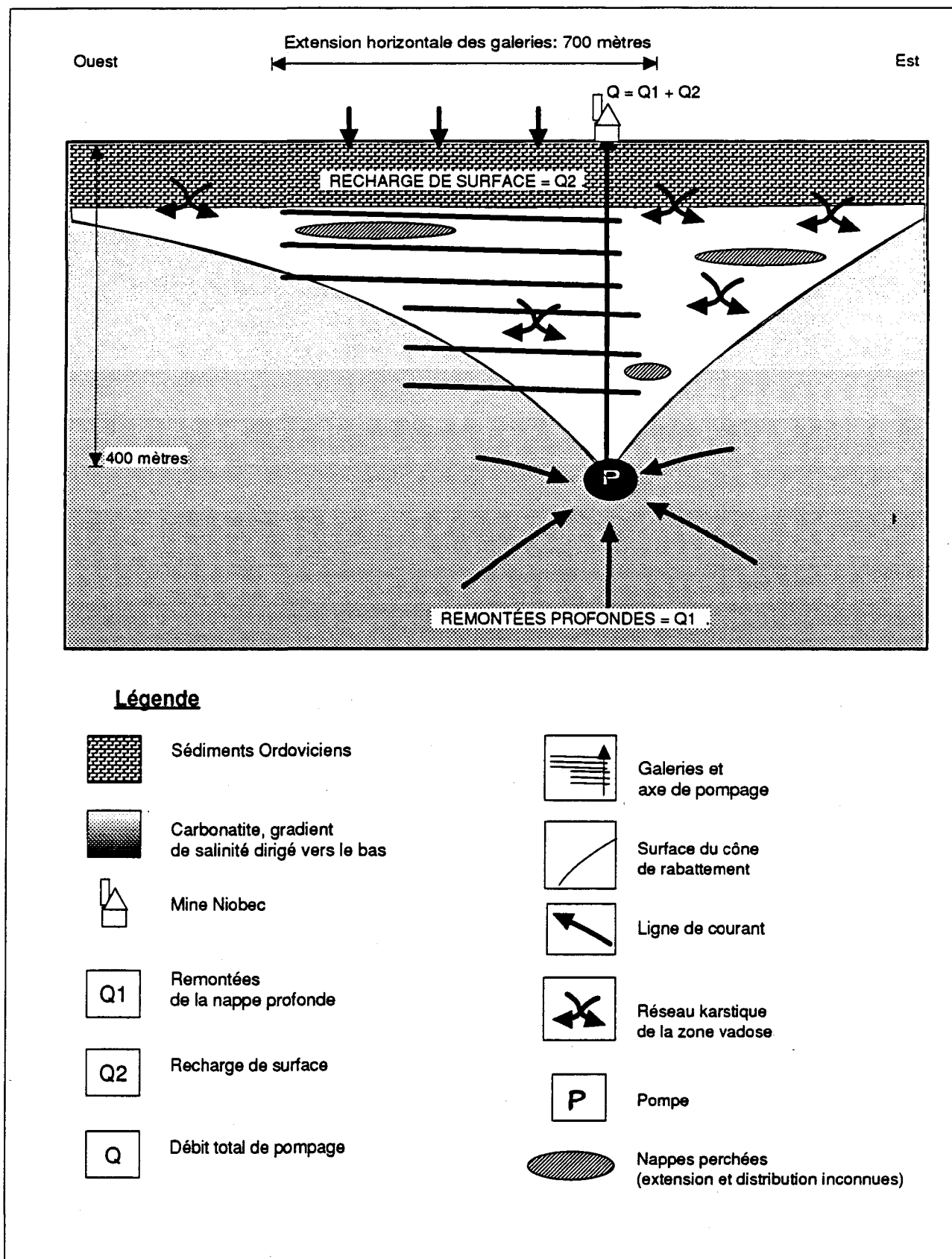


Figure 3: Effet du pompage de la mine Niobec sur l'hydrogéologie de la carbonatite de Saint-Honoré.

Des mesures de perméabilité par essais d'injection entre obturateurs en forage ont fourni une perméabilité moyenne de 10^{-7} cm/s pour la carbonatite de la zone économique (Tremblay, 1992), ce qui peut la faire considérer comme peu perméable. On constate effectivement que Niobec est une mine très sèche, comparée aux mines de l'Abitibi, par exemple. Une modélisation du cône de rabattement a nécessité une perméabilité de 10^{-5} cm/s afin que le niveau de rabattement supposé corresponde aux données de pompage (Gaudreault, 1992). La différence de deux ordres de grandeurs peut être attribuée à la fracturation, étant donné que les essais d'injection fournissent une valeur très locale alors que le pompage a une action régionale. La fracturation développe des zones de forte perméabilité qui contrôlent la majeure partie de l'écoulements.

La fracturation de la carbonatite à Niobec, décrite par Archambault (1978) et Thivierge et al (1979), (figure 4), comprend des cassures majeures, sub-horizontales à 85%, découpant la carbonatite en plaques sub-horizontales de quelques mètres d'épaisseur. Les autres fractures majeures sont sub-verticales, avec des directions variées. Les fractures mineures, par leur orientation sub-verticale à 60%, sont encore plus aptes à faire la liaison hydraulique entre les cassures majeures horizontales

La perméabilité du Trenton et de la carbonatite est une perméabilité de fracture. A cet effet, Nissaire (1981) a relevé des diaclases béantes à quelques kilomètres de la mine (figure.5). Les diaclases, bien déployées, sont mises en évidence par l'érosion. On en distingue deux systèmes principaux, à azimuts de 200 et 290 degrés. Ces diaclases se rencontrent également dans les roches précambriennes.

Figure 4 : Stéréogrammes des fractures. A - Fractures majeures. B - Fractures mineures. Projection de Schmidt sur l'hémisphère inférieur. N nombre de mesures. Les fractures majeures sub-verticales d'orientation aléatoire sont dispersées sur la périphérie du diagramme en concentration inférieure à 1 %, mais représentent 15 % des fractures majeures. D'après Archambault, 1978.

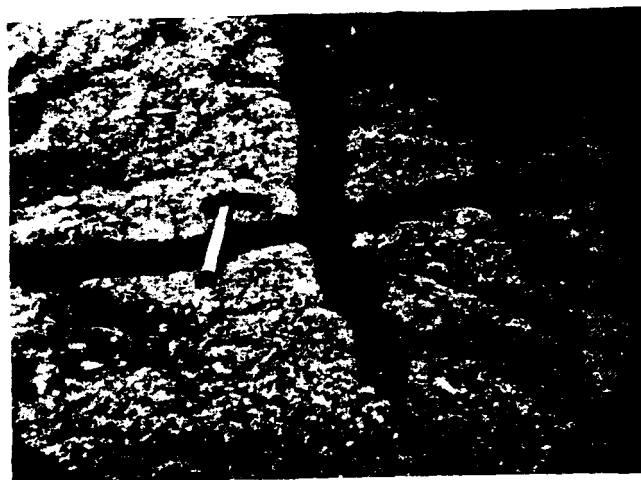
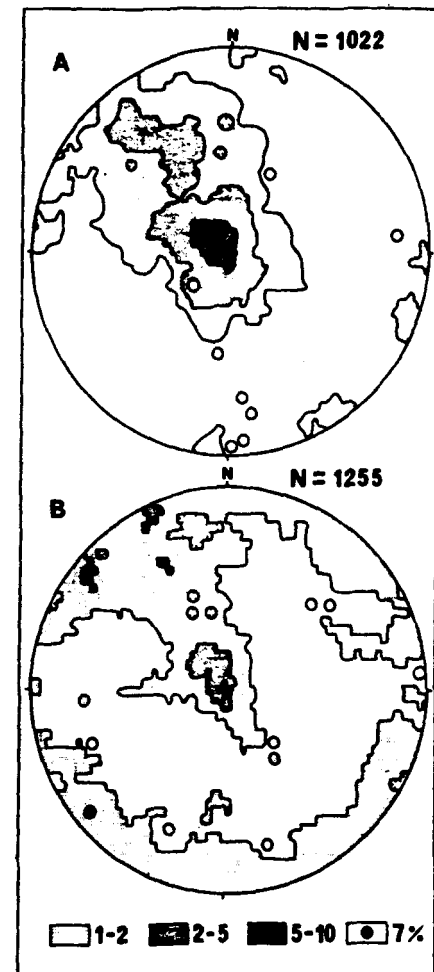


Figure 5 : Diaclases béantes dans les calcaires, d'après Nissaire, 1981.

Sur la carte topographique de la région s'observe une absence notoire de drainage de surface sur l'emplacement de la carbonatite, qui se retrouve moulée extérieurement par deux rivières en forme d'arc de cercle. (Annexe 1). Ceci tendrait à confirmer l'importance des karsts et leur effet sur les infiltrations de surface. Ce réseau karstique a permis, à la faveur d'un évènement tectonique, le développement d'une circulation minéralisatrice de basse température marquée par la présence de calcite et barytine en géodes (Thivierge et al, 1983).

Sur le terrain, il a été constaté que de très nombreux forages, même profonds, sont secs, alors que d'autres, qui interceptent probablement des fractures profondes majeures, fournissent des débits appréciables. Il arrive également fréquemment, disent les foreurs, que des forages se tarissent quand d'autres recommencent à couler. Des effets de siphons dans les karsts sont donc possibles. Les géodes ont été interprétées comme des éléments abandonnés et isolés d'un ancien réseau karstique (Thivierge et al, 1983). Les circulations intermittentes peuvent aussi se concevoir par de multiples petites nappes perchées qui se vident et se remplissent périodiquement au gré des saisons (Roy et Tremblay, communications orales).

Après 17 années de pompage, le cône de rabattement a une extension horizontale en surface relativement importante, de l'ordre du kilomètre ou davantage. La probabilité d'intercepter des dépôts meubles perméables en surface s'en trouve accrue, et il se fait probablement, localement du moins, un apport significatif à la nappe profonde à partir de la surface. Toutefois, cette recharge est limitée par la faible perméabilité d'ensemble des carbonatites. Cette recharge alimente aussi une petite nappe perchée au dessus du calcaire de Trenton. Il existe des piézomètres peu profonds échantillonnables sur le site, installés dans des objectifs géotechniques.

La perméabilité karstique fait que la vitesse réelle des fluides est beaucoup plus importante que la "vitesse de Darcy" estimée pour un milieu poreux équivalent, c'est à dire ayant la même perméabilité d'ensemble. Il est fort probable que des mouvements verticaux plus ou moins rapides aient lieu par les fractures et les karsts, et que l'eau échantillonnée à 300 mètres de profondeur ait subi une influence récente de la surface. On a observé à cet effet une augmentation significative de la température de l'eau échantillonnée à 300 mètres de profondeur en fonction de la saison, puisque des eaux à 9 ou 10 °C en février étaient à 12 ou 13 °C en juin.

1 - 5 L'apport de la géochimie à l'hydrogéologie : possibilités et méthodologie proposée

La caractérisation géochimique des eaux de la mine devrait permettre de préciser l'influence relative de la surface sur les eaux de pompage, comme on devrait aussi pouvoir caractériser intrinsèquement la nappe profonde. Il s'agit donc d'utiliser les caractéristiques chimiques naturelles de eaux de la mine comme traceurs géochimiques. Ceci est probablement possible dans un environnement mécaniquement et chimiquement perturbé par le minage et le pompage, du fait d'une zone désaturée importante.

Il conviendrait de ne pas trop se faire d'illusions sur les possibilités de cette approche dans des environnements intacts avec des circulations à dominante horizontale, autrement dit des conditions naturelles. Mais en présence d'un facteur fortement perturbateur, comme une mine avec un cône de rabattement, la méthode vaut la peine d'être essayée.

Le premier objectif à atteindre est donc de réaliser un portrait chimique aussi exact que possible des eaux échantillonnées. Il sera question à ce stade de contrôle de qualité des données. Il faut ensuite organiser ces données de façon cohérente et interprétable, pour en dégager les facteurs de contrôle. Étant donnée la lithologie encaissante, nous essayerons une modélisation des équilibres carbonatés. Nous comparerons ce modèle à ce qui existe déjà dans la littérature. Une fois le modèle validé, il conviendra de réaliser un traitement statistique afin de discerner les principales tendances, et les corrélations éventuelles. Nous serons alors en mesure de conclure en fonction des éléments géochimiques mis à jour, qui seront interprétés à la lueur des travaux antérieurs et des modèles puisés dans la littérature.

2

Méthodologie d'acquisition des données

La mine Niobec est organisée en 5 niveaux reliés par une rampe carrossable et des ascenseurs, à savoir les niveaux 300, 450, 600, 850 et 1000, en pieds de profondeur (figure 6). Les galeries sont légèrement inclinées pour permettre un drainage naturel. Les niveaux 300 et 450 sont parfaitement secs. Le niveau 1000 est le plus humide.

2-1 La campagne d'échantillonnage

Une première série de 17 échantillons a été prélevée par Tremblay en avril 1991, lors de ses travaux d'injection en forage (Tremblay, 1992). Les carbonates n'ayant pas été dosés immédiatement après l'échantillonnage, un rééquilibrage en gaz dissous avec l'atmosphère, et en particulier pour le CO_2 , avaient modifié ces échantillons, qui sont donc considérés non représentatifs pour l'étude de l'équilibre des carbonates. Toutefois ils ont fourni des valeurs en conductivité, chlorures, sulfates et cations majeurs qui furent considérées valables et intégrées à l'ensemble des données recueillies.

Nous avons prélevé 42 échantillons, soit 6 au niveau 600, 2 au niveau 850, 32 au niveau 1000, 1 dans la rampe 50 mètres sous le niveau 1000, et 1 à l'entrée de la pompe au niveau 1250 (figure 6). La répartition de l'échantillonnage reflète bien la répartition de l'eau dans la mine. Quasiment tout ce qui était échantillonnable l'a été, voire plusieurs fois, aussi bien les forages que les drains.

Nombreuses étaient les galeries présentant des drains asséchés, témoignant que le niveau de rabattement continue de s'abaisser, probablement sous l'effet des nouveaux forages qui drainent l'encaissant de la mine. Il a souvent été constaté en ce sens que la salinité débitée par les nouveaux forages diminuaient avec le temps. Il est probable que ce drainage abaisse le cône de rabattement et induise une augmentation de la dilution par les eaux infiltrées de la surface.

En général, la périphérie de la mine était plus humide que le voisinage de l'axe de pompage, plus particulièrement au niveau 600. Il semble que le cône de rabattement passe à l'extrémité des galeries du niveau 600, ce qui fut ensuite confirmé par le modèle géochimique.

En annexe 3 se trouve une identification sommaire des 59 échantillons prélevés.

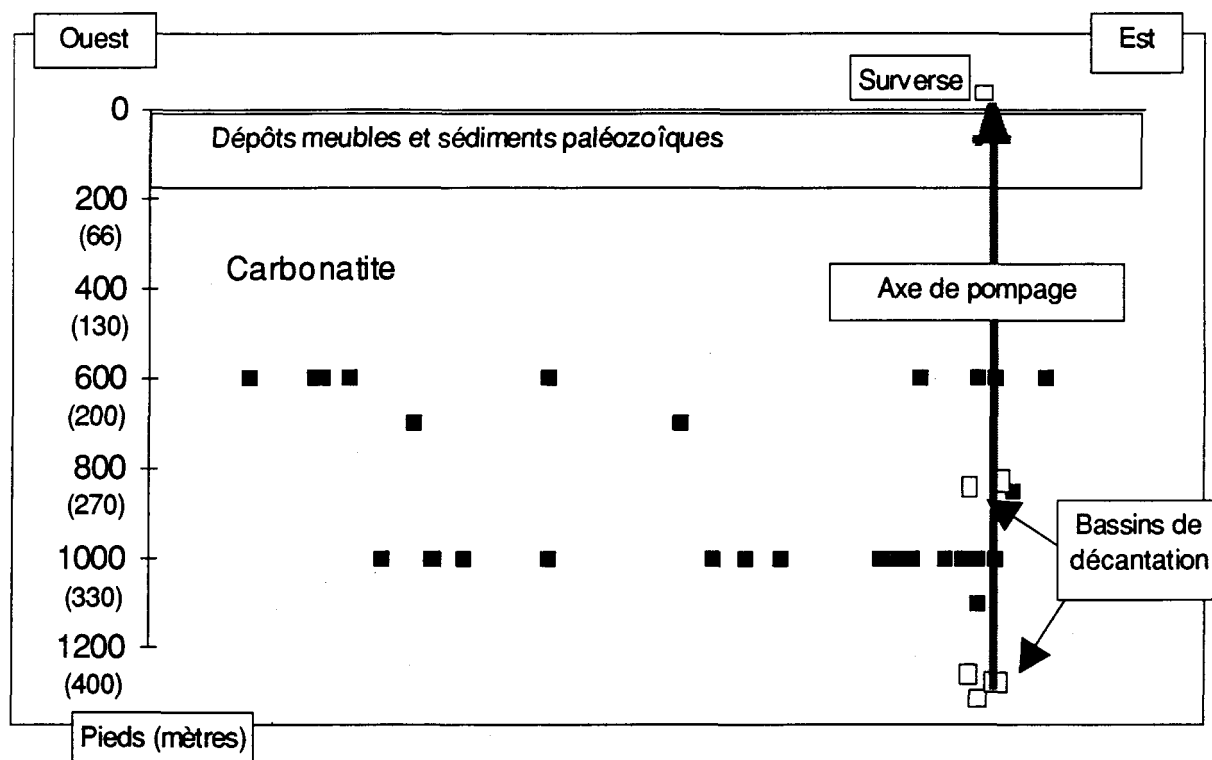


Figure 6 : Répartition spatiale des 52 échantillons traités

La majorité des échantillons proviennent des niveaux 600, et surtout 1000. Les carrés creux représentent des échantillons à l'entrée ou à la sortie du système de pompage et ne peuvent donc être considérés représentatifs de la nappe en un point précis.

Sur la figure 6, 7 échantillons ont été écartés pour cause d'erreur diverses (erreur analytiques, matières en suspension trop abondantes).

De nombreux points représentent des échantillons multiples, particulièrement à l'ouest du niveau 1000. L'axe de pompage est excentré vers l'est, ce qui entraîne très probablement une forte dissymétrie est-ouest du cône de rabattement. Les galeries étant moins étendues dans la direction nord-sud, la section horizontale du cône de rabattement a probablement une allure ellipsoïdale.

2-2 Matériel de terrain

Nous avons utilisé un ensemble de chimie de terrain de marque Hatch (annexe 2) pouvant, d'après le fabricant, cerner 26 paramètres usuels de chimie minérale, habituellement utilisé par les agronomes, les pisciculteurs, les stations de captage d'eau ou la surveillance anti-pollution. L'ensemble comprend, dans une valise en plastique résistant, un pHmètre digital, un conductivimètre digital, un petit spectrophotocolorimètre électronique muni de divers programmes informatiques de mesure et d'étalonnage, pouvant entre autres doser le sulfate, le nitrate ou le phosphate, avec un seuil de détection de l'ordre du ppm. S'ajoute à ceci un petit nécessaire de terrain pour réaliser des dosages et titrages simples permettant par exemple de doser l'alcalinité, le chlorure ou l'oxygène dissous. Nous avons ajouté à l'ensemble une électrode Eh adaptable au pHmètre.

2-3 Paramètres mesurés in-situ (annexe 4)

Le pH a fait l'objet de soins particuliers étant donné son importance sur l'équilibre des carbonates. Le pHmètre était fréquemment ré-étalonné avec des solutions tampons (pH 4.00 et 7.00 à 25°C). L'effet de température était pris en compte en amenant les solutions tampons à une température aussi proche que possible de celle de l'échantillon, soit en moyenne 10 °C, et en tenant compte de la variation de pH sur les solutions tampons du fait de l'écart à 25 °C. La correction de salinité pouvant atteindre 0,3 unité de pH pour des teneurs de 30 g/l de NaCl (cf chapitre 3), a été déterminée expérimentalement en préparant des solutions tampons dans des solutions de NaCl, et donc tient compte de la spécificité de l'électrode et de la chimie des tampons. On suppose que le K^+ contenu dans l'eau analysée n'a pas d'influence, étant donné que l'électrolyte du pHmètre est du chlorure de potassium à forte concentration (2,3 M).

Les pH peuvent être dans le pire des cas considérés fiables à 0,05 unité près, étant donné la bonne reproductibilité des mesures et le jeune âge de l'électrode utilisée.

La conductivité a été mesurée lorsqu'elle ne dépassait pas la limite de calibration du conductivimètre, ce qui était fréquent. Dans ce dernier cas, l'échantillon a été dilué, sans toutefois prêter grande confiance aux résultats.

La température était estimée par un thermomètre digital incorporé au pHmètre ou au conductivimètre. La précision est de un demi degré centigrade environ.

Le Eh est mesuré par une électrode de platine adaptable au pHmètre. Les mesures sont très longues à stabiliser, et semblent extrêmement sensibles au contact avec l'oxygène atmosphérique. Il faut recueillir un grand volume d'eau et attendre la stabilisation quelques minutes. Les Eh positifs correspondent à des teneurs en oxygène dissous dosables, et aux milieux oxydants. L'électrode est vérifiée avec un mélange dosé de fer ferrique et ferreux. La fiabilité des mesures est d'environ 0,05 volt.

Le bicarbonate, ayant des propriétés basiques, est dosé par HCl 0,1 N suivant la méthode ASTM D 3875-80. Il s'agit d'une mesure d'alcalinité totale convertie en bicarbonate, qui présuppose l'absence d'une autre base en quantité notable, ce qui n'a pas été infirmé par la suite. Les pH (7 à 8) garantissent des faibles teneurs en carbonate, ainsi qu'une dissociation totale du H_2SO_4 tout au cours du dosage. Moyennant certaines précautions de conservation des échantillons, il n'a pas été observé de biais systématiques des mesures d'alcalinité de terrain avec les valeurs du laboratoire (figure 7). Ces dernières seront considérées plus précises pour

modélisation ultérieure. La précision est estimée à 5 ou 10% et est influencée par la salinité qui déplace sensiblement le pH du point d'inflexion de fin de dosage ("end-point pH", Hem, 1989).

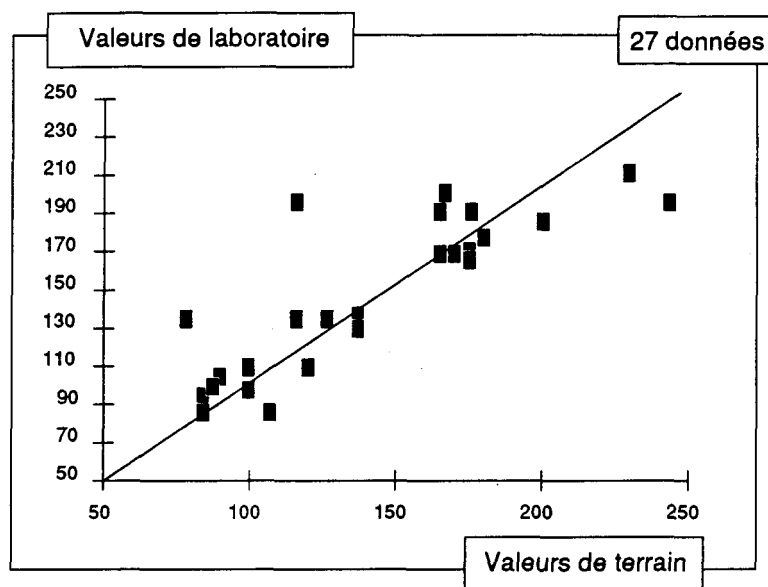


Figure 7 : Mesure d'alcalinité convertie en ppm HCO_3 . Comparaison des valeurs de terrain et des valeurs de laboratoire. La pauvre qualité des mesures de terrain apparaît, mais il n'y a pas de biais systématique.

2-4 Analyses de laboratoire (annexe 5)

2-4-1 Anions

Le chlorure est dosé par le nitrate mercurique, le di-phényl-carbazone étant l'indicateur, (Standard methods 1989) . La précision des mesures est de 2% , voire mieux, comme nous l'avons vérifié sur des standards.

Le bicarbonate est dosé par la même méthode que sur le terrain. La reproductibilité des mesures est bonne, mais la précision est inconnue étant donné la méconnaissance que nous avons des sulfures, borates, silicates et acides organiques dans nos échantillons, qui peuvent éventuellement interférer. Cette précision peut être évaluée aux environs de 5 %.

Le carbonate est présent en trop faible quantité pour obtenir une valeur précise par dosage direct. Il sera estimé par la loi d'action des masses en fonction du bicarbonate et du pH.

Le sulfate est dosé par addition de chlorure de barium. Il précipite du sulfate de barium, et l'excédent de barium est dosé dans la liqueur centrifugée, par spectrophotocolorimétrie ou par spectrophotométrie d'absorption atomique. La précision est d'environ 5% . Le seuil de détection est de l'ordre de 2 à 3 ppm.

Les autres anions ne sont pas majeurs. Le phosphate est inférieur au ppm, le nitrate ne dépasse jamais 2 ou 3 ppm. L'équilibrage des charges électriques entre cations et anions est rarement positif, ce qui nous indique que nous n'avons pas omis d'anions majeurs.

2-4-2 Cations

Les cations majeurs (Na, K, Ca, Mg et Sr) ont tous été dosés par spectrophotométrie d'absorption atomique. La précision est variable, selon la sensibilité de la méthode pour chaque élément, ce qui oblige alors à effectuer des dilutions qui peuvent être de 1 pour 2000 dans le cas du sodium. La précision de la mesure dépend alors en grande partie du nombre, de la qualité et de la stabilité des standards. En général il est nécessaire de faire une moyenne entre une dizaine de mesures d'absorbance successives pour obtenir une stabilité et une reproductibilité satisfaisante des mesures. La précision des mesures est évaluée à 5%.

2-5 Contrôle de qualité des données

La fiabilité des données prend d'autant plus d'importance que l'effectif de l'échantillonnage est faible. Il est relativement aisé de fabriquer des échantillons standards pour les chlorures, sulfates et métaux, ce qui permet un contrôle interne des analyses. Cela est beaucoup plus difficile pour les carbonates. En effet, par dissolution de bicarbonate de sodium dans de l'eau, il se dégage un pétilllement gazeux et la fraction de CO_2 échappée dans l'atmosphère est inconnue.

Le bilan des charges électriques entre anions et cations permet en général de se faire une idée de la qualité des analyses. Freeze et Cherry (1979) fixent à 5% l'erreur communément admise. Sur l'ensemble de l'échantillonnage, la répartition des erreurs de charge semble gaussienne et centrée à -4 % environ (figure 8). Il semblerait donc y avoir excès d'anions sur les cations.

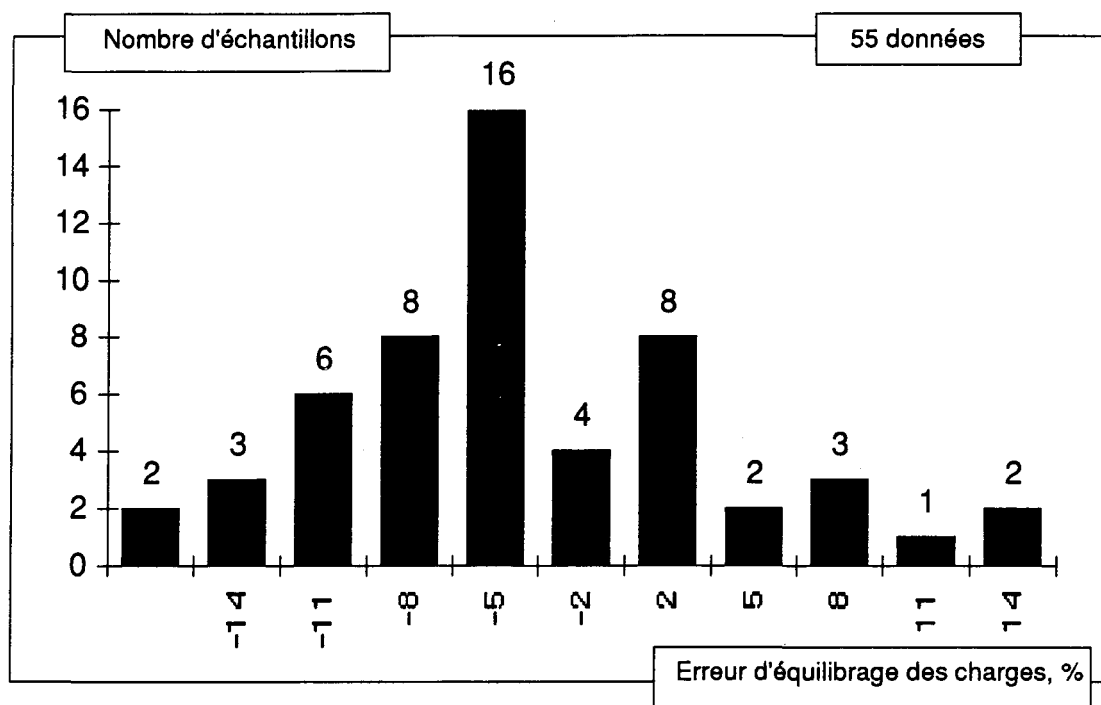


Figure 8 : Répartition statistique des erreurs d'équilibrage des charges ioniques.

Les échantillons au dessus de 12 % ou en dessous de -15% , au nombre de 5, ont été éliminés

Le chlorure représente souvent 90% des charges négatives et plus, et l'analyse en chlorure est la plus précise du lot. Le sulfate et le bicarbonate ne peuvent, même en conjonction, expliquer un tel biais. La source du biais négatif de la distribution des erreurs d'équilibre des charges ioniques doit être cherchée dans les cations. Étant donné qu'après recherches, nous n'avons pu déceler d'autres cations majeurs, le phénomène est attribué à tous les cations mineurs et traces qui sont certainement en grand nombre dans cet environnement lithologique, le coeur de la carbonatite étant minéralisé en terres rares légères (Vallée et Dubuc, 1970).

Dans ces conditions, il semble difficile d'établir un critère de sélection des échantillons qui soit valable pour l'ensemble de l'échantillonnage. Un contrôle statistique est possible. Des échantillons peuvent être dédoublés et envoyés à l'extérieur pour analyses de contrôle.

Les échantillons correspondant à des valeurs extrêmes de déséquilibre ionique ont été écartés. Lorsque des populations seront proches de la normalité, nous appliquerons des filtres à deux écart-types, dans la mesure où le nombre de valeurs refusées est comparable à ce qui est prédit par la loi de Gauss, soit 5% environ. Sur une population d'une soixantaine d'individus, cela fait donc 3 échantillons. Nous avons ainsi écarté deux échantillons qui présentaient plus de +12 % d'erreur de charges, et deux qui étaient sous -15% d'erreur, ainsi qu'un échantillon à . . . + 38 % d'erreur de charges, correspondant visiblement à une erreur analytique.

Les échantillons prélevés par suintage de fractures peuvent être non représentatifs de la nappe, probablement à cause du dégazage ou du choc thermique consécutifs au contact atmosphérique suite au ruissellement. Les eaux de drains également peuvent présenter des particularités qui les différencient de l'eau en équilibre avec la roche. Elles sont souvent troubles, charrient de la matière en suspension qui peut fausser les analyses. Deux échantillons tels furent écartés sur cette base.

Au total, nous avons éliminé les échantillons 6, 8, 13, 14, 26, 28, et 58. Parmi les 42 échantillons que nous avons prélevé nous-même pour les besoins de cette étude, nous en avons écarté 3, soit environ 7% .

Cinq échantillons pris au hasard ont été dédoublés et analysés à l'extérieur pour le bicarbonate. Les résultats extérieurs sont en bon accord avec nos analyses (Tableau 1).

Tableau 1 : Contrôle de qualité des analyses en bicarbonates.

Échantillon	Notre analyse	Laboratoire Extérieur
47	135	133
48	190	192
49	110	103
50	186	180
51	168	162

Le laboratoire extérieur est SEDAC Inc., Chicoutimi. La méthode analytique et la norme utilisée est la même que la nôtre.

Les analyses en CO_2 dissous n'ont rien donné de convenable : résultats trop variables, pH naturel de l'échantillon (7,5 à 8) trop proche du pH de fin de dosage (pH=8,2), piètre qualité de l'indicateur coloré, surtout dans les conditions de pénombre souterraine. On estimera donc la pression partielle en CO_2 à l'équilibre avec nos échantillons par calcul. (cf. chapitre 3).

3

MODÉLISATION GÉOCHIMIQUE

La principale difficulté à résoudre dans la modélisation géochimique des saumures provient de l'écart par rapport à l'idéalité. Les lois de la chimie des solutions ont souvent été énoncées pour des milieux "infiniment dilués", ce qui est une vue de l'esprit au même titre que le gaz parfait. En effet, la salinité des solutions a pour effet de déplacer les équilibres chimiques. Les charges électriques modifient la constante diélectrique du milieu et donc l'intensité des interactions électrostatiques qui régissent l'établissement des liaisons chimiques. Le modèle de Debye-Hückel cité entre autres par Freeze et Cherry (1979), Garrels et Christ (1967), Hem (1989), ne s'applique normalement en toute rigueur que pour des forces ioniques inférieures à 0,01. Nous obtenons couramment des forces ioniques de 0,2 à 0,5, voire 0,7 trois fois et même une fois 1,43. La valeur de la force ionique dans une eau de mer "moyenne" est d'environ 0,7.

Des modèles chimiques de l'eau de mer bénéficiant d'une large crédibilité ont été développés (Garrels et Christ, 1967; Horne, 1969 ; Gieskes, 1974; Stumm et Morgan, 1981). Nous y trouverons notre principale source d'inspiration. Toutefois, nous n'avons pas échantillonné un océan, et en particulier :

1 - L'absence de lumière, d'activité photosynthétique et de biomasse est plutôt une simplification heureuse. Nous supposons l'absence de matière organique au-dessus de 10 ou 20 ppm et nous appliquerons des modèles inorganiques;

2 - l'absence supposée de contact avec l'atmosphère a probablement des implications chimiques dont il faudra tenir compte; on peut s'attendre à un milieu plus réducteur, mais ce n'est qu'un à priori.

3-1 Correction de salinité sur le pH

Le concept de pH a été défini relativement à des solutions infiniment diluées. Dans les saumures, nombreuses sont les interférences entre la salinité, les propriétés acido-basiques et d'autres composants comme les carbonates, les borates, et éventuellement la matière organique. Ainsi, en 1981, il n'existait pas encore d'accord sur une échelle de pH standard pour l'eau de mer (Stumm et Morgan, 1981).

Une source d'erreur vient de la complexation possible de H^+ avec les sulfates, borates, et carbonates (Stumm et Morgan, 1981). Aux valeurs de pH considérées (pH=7 à 8), les deux acidités de H_2SO_4 n'interviennent plus, la dissociation étant totale. Les borates sont négligés, et les carbonates sont précisément l'objet de nos calculs.

Il est possible aussi qu'il existe une compétition entre les protons et le Na^+ sur les sites de l'électrode de mesure. C'est cet effet que nous voulons corriger. L'avantage de procéder expérimentalement est d'inclure dans la correction la spécificité de l'électrode et des tampons. Nous avons préparé des solutions-tampons avec de l'eau salée au NaCl et avons constaté un biais systématique et négatif de pH, croissant en fonction de la salinité (annexe 6).

La solution la plus salée examinée correspond à une force ionique marine. La correction se fait en fonction de la force ionique, I (figure 9). Une approximation polynomiale du troisième degré fournit une valeur d'approximation assez précise pour les besoins informatiques :

$$\text{pH corrigé} = \text{pH mesuré} + 1,0815 I - 1,5711 I^2 + 1,2901 I^3.$$

avec $0 < I < 0,7$, où I est la force ionique

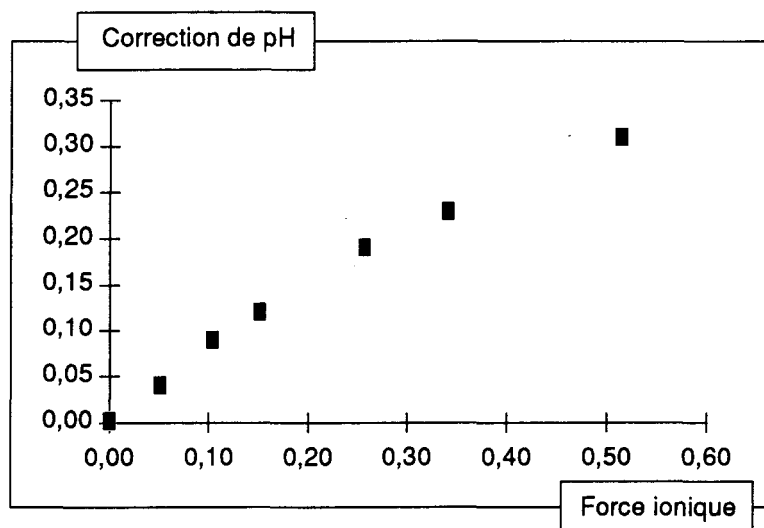


Figure 9 : Correction de salinité sur le pH, valeurs déterminées expérimentalement, en mesurant le pH du tampon 7,00 préparé dans des solutions de NaCl.

3-2 Coefficients d'activité

Les coefficients d'activité expriment l'écart à l'idéalité par rapport à des solutions infiniment diluées, et sont spécifiques à chaque espèce ionique. Les équations d'équilibre faisant intervenir les potentiels chimiques s'expriment en terme d'activité, soit :

$$(X) = a_x \cdot m_x$$

avec : (X) = activité de l'espèce chimique X,

a_x = coefficient d'activité de l'espèce chimique X dans la solution considérée,

m_x = molalité de l'espèce chimique X dans la solution considérée.

Le coefficient d'activité est fonction du rayon et de la charge ionique, de l'électronégativité de l'élément, et de la nature ainsi que de la concentration des autres espèces chimiques présentes dans la solution.

3-2-1 La force ionique

Lewiss et Randall ont généralisé d'une manière très fructueuse les effets de l'ensemble des électrolytes d'une solution sur un électrolyte donné, en introduisant le concept de force ionique (Lewiss et Randall, 1921). Dans les solutions diluées, le coefficient d'activité d'un électrolyte fort donné est le même dans toutes les solutions de même force ionique (Lewiss et Randall, 1921, dans Garrels et Christ, 1967). C'est pourquoi les coefficients d'activité s'évaluent généralement en fonction de la force ionique caractéristique de cette solution. La force ionique se définit par :

$$I = 0.5 \cdot \sum m_i \cdot z_i^2$$

m_i = molalité de l'espèce chimique ionisée i

z_i = valence de l'espèce chimique ionisée i

La force ionique est la demie-somme sur tous les ions dissous de la molalité multipliée par le carré de la valence. NaCl est de loin l'électrolyte fort le plus abondant dans nos échantillons, participant à raison de 65% jusqu'à 90% au TDS (Total Dissolved Solids).

La participation de NaCl à la force ionique est moindre, vue la bivalence fréquente des autres ions majeurs (Ca^{++} , Mg^{++} , CO_3^{--} , SO_4^{--}). Il n'y a pas de baisse significative de la participation de NaCl à la force ionique dans les échantillons particulièrement forts ou faibles en TDS.

En toute rigueur, il faudrait tenir compte de H^+ et OH^- dans le calcul de la force ionique. En pratique, leur influence est négligeable dans la gamme de pH considérée et au vu des autres concentrations ioniques.

Les calculs à venir ont pour fondement la force ionique, en particulier le calcul des complexes. Certaines espèces (sulfate, carbonate, magnésium) peuvent être liées abondamment et leur fraction libre participant à la force ionique peut s'en trouver modifiée. Une modification de la force ionique peut s'en suivre, ce qui limite théoriquement la validité des calculs, à moins d'appliquer la correction nécessaire et de compliquer inutilement les algorithmes. Le chlorure ne forme pas de complexes à des salinités inférieures ou égales à celle de l'eau de mer (Stumm et Morgan, 1981), et le sodium est libre à 99% dans l'eau de mer (Garrels et Christ, 1967). On suppose donc que la force ionique totale sera faiblement modifiée même si d'autres espèces ont un comportement différent. Enfin, la force ionique intervient par son logarithme décimal dans le calcul des coefficients d'activité, ce qui rend ces derniers peu sensibles à une faible modification du milieu.

La force ionique et la chlorinité se corèlent bien (figure 10), le coefficient de corrélation linéaire étant de l'ordre de 99,2 %. Ceci pourrait permettre d'estimer la force ionique lorsqu'une analyse chimique complète n'est pas disponible. La conductivité électrique peut également être utile à cet effet. Toutefois la corrélation est moins bonne (figure 11), ($r=93,5\%$), tout en s'étalant autour des valeurs prédites par Langmuir (1971) sur des eaux douces carbonatées de Pennsylvannie. La pauvre qualité du conductivimètre utilisé en est probablement responsable.

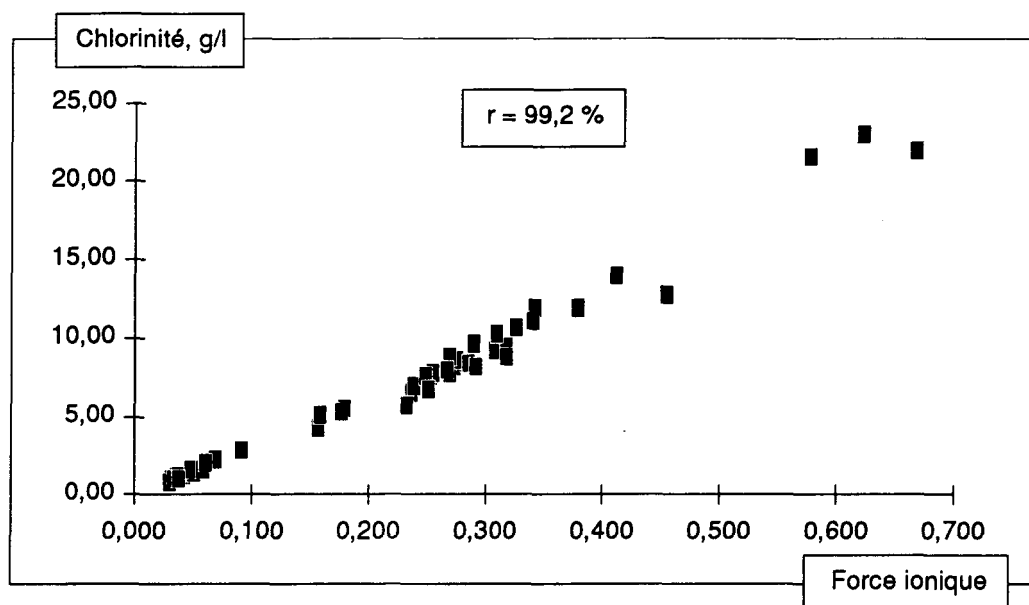


Figure 10 : Relation entre la force ionique et la chlorinité. $r = 99,2 \%$

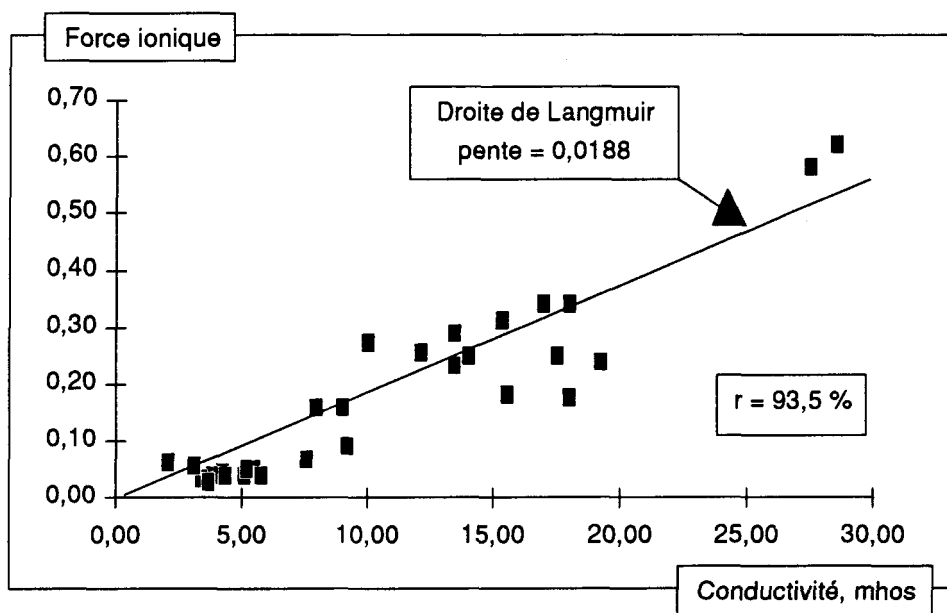


Figure 11 : Relation entre la conductivité électrique et la force ionique.

$r = 93,5 \%$. 30 données

La force ionique n'est certes pas une panacée, mais elle permet de réduire un phénomène excessivement complexe à une expression approximative, mais remarquablement simple (Garrels et Christ, 1967). En particulier, il est déjà approximatif de considérer les coefficients d'activité uniquement en fonction de la force ionique, indépendamment de la nature des ions présents, et ceci même pour une solution diluée. A plus forte raison alors pour des saumures. Toujours est-il qu'à l'heure actuelle, les meilleurs modèles chimiques de l'eau de mer se font en fonction de la force ionique et/ou de la chlorinité, ces deux paramètres étant très bien corrélés.

3-2-2 Calcul des coefficients d'activité

Les coefficients d'activité ont été estimés par approximation polynomiale de degré 3 en fonction du logarithme décimal de la force ionique. La détermination des coefficients s'est faite à partir des valeurs de la littérature : Garrels et Christ (1967, p 62 et p 97; Freeze et Cherry (1979, p 91). Ces valeurs de coefficients d'activité ont été estimés par la méthode de l'activité moyenne des sels, qui fait référence pour les forces ioniques supérieures à un centième, pour le sodium, le potassium, le calcium, le sulfate et le chlorure. Les valeurs d'activité du strontium n'étant pas disponibles, il s'est vu attribuer les mêmes valeurs que pour le calcium. L'erreur introduite, probablement de l'ordre de 10 à 20%, n'est pas de nature à modifier significativement le résultat final des modélisations. Les coefficients d'activité du carbonate et du bicarbonate ont été estimés dans des solutions respectives des sels de sodium et potassium par Walker, Bray et Johnson (1927) et publiés par Garrels et Christ (1967).

La précision des algorithmes ainsi développés est toujours bien meilleure que la précision réelle avec laquelle les coefficients d'activité sont connus, qui est parfois très approximative.

En annexe 7 se trouvent les valeurs de la force ionique et des coefficients d'activité pour chaque échantillon, et en annexe 8, les courbes des coefficients d'activité en fonction de la force ionique et les formules d'approximation polynomiales.

On peut se faire une idée de la précision et de la validité des valeurs ainsi calculées en comparant les coefficients modélisés pour une force ionique marine ($I=0,7$) avec une compilation de valeurs mesurées par différents auteurs dans de l'eau de mer et publiée par Stumm et Morgan (1981), ainsi que Garrels et Thompson, dans Garrels et Christ (1967).

Tableau 2 : Coefficients d'activité dans l'eau de mer.

N.B. : les valeurs entre parenthèses doivent être soumises à interprétation, car les mesures dans l'eau de mer (coefficient d'activité apparente, a_p) se font par mesure de l'activité de la fraction libre, non complexée. Lorsque la fraction complexée est importante, il faut alors effectuer une correction en fonction du taux de complexation publié (t) et en tenir compte avant de comparer avec nos valeurs. Coefficient d'activité réel $a_r = a_p / (1-t)$. Selon la terminologie de Stumm et Morgan (1981), a_p = coef. d'activité totale, a_r = coef d'activité libre.

	notre estimation	a_p = valeur mesurée dans l'eau de mer	t = taux de complexation	a_r =valeur corrigée
K^+	0,632	0,62	1 %	0,62
Na^+	0,663	0,67 à 0,76	1 %	0,67 à 0,76
HCO_3^-	0,674	(0,55)	31 %	0,80
Ca^{++}	0,255	(0,20)	7 %	0,22
Mg^{++}	0,387	(0,26)	13 %	0,30
CO_3^{--}	0,198	(0,021)	91 %	0,23
SO_4^{--}	0,097	(0,06 à 0,12)	46 %	0,18

Le sulfate, complexé à 46% dans l'eau de mer d'après Garrels et Christ (1967), a des coefficients d'activité qui varient du simple au double suivant les auteurs et les conditions de mesure (0,06 à 0,12). La valeur dans une solution ionique non complexée de force ionique 0,7 est de 0,12 (Garrels et Thompson, 1962).

Notre valeur modélisée pour le magnésium s'écarte légèrement de la valeur mesurée dans l'eau de mer. Nous avons conservé notre modèle car il est proche de la valeur fournie par Garrels et Thompson dans une solution de $MgCl_2$ ou de KCl , qui est de 0,36. D'autre part, l'eau de mer est environ 5 fois plus riche en magnésium que la moyenne de nos échantillons, ce qui est probablement susceptible de changer quelque chose. Le magnésium est également le cation qui complexe le plus, aussi bien avec les anions inorganiques qu'avec la matière organique marine. La mesure directe dans l'eau de mer ne peut donc être considérée parfaitement représentative de nos conditions de terrain.

On ne calcule pas le coefficient d'activité du proton, vu que le pHmètre fournit directement l'activité de celui-ci, c'est à dire le produit de sa concentration par son coefficient d'activité. On évite ainsi une source d'erreur inutile, d'autant plus que le pH est un paramètre crucial pour l'étude de l'équilibre des carbonates.

Pour les complexes, l'absence de données impose des simplifications. L'absence de données est totale pour les espèces neutres comme $CaCO_3$, $NaHCO_3$, $MgSO_4$. L'absence de charge globale sur les complexes neutres permet de supposer que les interactions électriques avec le milieu sont réduites. Il est préférable actuellement de supposer que le coefficient d'activité de ces espèces est égal à 1; cette hypothèse influence d'ailleurs peu le résultat final du calcul des

complexes et se justifie par les incertitudes qui pèsent sur les autres constantes utilisées (Garrels et Christ, 1967, p 97).

Pour les espèces chargées, il est admis que les espèces ayant le même nombre de charges et environ la même taille ont approximativement le même coefficient d'activité (Garrels et Christ, 1967). La valeur expérimentale dans l'eau de mer sera donc affectée à ces espèces (0,68 pour une charge), et on supposera une variation linéaire en fonction de la force ionique (annexe 8).

La précision avec laquelle sont connus les coefficients d'activité est donc très relative. Le mode de mesure, la nature des solutions de référence et les différents modèles cités dans la littérature peuvent couramment introduire des écarts de 20 à 30%. N'oublions pas non plus que le concept de force ionique est en lui même une puissante simplification de la nature réelle des choses. Ceci dit, la concordance des divers modèles est néanmoins suffisante pour assurer une bonne crédibilité aux modèles de complexation, d'autant plus que leur sensibilité à l'égard des variations des coefficient d'activité est relativement réduite.

Pour l'eau, l'activité est estimée dans des solutions de divers électrolytes forts, NaCl, KCl ou CaCl_2 , par mesure de la tension de vapeur saturante au dessus de la solution. Les divers électrolytes fournissent des résultats comparables pour des forces ioniques inférieures à 2. La valeur dans l'eau de mer est de l'ordre de 0,98 à 0,99, en accord avec la mesure dans l'eau de mer. L'activité de l'eau sera donc considérée égale à 1. Il n'a pas non plus été fait de correction de densité.

3-3 Équilibre des carbonates

Seul le bicarbonate, HCO_3^- , a été directement dosé. Le dosage du CO_2 dissous par les moyens à notre disponibilité est très imprécis, et le carbonate est trop peu abondant pour effectuer un dosage direct convenable. Ces deux espèces seront donc estimées à partir du bicarbonate (annexe 9).

3-3-1 Calcul des teneurs en carbonate.

Le carbonate est estimé par la loi d'action des masses appliquée à la deuxième acidité de l'acide carbonique. La valeur de la constante utilisée est corrigée en fonction de la température et de la chlorinité suivant la relation établie par Gieskes (1974). Cette relation inclut une correction de pression, qui a été gardée constante à une atmosphère pour nos besoins. Nous avons vérifié par la suite, après avoir fait les calculs de complexation, que les taux de sursaturation en calcite ne nécessitaient pas de suppression importante pour ramener nos échantillons à l'équilibre, puisqu'elle était toujours inférieure à 10 mètres d'eau. Cette observation est compatible avec la puissance modeste des jets d'eaux sur le terrain, ainsi qu'avec les pressions statiques mesurées en forage par Tremblay (1992).

Le calcul a été vérifié en calculant la molalité en carbonate sur un échantillon d'eau de mer dont l'analyse est fournie par Garrels et Christ (1967). Le bicarbonate y est 0,002 4 M., le pH est de 8,15, la chlorinité est de 19 ‰ et la température de 25 °C. Notre calcul fournit une teneur en carbonate de 0,000 265 M., en excellent accord avec la valeur publiée de 0,000 27 M.

3-3-2 Calcul de la pression partielle en CO_2

Gieskes (1974) fournit également la constante de la loi de Henry reliant la pression partielle de gaz carbonique reliée à ce qu'il nomme H_2CO_3^* , qui est la somme du CO_2 dissous et du H_2CO_3 en solution. Tous les auteurs s'accordent avec Kern (1960) pour considérer ces deux espèces impossibles à distinguer en solution par les moyens classiques de dosages acido-basiques. En fait, des études cinétiques montrent que le rapport $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{CO}_3$ est proche de 400, ce qui est d'ailleurs sans importance pour notre propos puisque du point de vue thermodynamique, il n'est théoriquement pas nécessaire de préciser si l'espèce dissoute est hydratée ou non (Garrels et Christ, 1967). Nous avons donc pris indistinctement pour les deux espèces la valeur de coefficient d'activité fournie par Garrels et Christ (1967), qui atteint 1,2 pour une salinité marine.

La première acidité de l'acide carbonique est également calculée par Gieskes (1974) en fonction de la température, de la force ionique et de la pression qui est prise à une atmosphère dans notre cas. Il est possible de ce fait de relier le gaz carbonique dissout au bicarbonate, et par association avec la loi de Henry, d'estimer la pression partielle de CO_2 . Celle-ci semble relativement constante de $10^{-2,5}$ à 10^{-3} atm (annexe 9) soit un peu plus que la valeur atmosphérique de $10^{-3,5}$ atm (Freeze et Cherry, 1979).

3-4 Estimation des complexes

3-4-1 La nature du problème

A ce stade du traitement des données, nous avons fréquemment constaté des taux de sursaturation en calcite qui pouvaient dépasser 15 ou 20 (figure 12). La surface de la mer présente souvent des taux de sursaturations qui peuvent atteindre 500% et qui peuvent être

attribués à des effets biogéniques (Horne, 1969), ce qui serait douteux dans le cas présent. Dans des eaux naturelles souterraines douces en terrain carbonaté, la sursaturation est exceptionnelle et dans ce dernier cas, peu importante, quand elle n'est pas carrément attribuable à de mauvaises mesures de pH (Langmuir, 1971).

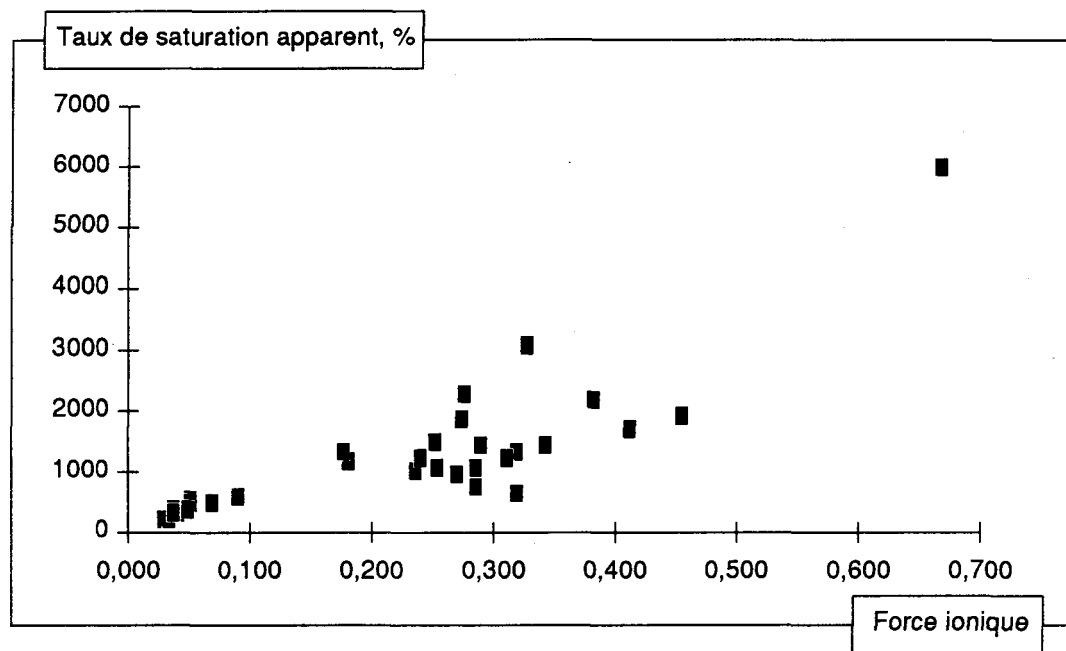


Figure 12 : Taux de saturation apparent en calcite. 40 données.

Le problème réside dans la nature exacte des solutés. Les électrolytes dits forts sont dissociés à 100 % indépendamment des autres caractéristiques de la solution. HCl et NaCl en sont des exemples classiques. Les électrolytes faibles ne sont dissociés qu'en partie. Carbonates et sulfates sont souvent dans ce cas. Une paire d'ions de charges opposées et liés peut alors être considérée comme une entité thermodynamique en équilibre avec les ions libres. La constante d'équilibre exprime un degré d'association ou de dissociation, qui est alors grandement fonction des caractéristiques générales du milieu par coefficients d'activité et force ionique interposés.

Certains auteurs différencient complexes et ions appariés (Horne, 1969, figure 13). Les complexes sont l'association directe d'anions et de cations. Dans les vrais électrolytes faibles, tels les acides faibles, la liaison est covalente. Dans les complexes ioniques, la force est coulombienne. La différence est sans importance pour la suite du calcul et de la discussion. Les ions appariés sont des ions solvatés par de l'eau, l'ensemble ion plus eau étant porteur de la charge ionique qui se trouve alors délocalisée puisque portée par un plus gros édifice. De tels ions peuvent alors s'associer par paires. La liaison est beaucoup plus fragile du fait de l'éloignement des charges dû à la présence d'eau de solvation interstitielle. L'appariement est alors fugace, instable et en perpétuel remaniement. De tels ions appariés seront considérés uniquement comme un mode particulier de solvation sans effet sur le taux réel de saturation. Par contre nous considérons les complexes comme stables. Les ions complexés sont soustraits de ce fait à l'équilibre de solubilisation. Les dosages par titrage ou par absorption atomique brisent les complexes et ramassent la totalité de l'ion considéré présent dans la solution. On en déduit une solubilité apparente qui est supérieure à la vraie solubilisation. Notre but est de calculer les complexes et de les soustraire au calcul des taux de saturation.

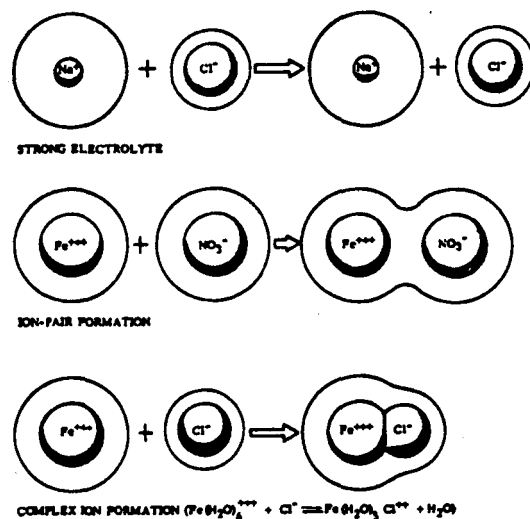


Figure 13 : Électrolytes forts, ions appariés et complexes. (D'après Horne, 1969)

3-4-2 Modalité de calcul

Les hypothèses et les modalités de calcul sont décrites en détail par Garrels et Christ (1967). Les complexes formés par un anion et un cation seront seuls considérés, ce qui semble être une hypothèse raisonnable lorsque la force ionique ne dépasse pas l'unité. Seul Na_2SO_4 semble être susceptible d'être présent en quantité appréciable, car il est pris en compte par Freeze et Cherry (1979). Toutefois, cela est insuffisant pour modifier significativement le taux général de complexation du sulfate ou du sodium, et n'a aucune influence sur les autres espèces, dont le carbonate. La raison principale est que la formation de tels complexes passe par des étapes intermédiaires de complexes plus simples et plus abondants dans la solution.

Le chlorure ne complexe pas dans la gamme de force ionique considérée, les chlorures étant des électrolytes forts. Le potassium ne forme de complexe appréciable qu'avec le sulfate. Nous considérerons donc les complexes du sulfate avec Na, K, Ca, Mg et Sr. Le bicarbonate complexe avec Na, Ca, Mg et Sr, ainsi que le carbonate. Cela fait donc 14 complexes à estimer.

L'équation de stabilité du complexe AB, suivant la loi d'action de masse, est :

$$\frac{(A)_{\text{libre}} \cdot (B)_{\text{libre}}}{(AB)} = K, \quad K \text{ étant la constante de dissociation.}$$

La conservation de masse pour chaque ion, par exemple pour Na et SO_4 , s'écrit :

$$(\text{SO}_4)_{\text{total}} = (\text{SO}_4)_{\text{libre}} + (\text{NaSO}_4) + (\text{KSO}_4) + (\text{CaSO}_4) + (\text{MgSO}_4) + (\text{SrSO}_4)$$

$$(\text{Na})_{\text{total}} = (\text{Na})_{\text{libre}} + (\text{NaSO}_4) + (\text{NaHCO}_3) + (\text{NaCO}_3)$$

Toutes les équations d'équilibre s'écrivent en termes d'activité. Les équations de conservation de masse s'écrivent en termes de molalité. Les concentrations totales proviennent

des analyses et sont connues, ainsi que tous les coefficients d'activité. Les inconnues sont les molalités des ions libres et des complexes.

Les équations d'équilibre et de conservation de masse mènent dans le cas présent à un système non-linéaire de 23 équations à 23 inconnues. La résolution est possible par la méthode de Newton-Raphson (Carnahan, Luther et Wilkes, 1969). Nous avons préféré le calcul par approximations successives proposé par Garrels et Christ (1967), tenant compte de la spécificité du problème et beaucoup plus facile à programmer sur un tableur (Excel). En annexe 14 figurent les détails de la procédure algorithmique. Le départ consiste à supposer que les cations ne sont pas complexés en pourcentages significatifs, ce qui est pleinement vérifié pour K et Na. Les teneurs libres sont donc les teneurs totales. Les complexes du sulfate, du bicarbonate et du carbonate sont successivement estimés en fonction de cette hypothèse. La connaissance approximative des complexes permet de chiffrer la complexation effective des cations, qui est alors réintroduite au début du calcul. La convergence des résultats est satisfaisante au bout de 5 itérations.

3-4-3 Influence de la température

La température déplace les équilibres chimiques suivant la loi de Van't Hoff, rapportée par Garrels et Christ (1967).

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{\Delta H_o'}{RT^2}$$

K = constante d'équilibre à la température T ;

T = température, en Kelvin ; R = constante des gaz parfaits ;

$\Delta H_o'$ = variation d'enthalpie de la réaction dans l'état de référence $T_o = 25^\circ\text{C}$ et $P_o = 1 \text{ atm}$.

L'intérêt de cette relation réside en ce que l'enthalpie de réaction, $\Delta H_o'$ dans son état de référence $T_o = 25^\circ\text{C}$ et $P_o = 1 \text{ atm}$, peut être considérée constante pour de nombreuses réactions dans un domaine appréciable de température (Garrels et Christ, 1967), surtout pour nos échantillons dont la température varie de 8 à 13 $^\circ\text{C}$, donc assez proche de l'état de référence. L'intégration de la loi de Van't Hoff donne la relation suivante, connue sous le nom de loi d'Arrhénius.

$$K = e^{-k/RT}, \quad k \text{ étant une constante.}$$

Nous pouvons facilement estimer la constante k , puisque la littérature nous donne des valeurs de $pK_o = -\log K_o$ pour la température de référence $T_o = 25^\circ\text{C}$ (Garrels et Christ, 1967, et Stumm et Morgan, 1981). Après avoir reporté k dans la loi d'Arrhénius:

$$K = 10^{-pK_o + T_o/T}$$

Par exemple, pour le complexe MgCO_3 qui est le plus stable parmi ceux que l'on a considéré, ($pK = 3,4$ à 25°C), on obtient à 10°C une valeur $pK = 3,58$. La correction sur K est alors de l'ordre de 50% , puisque $K = \exp(-pK)$. L'effet de la température sur les constantes d'équilibre est donc appréciable, même si les températures observées ne sont pas très différentes de la température de référence. Il en sera donc tenu compte dans les modélisations.

3-4-4 Influence de la pression

Il serait possible de corriger les constantes pour des pressions autres qu'une atmosphère. Mais il se trouve que, contrairement à la température qui varie peu et qui est facilement mesurable, nous n'avons aucune indication précise et fondée de la pression d'équilibrage des échantillons sur le terrain, sauf peut-être la puissance des débits de forage, qui était toujours modeste, à deux exceptions près. D'autre part, des incertitudes subsistent sur le niveau réel du cône de rabattement. Rien ne permet d'affirmer que ce niveau est statique. La sécheresse importante, voire totale, des niveaux supérieurs au niveau 1000 permet bien des interrogations.

Nous croyons plutôt probable la présence de multiples petites nappes perchées, plus ou moins reliées, avec des effets de siphons, des culs de sacs, le tout très variable en fonction des saisons (Roy et Tremblay, communications personnelles). Il existe probablement des imbrications profondes et complexes des zones saturée et désaturée. L'ensemble est donc vraisemblablement soumis à des pressions peu différentes de la pression atmosphérique.

Nous avons donc réalisé les calculs à une atmosphère. Nous avons ensuite calculé par les relations de Gieskes (1974) à partir des taux de sursaturation quelle aurait été la pression à l'équilibre avec nos échantillons (annexe 9), et cette surpression était toujours faible (de l'ordre du mètre d'eau) et compatible avec la puissance des débits constatée de visu.

3-5 Taux de complexations dans l'eau de mer

Une fois le calcul des complexes effectué, nous comparons les résultats avec quelques calculs publiés pour nous faire une idée de la fiabilité du modèle ainsi élaboré.

Tableau 3 : Taux de complexation ionique dans l'eau de mer.

Chlorinité 19 ‰ , t = 25 °C , pH = 8,15 , force ionique = 0,7.

Analyses et taux de complexation d'après Garrels et Christ (1967).

	Molalité	% ion libre notre calcul	% ion libre calcul publié
Na	0,48	99,16	99
K	0,01	98,70	99
Mg	0,054	86,50	87
Ca	0,01	91,59	91
SO ₄	0,028	59,49	54
HCO ₃	0,002 4	70,59	69
CO ₃	0,000 27	8,02	9

Les autres auteurs (Harnor, 1969 ; Pytcowicz et Hawley, 1974) cités par Stumm et Morgan (1981) donnent les même chiffres à très peu de choses près pour les cations. Pour le sulfate, avec la même composition d'échantillon, les chiffres varient de 39% à 63%. Le taux de complexation du bicarbonate varie de 69% à 81%, mais les teneurs totales ne sont pas les mêmes. Le taux de complexation du carbonate varie de 8 à 10,2%, avec différentes teneurs totales.

3-6 Calcul des taux de saturations

Les produits de solubilité, K_s , sont les constantes de l'équilibre de solubilisation. Puisque l'activité des solides est égale à l'unité, on peut écrire:

$$K_s \text{ Calcite} = (\text{Ca}) (\text{CO}_3) = \text{constante à saturation},$$

$$K_s \text{ Dolomie} = (\text{Ca}) (\text{Mg}) (\text{CO}_3)_2 = \text{constante à saturation},$$

$$K_s \text{ Gypse} = (\text{Ca}) (\text{SO}_4) = \text{constante à saturation},$$

et ainsi de suite, en fonction du minéral considéré.

Les termes entre parenthèses sont les activités des espèces libres. Il faut donc faire intervenir les coefficients d'activité et les pourcentages d'ions libres pour effectuer le calcul des taux de saturation. Le calcul du taux de saturation t_i du minéral i fait intervenir le rapport du produit des activités des ions libres à K_s et la stoechiométrie du minéral considéré.

$$\text{Calcite : } t_c = (\text{Ca})_L (\text{CO}_3)_L / K_s,$$

$$\text{Dolomie : } t_d = \left((\text{Ca})_L (\text{Mg})_L \cdot (\text{CO}_3)_L^2 / K_s \right)^{1/2},$$

avec $(\text{Ca})_L$ = activité du calcium libre, qui se calcule comme suit :

$$(\text{Ca})_L = (\text{coef. activité Ca}) \cdot (\text{Ca total dosé}) \cdot (\text{fraction Ca libre}).$$

Il en va ainsi pour le magnésium, le carbonate ou tout autre ion constituant la phase dissoute considérée. Étant donné que souvent 80 ou 90% du carbonate est complexé, des taux

de sursaturation de 5, 10, ou davantage s'observent lorsque la formation des complexes est négligée. Le phénomène est moins flagrant pour les minéraux plus solubles tel le gypse parce qu'il y a souvent sous-saturation.

Les produits de solubilité utilisés pour la calcite et la dolomie sont les valeurs de Langmuir (1971), corrigées pour la température.

Le taux de saturation ainsi estimé est un indice au sens le plus vague du terme. Il pourrait exprimer la quantité réelle de minéral dissous si la solution ne contenait rien d'autre. En pratique, les effets d'ions communs entre différentes phases dissoutes invalident cette assertion. Une solution est saturée à $t = 1$, sous-saturée ou sursaturée de part et d'autre de cette valeur. Langmuir (1971) utilise un indice de saturation $I = \log t$, et parle de saturation pour I variant entre -0,1 et +0,1. Nous préférons exprimer le taux de saturation en %, et pour nous ramener à la terminologie de Langmuir, nous parlerons de saturation pour t variant de 80 % à 125%.

3 - 7 Saturation en calcite

Il est possible de trouver dans la littérature des valeurs de produit de solubilité déjà corrigées pour la pression, la température, les coefficients d'activité et la complexation, par exemple pour la calcite dans l'eau de mer (Gieskes, 1974).

En fait, nous avons adopté les corrections de la littérature pour les deux acidités de l'acide carbonique et la loi de Henry, et établi nous-mêmes les corrections de complexation pour tenir compte de la spécificité de composition de nos échantillons. Nous avons assumé une pression uniforme à une atmosphère, faute de données précises.

Nous pouvons comparer le modèle établi par Gieskes (1974) et le nôtre sur le taux de saturation de la calcite. Les différences ne sont pas flagrantes (figure 14). Sur les deux modèles apparaît une limite supérieure de saturation qui semble croissante en fonction de la force ionique. Pour des valeurs de force ionique inférieures à l'unité pour lesquelles les coefficients d'activité représentent une bonne modélisation de la réalité, nous constatons expérimentalement que le taux de sursaturation varie linéairement avec la force ionique. Nous interpréterons cette droite comme étant l'influence de la pression sur les équilibres chimiques, ce qui revient à admettre que la force ionique croît avec la pression, et donc avec la profondeur. Il est bien connu que la solubilité des carbonates augmente avec la pression, d'où une apparente sursaturation lorsque l'on ne tient pas compte de cet effet de pression sur la solubilité, comme c'est le cas présentement. La droite de saturation donne pour une force ionique nulle une valeur de 100% avec une précision largement compatible avec les normes de Langmuir (1971).

Il était indispensable de calculer les complexations nous-mêmes car les aquifères sont très dépendants de la phase solide et des variétés lithologiques, et donc chimiquement plus variables. Le milieu marin est plus homogène à cet égard. En particulier, nos échantillons sont plus riches en sulfate, en strontium, plus pauvres en magnésium, et surtout plus variés en terme de force ionique, comparativement à de l'eau de mer.

Le modèle de complexation devrait donc nous permettre de mieux caractériser l'évolution et la variabilité des aquifères considérés, en tenant mieux compte de la nature et de la quantité réelle des solides en solution, ainsi que de leur état réel en solution.

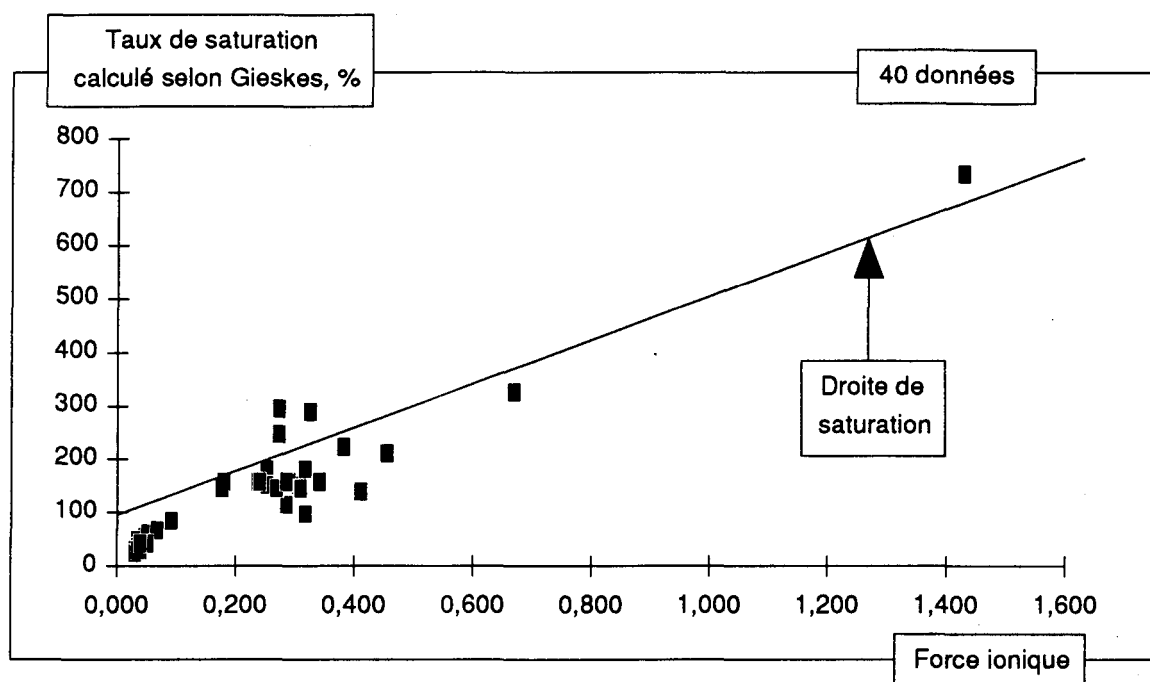
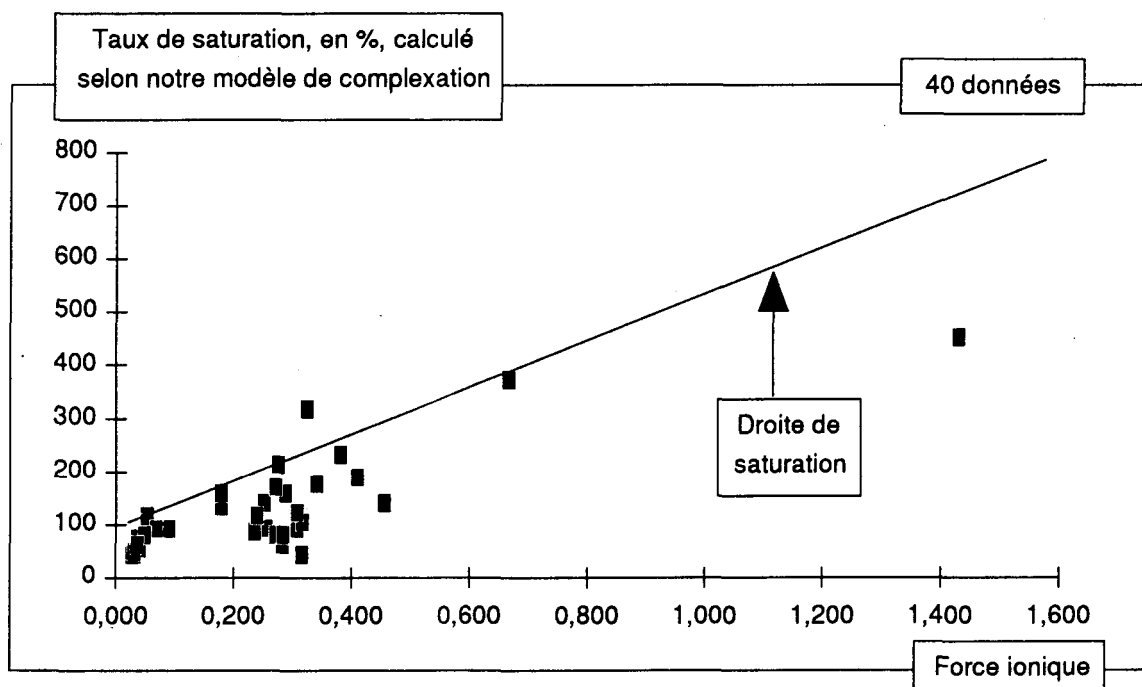


Figure 14 : Saturation en calcite. (A): en fonction du modèle de Gieskes (1974); (B): selon notre modèle de complexation.



4

VALIDATION ET CRITIQUE DU MODÈLE

Il peut sembler surprenant de faire des gros calculs pour arriver à la conclusion d'une saturation en calcite, ce dont on aurait pu se douter à moindre frais étant donné la nature de l'encaissant. Les hypothèses et les modalités de calcul proviennent des lois de la thermodynamique, et l'application pratique a été faite conformément aux normes et usages en vigueur. Dans ces conditions, nous espérons que notre modèle aura des vertus de généralité dépassant le cadre de la carbonatite de St-Honoré. Encore faudrait-il définir plus précisément sa valeur réelle, afin d'en faire ultérieurement l'exploitation statistique et hydrogéologique.

4 - 1 Taux de complexation et force ionique

La complexation des anions suit une légère tendance positive en fonction de la force ionique. Cette tendance subit un infléchissement pour des forces ioniques de 0,2 à 0,5 (figure 15).

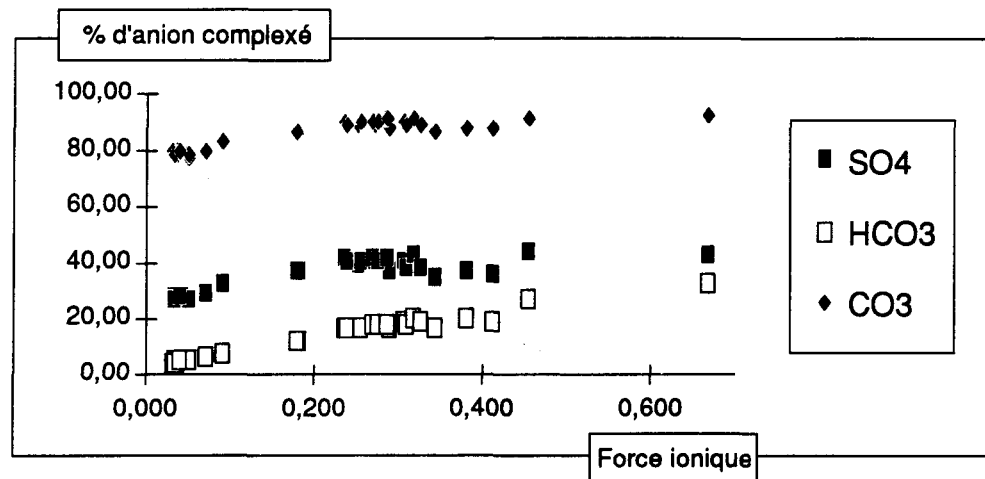


Figure 15 : Taux de complexation des anions en fonction de la force ionique.

Nous allons essayer de retrouver cette tendance chez les cations. La complexation de Na et K est négligeable. Le comportement du strontium est très analogue à celui du calcium (mêmes coefficients d'activité, constantes de stabilité des complexes voisines). Il nous suffira donc d'observer le comportement de Ca et Mg (figure 16).

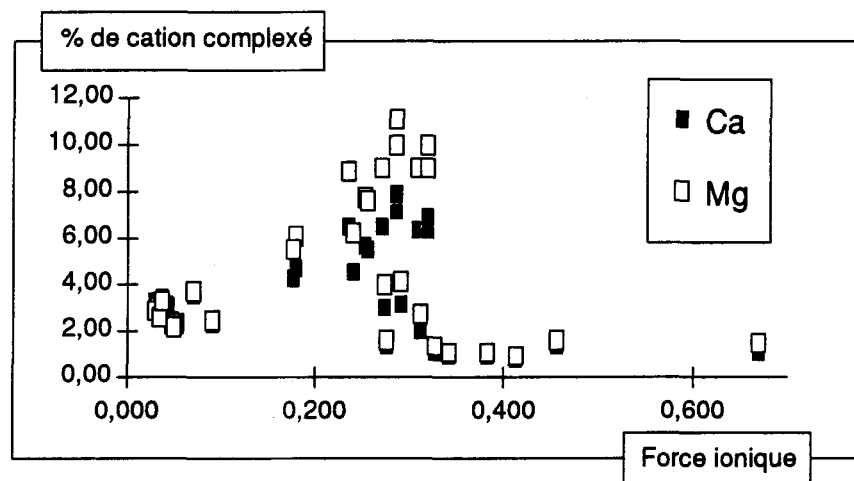


Figure 16 : Taux de complexation de Ca et Mg en fonction de la force ionique.

Un phénomène majeur se produit entre 0,2 et 0,4 de force ionique, du à la présence de fortes teneurs en sulfates constatées sur les échantillons de cette force ionique.

4 - 2 Effet perturbateur du sulfate

On constate la présence exclusive et massive du sulfate aux forces ioniques de 0,2 à 0,4. (figure 17). Nous allons chercher un effet éventuel de cette présence de sulfate sur l'équilibre des carbonates par équilibres de complexations interposés.

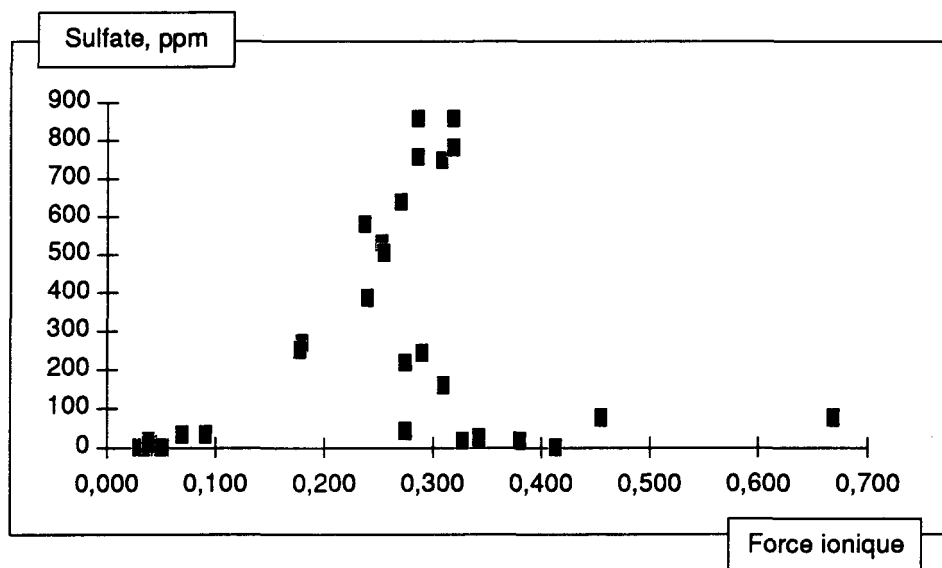


Figure 17 : Teneurs en sulfate et force ionique.

Il existe une corrélation nette entre la présence de sulfate et les taux de complexation de Ca et Mg (figure 18). Ces deux complexes ont les plus fortes constantes de stabilité parmi les 14 complexes modélisés ($PK = 3,2$ et $3,4$; Garrels et Christ, 1967).

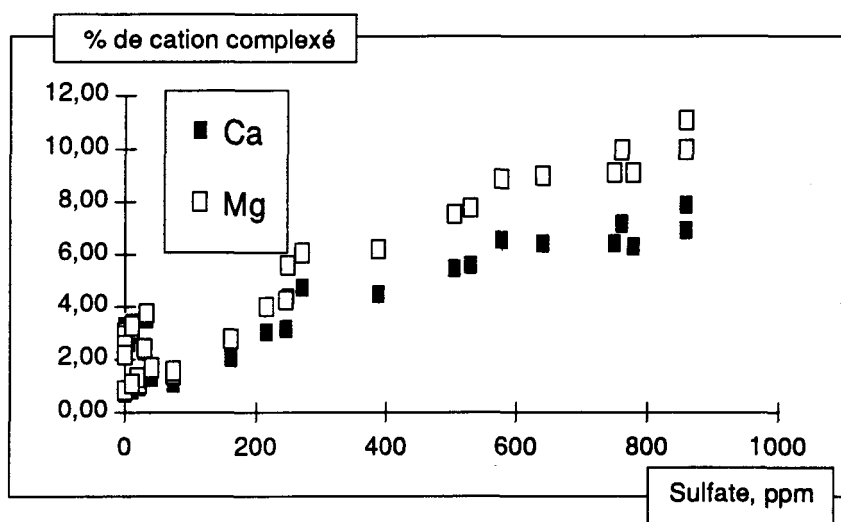


Figure 18 : Pourcentage de Ca et Mg complexé et teneurs en sulfate.

Une petite perturbation de tendance pour les faibles teneurs en sulfate (figure 18) est due à l'influence alors dominante des carbonates.

La présence quasi exclusive des sulfates aux forces ioniques de 0,2 à 0,4 est certainement une des caractéristiques majeures de l'aquifère. Le modèle peut rendre compte de ce phénomène, puisqu'il considère la spécificité de concentration de chaque ion majeur dans chaque échantillon, ce qui n'était pas le cas des modèles océanographiques de Gieskes (1974). Par exemple, le modèle explique bien l'influence sur les solubilités et les taux de saturation d'un ion tiers. En complexant davantage Ca et Mg, le sulfate fait diminuer les teneurs en cations libres et le taux de saturation en calcite ou dolomie diminue. Des sous-saturations fréquentes s'observent à des forces ioniques comprises entre 0,2 et 0,4 du fait de l'abondance du sulfate (figures 14).

4 - 3 Saturation en dolomie

La relation entre la force ionique et la saturation en dolomie est du même type que pour la calcite, quoique les taux de saturation soient inférieurs pour la dolomie (figure 19). Il serait douteux que le modèle de complexation sous-estime la saturation en dolomie et soit convenable pour la calcite, étant donné que les hypothèses, l'algorithme de calcul et les teneurs en carbonate sont les mêmes dans les deux cas.

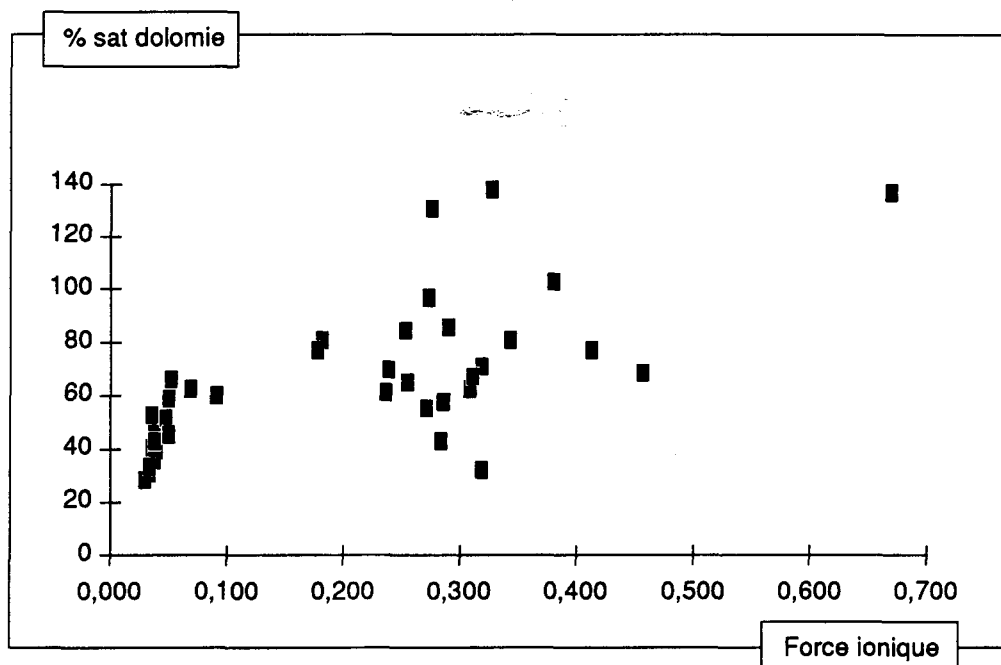


Figure 19 : Taux de saturation en dolomie et force ionique. Les deux points situés à 0,3 de force ionique et 140 % de saturation sont les deux bassins de décantation qui alimentent les pompes. Ce sont des eaux mouvementées, troubles (matière en suspension), et de provenances multiples, qui ne peuvent donc être considérées représentatives des eaux phréatiques. Ces deux points peuvent être ignorés pour l'interprétation du graphique.

Certains points semblent s'aligner pour couper l'axe des ordonnées vers 60 % de saturation (figure 20). Il ne serait pourtant pas possible de parler d'une droite de saturation comme pour la calcite car apparemment la nappe serait sous-saturée. Pourtant, la tendance à la sursaturation avec les forces ioniques croissantes s'explique de la même façon que pour la calcite. La salinité croît avec la profondeur, ainsi que la pression. Cette pression entraîne une hausse de la solubilité en dolomie, et une sursaturation apparente pour les fortes salinités. Ceci nous porte à croire que la sous-saturation en dolomie pour les faibles forces ioniques n'est qu'apparente. Il serait très douteux qu'une dizaine d'échantillons réellement sous-saturés s'alignent spontanément en une droite qui a été interprétée pour la calcite en admettant la saturation. La sous-saturation est sûrement réelle pour les forces ioniques très faibles, inférieures à 0,05 (eaux récemment infiltrées de la surface), mais des échantillons de force ionique moyennes ou fortes qui sont au contact avec une carbonatite dolomitique pendant des grandes durées sont certainement saturés.

Il semble exister des facteurs de contrôle de dissolution de la dolomie. Certaines relations comme le rapport des taux de saturation de calcite et dolomie en fonction de la température (figure 21), ou la relation entre le magnésium et la force ionique (annexe 12), ne semblent pas le fruit du hasard.

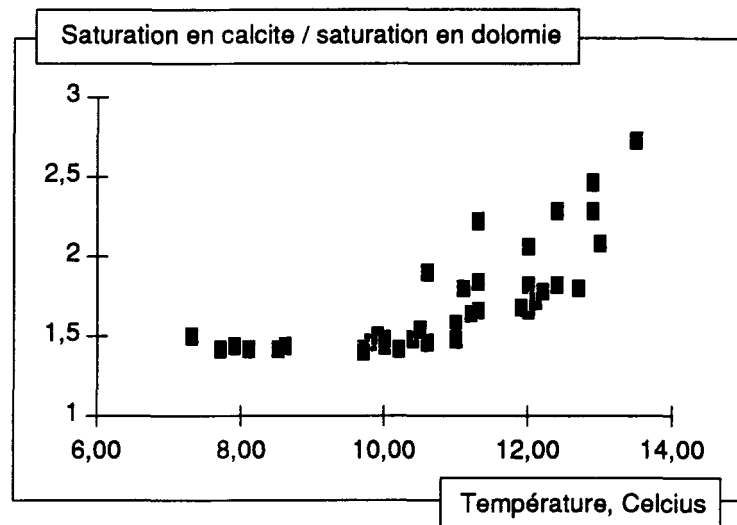


Figure 20 : La température, facteur de contrôle de la dissolution en dolomie ?

La bonne sensibilité du modèle à l'égard de la température nous confirme la nécessité d'appliquer des corrections de température sur les constantes d'équilibre chimique, même si ces écarts de température sont faibles et les corrections très minimes.

Le phénomène n'est sûrement pas sans rapport avec le fait que la calcite devienne plus soluble que la dolomie au dessus de 10 degrés Celsius (Langmuir, 1971, Freeze et Cherry, 1979). Mais pour que cette inversion de tendance s'observe à 10 degrés, la double saturation en calcite et en dolomie est nécessaire. Ceci nous donne une deuxième raison de croire que la sous-saturation en dolomie est apparente; elle serait due à l'utilisation d'un produit de solubilité inapproprié pour la dolomie. La constante que nous avons utilisé provient de Langmuir (1971) qui l'a établie sur des carbonates sédimentaires secondaires en Pennsylvannie. La dolomie de Niobec est une dolomie magmatique ankéritique, et serait moins soluble que la dolomie sédimentaire. Le produit de solubilité serait environ le tiers de la valeur citée par Langmuir (1971).

4 -4 Un échantillon très particulier (numéro 59)

Nous avons limité nos calculs à des forces ioniques inférieures à 0,7 car c'était longtemps notre échantillon le plus concentré. Or le dernier jour d'échantillonnage, le géologue de Niobec nous fit part de la présence d'un sondage récent qui aboutissait environ à 1150 pieds de profondeur, dans la rampe. Une valve était posée sur le tuyau, et la pression était de loin la plus forte constatée sur toute la mine. Le goût de salinité de cette eau était tel qu'il en était douloureux. Nous y avons trouvé en particulier 63 g/l de NaCl, plus de 4 g/l de calcium (4 400 ppm exactement) et 1080 ppm de strontium. La force ionique de cette saumure est de 1,4, soit environ le double de celle de l'eau de mer, et 5 fois la valeur la plus fréquente dans les autres échantillons.

Nous avons réussi à incorporer cet échantillon dans nos calculs, malgré le fait que la plupart des algorithmes établis n'étaient plus valables dans ce domaine de force ionique. Le résultat obtenu était très compatible avec l'ensemble du modèle. Cet échantillon est fréquemment absent des graphiques parce qu'il nous obligerait à doubler la longueur des axes, ou au contraire à concentrer toutes les autres données sur un dixième de la surface du dessin. Il serait douteux de définir une tendance ou de suggérer une interprétation basée sur un seul échantillon, qui est situé à l'extrême limite de la validité théorique du modèle.

L'important est surtout que cet échantillon ne dément pas formellement le modèle proposé. Il est également particulièrement intéressant du fait que ce soit le seul qui provienne indiscutablement de la nappe très profonde. Tous les autres échantillons ont été recueillis au voisinage immédiat du cône de rabattement, voire au dessus. L'échantillon 59 est le seul qui

proviennent incontestablement de plusieurs dizaines de mètres en-dessous de ce cône. Sa composition chimique est donc en conséquence.

4 - 5 Extensions possibles du modèle

Le modèle de complexation élaboré permet de tenir compte de la spécificité de composition de chaque échantillon. En ce sens il est mieux adapté à nos besoins que le modèle de Gieskes (1974) qui est basé uniquement sur la chlorinité, la température et la pression.

Par contre, notre modèle est théoriquement valable à une atmosphère uniquement. Il serait possible de l'adapter à différentes pressions moyennant corrections appropriées.

On ne sait que peu de choses sur la dépendance des coefficients d'activité à l'égard de la pression. Le plus raisonnable à l'heure actuelle est de ne pas en tenir compte dans une gamme de pression inférieure à 30 atm.

La dépendance des constantes d'équilibre à l'égard de la pression est bien connue et abondamment documentée. Il faut en tenir compte pour les constantes de formation des complexes, ainsi que pour les acidités de l'acide carbonique et la constante de la loi de Henry relativement au CO_2 . Ces corrections seraient suffisantes à moins de 30 atmosphères de pression. Au dessus de cette valeur, d'autres modèles sont nécessaires pour rendre compte des réactions acido-basiques des carbonates (Stumm et Morgan, 1981).

L'extension du modèle aux grandes forces ioniques demanderait une estimation très différente des coefficients d'activité. Le concept de force ionique perdrait de sa valeur, et il faudrait le remplacer par des modèles d'interactions ioniques (Harvie et al, 1984). Une

généralisation du modèle comprendrait aussi la prise en compte d'autres complexes : complexes chlorurés, complexes regroupant plusieurs cations et anions comme Na_2SO_4 , Na_2CO_3 ou $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Leur incorporation dans le calcul est très faisable, si l'on dispose des constantes d'association nécessaires. A de fortes salinités, des corrections de densité seraient requises, car molalité, molarité et formalité ne sont plus alors forcément synonymes. L'activité de l'eau serait aussi significativement différente de l'unité.

Le plus difficile serait probablement de tenir compte d'autres systèmes acido-basiques. Les borates sont souvent négligeables dans les milieux géologiques, mais il reste les silicates, et probablement bien d'autres.

5

TRAITEMENT STATISTIQUE

La recherche de corrélations, linéaires ou autres, qualitatives ou quantitatives, devrait permettre de mettre en relief les facteurs de contrôle géochimique au sein de la nappe. Il faut néanmoins s'assurer auparavant que l'on interprète des données homogènes, et en particulier séparer un éventuel mélange de populations.

5 - 1 Bimodalité de force ionique

Le principal critère de caractérisation des échantillons est la force ionique. Ce critère découle naturellement du fait que la force ionique est la base de la modélisation géochimique, et reflète bien la salinité d'ensemble de la nappe.

Nous avons déjà vu précédemment la corrélation linéaire ($r = 99,2 \%$) entre la force ionique et la chlorinité, qui en est responsable pour une large part. On ne peut cependant en déduire que la salinité trouve son origine exclusive dans la dissolution et le lessivage de halite, vu que le rapport molaire Cl / Na varie entre 1 et 2. Il semblerait que ce rapport converge pour les forces ioniques croissantes (figure 22). Pour les faibles forces ioniques, des phénomènes d'échanges ioniques avec des silicates ou des dissolutions incongruentes peuvent avoir un effet

relativement important comparé à la faible présence ionique d'ensemble dans la solution. Les rapports molaires peuvent alors s'éparpiller, témoignant qu'une foule de petits phénomènes accessoires restent possibles, et diversifient les facteurs de contrôle. Pour les fortes salinités, il est plus difficile de s'écarter d'un modèle de base.

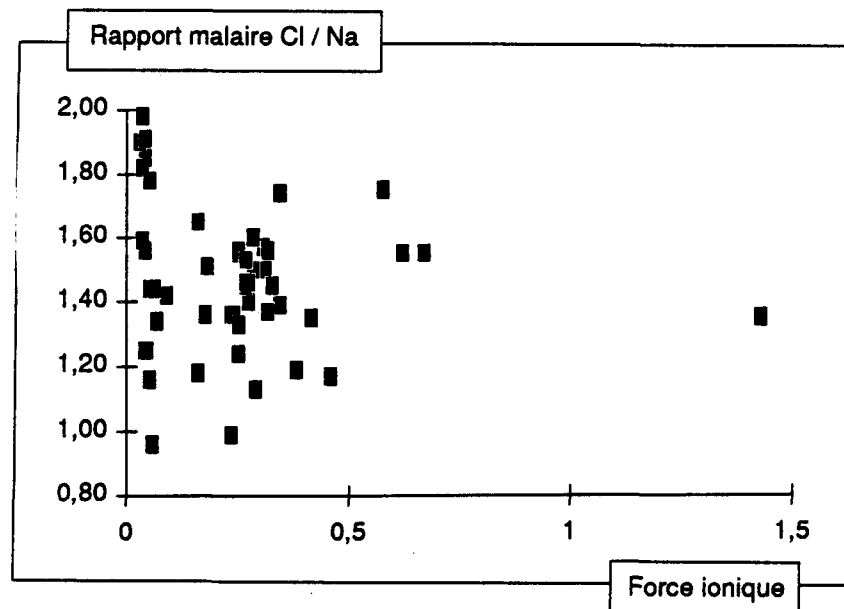


Figure 22 : Rapport molaires entre le chlorure et le sodium, en fonction de la force ionique.

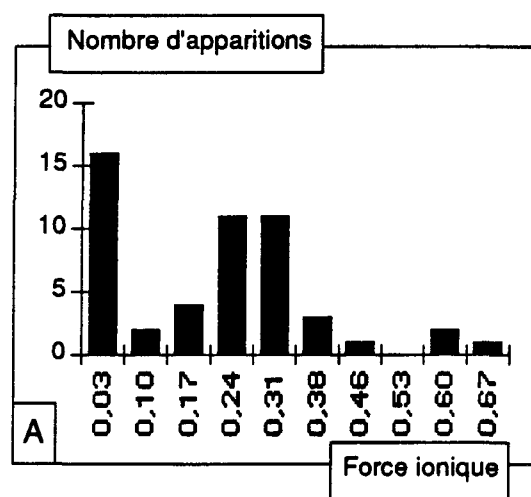


Figure 23 : Bimodalité de répartition de la force ionique.

La force ionique se corrèle bien avec le calcium ($r = 98,6 \%$), le potassium ($r = 99,2 \%$), et le sodium ($r = 98,8 \%$) (annexe 12). Ces corrélations permettent d'affirmer que les répartitions bimodales de la force ionique, le calcium, et le sodium, correspondent bien à deux populations distinctes (figure 22).

La première de ces populations, caractérisée par une force ionique inférieure à 0,15, est représentée par 18 échantillons. Ce nombre est insuffisant pour faire des ajustements théoriques à des fonctions de répartition. On peut se douter néanmoins à l'allure des histogrammes (annexe 12) que la loi log-normale est sans doute qualifiée pour décrire la force ionique, Ca, K et Na dans cette population. La composition moyenne est d'environ 700 ppm de chlorure, 300 ppm de sodium, 100 ppm de calcium, 10 à 50 ppm de potassium, pour une salinité totale d'environ 1,5 à 2 g/l de sels dissous, et une force ionique moyenne de 0,03 à 0,05. On y trouve également quelques dizaines de ppm en magnésium. Le sulfate et le strontium sont peu ou pas présents dans ces eaux. Il apparaît par évidence que cette première population se compose d'eaux superficielles météoritiques infiltrées par le réseau karstique. Les points d'échantillonnage étaient en ce sens plus proches de l'axe de pompage.

La deuxième population compte une trentaine d'échantillons, et a une force ionique de 0,15 à 0,4. La loi normale semble y être plus fréquente. Cette population se caractérise par 3 000 à 4 000 ppm de sodium, 7 000 à 8 000 ppm de chlorure, 500 à 1 000 ppm de calcium, ainsi que 150 à 400 ppm de magnésium. Le strontium apparaît (50 à 200 ppm). Le potassium est, toutes proportions gardées, modeste (50 à 200 ppm). Le total des sels dissous (TDS) est de 5 à 15 g/l. La répartition du sulfate dans la deuxième population est étonnante, puisqu'elle varie de 0 à presque 1000 ppm. Ceci nous suggère que cette population pourrait fort bien être moins

homogène que la première et plus délicate à interpréter, voire contenir deux sous-populations géochimiquement particularisées.

L'ensemble de ces deux populations regroupe 90 à 95 % des échantillons. Seuls 4 échantillons sur 52 s'écartent significativement de ce schéma. Ils se particularisent par des forces ioniques élevées (trois fois 0,7 et une fois 1,4), ainsi que par les plus fortes pressions observées. Ils ont été prélevés en périphérie de la mine, loin de l'axe de pompage.

Les autres histogrammes de fréquences d'apparition (Mg, SO_4 , Sr) sont moins faciles à interpréter (annexe 12), probablement du fait de synergies, rendues plausibles par la géochimie complexe et particulière de la dolomie (dissolutions incongruentes, facteurs cinétiques) ou le comportement particulier du sulfate. Le strontium est absent des eaux douces de la surface et son histogramme ne signifie donc pas grand chose à ce stade. On ne peut donc utiliser ces ions comme traceurs comme on l'a fait pour Ca, Na, K et la force ionique.

La soustraction des 18 échantillons de la première population représentant les infiltrations de surface permettra d'isoler les échantillons de la nappe proprement dite, et la situation sera sûrement de ce fait clarifiée. Les critères de tri sont établis d'après les courbes présentées en annexe 12. Les échantillons écartés ont des caractéristiques inférieures à 0,15 pour la force ionique, 400 ppm pour le Ca, et 2000 ppm pour le Na.. Les trois critères sont d'une dépendance totale, les 18 échantillons écartés satisfont aux trois critères, et aucun des échantillons conservés n'en satisfait un seul. Cela prouve que la première sous population est très bien particularisée, et justifie donc son élimination pour faciliter la caractérisation de la nappe proprement dite. A cette fin sont recalculés les histogrammes de fréquences d'apparition et les droites de corrélation sur les 33 échantillons restants (annexe 13).

5 - 2 Relation entre le sulfate et le strontium

Il est surprenant, après avoir déjà constaté la présence importante du sulfate aux forces ioniques intermédiaires (0,2 à 0,4), de constater que le strontium semble y plafonner à 150 ppm (annexe 12). Le graphique du sulfate en fonction du strontium offre un aspect hyperbolique, la présence notable de l'un excluant celle de l'autre (figure 23).

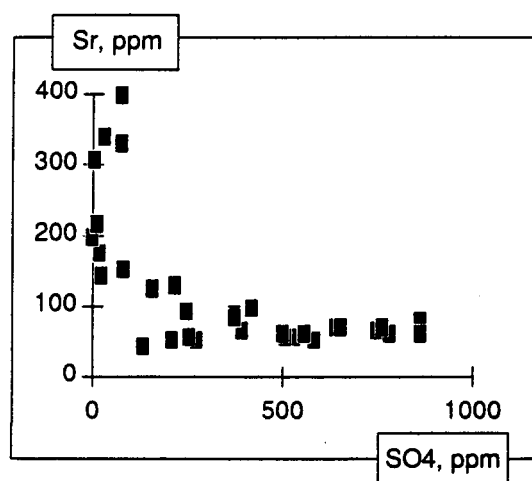


Figure 23 : Relation d'exclusion entre le sulfate et le strontium.

On en vient donc naturellement à vouloir estimer le taux de saturation en sulfate de strontium, la célestite. Pour ce faire, nous avons éliminé les échantillons de drains, car ceux-ci sont probablement peu représentatifs des facteurs de contrôle géochimiques du fait de la multiplicité des sources drainantes. La saturation en célestite est estimée en tenant compte des coefficients d'activité et de la complexation, comme pour les carbonates. Une correction de température sur le produit de solubilité de la célestite est estimée suivant la loi d'Arrhénius.

Le taux de saturation est beaucoup plus important pour les forces ioniques de 0,2 à 0,4, puisqu'il dépasse fréquemment 50 % et atteint même 85%, soit la saturation au sens de Langmuir (figure 25). Pour des forces ioniques supérieures à 0,4, la saturation ne dépasse pas 20 %. Pour les faibles forces ioniques (infiltrations de surface), la saturation ne dépasse pas 1 % (figure 24).

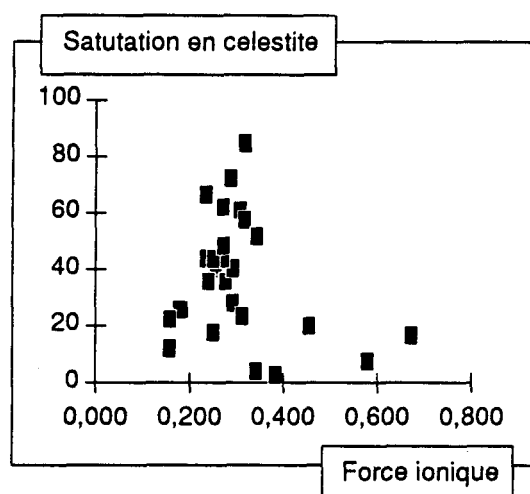


Figure 24 : Relation entre la saturation en célestite et la force ionique.

Si l'on s'intéresse aux rapports molaires, il apparaît que la prédominance du strontium n'entraîne pas de saturation en célestite, alors que la prédominance du sulfate, qui peut être dans un rapport de 10 à 1, s'accompagne systématiquement d'une augmentation importante de saturation. C'est donc le sulfate qui contrôle le strontium, étant en excès sur celui-ci, et non le contraire (figure 25).

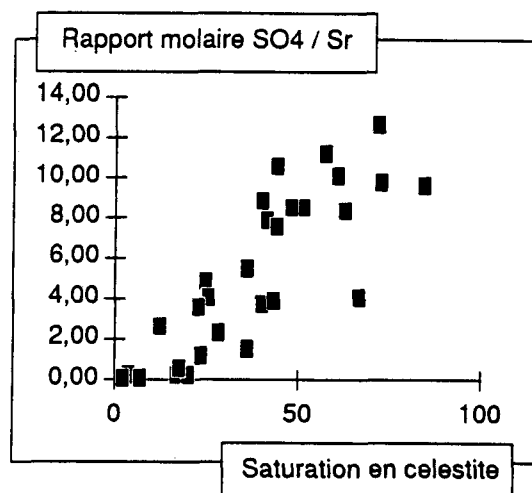


Figure 25 : Relation entre le rapport molaire SO_4 / Sr et la saturation en célestite

Les teneurs en strontium croissent avec la force ionique et donc la profondeur. Le strontium migre donc très certainement de bas en haut par diffusion, aidé en cela par l'effet du pompage et les remontées d'eau profondes qui y sont reliées (advection). Le sulfate provient de plus haut, c'est à dire de la zone désaturée, à moins qu'il ne trouve son origine à l'interface des eaux d'infiltration et de la zone saturée.

5 - 3 Séparation de la nappe profonde et de l'interface avec la zone vadose

Autant la première sous-population est remarquablement bien particularisée, autant il est délicat de discerner l'influence de la nappe profonde dans les autres échantillons. La raison probable est une dilution variable par les eaux de surface.

Nous avons vu que le sulfate a un comportement très particulier pour les forces ioniques moyennes. Les interactions avec le strontium (saturation en célestite) sont nettes pour des forces

ioniques inférieures à 0,4. Nous constatons d'ailleurs que, au delà de cette force ionique, la saturation en célestite diminue fortement, même si pourtant des teneurs en strontium nettement supérieures à la moyenne y sont constatées (250 ppm et plus).

La relation entre le strontium et la force ionique (figure 26) montre deux tendances se traduisant par deux segments de pente différente. Le premier segment, pour les forces ioniques inférieures à 0,4 environ, représente les échantillons soumis à l'influence de la surface. Ces échantillons sont soumis à la pression atmosphérique, et le taux de solubilisation en calcite, principale source en strontium, ne croît alors que faiblement en fonction de la force ionique. Le deuxième segment, pour des forces ioniques supérieures à 0,4, montre une pente plus importante et représente la nappe profonde. Ces échantillons sont pressurisés et la calcite y est donc beaucoup plus soluble, d'où une présence plus importante en strontium. La linéarité entre les teneurs en strontium et la force ionique suppose les mêmes relations de linéarité avec la pression et donc la profondeur.

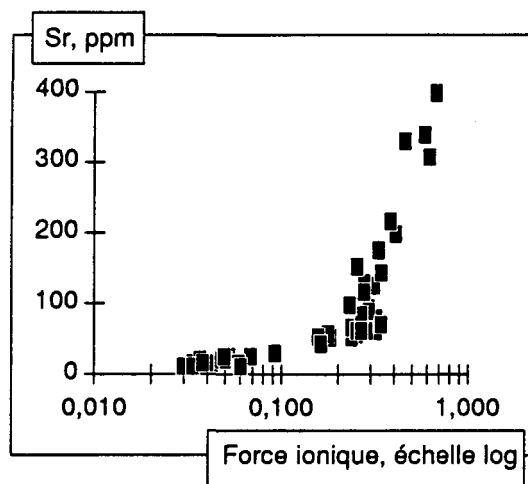


Figure 26 : Le strontium marqueur de pression.

Les phénomènes d'interface se produisent bien pour des forces ioniques de 0,2 à 0,4 comme le suggérait le comportement du sulfate (cf chapitre 4). Ces valeurs de forces ioniques correspondent bien à la modification de tendance sur le comportement du strontium (figure 26).

5 - 4 Conclusion statistique : 3 populations et deux tendances majeures

La force ionique, le sulfate et le strontium sont les meilleurs critères de différenciation statistique, mais pour des raisons différentes. La force ionique permet d'isoler les infiltrations de surface, le strontium joue un rôle de marqueur de pression, et le sulfate est caractéristique de la partie supérieure de la nappe soumise à l'influence géochimique de la surface.

Une première sous-population d'environ 18 échantillons se distingue particulièrement bien par des forces ioniques inférieures à 0,15. Cette population représente les infiltrations de surface.

Une deuxième population (4 échantillons-types) se distingue par des forces ioniques supérieures à 0,4, ainsi que par des fortes teneurs en strontium. Le sulfate est peu présent et la sursaturation en carbonates s'y explique par la pression. Le faible effectif de cette population rend sa caractérisation plus détaillée problématique. Il s'agit de la nappe profonde.

Une troisième population d'une trentaine d'échantillons se caractérise par des fortes teneurs en sulfate, une saturation importante en célestite, et des forces ioniques comprises entre 0,15 et 0,4. Il s'agit de l'interface entre la zone désaturée et la nappe.

Ces trois populations se regroupent en deux tendances qui représentent deux origines distinctes : les eaux soumises à l'influence de la surface sous une pression atmosphérique

(première population), et la nappe profonde pressurisée (deuxième population). Un interface de mélange provenant de l'interaction des deux systèmes se caractérise par de fortes teneurs en sulfate (troisième population).

La localisation des échantillons (distance à l'axe de pompage) ainsi que le débit des forages échantillonnés vont dans le sens de cette interprétation au niveau 1000. La localisation approximative du cône de rabattement s'en déduira (cf chapitre 6). Les autres niveaux sont trop pauvres en échantillons pour établir clairement des corrélations spatiales.

6

INTERPRÉTATION HYDROGÉOLOGIQUE

Nous allons caractériser les facteurs de contrôle des infiltrations de surface et de la nappe profonde. Ensuite, nous analyserons les phénomènes d'interface.

6 - 1 Les infiltrations de surface

Il s'agit de la première sous-population, comprenant 18 échantillons, caractérisée principalement par des forces ioniques inférieures à 0,15. Étant donnée l'importance du facteur climatique sur la recharge, l'influence des sols, la température de l'eau et autres paramètres primordiaux, nous avons épuré notre échantillonnage des drains et des quelques échantillons prélevés en mai ou en novembre. Subsistent alors à peine une dizaine d'échantillons, mais formant un ensemble remarquablement homogène. Les tendances s'en trouvent beaucoup plus nettes sur les graphiques. Tous furent prélevés en avril, c'est à dire juste avant la fonte des neiges et le début de la recharge majeure. Il est donc vraisemblable que l'équilibrage avec les lithologies encaissantes est alors optimisé.

6 - 1 - 1 Conditions initiales de recharge

Langmuir (1971) a présenté un graphique simple montrant l'évolution des teneurs en bicarbonate en fonction du pH pour différentes conditions initiales de pression partielle en CO_2 , permettant de différencier les systèmes ouvert et fermé. Le diagramme a été calculé pour des eaux "douces", et à une température de 12°C . La première sous-population représentant les infiltrations de surface s'approche assez de ces conditions pour utiliser ce diagramme. Nos dix échantillons tombent très bien sur la droite de saturation pour la dissolution simultanée calcite+dolomite, pour des pressions partielles en CO_2 de $10^{-2.5}$ à $10^{-3.0}$ atm, en système ouvert (figure 27). Ces conditions initiales en dioxyde de carbone coïncident très bien avec les pressions de CO_2 de nos échantillons calculées suivant la loi de Henry (annexe 9).

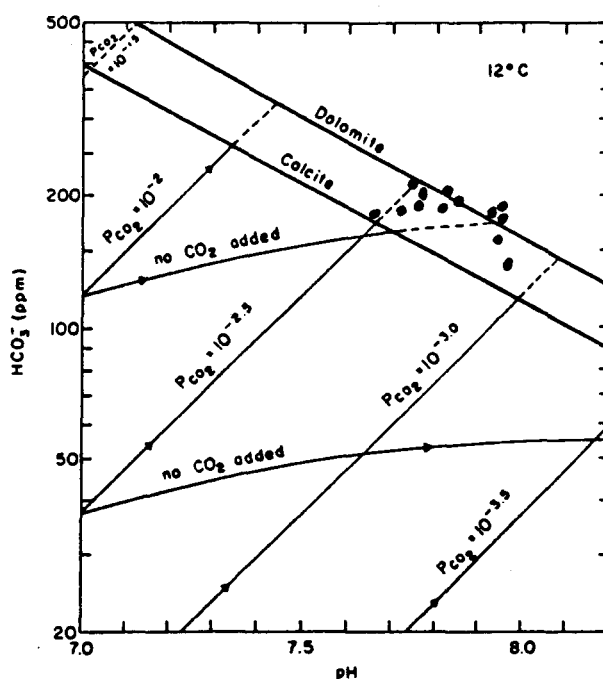


Figure 27 : Évolution du pH et du bicarbonate au cours de la dissolution des carbonates, pour différentes conditions initiales en CO_2 . On constate que les échantillons d'infiltration de surface suivent une évolution en système ouvert. D'après Langmuir, 1971.

Il n'est pas étonnant que le système soit ouvert, puisque l'on se trouve dans la zone désaturée. La pression initiale de $10^{-2,5}$ atm en CO_2 est compatible avec une influence pédologique limitée, conséquence de la faible épaisseur des sols organiques, d'une présence végétale réduite à des herbages et d'une saison végétative en rapport avec le climat nordique. Rappelons pour la circonstance que des sols particulièrement actifs peuvent induire des pressions partielles en CO_2 de 10^{-1} atm, et que la valeur atmosphérique est de $10^{-3,5}$ atm.

6 - 1 - 2 Force ionique et température

Dans les dix échantillons représentant les infiltrations de surface, la force ionique est bien corrélée en fonction de la température croissante (figure 28).

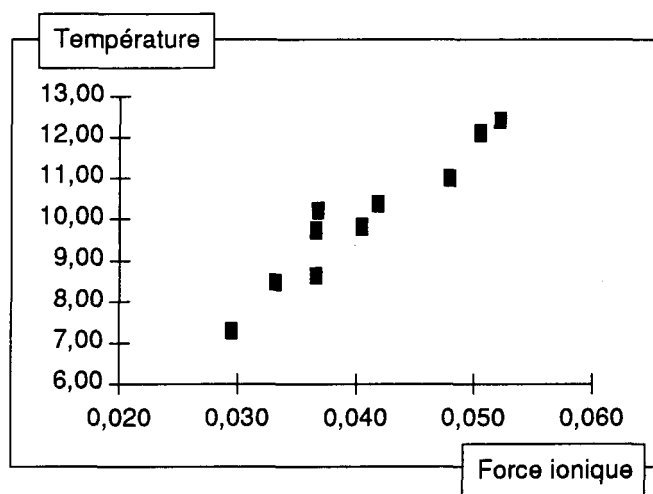


Figure 28 : Relation entre la force ionique et la température dans les infiltrations de surface en zone désaturée.

Peut-être serait-ce l'influence du gradient géothermique. Il est plus probable, vu les profondeurs en cause, qu'il s'agisse au moins autant de la diminution de l'influence de l'hiver qui

sévissait en surface au moment de l'échantillonnage. Cette interprétation suppose que la force ionique croît avec la profondeur. Il est difficile de connaître la profondeur exacte de localisation de nos échantillons, puisque l'on a accès uniquement au point de sortie des forages, dont le débit est d'ailleurs sujet à variations. Ces données sont très compatibles avec une hypothèse de l'origine de la salinité en relation avec des dissolutions minérales graduelles au cours d'une percolation descendante, du moins pour les infiltrations de surface. Ces dissolutions semblent se faire régulièrement le long du parcours. La composante karstique des circulations limite la surface de roc au contact avec l'eau, et de ce fait impose la cinétique des réactions comme facteur limitatif plutôt que l'abondance des phases à dissoudre.

Il est d'autre part douteux, au vu de l'évolution régulière de la force ionique, que des dissolutions massives de sels très solubles (chlorures, gypse) aient lieu, même si la présence de "pierre à sel" a été rapportée par les foreurs de la mine. Un lessivage pénétrant de l'ensemble de la matrice rocheuse est donc à exclure, ce qui est compatible avec la très faible perméabilité de matrice de la carbonatite.

6 - 1 - 3 Dissolution simultanée de calcite et dolomie

Les lithologies successives de haut en bas révèlent une présence conjointe de calcite et dolomie. En effet, les lithologies sont de haut en bas successivement le calcaire de Trenton (prédominance calcitique), la carbonatite dolomitique, et en profondeur, dans la zone minéralisée, la carbonatite à prédominance calcitique

Les modèles de dissolution de Langmuir (1971) différencient les dissolutions successives, et la dissolution simultanée. Étant donné la faible solubilité générale des carbonates, il suffit de

dissoudre une fraction inférieure à un millième de pourcentage de l'encaissant pour amener l'eau phréatique à saturation. Il est donc raisonnable de croire que la présence simultanée de calcite et dolomie est toujours réalisée.

Par contre, la cinétique de dissolution peut être un facteur limitant. En général, les modèles théoriques sont assez bien vérifiés dans la pratique en ce qui concerne la calcite. Nos valeurs de saturation en calcite sur l'ensemble de l'échantillonnage, proches de 100 %, semblent le confirmer. Pour la dolomie, la cinétique de précipitation est très lente, d'après Freeze et Cherry (1979). Stumm et Morgan (1981) sont encore plus prudents. Ils soulignent l'absence généralisée de consensus sur la thermodynamique de la dolomie, y compris pour une donnée aussi fondamentale que le produit de solubilité. Ils ajoutent que les modèles de stabilité de la dolomie dans l'eau de mer, théoriquement sans faille, n'ont jamais reçu de confirmation expérimentale indiscutée. Il est vraisemblable qu'il en soit ainsi également pour les réactions de dissolution de la dolomie.

A la lueur de ces faits, l'interprétation de nos données sera mieux concevable.

Après infiltration, des eaux "douces", légèrement enrichies en CO_2 , et probablement assez froides lors de la recharge printanière, entrent en contact avec les carbonates. Du fait de leur sous-saturation marquée, la dissolution est active. Nous ne disposons pas d'échantillons prélevés à ce stade, mais le scénario est assez logique. La dissolution de calcite se fait suivant une cinétique favorable. La dissolution de dolomie est favorisée par la faible température, la dolomie étant plus soluble que la calcite en dessous de 10 °C (Freeze et Cherry, 1979).

Avec le réchauffement, passée la barrière des 10 °C, la calcite devient plus soluble que la dolomie, et continue à se solubiliser lentement, jusqu'à atteindre la saturation. La dissolution de dolomie est freinée, aussi bien pour des raisons cinétiques, (proximité de la saturation) que pour des raisons de température moins favorable (figure 29). Le CO₂ étant moins soluble dans les eaux chaudes, la solubilité générale des carbonates va de pair.

Une augmentation du rapport Ca / Mg avec la température confirme cette interprétation (figure 29).

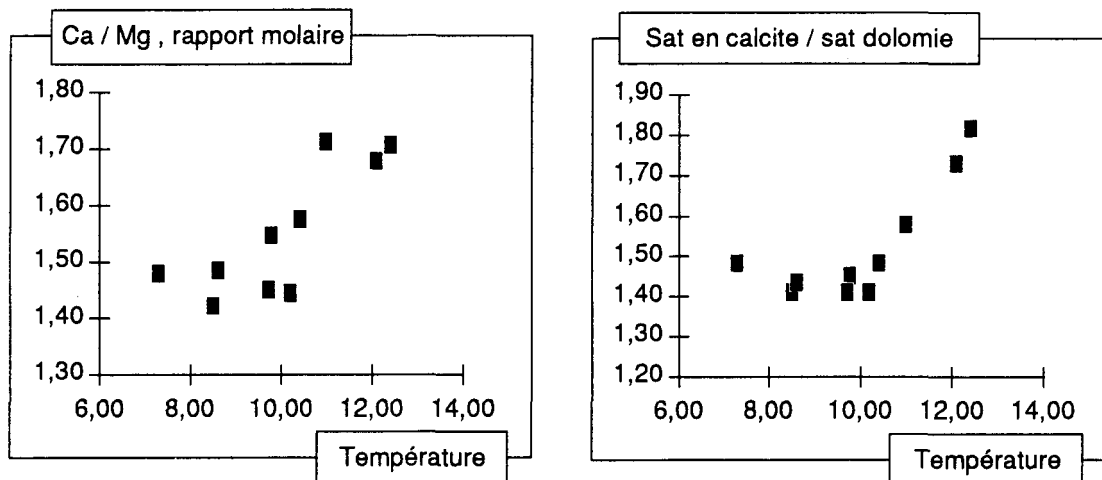


Figure 29 : Influence de la température sur la dissolution simultanée de calcite et dolomie.

Le rapport molaire Ca / Mg dans une eau équilibrée avec calcite et dolomie doit respecter l'expression : $(Ca) / (Mg) = K_c^2 / K_d$ (Holland et al , 1964). En fonction des produits de solubilité que nous avons utilisé (Langmuir, 1971) , nous calculons des valeurs de Ca / Mg de 0,45 à 0,65, donc très inférieures aux valeurs expérimentales. Si nous considérons la dolomie saturée (saturation à 100% pour une ionique nulle, cf figure 20 page 50), on en déduit une nouvelle valeur de produit de solubilité K_d pour la dolomie ankéritique magmatique, environ un

tiers de la valeur de Langmuir. Les nouvelles valeurs Ca / Mg théoriques calculées selon Holland se placeraient alors entre 1,4 et 2, ce qui est bien vérifié expérimentalement (figure 29).

Il est possible qu'interviennent d'autres phénomènes qui perturbent ce rapport Ca / Mg, comme par exemple des dissolutions incongruentes de dolomie ou de calcite (Wigley, 1973, Langmuir, 1971, Freeze et Cherry, 1979), voire des échanges cationiques avec des minéraux argileux ou des chlorites dans les fractures. Le problème devient alors complexe et échappe aux calculs. Il semblerait toutefois qu'une fois corrigée la constante de dissolution de la dolomie, le rapport Ca / Mg pourrait jouer le rôle de géothermomètre.

6 - 1 - 4 Diagramme Eh-pH du soufre

Le report de nos dix échantillons d'infiltrations de surface dans un diagramme potentiel - pH pour les différentes espèces du soufre montre que l'espèce stable est le sulfate (figure 30). Les sulfures sont présents dans la carbonatite en faible quantité, et sont donc susceptibles d'être la source des sulfates par oxydation. A notre connaissance, il n'existe pas d'autre couple redox à effet marqué impliquant les ions majeurs analysés

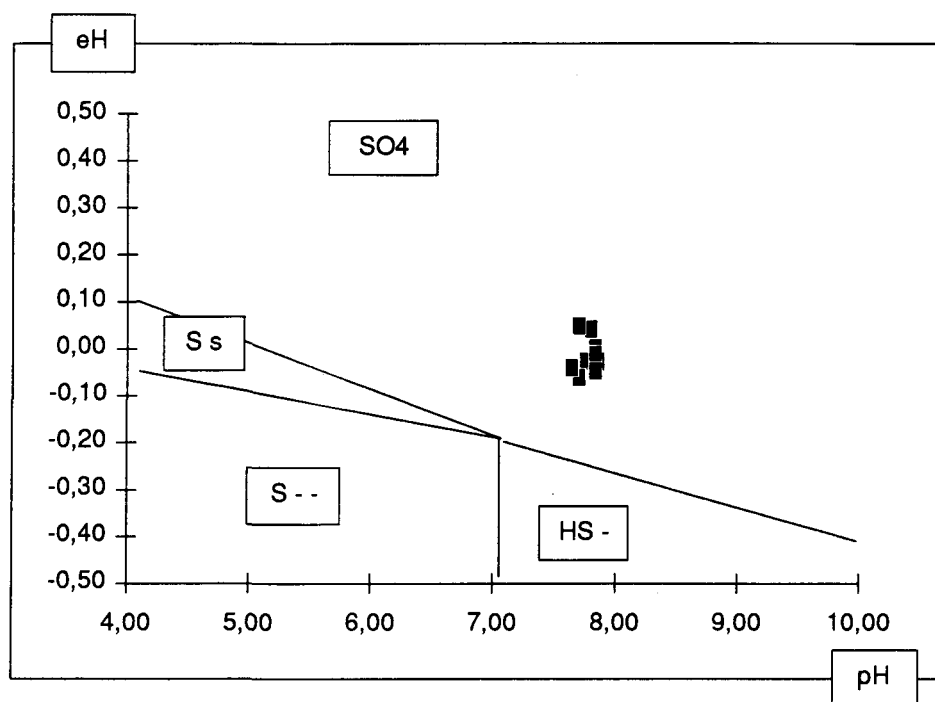


Figure 30 : Diagramme Eh-pH du soufre
et échantillons des eaux d'infiltration en zone désaturée.

Sur le diagramme de Baas-Becking et al (1960), qui ont reporté à peu près toutes les eaux des milieux naturels répertoriées sur le même genre de diagramme (Eh et pH), nos échantillons se placent dans la zone des eaux souterraines, sans plus de précision (figure 31). Les trois populations ne présentent pas de différences notables. La frontière entre les milieux oxydants et réducteurs (environ $Eh=0$) correspond assez bien à nos mesures; elles se trouvent, en particulier, à la limite supérieure de stabilité de la matière organique. Le coeur de la carbonatite contient effectivement des traces de matière organique (Vallée et Dubuc, 1970).

Par rapport aux diverses catégories énumérées par Baas-Becking et al (1960), et pas toujours très bien différenciées en Eh et en pH, les eaux de Niobec ont des caractéristiques comparables aux eaux connées non oxydées, ainsi qu'aux eaux de mines non oxydées.

Ces comparaisons ne peuvent cependant être considérées qu'à titre indicatif, sans connotation génétique systématique. C'est également en ces termes que doit être envisagée la comparaison avec les eaux d'évaporites. Les eaux de Niobec sont à la limite entre les zones de présence dolomie-calcite-pyrite-gypse-halyte (figure 31). Il est toutefois possible que pendant l'épisode Ordovicien, pendant lequel se sont déposés des calcaires et des shales fossilifères (Desbiens et Lespérance, 1989), l'influence marine ait été plus que symbolique au niveau de la carbonatite. La "pierre à sel" (halyte massive), trouvée par les foreurs dans des éléments d'un ancien réseau karstique (Thivierge et al, 1983) pourrait provenir de cet épisode.

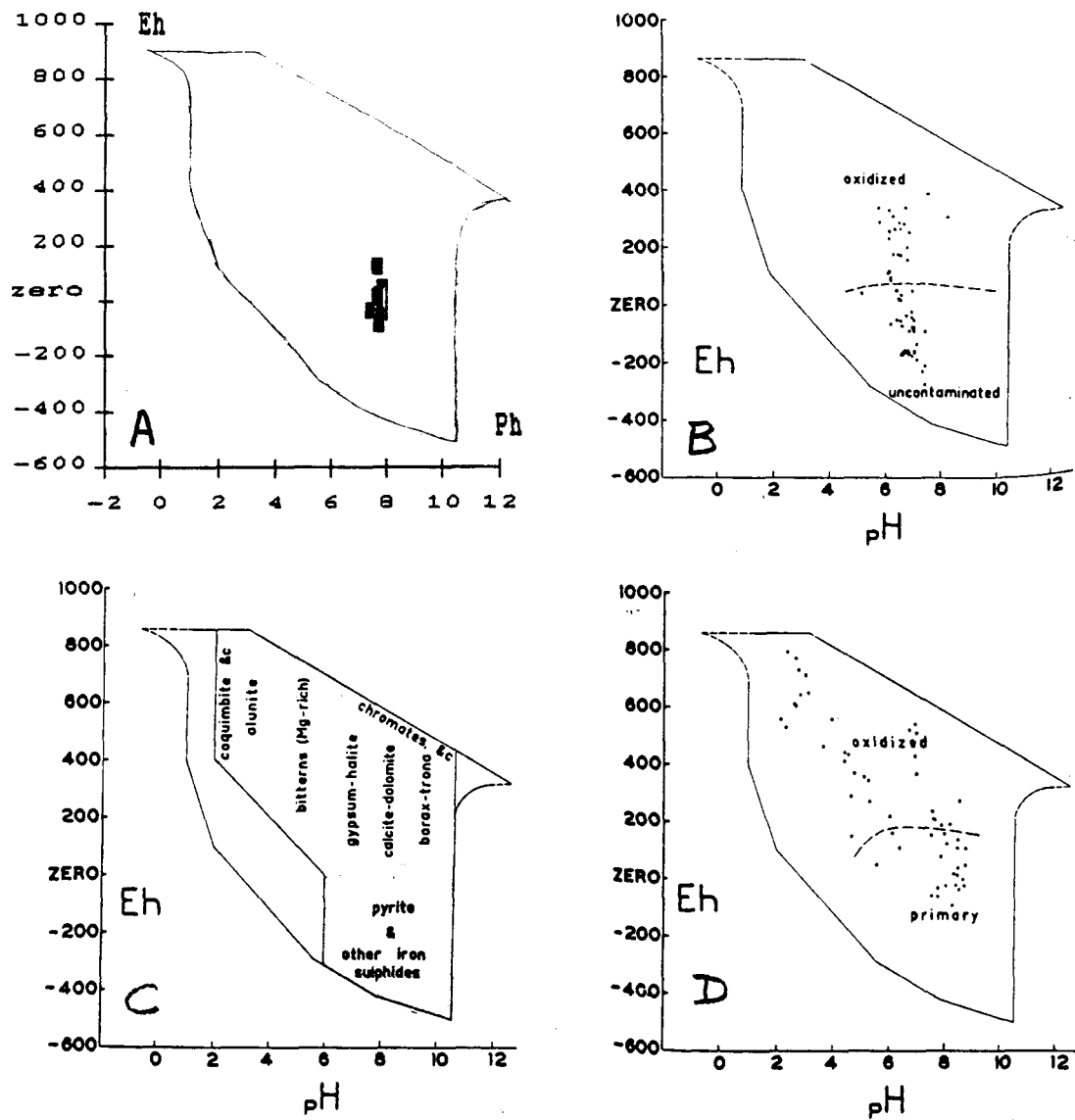


Figure 31 : Diagrammes de Baas-Becking (adapté de Baas-Becking et al, 1960). A : nos échantillons, les 3 populations confondues. B : Eaux connées. C : Conditions de formations de diverses évaporites. D : Eaux de mines, zone de minéralisation primaires et zone d'oxydation.

6 - 2 La nappe profonde

6 - 2 - 1 Nature des données

Nous disposons de très peu d'échantillons représentatifs, quatre exactement. Ils proviennent tous de forages qui se distinguaient par la puissance de leur débit. Leur point commun est une force ionique supérieure à 0,4 ainsi que des teneurs en sulfate inférieures à 100 ppm.

L'échantillon 59, avec 1,4 de force ionique, est le plus profond et le plus salé, ayant été prélevé à 350 mètres de profondeur. Sa pression partielle en CO_2 est de 10^{-3} atm, soit une des plus faible constatées. Il se distingue des trois autres par une saturation de 63 % en celestite, du fait de la présence massive de Sr (1090 ppm), associée à environ 100 ppm de sulfate. La pression de provenance calculée par le taux de sursaturation en calcite donne une profondeur de 7 mètres environ, mais nous croyons ce chiffre sous-évalué, au vu de la force du jet au point de sortie du forage. Le modèle géochimique est à l'extrême limite de sa validité pour la force ionique de cet échantillon.

Cet échantillon doit donc provenir d'une profondeur située entre 400 et 500 mètres environ (1200 à 1500 pieds). Nous admettrons qu'il n'a subi aucune influence très récente de la surface, c'est à dire postérieure à l'ouverture de la mine. Rien ne nous permet de l'affirmer en l'absence de données isotopiques, mais c'est somme tout assez vraisemblable.

Les trois autres échantillons sont plus dilués que le premier dans un rapport qui varie de 2 à 3 suivant qu'on calcule ce rapport pour Cl, Na, K ou Ca. La pression de saturation en calcite,

variant de 3 à 7 mètres, est cette fois-ci très compatible avec les observations de terrain. Pour la force ionique de ces échantillons, notre modèle géochimique est supposément encore convenable.

Nous pouvons comparer ces échantillons avec d'autres données de saumures dans le Bouclier Canadien (Frape et Fritz, 1987, Pearson, 1987, Gascoyne et Al, 1987), et nous inspirer de ces études pour interpréter nos quatre échantillons. Il convient toutefois d'adapter ces conclusions au cadre de Niobec.

6 - 2 - 2 Influence de la spécificité hydrogéologique de Niobec

Du point de vue purement hydromécanique, Niobec se distingue par une sécheresse importante due à la faible perméabilité de matrice de la carbonatite. La solubilité de la calcite est très fortement dépendante de la pression, puisqu'une surpression d'une atmosphère suffit déjà à doubler la solubilité totale, à force ionique constante, d'après les relations de Gieskes (1974) établies pour l'eau de mer. Dans ces conditions on concevra facilement que la forte dépressurisation causée par le cône de rabattement, de l'ordre de plusieurs dizaines d'atmosphères, a entraîné fort vraisemblablement des précipitations importantes dans le réseau karstique de l'environnement immédiat de la mine. Ceci a sûrement été suffisant pour colmater, ou au moins réduire l'ouverture des fractures les moins ouvertes et réduire encore davantage la perméabilité d'ensemble de l'encaissant de la mine.

Frape et Fritz (1987) constatent qu'en général, à des profondeurs supérieures à 1 000 mètres dans le Bouclier Canadien, on trouve encore des eaux de salinité inférieure à 10 g/l. À Niobec, à 300 mètres de profondeur la salinité dépasse déjà les 20 g/l, et aux alentours de 500

mètres, elle frôle déjà les 100 g/l. Ceci peut très vraisemblablement être mis sur le compte des 17 ans de pompage, qui ont probablement induit aussi une remontée de saumures très profondes.

Le gradient de salinité avec la profondeur est dû à la dilution par les eaux météoritiques. Ce dernier point fait l'objet d'un large consensus dans la littérature et est abondamment argumenté par des études isotopiques (Frape et Fritz, 1987, Pearson, 1987, Gascoyne et Al, 1987).

La mine Niobec peut donc s'attendre à des arrivées d'eaux de salinité très importante lors de l'ouverture de prochains niveaux inférieurs.

6 - 2 - 3 Comparaison sommaire avec d'autres saumures du Bouclier Canadien

Par rapport aux échantillons prélevés par forage (donc sans dépressurisation) dans les districts miniers de Sudbury, Thompson et Yellowknife du socle précambrien, le cation dominant n'est pas le calcium comme constaté par Pearson (1987), mais le sodium. Il est difficile de savoir si les teneurs en Ca mesurées reflètent bien ce qui existait avant l'ouverture de la mine, car la dépressurisation due au pompage a pu faire précipiter à Niobec une grosse partie du calcium sous forme de carbonates. D'autre part la carbonatite est entourée d'un complexe alcalin où le sodium est abondant, et enfin, il y a présence de halite au sein de la carbonatite. En plus, la mer était présente dans un passé géologiquement très proche (Mer Laflamme), ou plus lointain (Océan lapétus).

Les salinités d'ensemble constatées à Niobec ne sont pas excessives, puisque Pearson (1987) a relevé des salinités de plusieurs centaines de g/l en comparaison de notre maximum de 80 g/l (échantillon 59). Les proportions respectives des différentes espèces sont relativement

constantes, comme nous l'avons constaté lors du traitement statistique. Ceci se retrouve assez généralement dans les autres sites étudiés, et nous conforte dans la croyance d'une influence diluante des eaux de surface s'exerçant sur une saumure originelle fortement concentrée, représentant la source première de la salinité. Le problème dans l'appréciation de cette source est de faire la juste part de l'évolution géochimique due à la dilution et celle reliée aux interactions eau-roche. En général, pour ce faire, les éléments mineurs et traces, ainsi que les isotopes, sont des sources de renseignements précieuses (Gascoyne et al, 1987), qui n'ont malheureusement pas été mise à notre disposition pour la présente étude. Nous pouvons néanmoins faire quelques hypothèses.

La saumure originelle est saturée en halite (Frape et Fritz, 1987), et contient des teneurs d'environ 400 g/l de solides dissous. Saturation ne signifie pas forcément équimolarité anionique et cationique. Les modèles de saumures originelles proposés par Pearson (1987) se caractérisent par une faible présence du sodium comparé au chlore. Il existe également des variations notables de composition sur les trois modèles élaborés en fonction du district minier de provenance, en particulier sur Mg, K, Sr. Ceci tendrait à montrer que saumure originelle ne sous-entend pas forcément homogénéité à grande échelle, et que des variations locales sont possibles en fonction des lithologies.

Relativement aux modèles précédemment cités (Frape et Fritz, 1987, Pearson, 1987, Gascoyne et Al, 1987), nous croyons que la saumure source dont dérive l'ensemble de la nappe par dissolution météoritique est spatialement plus proche à Niobec, du fait de la grande imperméabilité de la matrice rocheuse. A cet effet, on a déjà remarqué un gradient de salinité avec la profondeur beaucoup plus fort que dans les autres sites du bouclier, ce qui fut attribué au pompage, mais qui n'en est pas forcément entièrement la résultante. Cette saumure profonde

très concentrée alimenterait la nappe en sels dissous, par diffusion, mode de transport dominant aux grandes profondeurs (Gascoyne et al, 1987).

6 - 3 Phénomènes d'interface

La caractéristique majeure de la zone de mélange entre la nappe profonde et la zone désaturée est la présence massive du sulfate.

La source du sulfate peut être l'oxydation des sulfures contenus dans la carbonatite, ou la dissolution de gypse. Il existe du gypse dans le calcaire de Trenton au dessus de la carbonatite. Mais si ce gypse était une source appréciable du sulfate, celui-ci ne manquerait pas alors de s'accumuler dans les multiples petites nappes perchées de la zone désaturée. Or on ne constate rien de tel, les teneurs en sulfate des échantillons concernés étant souvent inférieures au seuil de détection, et jamais supérieures à 10 ppm.

Il faut donc chercher la source de ces sulfates dans la carbonatite proprement dite, qui contient des sulfures ainsi que du gypse. L'oxydation des sulfures est très probablement la source du gypse. On a déjà constaté que le sulfate est stable dans les conditions de pH et de Eh qui prévalent dans la zone désaturée, et même dans la nappe proprement dite où ces conditions ne sont pas très différentes.

Si la source des sulfates était en profondeur, alors, que le processus de transport soit l'advection ou la diffusion, il existerait un gradient des teneurs, qui se révèle inexistant.

L'oxydation des sulfures peut alors éventuellement se faire par la voie bio-catalytique, comme c'est fréquemment le cas dans les réactions d'origine du drainage minier acide, sous l'action de thiobacillus et ferrobacillus ferro-oxydans. La cinétique des réactions s'en trouverait fortement accélérée, et la production de sulfate serait alors massive. Mais ces bactéries sont fortement acidophiles, et les pH de nos échantillons ne leur sont guère favorable. Leur présence a été constatée sur un seul des 8 échantillons, par technique d'ensemencement de milieux de culture. Des bactéries sont donc probablement présentes, ne serait-ce que sous forme latente. Mais il est improbable qu'elles jouent un rôle majeur.

L'oxydation des sulfures en sulfates se ferait donc par une voie purement géochimique, avec une cinétique plus lente. La production de sulfate serait alors d'autant plus modeste qu'il peut se trouver consommé par l'oxydation de matière organique présente dans la carbonatite. Les conditions thermodynamiques de cette oxydation sont réalisées dans la majorité des systèmes aquatiques naturels (Stumm et Morgan, 1981), et en particulier dans la nappe de la carbonatite de Saint-Honoré. Les sulfates produits seraient alors lessivés au fur et à mesure de leur production et iraient s'accumuler à la surface de la nappe. Au terme de deux décennies de ce processus, la quantité globale de sulfate produit expliquerait facilement les teneurs de plusieurs centaines de ppm à la surface de la nappe, sans que ces teneurs ne soient jamais très importantes dans les eaux de percolation circulant dans la zone désaturée (de 1 à 10 ppm).

Stumm et Morgan (1981) proposent un schéma d'oxydation étudié dans des mines de charbon, et qui s'est révélé transposable à beaucoup d'autres milieux (figure 32).

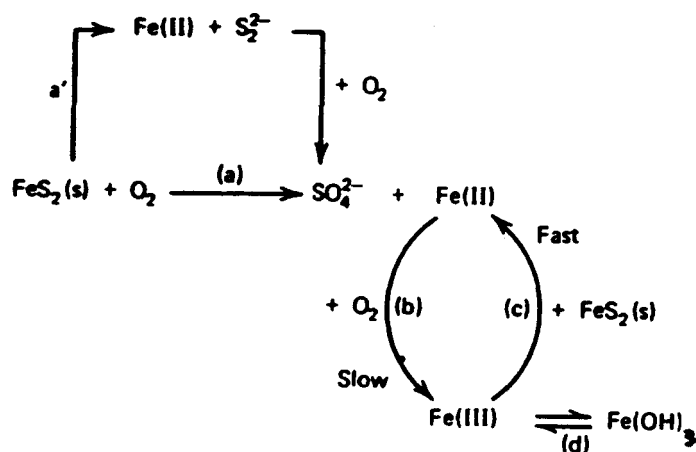


Figure 32 : Schéma d'oxydation de la pyrite dans les eaux de mine. D'après Stumm et Morgan, 1981. L'oxydation de la pyrite peut se faire directement par l'oxygène dissous sur la pyrite solide (a), ou après dissolution de celle-ci (a'). Le fer ferreux est alors oxydé en fer ferrique (b) au cours d'une réaction lente qui confère la cinétique au système. Au cours d'une réaction plus rapide, le fer ferrique peut alors être réduit par la pyrite elle-même. Il y a production d'acidité aux étapes a, c et d. En particulier, la forte insolubilité des hydroxydes ferriques est la source d'une grosse part de la production de protons.

Le système carbonaté dans les eaux de la mine Niobec tamponne toute l'acidité produite, carbonate et proton fournissant du bicarbonate, accélérant la saturation en calcite dans les eaux de percolation.

On constate effectivement que les fractures dans la carbonatite, important facteur de perméabilité, sont tapissées d'hydroxydes ferriques facilement reconnaissables à leur couleur. Les boues des drains ont également une couleur très ferrique. La diffraction aux rayons X de ces boues a révélé, outre de la barytine et de la calcite, de l'ankérite, de la sidérite, et de la goethite.

6 - 4 Position du cône de rabattement

La caractérisation de l'interface entre les zones saturées et désaturées par l'abondance de sulfate devrait nous permettre de localiser le cône de rabattement lorsqu'il intercepte les niveaux d'exploitation. Il était considéré comme acquis que l'extrémité ouest du niveau 1000 plonge partiellement dans la nappe. Les données géochimiques recueillies dans ce travail confirment ce fait. Après avoir épuré les données des échantillons de drains, par report des données sur un plan xy symbolisant le niveau 1000, en différenciant données d'eau douce, eaux d'interface sulfateuses ($\text{SO}_4 > 150$ ppm), et une donnée provenant de la nappe profonde...il apparaît alors une zone mitoyenne par où passe le cône de rabattement.

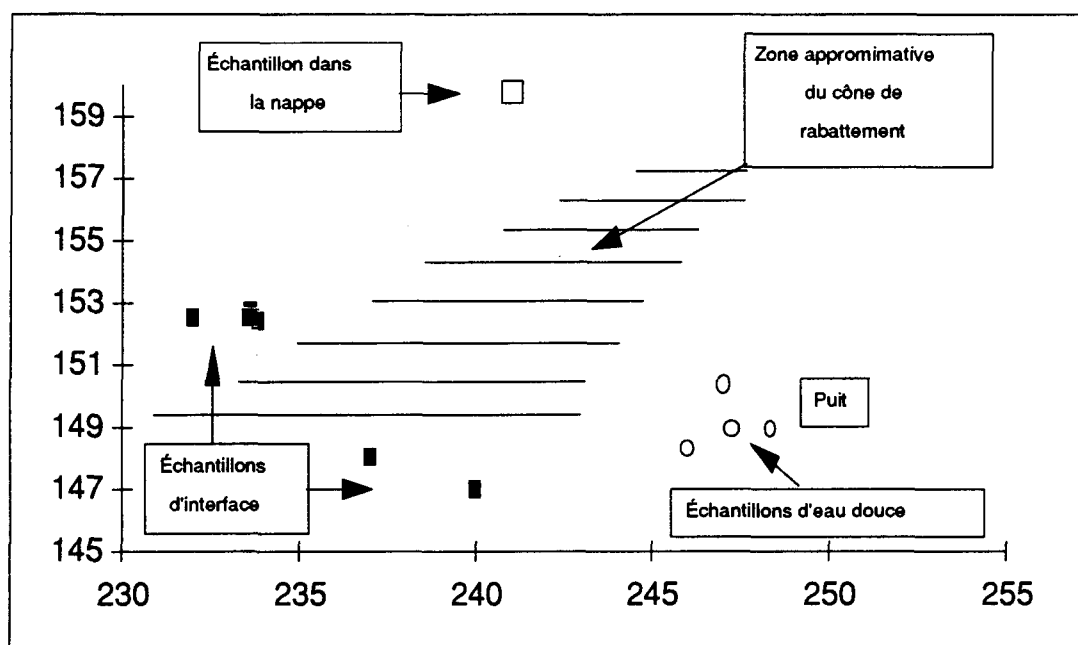


Figure 33 : Localisation approximative du cône de rabattement au niveau 1 000. Les axes et les unités qui y figurent reproduisent le plan du niveau 1000, transmis par la mine Niobec (annexe 15).

Il n'est pas nécessaire que les échantillons dits d'interface soient tous situés dans la zone du cône, car ces échantillons se caractérisent par des accumulations de sulfate qui ont lieu dans la partie supérieure de la nappe, donc en dessous de la surface du cône de rabattement. L'épaisseur de cette couche supérieure de la nappe soumise à l'influence des eaux de la surface doit être de quelques mètres tout au plus, puisque l'eau fortement sulfatée échantillonnée à des exutoires de forages coulait avec une puissance très modeste.

Vers les niveaux supérieurs, le niveau 850, faiblement étendu, est sec. Le niveau 700 est presque complètement sec. Le niveau 600, le plus étendu, est humide, quoique moins que le niveau 1 000. A son extrémité O-NO, nous avons prélevé 4 échantillons qui se sont révélés parmi les plus riches en sulfate. Les débits aux points de sortie des forages et les pressions étaient très faibles. On peut en conclure que l'extrémité O-NO du niveau 600 frôle la nappe. La localisation de cône de rabattement qui s'en déduit est illustrée en figure 3.

6 - 5 Modèle de mélange

Il est difficile d'essayer de chiffrer précisément, même approximativement, le rapport du mélange des eaux de surface avec la nappe profonde dans l'eau de pompage de la mine car on ne connaît pas précisément la composition de la nappe supérieure avant l'ouverture de la mine. La dilution de la nappe par les eaux météoritiques se produisait déjà, et on avait probablement quasiment tous les intermédiaires entre eau douce et saumure concentrée, comme cela a déjà été constaté en d'autres sites (Frape et Fritz, 1987, Pearson, 1987, Gascoyne et Al, 1987).

Le strontium, qui a très bien pu différencier eaux de surface et nappe profonde, ne peut servir de traceur pour le mélange, car il précipite en célestite. Le chlorure, élément conservatif

par excellence, ne serait utile que si la composition des pôles de dilution étaient connus. Calcium et magnésium interagissent avec l'encaissant, ainsi que sulfate et carbonates. Le potassium est susceptible d'interagir avec les silicates (feldspaths, micas), la carbonatite étant au coeur d'un complexe alcalin. En l'absence d'analyse des éléments mineurs et traces, il n'y a pas de traceur fiable. On peut néanmoins essayer de se fixer un ordre de grandeur.

Les trois échantillons représentant le rejet de pompage de la mine ont une force ionique variant de 0,27 à 0,33, soit des valeurs fréquemment constatées pour l'interface des systèmes saturé et désaturé. Il semble donc exclu que les eaux de pompage aient une origine profonde dans la nappe.

Parmi les quatre échantillons considérés représentatifs de la nappe proprement dite, le 59 avait une force ionique importante ($FI=1,43$) et une provenance trop profonde pour avoir été dilué dans un passé très proche. Les trois autres avaient tous une force ionique comprise entre 0,6 et 0,7 et peu de sulfate. Leur provenance est plus superficielle. Ces trois échantillons peuvent donner une idée assez exacte de ce que pouvait être la surface de la nappe avant l'ouverture de la mine. Étant donnée la valeur actuelle de la force ionique dans le rejet, environ moitié de cette valeur, on peut en déduire que les infiltrations de la nappe et la recharge de surface participent au débit total de pompage dans des proportions, sinon identiques, du moins comparables.

Tremblay (1993) a mesuré les débits dans les drains à chaque niveau, ainsi que la somme des débits des forages. Il en déduit un débit d'eau par mètre linéaire de galerie pour chaque niveau, ce qui nous donne une idée assez précise du niveau d'humidité. Les niveaux 600 et 1 000 sont effectivement les plus humides, et le niveau 700 est le plus sec.

Admettons que cette mesure du débit par unité de longueur de galerie représente une estimation de la quantité réelle d'eau qui percole de haut en bas dans l'encaissant pour le niveau 600, qui est situé quasiment entièrement dans la zone désaturée. Pour le niveau 1 000 qui baigne dans la nappe, ce débit linéaire représente les infiltrations profondes de la nappe plus les infiltrations de surface. La comparaison de ces deux valeurs devrait donc permettre de juger la part d'infiltrations de surface dans la qualité des eaux de drainage. On obtient 40 % pour les eaux d'infiltration de surface, soit une valeur très compatible avec notre première estimation basée sur la salinité totale.

CONCLUSION

La carbonatite formant l'encaissant de la mine Niobec possède une perméabilité de matrice très faible associée à un réseau karstique dérivant de la fracturation. Les infiltrations de surface sont susceptibles d'être importantes, ou du moins d'avoir une influence géochimique aussi profondément que 330 mètres (1 000 pieds), profondeur approximative du cône de rabattement.

La collecte d'échantillons et les analyses doivent être associées à un contrôle de qualité rigoureux. Environ 10 % des échantillons ont été écartés. Les principales techniques utilisées ont été l'analyse de standards, le dédoublement des échantillons, l'analyse par d'autres laboratoires, et l'analyse statistique des erreurs d'équilibrage de charges ioniques.

La modélisation géochimique doit d'abord bien rendre compte de l'équilibre des carbonates, vu la nature de l'encaissant. Or les premières analyses suggèrent des taux de sursaturation énormes. L'écart à l'idéalité causé par la force ionique ainsi que la formation de complexes ioniques en sont responsables, et rendent nécessaires diverses corrections.

Une correction de salinité sur le pH a été définie expérimentalement pour tenir compte de la spécificité de l'électrode. Le calcul des teneurs en complexes ioniques doit tenir compte des coefficients d'activité. Ceux-ci sont assez bien connus jusqu'à des forces ioniques approchant l'unité. Une correction de température est calculée pour les constantes de stabilité des complexes suivant la loi d'Arrhénius. Le calcul est vérifié en calculant les fractions ioniques libres dans l'eau de mer et en comparant aux valeurs publiées, ce qui fut concluant.

Les taux de saturation qui découlent de l'estimation des complexes tendent à montrer que la solubilité est effectivement une limite naturelle qui peut aisément être atteinte, mais difficile à dépasser. Certaines sursaturations importantes en carbonates sont le fait de l'effet de la pression, qui n'a pas été modélisé. Les pressions mesurées mécaniquement en forage sont compatibles avec les pressions calculées suivant les taux de sursaturation avec les modèles élaborés pour l'eau de mer.

Tous les niveaux sont saturés en calcite. La dolomie semble légèrement sous-saturée dans les eaux d'infiltration, ce qui est probablement le fait d'une moindre solubilité de la dolomie magmatique ankéritique présente dans la carbonatite, relativement à la dolomie sédimentaire sur laquelle a été défini le produit de solubilité disponible dans la littérature. Une fois ce paramètre corrigé, le rapport Ca / Mg suit les valeurs prédites par la double saturation en calcite et dolomie, et peut constituer un géothermomètre.

Les meilleurs critères de différenciation statistique sont la force ionique, le strontium, et le sulfate. La force ionique, fortement corrélée avec le chlorure, élément conservatif par excellence, est un bon marqueur de dilution. Le sulfate s'accumule à la surface de la nappe profonde et est un bon marqueur de l'interface des systèmes saturés et désaturés. Le strontium trouve sa source dans la calcite, dont la solubilité croît fortement avec la pression, et peut alors être un marqueur de pression. Il peut de ce fait différencier les eaux pressurisées et les eaux sous influence atmosphérique. Le strontium donne donc des résultats semblables au sulfate.

Une première population, caractérisée par une force ionique inférieure à 0,15, regroupe environ le tiers des échantillons. Les points d'échantillonnage sont proches de l'axe de pompage. Il s'agit des eaux infiltrées provenant de la surface. Ces eaux évoluent en système ouvert

relativement au CO_2 . Elles produisent une oxydation des sulfures de la carbonatite en sulfate, lequel est alors lessivé. Cette oxydation se fait par voie purement minérale, les conditions de pH étant défavorables à la bio-catalyse.

Une deuxième population, environ la moitié des échantillons, représente le niveau supérieur de la nappe subissant l'influence des eaux de surface. La force ionique y est de 0,2 à 0,4. Les teneurs en sulfate importantes (plusieurs centaines de ppm) y sont caractéristiques, et proviennent de l'accumulation des sulfates produits dans la zone désaturée et lessivés. Les fortes teneurs en sulfates produisent une saturation en célestite.

La troisième population, de faible effectif, représente des niveaux plus ou moins profonds de la nappe. La force ionique est supérieure à 0,5 et croît très vite avec la profondeur. Les proportions assez constantes en divers ions évoquent, avec le gradient de salinité, une dilution de longue date par les eaux météoritiques. Cette interprétation concorde avec les autres observations et la modélisation de saumures dans le Bouclier Canadien.

En profondeur dans le socle, probablement à 1 000 mètres ou plus, existe une saumure "originelle" source majeure de la salinité par diffusion. Par rapport aux autres saumures concentrées du Bouclier Canadien, elle est probablement plus riche en sodium qu'en calcium du fait du complexe alcalin. En surface, l'apport météoritique dilue fortement ces eaux, plusieurs dizaines de fois probablement, à l'échelle régionale, depuis des millions d'années.

A l'échelle du cône de rabattement, depuis 17 ans que la mine existe, les eaux de percolation venant de la surface, faiblement salées mais chargées en sulfate, diluent la surface de la nappe sur une échelle de quelques mètres tout au plus. Ces eaux pénètrent dans la mine

aux extrémités des niveaux 600 et 1 000 qui plongent partiellement dans la nappe. Le rapport de dilution est très approximativement de 1 pour 1.

Une caractérisation en éléments mineurs et en isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène devrait permettre de préciser davantage ces différents points, ainsi que mieux définir les facteurs de contrôle minéralogique particulier au sein de la carbonatite. Si l'on pouvait disposer d'échantillons prélevés profondément dans l'anorthosite entourant le complexe alcalin, on serait probablement en mesure de définir le rôle particulier de la carbonatite sur ces facteurs de contrôle.

Il serait également intéressant d'étudier l'influence particulière des différentes familles de fractures sur le cône de rabattement et les infiltrations de surface, et de mettre à jour d'éventuelles variations saisonnières.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANDREWS J.N., WILSON G.B. 1987. The Composition of Dissolved gases in Deep Groundwater and Groundwater degassing. In "Saline Water and Gases in Cristalline Rocks", Ed. Fritz & Frape, Geological Association of Canada, special paper 33, p 245-252.

ARCHAMBAULT, G. 1978. Étude de fractures à la mine Niobec. Université du Québec à Chicoutimi, non publié, 33 p.

A.S.T.M. D 4130. 1982. Standard test method for sulfate ion in brackish water, sea water, and brines. Designation D 4130-82, ASTM Annual Book of Standard 1982, p 528-531.

BAAS BECKING L.G.M., KAPLAN I.R., MOORE D. 1960. Limits of the natural environment in term of pH and oxydo-reduction potential. The Journal of Geology, vol 68-3, p 243-284.

BARNES I. 1964. Field measurement of alcalinity and pH. U.S. Geological Survey Water Supply, paper 1535-H, 17 p.

BÉLANGER G.S. 1992. Stratigraphie des dépôts meubles et relation entre les aquifères dans la région de la municipalité de St-Honoré, Québec. Projet de fin d'études, Université du Québec à Chicoutimi, non publié.

CARIGNAN J. 1979. Géochimie et géostatistique appliquées à l'exploration des gisements volcanogènes : le gisement de Millenbach. Thèse de doctorat, Ecole polytechnique de Montréal, 351 p.

DESBIENS S., LESPERANCE P.J. 1989. Stratigraphy of the Ordovician of the Lac-Saint-Jean and Chicoutimi outliers, Québec. Canadian Journal of Earth Sciences 25, 1185-1186.

DRISCOLL F.G. 1986. Groundwater and Wells, second edition, publ. by Johnson Filtration System Inc., Minnesota, 1089 p..

ELDERFIELD H., UPSTILL GODDARD R., SHOLKOVITZ E.R. 1989. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, vol 54, 971-991.

FORTIN-BÉLANGER M. 1977. Le complexe annulaire à carbonatites de St Honoré et sa minéralisation en Niobium: étude pétrographique et géochimique. Thèse de doctorat de 3^e cycle, Université Claude Bernard, Lyon, 1977, 200 p..

FRAPE S.K., FRITZ P. 1987. Geochemical Trends for Groundwaters from the Canadian Shield. In "Saline Water and Gases in Cristalline Rocks", Editors Fritz and Frappe, Geological Association of Canada Special Paper 33, 1987, p 19-38.

FREEZE R.A., CHERRY J.A. 1979. *Groundwater*. Prentice Hall. Inc., New Jersey. 604 p.

GARRELS R.M., CHRIST C.L. 1967. *Équilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses* Gauthier-Villars, Paris, 335 p. Traduit de l'anglais par Wollast R.

GASCOYNE M., DAVISON C.C., ROSS J.D., PEARSON R. 1987. Saline Groudwaters and Brines in Plutons in the Canadian Shield. In "Saline Water and Gases in Cristalline Rocks", Editors Fritz and Frappe, Geological Association of Canada Special Paper 33, 1987, p 53-68.

GAUDREAU M. 1992. Modélisation du cône de rabattement à la mine Niobec. Université du Québec à Chicoutimi, rapport interne, non publié.

GAUTHIER A. 1980. Étude minéralogique, pétrographique et géochimique de la zone à terres rares de la carbonatite de Saint-Honoré. Thèse de maîtrise, Université du Québec à Chicoutimi, 181 p., non publié.

GIESKES J.M. 1974. *The Sea*, vol 5, E.D. Goldberg, Ed., Wiley-Interscience, New-York, p123-151.

HARRIS J., LOFTIS J.C., MONTGOMERY R.H. 1987. Statistical methods for caracterizing ground-water quality. *Ground Water*, vol 25-2, p 185-193.

- HARVIE C.E., MOLLER N., WEARE J.H. 1984. The Prediction of Mineral Solubilities in Natural Waters. The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O System to high ionic strengths at 25 °C and one atmosphere total pressure. *Géochimica and Cosmochimica Acta*, V 48, 723-751.
- HEATHCOTE J.A. 1985. Carbonate chemistry of recent chalk groundwater in a part of East Anglia, U.K. *Journal of Hydrology*, vol 78, p 215-227.
- HELZ G.R., SINEX S.A. 1974. Chemical equilibria in the thermal spring of Virginia. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, vol 38, 1807-1820.
- HEM J.D. 1970. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. Third Edition, U.S. Geological Survey Water-Supply, paper 1473, 363 p.
- HOLLAND H.D., KIRSSIPU T.V., HUEBNER J.S., OXBURG U.M. 1964. On some aspects of the chemical evolution of cave waters. *Journal of Geology*, 72, 36-67.
- HORNE R.A. 1969. Marine Chemistry. The Structure of Water and the Chemistry of Hydroshere. Wiley-Interscience, New-York, 568 p..
- JACOBSON R.L., LANGMUIR D. 1973. Dissociation constant of calcite and CaHCO_3^+ from 0 to 50 °C. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, vol 38, 301-318.
- JONES B.F., BODINE M.W.Jr. 1987. Normative Salt Characterisation of Natural Water. In "Saline Water and Gases in Crystalline Rocks", Ed. by Fritz & Frape, Geological Association of Canada special paper 33, p 5-18
- KERN D.M. 1960. The hydration of carbon dioxide. *Journal of Chemistry Education*, vol 37-1, p 14-24.
- KUMARAPALI, P.S. 1976. The St-Lawrence rift system, related metallogeny and plate tectonics models of Appalachian evolution. In : Strong D.F., "Metallogeny and plate tectonics", Geological Association of Canada, Paper 14, 301-320.

LAFON G.M. 1970. Calcium complexing with carbonate ion in aqueous solution at 25 °C and 1 atmosphere. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, vol 34, p 935-940.

LANGMUIR D. 1971. The geochemistry of some carbonate ground waters in central Pennsylvania.. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, vol 35, p 1023-1045.

LASALLE P. , TREMBLAY G., 1978. Carte de dépôts meubles du Saguenay Lac-Saint-Jean. Ministère Énergie et Ressources du Québec, rapport géologique 191, 61p.

LEWIS G.N., RANDALL M., 1961. Thermodynamics, 2nd. ed., révisée par K.S. PITZER et Léo BREWER. McGraw-Hill Book Co., N.Y., 723p.

NIEL PLUMMER L., WIGLEY T.M.L. 1976. The dissolution of calcite in CO₂ saturated solutions at 25°C and 1 atmosphere total pressure. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, vol 40, p 191-202.

NISSAIRE M.L.T. 1981. Étude qualitative des calcaires dans les régions de Baie-St-Paul - La Malbaie, Simard et Havre St-Pierre. Ministère de l'Énergie et des Ressources du Québec, DPV-788, 38 p.

PARSONS G.E. 1961. Niobium bearing complexes East of Lake Superior. Ontario Dept. Mines Geology Report n° 3.

PEARSON F.J., Jr. 1987. Models of Mineral Controls on the Composition of Saline Groundwaters of the Canadian Shield. In "Saline Water and Gases in Cristalline Rocks", Editors Fritz and Frape, Geological Association of Canada Special Paper 33, 1987, p 39-51.

REARDON E.J. 1983. Determination of SrSO_4^0 ion pair formation using conductimetric and ion exchange techniques. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, vol 47, p 1917-1922.

ROY D.W. 1991. Cassures de la croûte terrestre au Saguenay-Lac-St-Jean. Carbonatites, graben et tremblement de terre. Cahier 91-1 du CERM (Centre d'Étude sur les Ressources Minérales), Université du Québec A Chicoutimi, 31p.

STANDARD METHODS for the examination of water and wastewater , 1989, 17th edition
Edited by L.S. Clesceri, A.E. Greenberg, R.R. Trussel. Mercuric nitrate method for chloride,
designation 45---Cl.C, p 4-69.

STUMM W., MORGAN J.J. 1981. Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical
Equilibria in Natural Waters. John Wiley & sons Inc., New York, second edition, 780 p.

THIVIERGE S., ROY D.W., CHOWN E.H., GAUTHIER A. 1983. Evolution du complexe alcalin
de St Honoré (Québec) après sa mise en place. Mineralum Deposita, vol 18, p 267-283.

THORNTON I. 1983. Applied Environmental Geochemistry. Academic Press Ltd, London,
U.K., 501 p.

TREMBLAY D. 1993. Caractérisation hydrogéologique du massif rocheux à la mine Niobec, St-
Honoré, Québec. Thèse de maîtrise, Université du Québec à Chicoutimi, non publié, 161 p.

USUNOFF E., GUZMAN-GUZMAN A. 1989. Multivariate analysis in hydrochemistry: an
example of the use of factor correspondence analyses. Ground water, vol 27-1, p 27-34.

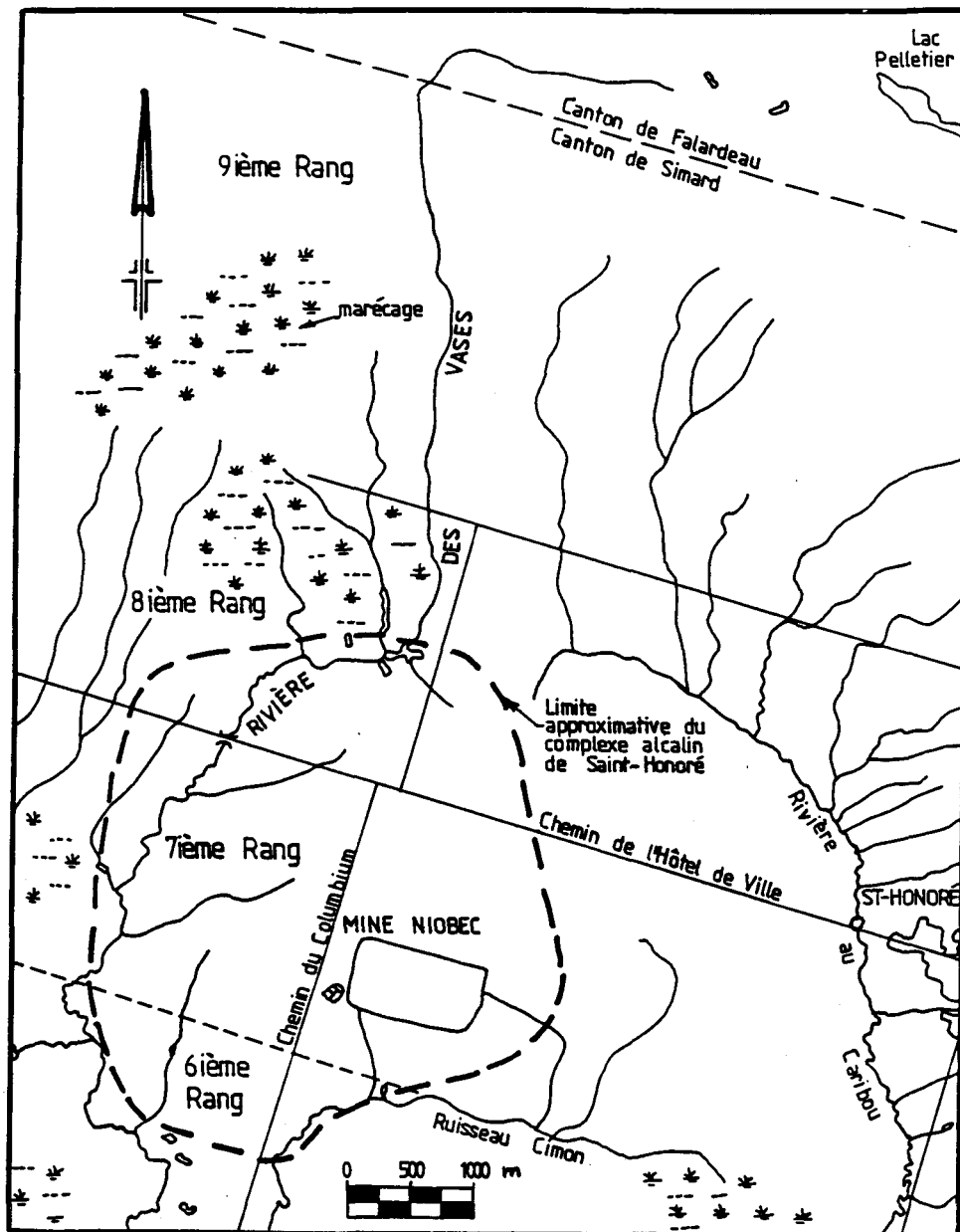
VALLÉE M., DUBUC F. 1970. The St-Honoré Carbonatite Complex, Québec. Canadian
Institute of Mining and Metalurgy, vol 73, p 346-356.

VAN BREEMEN. 1973. Calculation of ionic activities in natural waters. Geochimica and
Cosmochimica Acta, vol 37, 101-107.

WIGLEY T.M.L. 1973. The incongruent solution of dolomite. Geochimica and Cosmochimica
Acta, vol 37, p 1397-1402.

WOUSSEN G., GAGNON G., BONNEAU J., BERGERON A., DIMROTH E., ROY D.W.,
THIVIERGE S. 1979. Lithologie et tectonique des roches précambriennes et des carbonatites du
Saguenay- Lac Saint-Jean. Association minéralogique du Canada, congrès de Québec, 1979;
livret guide pour l'excursion A-3.

ANNEXE 1 : RÉSEAU HYDROGRAPHIQUE
DANS LES ENVIRONS DE LA MINE NIOBEC
D'après Tremblay (1993)



ANNEXE 2 : DESCRIPTION SOMMAIRE DU MATÉRIEL ANALYTIQUE

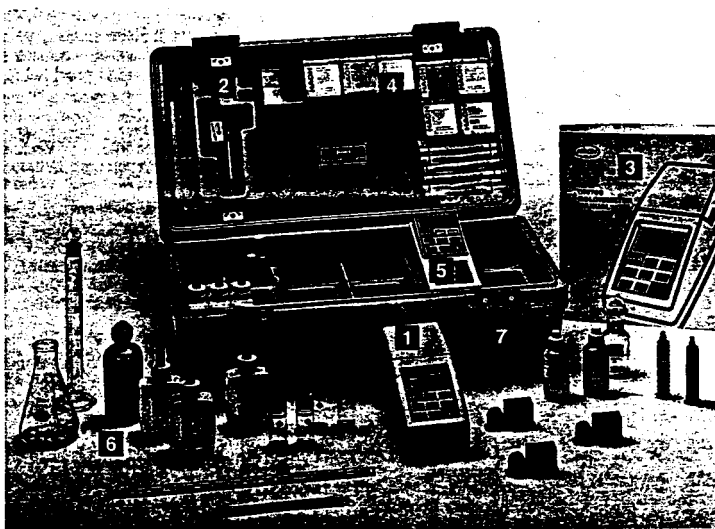
Spectro-photomètre d'absorption atomique : PERKIN-ELMER 603

Matériel de terrain : ensemble HATCH CEL 700,

Take your samples to the lab, or take your lab to the samples. With the self-contained CEL/700 Portable Laboratory, the choice is up to you. The rugged, lightweight CEL (Colorimetric Environmental Laboratory) is ideal for field testing, field studies, or regulatory monitoring and comes complete with the instrumentation, apparatus and reagents to test 27 common water quality parameters.

Basic Instrumentation

Each CEL/700 comes complete with a DR/700 Colorimeter, a rugged carrying case and the appropriate filter modules, reagents, apparatus and illustrated procedures for each test. Also included are the Hach One pH Meter, a Conductivity/TDS Meter and a Digital Titrator.



Hach One pH Meter

Designed to measure pH, temperature and millivolt potentials, Hach One meters incorporate a unique reference electrode design that replaces conventional porous junctions with a free-flowing, non-clogging liquid/liquid interface junction. For more information, see page 37.

Conductivity/TDS Meter

Hach's Conductivity/TDS Meter features a wide measurement range and is suitable for all potable water samples. The meter's innovative probe design eliminates undesirable field effects common with standard probes. For more information, see page 55.

Digital Titrator

Fitted with specific normality titrants in interchangeable cartridges, the Digital Titrator is a precision dispensing device designed to perform titrations quickly and economically. Test results are typically read directly from a digital counter. For more information, see pages 74-76.

Proven Chemistry

Hach reagents and apparatus for tests listed below are included in the CEL/700. Those marked with an asterisk are approved by the USEPA for reporting purposes. See page 27 for ranges.

Acidity
Alkalinity
Bromine
Carbon Dioxide
Chloride
Chlorine, Free*
Chlorine, Total*
Chromium, Hexavalent*
Color, Apparent
Conductivity*
Copper*
Hardness, Total
Iodine
Iron, Total
Manganese, HR*
Nitrogen, Ammonia*
Nitrogen, Nitrate, HR
Nitrogen, Nitrate, LR
Nitrogen, Nitrite, LR*
Oxygen, Dissolved
pH*
Phosphorous, Reactive (Ortho)*
Phosphorous, Total*
Silica, LR
Sulfate*
Sulfide*

Added Capability for Field Testing

- 1 DR/700 Colorimeter
- 2 Unbreakable Digital Titrator
- 3 Illustrated Manual
- 4 Portable Conductivity/TDS Meter
- 5 Portable Hach One pH Meter
- 6 Reagents and Apparatus
- 7 Instrument Carrying Case

How To Order

CEL/700 Portable Laboratory
46201-00 Complete CEL/700
Portable Laboratory including DR/700 Colorimeter and filter module, Hach One pH Meter, Conductivity/TDS Meter, Digital Titrator, instrument carrying case, CEL/700 carrying case, instrument operation manual, procedures binder, appropriate illustrated procedures, reagents and apparatus for 27 common water quality tests

Customize Your Own CEL/700
If the complete CEL/700 is more laboratory than you need, customize a system to fit your requirements. Instruments, apparatus, reagents

and the CEL/700 carrying case may also be ordered separately. As your testing needs increase simply add the items you need. 46004-00 DR/700 Colorimeter filter module set. Includes instrument, instrument carry case, and seven filter module for measuring the parameter listed under the heading "Proven Chemistry"

Note: If you don't need the complete DR/700 module set, order instrument and modules separately (see opposite page).

Hach One pH Meter
43800-00 Complete Hach One pH system including meter, Hach One pH Electrode with built-temperature sensor, calibration buffers, beakers, 6-volt "J" battery and meter carrying case

Conductivity Meter
44600-00 Conductivity and Total Dissolved Solids Meter with Standard Probe and Instrument Cable

Additional CEL/700 Components
46204-00 Reagent Set (includes reagents for the 27 methods listed)
46203-00 Apparatus Set (includes Digital Titrator)
46202-00 CEL/700 Carrying Case

ANNEXE 3 : IDENTIFICATION DES ÉCHANTILLONS
--

Echant.	Date	géologue	x	y	z	Source
1	4.3.91	D.T.	232,00	152,50	1000	Forage
2	4.3.91	D.T.	237,00	148,00	1000	Forage
3	4.3.91	D.T.	242,00	159,00	1000	Forage
4	4.3.91	D.T.	247,50	148,75	1000	Forage
5	12.3.91	D.T.	247,50	151,00	1000	Forage
6	annulé	D.T.	erreur	équil.	charges	ioniques
7	12.3.91	D.T.	248,20	147,00	600	drain
8	annulé	D.T.	erreur	équil.	charges	ioniques
9	12.3.91	D.T.	entrée	pompe	1250	Bassin
10	12.3.91	D.T.	251,00	151,00	850	Bassin
11	12.3.91	D.T.	241,00	158,50	700	Forage
12	12.3.91	D.T.	233,00	153,00	700	Forage
13	annulé	D.T.	erreur	équil.	charges	ioniques
14	annulé	D.T.	erreur	équil.	charges	ioniques
15	12.3.91	D.T.	230,20	147,70	600	Forage
16	12.3.91	D.T.	231,00	157,50	600	Fracture
17	12.3.91	D.T.	surface	surface	0	Surverse
18	10.3.92	A.M.	232,00	152,50	1000	Forage
19	10.3.92	A.M.	233,50	152,50	1000	Fracture
20	10.3.92	A.M.	233,50	152,50	1000	Forage
21	10.3.92	A.M.	247,50	151,00	1000	Forage
22	10.3.92	A.M.	247,80	149,00	1000	Forage
23	10.3.92	A.M.	249,00	149,20	1000	Forage
24	17.3.92	A.M.	233,60	152,50	1000	Forage
25	17.3.92	A.M.	233,50	152,40	1000	Forage
26	annulé	A.M.	erreur	équil.	charges	ioniques
27	17.3.92	A.M.	233,60	152,50	1000	Forage
28	annulé	A.M.	erreur	équil.	charges	ioniques
29	17.3.92	A.M.	243,00	148,00	1000	Forage
30	17.3.92	A.M.	244,00	148,00	1000	Forage
31	17.3.92	A.M.	247,50	151,00	1000	Forage
32	17.3.92	A.M.	247,50	149,00	1000	Forage
33	24.3.92	A.M.	248,00	149,00	1000	Forage
34	24.3.92	A.M.	249,50	149,50	1000	Forage
35	24.3.92	A.M.	250,00	149,50	1000	Drain
36	24.3.92	A.M.	250,00	150,00	1000	Drain
37	24.3.92	A.M.	250,50	150,50	1000	Drain
38	24.3.92	A.M.	242,00	154,00	1000	Forage
39	31.3.92	A.M.	250,50	152,70	600	Forage
40	31.3.92	A.M.	252,00	152,70	600	Forage
41	31.3.92	A.M.	228,00	153,00	600	Drain
42	31.3.92	A.M.	230,00	153,00	600	Forage
43	31.3.92	A.M.	237,00	158,00	600	Fractures

Echant.	Date	géologue	x	y	z	Source
44	31.3.92	A.M.	251,00	151,00	850	Bassins
45	31.3.92	A.M.	250,50	150,50	850	Forage
46	31.3.92	A.M.	250,00	150,00	600	Drain
47	22.5.92	A.M.	entrée	pompe	1250	Bassins
48	22.5.92	A.M.	247,50	151,00	1000	Forage
49	22.5.92	A.M.	247,00	148,00	1000	Forage
50	22.5.92	A.M.	247,50	149,00	1000	Forage
51	22.5.92	A.M.	248,00	149,00	1000	Forage
52	10.11.92	A.M.	242,00	154,00	1000	forage
53	10.11.92	A.M.	232,00	152,50	1000	forage
54	10.11.92	A.M.	233,50	152,50	1000	forage
55	10.11.92	A.M.	233,50	152,50	1000	forage
56	10.11.92	A.M.	234,50	149,50	1000	forage
57	10.11.92	A.M.	247,00	148,00	1000	forage
58	annulé	A.M.	matière	suspens.	trop	abondante
59	10.11.92	A.M.	250,00	147,00	1100	forage

ANNEXE 4 : Valeur des paramètres mesurés in-situ
--

Echant.	Ph	Eh volt	Temp. celcius	O2 diss. mg/l	Alc ter. ppm HCO3	CO2 diss. ppm	Conduct. mhos
1	7,34		13,20	0,31			8,00
2	6,61		11,80	0,29			13,50
3	6,40		11,60	0,28			27,50
4	6,49		11,30	5,69			28,50
5	7,47		10,40	3,06			3,10
7	7,58		7,20	5,00			2,10
9	6,78		10,60	10,90			17,50
10	6,89		9,50				10,00
11	7,14		10,00	3,93			9,00
12	6,94		9,20	3,94			14,00
15	6,77		8,40	4,87			17,00
16	6,84		7,70	7,75			14,00
17	6,70		6,60	7,75			13,50
18	7,47	0,12	10,60				
19	7,64	-0,05	11,30				15,54
20	7,59	-0,07	12,00				
21	7,75	-0,03	10,40				4,23
22	7,80	0,04	10,20				3,90
23	7,83	0,00	11,00				5,36
24	7,60	0,02	10,00	2,80	107	35	
25	7,55	-0,08	10,00	1,00	120	44	12,15
27	7,45	0,00	12,00		78	31	
29	7,45	-0,04	11,30		90	31	15,40
30	7,57	-0,05	11,30		84	28	18,00
31	7,70	-0,06	9,80		165	32	5,11
32	7,85	-0,03	9,70		116	33	4,08
33	7,84	-0,04	12,40		165	18	5,50
34	7,83	-0,02	12,10		175	20	5,23
35	7,80	0,07	10,50		116	22	9,14
36	7,78	0,09	9,90	9,20	244	22	7,60
37	7,49	-0,04	11,10		175	33	
38	7,12	-0,04	13,50		137	58	
39	7,65	-0,04	8,50		230	22	3,36
40	7,83	-0,05	8,60		180	19	4,13
41	7,37	0,25	8,10		84	29	

Echant.	Ph	Eh volt	Temp. celcius	O2 diss. mg/l	Alc ter. ppm HCO3	CO2 diss. ppm	Conduct. mhos
42	7,46	0,32	7,90	9,10	87	29	
43	7,52		8,50			30	
44	7,70		11,20		137	29	
45	7,70	0,05	7,30	9,30	167	23	3,67
46	7,60	0,22	7,70		100	26	
47	7,57		12,90		127		
48	7,55		12,70		176		5,77
49	7,32		12,90		100		
50	7,61		11,00		200		
51	7,68		12,20		170		
52	7,14		12,00				
53	7,58		13,00				18,00
54	7,57		9,70				19,28
55	7,56		11,90				
56	7,51		12,40				
57	7,76		10,00				4,34
59	7,26		10,60				

ANNEXE 5 : Analyses de laboratoire

Echant.	Ca	K	Na	Mg	Sr	Cl	SO4	HCO3	BALANCE ionique
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%
1	580	55	2300	160	54	4200	210	110	8
2	880	90	4700	240	90	8200	370	115	6
3	1480	300	7950	300	340	21500	30	45	-14
4	1340	260	9600	235	305	23000	7	65	-11
5	160	20	1050	60	17	1550	0	125	13
7	140	14	900	50	12	2000	0	165	-7
9	820	135	3700	205	154	7600	80	80	2
10	740	100	3700	245	86	8700	370	145	-7
11	440	150	2050	170	44	5200	130	145	-7
12	840	59	3500	315	60	6700	500	105	5
15	1000	66	4100	395	70	11000	650	60	-10
16	800	58	3550	310	60	8000	560	90	-3
17	740	95	3800	260	96	5800	420	100	14
18	980	61	3800	340	68	9200	750	100	-6
19	544	49	2400	165	50	5600	270	140	-6
20	804	57	3180	270	55	7600	530	110	-5
21	130	20	520	50	17	1250	10	190	-6
22	112	11	450	47	15	1100	1	190	-7
23	130	21	725	46	21	1400	2	165	1
24	1055	58	3900	360	63	9400	780	85	-5
25	800	55	3200	280	58	7700	505	110	-5
27	765	98	4130	210	95	9560	245	135	-7
29	905	129	4400	210	127	10200	160	105	-6
30	805	162	5500	125	141	11800	23	95	-6
31	125	19	450	49	16	1280	8	190	-12
32	110	16	450	46	14	1100	0	195	-7
33	135	24	740	48	23	1640	0,7	168	-5
34	130	23	810	47	21	1450	0,5	170	3
35	250	30	1300	87	28	2850	30	135	-3
36	165	28	1040	60	26	2150	35	195	-4
37	940	125	3800	225	130	8200	215	165	0
38	2140	420	9200	415	400	22000	74	137	-5
39	110	18	350	47	15	980	1,6	210	-10
40	110	17	450	45	18	1100	2,3	177	-7
41	1040	67	4150	380	81	8760	860	85	0
42	880	60	3600	320	71	8300	760	100	-4

Echant.	Ca	K	Na	Mg	Sr	Cl	SO4	HCO3	BALANCE ionique
---------	----	---	----	----	----	----	-----	------	--------------------

43	850	59	3500	310	70	7800	640	112	-2
44	870	109	3850	250	114	8640	41	130	-2
45	100	18	300	41	12	880	0	200	-12
46	890	61	3400	340	62	8400	860	98	-7
47	970	163	4750	220	173	10600	19	135	-3
48	120	31	400	49	14	1180	13	190	-12
49	960	194	6700	180	197	13900	0,8	110	-4
50	110	20	350	45	12	1070	0,2	186	-13
51	140	27	600	49	23	1650	0,7	168	-12
52	1620	250	7100	320	330	12800	75	148	8
53	540	53	2500	170	56	5250	250	137	-1
54	770	48	3100	290	50	6500	580	118	1
55	780	57	3300	250	64	6900	390	108	1
56	980	170	6500	180	214	11900	13	114	3
57	120	17	530	46	16	1020	11	196	2
59	4400	810	20600	740	1090	43000	90	95	0

**ANNEXE 6 : DONNÉES DE CORRECTION
DE SALINITÉ SUR LE pH.**

Salinité, g/l NaCl	Force ionique	pH mesuré du tampon 7,00 préparé dans de la saumure	Correction de pH nécessaire
0,0	0,00	7,01	- 0,01 (*)
3,0	0,05	6,96	+ 0,04
6,0	0,10	6,91	+ 0,09
8,9	0,15	6,88	+ 0,12
15,0	0,25	6,81	+ 0,19
20,0	0,34	6,77	+ 0,23
30,0	0,51	6,69	+ 0,31

(*) arrondi à zéro car correction inférieure à la reproductibilité des mesures de pH (0,02 environ).

Solutions préparées à la température ambiante du laboratoire, soit 22 celcius.

ANNEXE 7 : force ionique, coefficients d'activité des ions majeurs et des complexes chargés

Echant.	F.I.	Na	K	Ca	Mg	Sr	SO4	HCO3	CO3	Comp+
18	0,308	0,713	0,680	0,292	0,392	0,292	0,171	0,716	0,260	0,868
19	0,180	0,752	0,717	0,332	0,416	0,332	0,240	0,748	0,312	0,923
20	0,253	0,727	0,693	0,305	0,399	0,305	0,195	0,727	0,278	0,892
21	0,042	0,862	0,822	0,486	0,544	0,486	0,458	0,841	0,484	0,982
22	0,037	0,872	0,831	0,502	0,558	0,502	0,478	0,849	0,501	0,984
23	0,048	0,853	0,813	0,470	0,529	0,470	0,439	0,833	0,468	0,979
24	0,319	0,711	0,678	0,290	0,391	0,290	0,167	0,714	0,257	0,863
25	0,255	0,727	0,693	0,305	0,398	0,305	0,194	0,727	0,277	0,891
27	0,290	0,718	0,684	0,296	0,394	0,296	0,179	0,719	0,265	0,876
29	0,311	0,713	0,679	0,292	0,391	0,292	0,170	0,715	0,259	0,867
30	0,343	0,706	0,673	0,285	0,389	0,285	0,159	0,710	0,250	0,853
31	0,040	0,865	0,825	0,491	0,548	0,491	0,464	0,843	0,489	0,983
32	0,037	0,872	0,831	0,503	0,558	0,503	0,478	0,849	0,502	0,984
33	0,052	0,847	0,807	0,460	0,520	0,460	0,426	0,827	0,457	0,978
34	0,051	0,849	0,809	0,463	0,523	0,463	0,430	0,829	0,461	0,978
35	0,091	0,805	0,767	0,397	0,466	0,397	0,341	0,792	0,389	0,961
36	0,069	0,825	0,787	0,427	0,491	0,427	0,382	0,809	0,421	0,970
37	0,274	0,721	0,688	0,300	0,395	0,300	0,185	0,723	0,271	0,883
38	0,668	0,666	0,635	0,256	0,386	0,256	0,100	0,676	0,201	0,714
39	0,033	0,879	0,838	0,516	0,570	0,516	0,493	0,856	0,515	0,986
40	0,037	0,872	0,831	0,503	0,559	0,503	0,478	0,850	0,502	0,984
41	0,318	0,711	0,678	0,290	0,391	0,290	0,168	0,714	0,257	0,864
42	0,285	0,719	0,685	0,297	0,394	0,297	0,181	0,720	0,267	0,878
43	0,271	0,722	0,689	0,301	0,396	0,301	0,187	0,723	0,272	0,884
44	0,275	0,721	0,687	0,299	0,395	0,299	0,185	0,722	0,270	0,882
45	0,029	0,887	0,846	0,531	0,584	0,531	0,510	0,863	0,530	0,987
46	0,286	0,718	0,685	0,297	0,394	0,297	0,180	0,720	0,267	0,878
47	0,327	0,709	0,676	0,288	0,390	0,288	0,165	0,713	0,255	0,860
48	0,038	0,870	0,829	0,499	0,555	0,499	0,473	0,847	0,497	0,984
49	0,412	0,694	0,661	0,275	0,385	0,275	0,140	0,700	0,235	0,823
50	0,034	0,877	0,836	0,512	0,567	0,512	0,489	0,854	0,512	0,985
51	0,050	0,850	0,811	0,466	0,525	0,466	0,433	0,831	0,463	0,979
52	0,456	0,688	0,655	0,271	0,384	0,271	0,130	0,695	0,227	0,805
53	0,178	0,753	0,718	0,333	0,417	0,333	0,242	0,749	0,314	0,924
54	0,236	0,732	0,698	0,310	0,402	0,310	0,204	0,731	0,285	0,899
55	0,240	0,731	0,697	0,309	0,401	0,309	0,202	0,731	0,283	0,897
56	0,381	0,699	0,666	0,279	0,386	0,279	0,148	0,704	0,242	0,837
57	0,038	0,869	0,829	0,498	0,554	0,498	0,473	0,847	0,497	0,984
59	1,430	0,700	0,580	0,280	0,440	0,300	0,090	0,630	0,170	0,700

ANNEXE 8

FORMULES D'APPROXIMATION POLYNOMIALE POUR LES COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ

L = logarithme décimal de la force ionique

$$a_{Na^+} = 0,647 - 0,093 L + 0,0865 L^2 + 0,0294 L^3$$

$$a_{K^+} = 0,617 - 0,089 L + 0,0824 L^2 + 0,028 L^3$$

$$a_{Ca^{++}} = 0,25 - 0,01133 L + 0,15182 L^2 + 0,02582 L^3 = a_{Sr^{++}}$$

$$a_{Mg^{++}} = 0,40 + 0,1129 L + 0,20654 L^2 + 0,03552 L^3$$

$$a_{SO_4^{--}} = 0,08 - 0,0711 L + 0,24717 L^2 + 0,07208 L^3$$

$$a_{HCO_3^-} = 0,66 - 0,08289 L + 0,06145 L^2 + 0,019 L^3$$

$$a_{CO_3^{--}} = 0,18 - 0,09964 L + 0,12368 L^2 + 0,0258 L^3$$

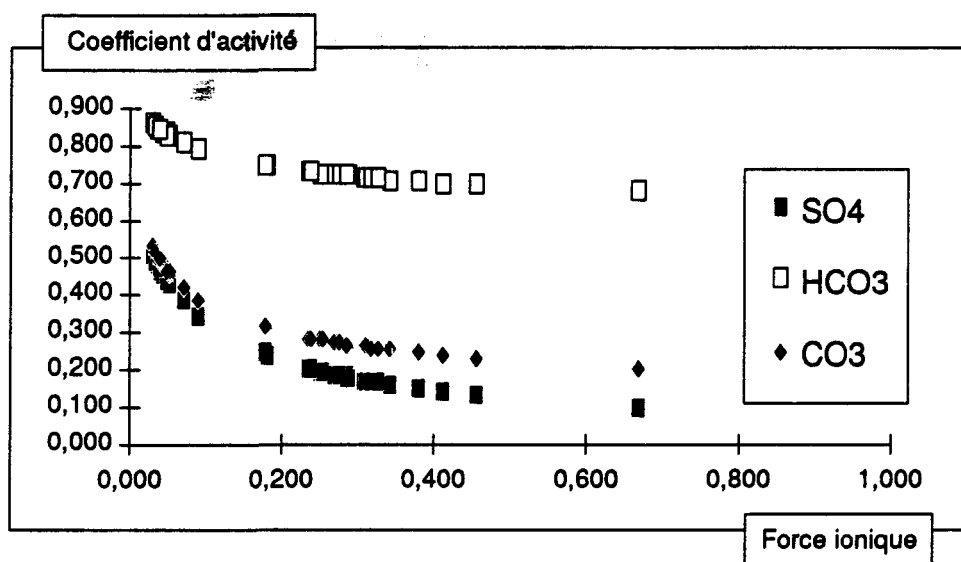
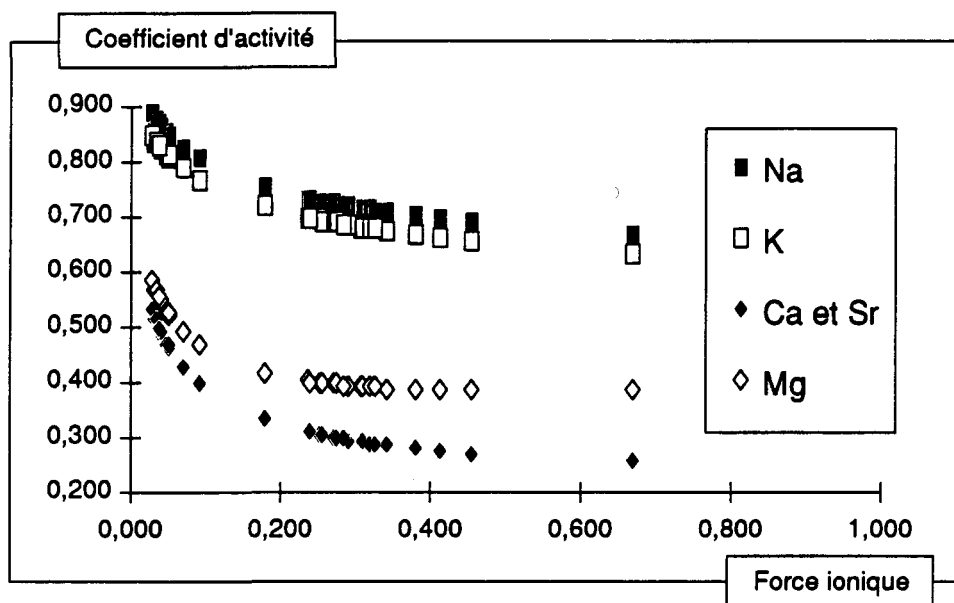
Complexes monovalents : $a_{comp} = 1 - 3/7 \cdot \text{Force ionique}$

ATTENTION : Formules valables pour des forces ioniques de 0,04 à 0,70 uniquement.

En particulier, expressions non valables pour des solutions très diluées.

Expressions établies par le logiciel Cricket-Graph à partir de valeurs lues dans Garrels et Christ (1967), ainsi que Freeze et Cherry (1979).

ANNEXE 8 : COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ



ANNEXE 9 : ÉQUILIBRE DES CARBONATES

Valeurs des trois constantes de l'acide carbonique corrigées par la ionicité et la température, suivant les relations de Gieskes. On déduit à partir de la première une estimation du carbonate. On déduit des deux suivantes la pression de CO₂ en équilibre, qui est calculée à partir du bicarbonate libre, c'est à dire non complexé.

Echant.	pH corrigé	PK HCO ₃	CO ₃ estimé	HCO ₃ libre	PK H ₂ CO ₃	PK CO ₂	Coef act CO ₂	P CO ₂	log P CO ₂
18	7,66	9,53	2,23E-05	1,33E-03	6,19	1,31	1,09	1,24E-03	-2,91
19	7,77	9,67	2,88E-05	2,01E-03	6,24	1,31	1,05	1,47E-03	-2,83
20	7,75	9,57	2,75E-05	1,51E-03	6,20	1,32	1,08	1,15E-03	-2,94
21	7,78	10,01	1,87E-05	2,96E-03	6,39	1,28	1,01	2,40E-03	-2,62
22	7,83	10,03	1,96E-05	2,97E-03	6,40	1,28	1,01	2,19E-03	-2,66
23	7,87	9,98	2,09E-05	2,57E-03	6,37	1,29	1,01	1,70E-03	-2,77
24	7,79	9,53	2,58E-05	1,12E-03	6,19	1,30	1,10	7,69E-04	-3,11
25	7,72	9,59	2,40E-05	1,50E-03	6,22	1,30	1,08	1,23E-03	-2,91
27	7,63	9,50	3,02E-05	1,86E-03	6,17	1,33	1,09	1,78E-03	-2,75
29	7,64	9,48	2,47E-05	1,42E-03	6,17	1,32	1,09	1,33E-03	-2,88
30	7,77	9,43	3,42E-05	1,30E-03	6,15	1,33	1,10	8,59E-04	-3,07
31	7,73	10,01	1,65E-05	2,96E-03	6,39	1,27	1,01	2,67E-03	-2,57
32	7,88	10,04	2,23E-05	3,05E-03	6,40	1,27	1,01	1,99E-03	-2,70
33	7,88	9,93	2,44E-05	2,61E-03	6,35	1,31	1,02	1,67E-03	-2,78
34	7,87	9,96	2,27E-05	2,64E-03	6,36	1,30	1,02	1,76E-03	-2,75
35	7,87	9,85	2,34E-05	2,04E-03	6,32	1,29	1,03	1,24E-03	-2,91
36	7,84	9,91	2,67E-05	3,00E-03	6,35	1,27	1,02	2,01E-03	-2,70
37	7,66	9,56	3,46E-05	2,22E-03	6,20	1,31	1,08	2,07E-03	-2,68
38	7,44	9,16	4,32E-05	1,52E-03	6,03	1,39	1,20	2,54E-03	-2,60
39	7,68	10,07	1,39E-05	3,28E-03	6,42	1,25	1,01	3,43E-03	-2,46
40	7,86	10,05	1,87E-05	2,77E-03	6,41	1,25	1,01	1,87E-03	-2,73
41	7,56	9,57	1,36E-05	1,11E-03	6,22	1,28	1,10	1,31E-03	-2,88
42	7,64	9,59	1,82E-05	1,34E-03	6,23	1,27	1,09	1,29E-03	-2,89
43	7,69	9,61	2,24E-05	1,51E-03	6,23	1,28	1,08	1,30E-03	-2,89
44	7,88	9,54	4,61E-05	1,75E-03	6,19	1,32	1,08	9,92E-04	-3,00
45	7,72	10,10	1,37E-05	3,14E-03	6,44	1,23	1,01	2,94E-03	-2,53
46	7,78	9,59	2,47E-05	1,32E-03	6,23	1,27	1,09	9,10E-04	-3,04
47	7,77	9,45	4,58E-05	1,80E-03	6,15	1,35	1,10	1,30E-03	-2,89
48	7,58	9,99	1,22E-05	2,97E-03	6,37	1,31	1,01	3,96E-03	-2,40
49	7,55	9,35	2,84E-05	1,45E-03	6,11	1,35	1,12	1,66E-03	-2,78
50	7,64	10,03	1,25E-05	2,91E-03	6,39	1,29	1,01	3,38E-03	-2,47
51	7,72	9,94	1,68E-05	2,61E-03	6,35	1,31	1,01	2,41E-03	-2,62
52	7,39	9,40	2,38E-05	1,78E-03	6,13	1,35	1,14	3,39E-03	-2,47
53	7,71	9,67	2,46E-05	1,96E-03	6,24	1,33	1,05	1,72E-03	-2,76
54	7,73	9,65	2,33E-05	1,62E-03	6,24	1,29	1,07	1,33E-03	-2,88
55	7,72	9,60	2,32E-05	1,48E-03	6,21	1,32	1,07	1,25E-03	-2,90
56	7,73	9,42	3,84E-05	1,50E-03	6,14	1,34	1,11	1,18E-03	-2,93
57	7,79	10,04	1,79E-05	3,06E-03	6,40	1,27	1,01	2,50E-03	-2,60
59	7,76	9,00	8,96E-05	7,57E-04	5,90	1,45	1,40	8,48E-04	-3,07

<p>ANNEXE 10 : COMPLEXES SULFATÉS</p> <p>molalités</p>
--

Ech.	NaSO4	KSO4	CaSO4	MgSO4	SrSO4
18	6,06E-04	9,72E-06	1,40E-03	1,17E-03	4,33E-05
19	2,05E-04	4,18E-06	4,79E-04	3,30E-04	1,97E-05
20	4,13E-04	7,38E-06	9,73E-04	7,70E-04	2,97E-05
21	3,87E-06	1,49E-07	1,39E-05	1,09E-05	8,13E-07
22	3,56E-07	8,73E-09	1,31E-06	1,12E-06	7,86E-08
23	1,03E-06	2,99E-08	2,60E-06	1,89E-06	1,87E-07
24	6,25E-04	9,29E-06	1,51E-03	1,25E-03	4,03E-05
25	3,92E-04	6,75E-06	9,38E-04	7,76E-04	3,04E-05
27	2,38E-04	5,65E-06	4,07E-04	2,70E-04	2,26E-05
29	1,56E-04	4,56E-06	2,95E-04	1,68E-04	1,85E-05
30	2,80E-05	8,24E-07	3,71E-05	1,43E-05	2,90E-06
31	2,74E-06	1,16E-07	1,11E-05	8,90E-06	6,35E-07
32	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
33	3,56E-07	1,15E-08	8,81E-07	6,48E-07	6,70E-08
34	2,82E-07	7,99E-09	6,19E-07	4,62E-07	4,46E-08
35	1,93E-05	4,46E-07	4,61E-05	3,46E-05	2,31E-06
36	2,18E-05	5,88E-07	4,53E-05	3,46E-05	3,19E-06
37	1,88E-04	6,19E-06	4,41E-04	2,52E-04	2,72E-05
38	9,09E-05	4,13E-06	1,48E-04	7,89E-05	1,24E-05
39	4,59E-07	2,38E-08	2,22E-06	1,93E-06	1,35E-07
40	8,26E-07	3,14E-08	3,06E-06	2,56E-06	2,24E-07
41	7,24E-04	1,17E-05	1,65E-03	1,46E-03	5,76E-05
42	6,15E-04	1,03E-05	1,41E-03	1,22E-03	5,10E-05
43	5,17E-04	8,74E-06	1,19E-03	1,03E-03	4,40E-05
44	3,62E-05	1,02E-06	7,84E-05	5,47E-05	4,59E-06
45	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
46	6,54E-04	1,18E-05	1,60E-03	1,45E-03	4,98E-05
47	1,90E-05	6,52E-07	3,49E-05	1,96E-05	2,78E-06
48	4,04E-06	3,12E-07	1,72E-05	1,43E-05	8,97E-07
49	1,03E-06	2,97E-08	1,24E-06	5,94E-07	1,14E-07
50	5,72E-08	3,27E-09	2,68E-07	2,23E-07	1,31E-08
51	2,94E-07	1,32E-08	9,40E-07	6,78E-07	6,90E-08
52	8,50E-05	2,99E-06	1,59E-04	8,13E-05	1,45E-05
53	1,97E-04	4,16E-06	4,33E-04	3,09E-04	2,01E-05
54	4,50E-04	6,97E-06	1,08E-03	9,52E-04	3,14E-05
55	3,23E-04	5,57E-06	7,30E-04	5,50E-04	2,68E-05
56	1,66E-05	4,34E-07	2,17E-05	1,01E-05	2,12E-06
57	4,52E-06	1,46E-07	1,51E-05	1,17E-05	8,97E-07
59	1,63E-04	5,57E-06	2,59E-04	1,26E-04	3,07E-05

<p>ANNEXES 10 : COMPLEXES CARBONATÉS</p> <p>molalités</p>

Ech.	NaHCO ₃	CaHCO ₃	MgHCO ₃	SrHCO ₃	NaCO ₃	CaCO ₃	MgCO ₃	SrCO ₃
18	6,11E-05	1,54E-04	8,96E-05	4,90E-06	1,59E-06	8,32E-06	1,00E-05	2,64E-07
19	6,44E-05	1,46E-04	6,98E-05	6,13E-06	2,13E-06	1,13E-05	1,11E-05	4,75E-07
20	6,03E-05	1,47E-04	8,13E-05	4,62E-06	1,96E-06	1,04E-05	1,19E-05	3,27E-07
21	2,65E-05	8,15E-05	4,46E-05	4,87E-06	7,85E-07	6,43E-06	7,27E-06	3,85E-07
22	2,35E-05	7,37E-05	4,39E-05	4,51E-06	7,68E-07	6,45E-06	7,94E-06	3,95E-07
23	3,14E-05	6,79E-05	3,44E-05	5,02E-06	1,25E-06	7,15E-06	7,47E-06	5,28E-07
24	5,23E-05	1,40E-04	8,03E-05	3,82E-06	1,78E-06	9,80E-06	1,16E-05	2,68E-07
25	6,01E-05	1,49E-04	8,58E-05	4,95E-06	1,65E-06	8,98E-06	1,07E-05	2,98E-07
27	9,42E-05	1,73E-04	7,99E-05	9,82E-06	3,03E-06	1,17E-05	1,11E-05	6,65E-07
29	7,55E-05	1,57E-04	6,22E-05	1,01E-05	2,41E-06	1,04E-05	8,47E-06	6,67E-07
30	8,52E-05	1,28E-04	3,43E-05	1,03E-05	4,98E-06	1,50E-05	8,28E-06	1,20E-06
31	2,31E-05	7,99E-05	4,45E-05	4,68E-06	6,11E-07	5,66E-06	6,52E-06	3,31E-07
32	2,41E-05	7,47E-05	4,43E-05	4,35E-06	8,81E-07	7,33E-06	8,99E-06	4,27E-07
33	3,23E-05	6,90E-05	3,54E-05	5,37E-06	1,47E-06	8,20E-06	8,64E-06	6,39E-07
34	3,59E-05	6,80E-05	3,54E-05	5,02E-06	1,51E-06	7,51E-06	8,04E-06	5,55E-07
35	4,01E-05	8,56E-05	4,46E-05	4,38E-06	1,55E-06	8,44E-06	9,09E-06	4,32E-07
36	4,94E-05	8,99E-05	4,77E-05	6,48E-06	1,89E-06	8,96E-06	9,84E-06	6,46E-07
37	1,05E-04	2,59E-04	1,03E-04	1,64E-05	2,81E-06	1,50E-05	1,23E-05	9,47E-07
38	1,50E-04	3,97E-04	1,48E-04	3,39E-05	5,13E-06	1,88E-05	1,44E-05	1,61E-06
39	2,04E-05	8,38E-05	5,05E-05	5,23E-06	4,21E-07	4,66E-06	5,83E-06	2,91E-07
40	2,18E-05	6,88E-05	3,98E-05	5,15E-06	7,32E-07	6,22E-06	7,47E-06	4,65E-07
41	5,50E-05	1,39E-04	8,50E-05	4,95E-06	9,54E-07	4,99E-06	6,36E-06	1,78E-07
42	5,89E-05	1,45E-04	8,68E-05	5,34E-06	1,27E-06	6,67E-06	8,33E-06	2,47E-07
43	6,51E-05	1,59E-04	9,53E-05	5,98E-06	1,55E-06	8,22E-06	1,03E-05	3,10E-07
44	8,35E-05	1,92E-04	9,32E-05	1,15E-05	3,72E-06	1,83E-05	1,83E-05	1,10E-06
45	1,70E-05	7,65E-05	4,38E-05	4,20E-06	3,84E-07	4,71E-06	5,62E-06	2,58E-07
46	5,44E-05	1,42E-04	8,95E-05	4,54E-06	1,59E-06	8,93E-06	1,17E-05	2,85E-07
47	1,03E-04	2,11E-04	8,25E-05	1,72E-05	4,63E-06	1,92E-05	1,54E-05	1,56E-06
48	2,09E-05	7,59E-05	4,41E-05	4,05E-06	4,22E-07	4,07E-06	4,85E-06	2,17E-07
49	1,13E-04	1,66E-04	5,55E-05	1,56E-05	4,25E-06	1,16E-05	7,96E-06	1,09E-06
50	1,82E-05	7,22E-05	4,18E-05	3,60E-06	3,96E-07	4,21E-06	5,03E-06	2,10E-07
51	2,64E-05	7,28E-05	3,66E-05	5,47E-06	8,06E-07	5,84E-06	6,04E-06	4,39E-07
52	1,44E-04	3,44E-04	1,22E-04	3,21E-05	2,50E-06	1,06E-05	7,76E-06	9,87E-07
53	6,60E-05	1,40E-04	6,98E-05	6,65E-06	1,90E-06	9,39E-06	9,61E-06	4,46E-07
54	6,34E-05	1,56E-04	9,51E-05	4,63E-06	1,55E-06	8,49E-06	1,07E-05	2,52E-07
55	6,21E-05	1,44E-04	7,56E-05	5,40E-06	1,75E-06	8,94E-06	9,67E-06	3,36E-07
56	1,15E-04	1,77E-04	5,71E-05	1,76E-05	5,45E-06	1,61E-05	1,07E-05	1,61E-06
57	2,83E-05	8,02E-05	4,34E-05	4,89E-06	8,11E-07	6,15E-06	6,89E-06	3,75E-07
59	1,63E-04	4,37E-04	1,48E-04	5,30E-05	1,14E-05	4,11E-05	2,87E-05	4,99E-06

ANNEXE 11

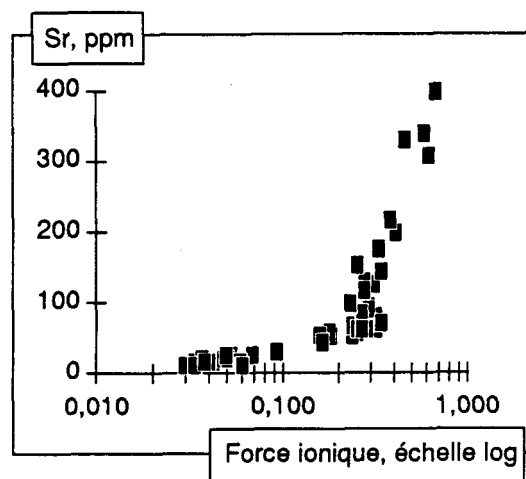
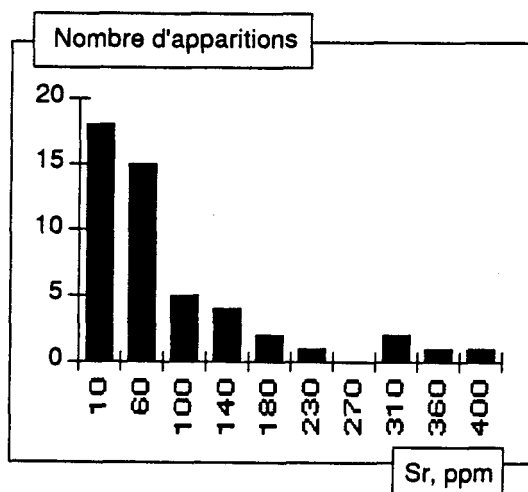
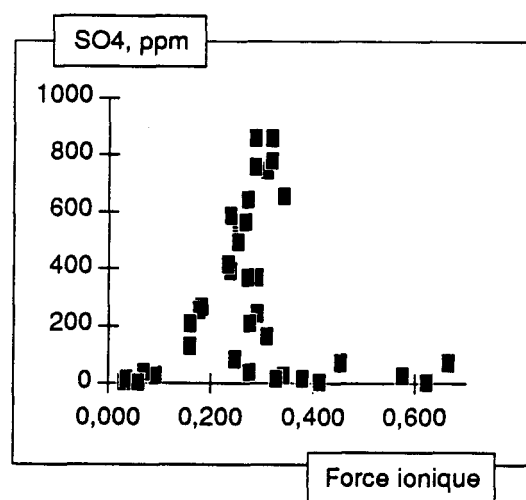
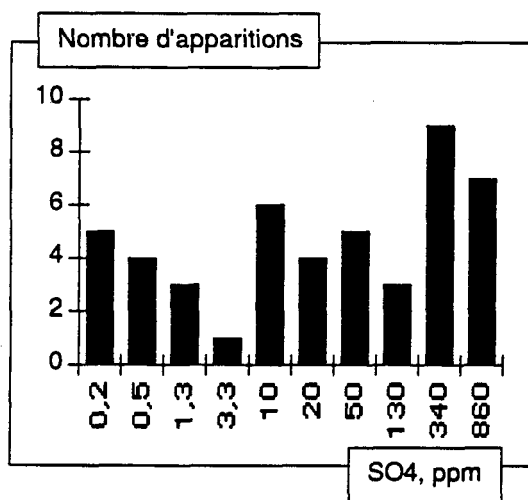
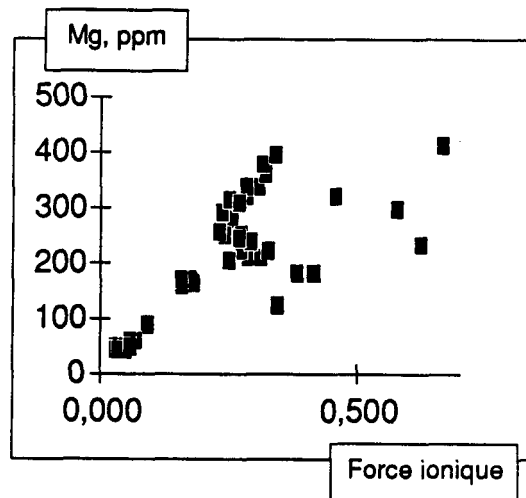
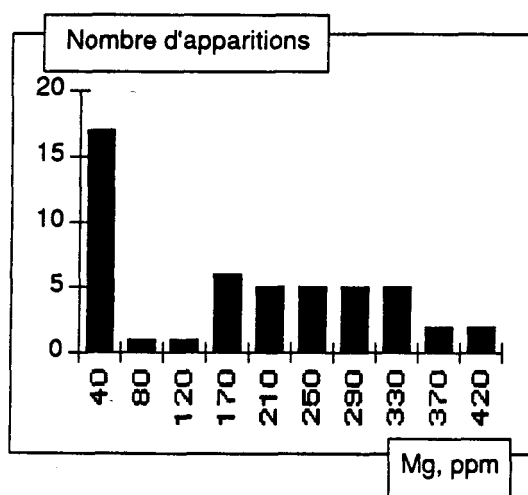
Produits de solubilité et taux de saturation

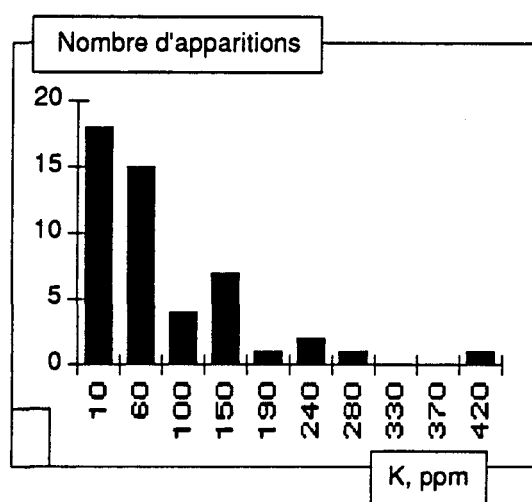
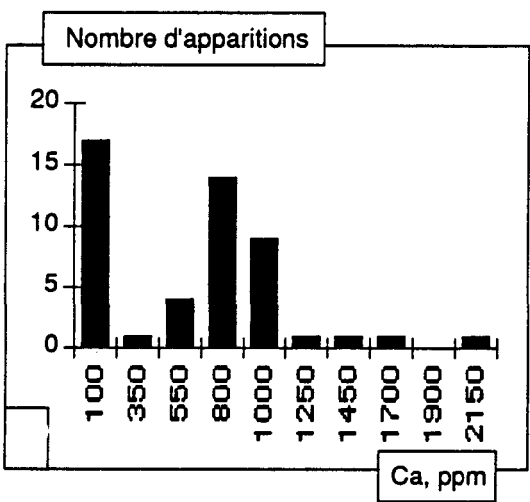
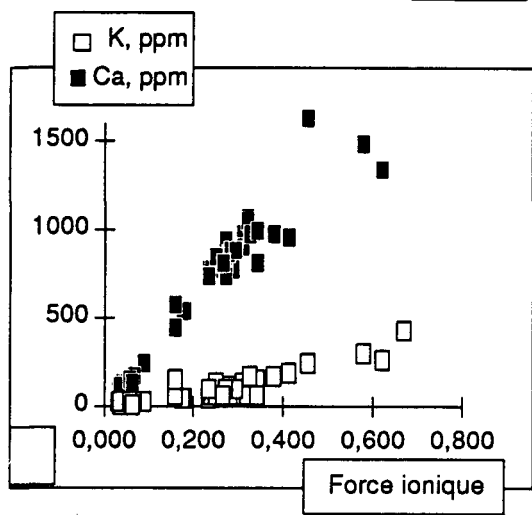
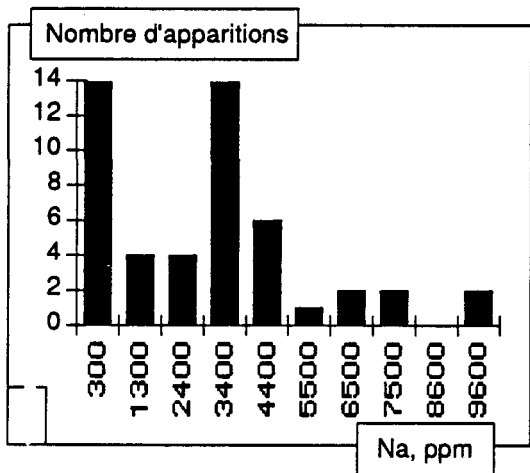
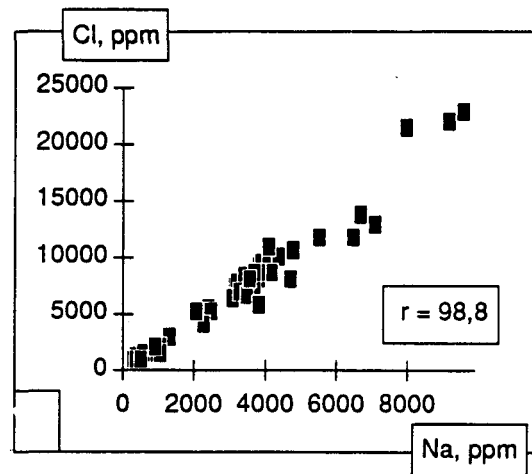
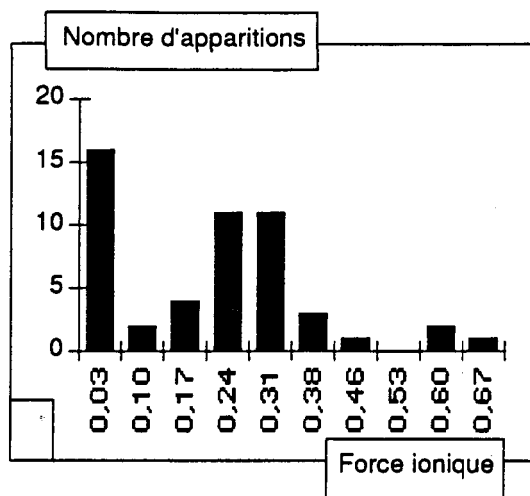
* Effet des complexes non inclus

** Effet des complexes inclus

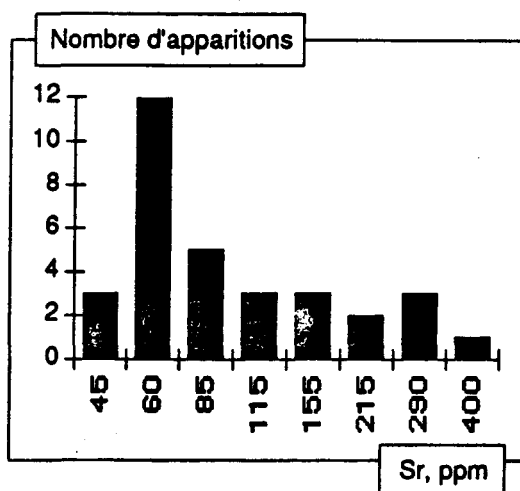
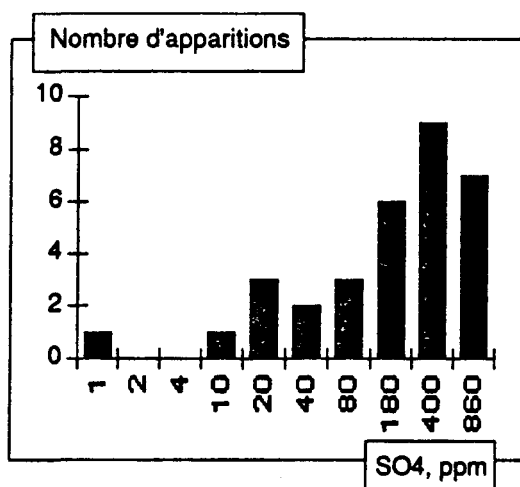
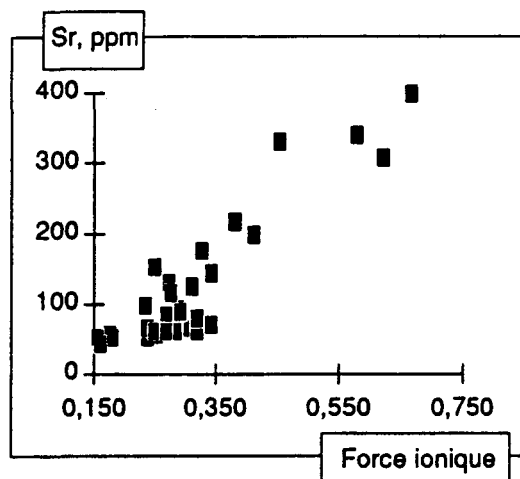
Echant.	% sat calc apparente *	PKc calcite (Gieskes) **	Sat calcite (Gieskes) **	PKc calcite (Langmuir) *	% sat calc **	pkdolo (Langmuir) *	% sat dolo **
18	1034	6,44	151	8,40	91	16,60	63
19	1082	6,60	155	8,43	135	16,62	81
20	1381	6,51	181	8,47	140	16,65	84
21	352	6,88	46	8,39	69	16,59	47
22	336	6,89	43	8,39	68	16,59	48
23	387	6,88	51	8,41	82	16,61	52
24	1216	6,43	183	8,38	102	16,58	70
25	976	6,49	149	8,38	93	16,58	65
27	1330	6,44	159	8,47	156	16,65	86
29	1127	6,41	145	8,43	124	16,62	68
30	1312	6,37	159	8,43	179	16,62	81
31	293	6,86	38	8,38	58	16,57	40
32	366	6,88	46	8,37	74	16,57	53
33	545	6,88	63	8,50	119	16,66	66
34	469	6,90	58	8,48	102	16,65	59
35	561	6,75	82	8,40	92	16,60	60
36	474	6,79	68	8,38	92	16,57	62
37	1722	6,48	247	8,42	174	16,62	97
38	4977	6,15	324	8,62	373	16,69	137
39	231	6,87	28	8,36	44	16,53	31
40	296	6,86	37	8,36	59	16,53	41
41	595	6,44	97	8,35	46	16,51	33
42	714	6,45	114	8,35	61	16,50	43
43	886	6,48	143	8,36	77	16,53	55
44	2142	6,47	294	8,42	215	16,62	131
45	216	6,85	24	8,35	42	16,48	28
46	976	6,45	154	8,35	81	16,50	57
47	2871	6,41	287	8,55	315	16,67	138
48	304	6,94	32	8,53	63	16,67	35
49	1553	6,32	141	8,55	190	16,67	77
50	233	6,91	28	8,41	48	16,61	33
51	384	6,88	44	8,48	81	16,65	46
52	1741	6,34	211	8,47	142	16,65	69
53	1252	6,64	143	8,56	159	16,68	77
54	938	6,54	155	8,37	86	16,57	62
55	1144	6,54	158	8,46	117	16,64	70
56	2001	6,37	220	8,50	234	16,66	102
57	319	6,89	42	8,38	64	16,58	43
59	11723	5,87	735	8,40	451	16,60	236

ANNEXE 12 : RÉPARTITIONS STATISTIQUES
ET RELATIONS AVEC LA FORCE IONIQUE
SUR L'ENSEMBLE DE L'ÉCHANTILLONNAGE





ANNEXE 13 : RÉPARTITIONS STATISTIQUES
ET RELATIONS AVEC LA FORCE IONIQUE
POUR LES FORCES IONIQUES SUPÉRIEURES A 0,15



ANNEXE 14 : ALGORITHME DU CALCUL DES COMPLEXES
--

Le calcul s'effectue suivant la méthode suggérée par Garrels et Christ (1967), en prenant pour hypothèse de départ que les taux de complexation en cations sont négligeables. Les molalités en ions libres sont donc égales aux molalités obtenues par analyse. A partir de cette hypothèse, on évalue successivement les complexes du sulfate, du bicarbonate et du carbonate par les équations de stabilité. Par exemple, supposons que A_i soit l'anion (SO_4 , HCO_3 ou CO_3), et B_j le métal (K, Na, Ca, Mg ou Sr) :

Notre hypothèse de départ s'écrit : $(B_j)_{\text{libre}} = (B_j)_{\text{total}}$

$$\text{Équation de stabilité : } \frac{(A_i)_{\text{libre}} * (B_j)_{\text{libre}}}{(A_i B_j)} = K_{ij} = \frac{(A_i)_{\text{libre}} * (B_j)_{\text{total}}}{(A_i B_j)}$$

$$\text{d'ou l'on déduit : } (A_i B_j) = \frac{(A_i)_{\text{libre}} * (B_j)_{\text{total}}}{K_{ij}}$$

$$\text{Équation de conservation de la masse de } A_i : (A_i)_{\text{total}} = (A_i)_{\text{libre}} + \sum_j (A_i B_j),$$

et en y reportant l'expression de $(A_i B_j)$, après avoir isolé $(A_i)_{\text{libre}}$, on établit facilement :

$$(A_i)_{\text{libre}} = (A_i)_{\text{total}} \frac{1}{1 + \sum_j ((B_j)_{\text{total}} / K_{ij})}$$

On effectue le même calcul pour les différents anions A_i . Une fois que tous les anions ont été passés en revue, on connaît approximativement la teneur en chaque complexe $A_i B_j$. On reporte ces complexes dans les équations de conservations des masses pour les métaux, et on obtient une estimation plus réaliste de la teneur libre en chaque cation.

$$(B_j)_{\text{libre}} = (B_j)_{\text{total}} - \sum (A_i B_j)$$

Les molalités $(A_i)_{\text{libre}}$ et $(B_j)_{\text{libre}}$ sont alors réintroduites au début du calcul dans les équations de stabilité des complexes. On en déduit une meilleure approximation des teneurs en complexes. Ces teneurs en complexes sont introduites dans les équations de conservation de masse, ce qui permet une meilleure approximation des teneurs en ions libres, et on recommence le tout, jusqu'à obtenir la stabilité de toutes les valeurs de molalités.

Garrels et Christ (1967) conseillent 10 itérations, nous avons constaté que les résultats ne variaient plus significativement après 5 itérations.

ANNEXE 15 : PLANS DE LA MINE NIOBEC

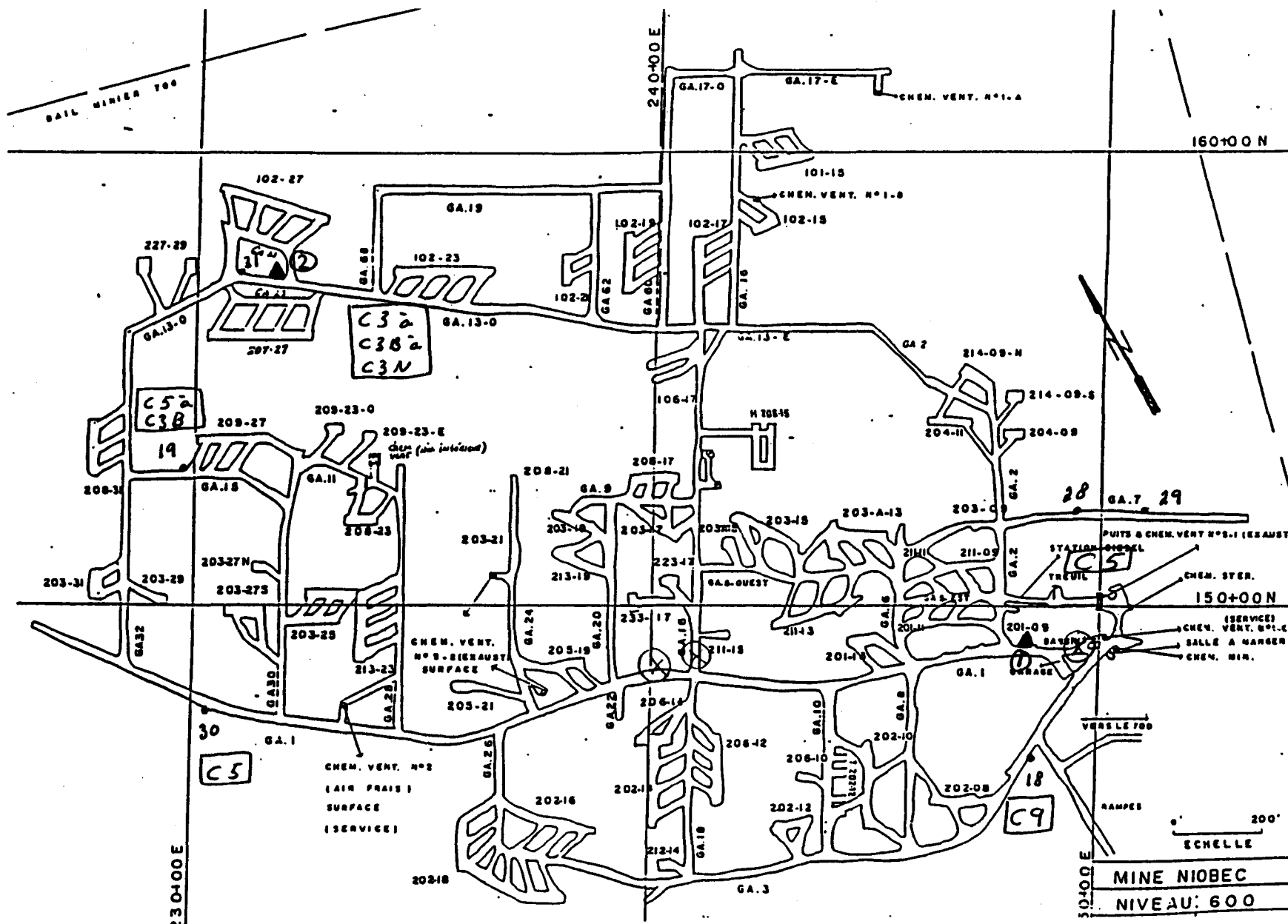


Figure A-3: Plan du niveau 600

