

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI

MÉMOIRE  
PRÉSENTÉ À  
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI  
COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN RESSOURCES RENOUVELABLES

PAR  
PIERRE-LUC GAUDREAULT

UTILISATION DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES (ETM) DANS LES  
AIGUILLES D'ÉPINETTE NOIRE (*Picea mariana* (MILL.) BSP) ET DANS  
L'HUMUS À DES FINS D'IDENTIFICATION D'UNE MINÉRALISATION  
POLYMÉTALLIQUE DE LA PROPRIÉTÉ PONTAX, BAIE-JAMES

Mai, 2012

© Pierre-Luc Gaudreault, 2012

## RÉSUMÉ

Le développement de nouvelles techniques d'exploration minérale avec l'analyse chimique des composantes biologiques de l'environnement pourrait présenter un grand intérêt commercial. La présente étude vise à comprendre la dynamique des éléments traces métalliques (ETM) bioaccumulé dans les aiguilles d'épinette noire (EPN) et adsorbé à l'humus (horizon A<sub>h</sub>) des sols pour la détection d'occurrence polymétallique sous couvert de dépôt glaciaire. Cette étude a été initiée en septembre 2009, dans la région de la Baie-James. Le site Pontax est localisé à 350 km au nord de Matagami dans le secteur de la rivière Pontax.

Dans un premier temps, ce travail a pour objectif de comprendre la dynamique des ETM dans l'environnement afin d'établir un lien entre l'enrichissement en ETM et le site d'échantillonnage (environnement d'échantillonnage) et ainsi, mieux comprendre la génération de fausse anomalie géochimique. Dans un deuxième temps, l'étude vise à valider l'utilisation de l'humus comme indicateur d'occurrence polymétallique. Dans un troisième temps, ce travail a pour but de valider l'utilisation de l'épinette noire comme bioindicateur d'occurrence polymétallique et ainsi, mieux concevoir l'interaction géochimique de cette plante avec son environnement. L'hypothèse testée est la suivante: les concentrations en ETM dans l'humus et dans les EPN sont liées à la géologie du socle et la géochimie du site d'échantillonnage.

L'étude est divisée en deux dispositifs. La Partie I permet de vérifier l'effet de l'environnement d'échantillonnage sur l'enrichissement en ETM à l'aide d'une grille d'échantillonnage systématique de 1082 échantillons d'humus, espacés de 25 m, le long de 20 lignes. Une analyse de variance (ANOVA) suivie d'un test de Tukey montrent des différences significatives en enrichissement en ETM entre trois sites d'échantillonnages : tourbière, forestier et bordure de rivière.

La Partie II permet de valider l'utilisation des aiguilles d'EPN et de l'humus comme indicateur d'occurrence polymétallique en Zinc (Zn) (Minéralisation du Lac Chambois). Le dispositif en deux transects (transect Minéralisation (TM) ; transect Témoin (TT)) de 270 m chacun compte une station d'échantillonnage au 10 m avec un duplicata d'échantillon d'humus et d'EPN à chaque station. Le TM recoupe perpendiculairement la minéralisation du Lac Chambois et le TT n'est disposé sur aucune anomalie géophysique de polarisation provoquée. Les résultats des teneurs en Zn ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) dans l'humus et dans les EPN indiquent distinctement la signature de la minéralisation. Les résultats démontrent la validité de l'utilisation de l'humus et des EPN pour cibler une occurrence polymétallique sous couvert de dépôt glaciaire. L'ensemble des connaissances acquises permet d'intégrer l'effet de l'environnement sur la génération de fausses anomalies géochimiques et aussi avoir des ouvertures importantes sur des projets de réhabilitation de sites contaminés.

*Mots-clés : humus, épinette noire, ETM, indicateur de minéralisation, biogéochimie*

## REMERCIEMENTS

Ce mémoire est le fruit du travail d'une équipe motivée et professionnelle. Je tiens donc à souligner la participation de Paméla Tremblay, Karen Gagné, Jordi Turcotte, Denis Walsh, Pascal Tremblay, Patrick Nadeau, Mathieu Cusson et Claire Fournier. Également, je remercie tous ceux et celles qui ont participé aux différentes étapes du projet, tant sur le terrain qu'en laboratoire.

Enfin, je veux remercier Daniel Lord et Rock Ouimet pour m'avoir fait confiance.

Merci au Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et Génie du Canada (CRSNG) et au Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies (FQRNT) qui m'ont permis, grâce à leur financement, de me concentrer uniquement sur ce projet.

Merci aux membres de ma famille qui représentent mes racines et qui me rappellent les priorités de la vie et qui n'ont jamais douté de moi... du moins je l'espère!

Finalement, un merci tout particulier à Réjean Girard pour le soutien qu'il m'a accordé en tout temps. Merci également de m'avoir fourni les moyens et les outils nécessaires à l'aboutissement de ce projet.

Merci de m'avoir fait confiance, et de m'avoir soutenu.

## TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES .....	iv
INTRODUCTION .....	2
1.1 L'élaboration de nouvelles techniques d'exploration sous couvert de dépôt glaciaire .....	2
1.2 Effet du substrat géologique sur la géochimie des végétaux et de l'humus des sols .....	3
1.3 Colloïdes et propriétés de complexation des ETM dans l'humus et utilisation de la pédogéochimie d'exploration minérale .....	5
1.3.1 Définition des colloïdes.....	5
1.4 L'utilisation de l'humus en pédogéochimie d'exploration minérale .....	10
1.5 Littérature sur l'utilisation des végétaux en biogéochimie d'exploration minérale .....	10
1.6 Hypothèses et objectifs .....	12
MATÉRIELS ET MÉTHODES .....	15
2.1 Description du site d'étude .....	15
2.1.1 Localisation .....	15
2.1.2 Climat.....	17
2.1.3 Géologie .....	17
2.1.4 Physiographie et hydrographie .....	18
2.1.5 Dépôts de surface .....	18
2.1.6 Description de la nature du sol : Gleysol.....	19
2.1.7 Couvert végétal .....	22
2.2 Méthodologie.....	23
2.2.1 Échantillonnage .....	23
2.2.2 Dispositif expérimental .....	24
2.2.3 Méthodes analytiques et traitement de l'humus .....	28
2.2.4 Méthodes analytiques et traitement des aiguilles d'épinette noire .....	30
2.2.5 Contrôle de la qualité analytique.....	30
2.2.6 Analyses statistiques .....	31
RÉSULTATS.....	38
3.1 Partie I .....	38
3.1.1 Statistiques descriptives .....	38
3.2 Analyse de variance.....	40
3.2.1 Enrichissement en ETM en fonction du site d'échantillonnage .....	40
3.2.2 Enrichissement en Zn en fonction du site d'échantillonnage .....	43
3.3 Partie II .....	47
3.3.1 Statistiques descriptives .....	47
3.3.2 Analyse géostatistique et variographie .....	48

3.3.3	Profil des variables .....	48
3.3.4	Effet de pépite relatif (EPR %).....	57
DISCUSSION.....		60
4.1	Partie I .....	60
4.1.1	Effet de l'environnement d'échantillonnage sur l'enrichissement en ETM .....	60
4.1.2	Effet d'une tourbière ombrotrophe sur les teneurs en Zn .....	61
4.2	Partie II.....	62
4.2.1	Analyse variographique du Zn dans l'humus .....	62
4.2.2	Caractérisation de la signature géochimique du Zn dans l'humus .....	63
4.2.3	Environnement physico-chimique de la minéralisation.....	64
4.2.4	Analyse variographique du Zn bioaccumulé dans les EPN .....	65
4.2.5	Caractérisation de la signature géochimique du Zn dans les aiguilles EPN .....	66
4.2.6	Bioaccumulation du Zn dans l'environnement de la minéralisation .....	67
4.2.7	Synthèse et perspectives .....	68
CONCLUSIONS .....		70
RÉFÉRENCES .....		73

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1.</b> Schéma conceptuel des facteurs pouvant influencer la géochimie des végétaux et de l'humus.....	4
<b>Figure 2.</b> Représentation schématique de l'effet de la sphaigne sur l'échange cationique (Gauthier, 2001).....	9
<b>Figure 3.</b> Localisation du site d'étude.....	16
<b>Figure 4.</b> Représentation schématique des dépôts de surface (Dessiné par Pierre-Luc Gaudreault). ....	19
<b>Figure 5.</b> Illustration du couvert végétal.....	23
<b>Figure 6.</b> Mise en plan des échantillons d'humus (n=1082) sur un fond topographique.....	25
<b>Figure 7.</b> Mise en plan des deux transects TM et TT sur fond topographique. L'étoile représente l'indice Chambois, forage en 2007.....	27
<b>Figure 8.</b> Schéma de la configuration des stations d'échantillonnage le long des deux transects TM et TT.....	28
<b>Figure 9.</b> Plan expérimental utilisé pour l'analyse de variance (ANOVA) des teneurs totales en ETM en fonction des trois sites d'échantillonnage (Bordure de rivière ; Forestière ; Tourbière).....	32
<b>Figure 10.</b> Exemple de variogramme $\gamma(h)$ . La courbe est obtenue à l'aide de l'équation 1 pour l'ensemble des distances $h$ possible, où $h =  z_i - z_{i+h} $ (tirée de Robertson, 2008).....	36
<b>Figure 11.</b> Effet de la moyenne transformé en logarithme naturel, des teneurs totales en ETM (NaPyr) entre les trois sites d'échantillonnage (Bordure de rivière (R) ; Forestière (F) ; Tourbière (T)).....	41
<b>Figure 12.</b> Représentation cartographique de la distribution par interpolation par voisins naturels de l'enrichissement en ETM dans l'humus (teneur totale) selon la procédure ArcGIS 9 Spatial Analyst.....	42
<b>Figure 13.</b> Effet de la moyenne des teneurs en Zn ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) (NaPyr) en fonction du site d'échantillonnage (Bordure de rivière (R) ; Forestière (F) ; Tourbière (T)). .....	44
<b>Figure 14.</b> Représentation cartographique de la distribution par interpolation par voisins naturels des teneurs en Zn ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) selon la procédure ArcGIS 9 Spatial Analyst.....	45

- Figure 15.** Synthèse des variations des teneurs moyenne en métaux ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) de 1082 échantillons d'humus (NaPyr) au niveau des sites d'échantillonnage (Bordure de rivière (R) ; Forestière (F); Tourbière (T)).....46
- Figure 16.** Semi-variogramme théorique de type sphérique des teneurs en Zn ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) le long des deux transects TM et TT (le nord étant vers la droite). (a) Profil du ratio Zn/C (NaPyr) le long des deux transects TM et TT. (b) Profil du Zn (EPN) bioaccumulé dans les aiguilles d'épinettes noires le long des deux transects TM et TT. Le rectangle représente la position relative de la minéralisation du Lac Chambois.....50
- Figure 17.** Semi-variogramme théorique de type sphérique des valeurs de pH ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) le long des deux transects TM et TT (le nord étant vers la droite). Le rectangle représente la position relative de la minéralisation du Lac Chambois.....51
- Figure 18.** Semi-variogramme théorique de type sphérique de la Teneur en eau dans les échantillons d'humus le long des deux transects TM et TT (le nord étant vers la droite). Le rectangle représente la position relative de la minéralisation du Lac Chambois. ....51
- Figure 19.** Profil descriptif des profondeurs d'échantillonnage (cm) de l'horizon Ah le long des deux transects TM et TT (le nord étant vers la droite). Le rectangle représente la position relative de la minéralisation du Lac Chambois. ....52
- Figure 20.** Semi-variogramme théorique de type sphérique des variables le long des deux transects TM et TT (le nord étant vers la droite). (a) Profil du %MO le long des deux transects TM et TT. (b) Profil de la CEC effective le long des deux transects TM et TT. (c) Profil du % SB effective le long des deux transects TM et TT. Le rectangle représente la position relative de la minéralisation du Lac Chambois.....54
- Figure 21.** Semi-variogramme théorique de type sphérique des variables d'enrichissement en ETM le long des deux transects TM et TT (le nord étant vers la droite). (a) Profil des teneurs totales en ETM (NaPyr) pour les échantillons d'humus le long des deux transects TM et TT. (b) Profil des teneurs totales en ETM (XRF) pour les échantillons d'EPN le long des deux transects TM et TT. Le rectangle représente la position relative de la minéralisation du Lac Chambois.....55
- Figure 22.** Semi-variogramme théorique de type sphérique des teneurs en carbone total et en azote le long des deux transects TM et TT (le nord étant vers la droite). (a) Profil des teneurs en carbone total (CT) pour les échantillons d'humus le long des deux transects TM et TT. (b) Profil des teneurs en Azote total pour les échantillons d'humus le long des deux transects TM et TT. Le rectangle représente la position relative de la minéralisation du Lac Chambois. ....57

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1.</b> Caractéristiques pédologiques de l'aire d'étude (tirée de Pierre-Luc Gaudreault).....	20
<b>Tableau 2.</b> Schéma descriptif d'un profil de sol de l'aire d'étude (tirée de Pierre-Luc Gaudreault).	21
<b>Tableau 3.</b> Détails du plan expérimental utilisé pour l'analyse de variance (ANOVA) des teneurs totales en ETM en fonction des trois sites d'échantillonnage (Bordure de rivière (R) ; Forestière (F); Tourbière (T)).....	33
<b>Tableau 4.</b> Statistiques descriptives des teneurs en ETM ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) (NaPyr) de 1082 échantillons d'humus pour les trois sites d'échantillonnages (Bordure de rivière ; Forestière ; Tourbière). .....	39
<b>Tableau 5.</b> Analyse de variance (ANOVA) de la moyenne transformé en logarithme naturel, des teneurs totales en ETM (NaPyr) entre les trois sites d'échantillonnage (Bordure de rivière ; Forestière ; Tourbière).....	41
<b>Tableau 6.</b> Analyse de variance (ANOVA) de la moyenne transformé en logarithme naturel, des teneurs Zn ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) (NaPyr), entre les trois sites d'échantillonnage (Bordure de rivière ; Forestière; Tourbière).....	44
<b>Tableau 7.</b> Statistiques descriptives des teneurs en Zn ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) dans l'humus et dans les aiguilles d'épinettes noires (EPN) et des paramètres physico-chimiques, des deux transects TM et TT.....	47
<b>Tableau 8.</b> Résumé des paramètres des variogrammes isotropes des teneurs en Zn dans l'humus et dans les EPN en ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) et des paramètres physico-chimiques de 112 échantillons d'humus, des deux transects TM et TT.....	58
<b>Tableau 9.</b> Classe de potentiel de déplacement d'anomalie pédogéochimique.....	64

**CHAPITRE 1**  
**INTRODUCTION**

## INTRODUCTION

### 1.1 L'élaboration de nouvelles techniques d'exploration sous couvert de dépôt glaciaire

Au Québec les minéralisations se situant à proximité d'affleurements ou faiblement recouvertes par un dépôt glaciaire ont déjà fait l'objet de travaux d'exploration. Le défi de l'industrie de l'exploration minérale est d'explorer les territoires recouverts d'une plus grande épaisseur de dépôts glaciaires. Ceux-ci représentent une portion importante du territoire (>90%) et empêchent les spécialistes de l'exploration de visualiser la nature même du substrat géologique sous-jacent. Par conséquent, les efforts et les coûts sont plus importants pour l'aménagement des travaux d'exploration.

L'élaboration de techniques d'explorations indirectes permettant de détecter des minéralisations sous un couvert relativement épais de dépôt glaciaire est maintenant au cœur de la problématique de l'exploration minérale. L'utilisation de la biogéochimie et la pédogéochimie dans un cadre d'exploration minérale consiste à doser chimiquement les éléments traces métalliques (ETM) pour déterminer la nature géochimique du substrat géologique sous-jacent. L'analyse des tissus de végétaux et d'humus ( $A_h$ , horizon organique) peut fournir de précieuses informations sur la source des ETM (milieu émetteur) et par la suite peut permettre de générer de nouvelles cibles d'exploration (Brooks et al., 1995). L'avantage de l'utilisation de ces techniques est qu'elles ont un coût relativement faible comparativement à une campagne de forage et elles sont réalisables sur de vastes territoires (Brooks et al., 1995 ; Dunn et al., 1995). On retrouve dans la littérature récente quelques études portant sur l'utilisation de la biogéochimie et la pédagéochimie d'exploration. Cependant, on ne rencontre aucune étude qui tient compte de l'effet du site d'échantillonnage (environnement d'échantillonnage) sur l'analyse des résultats. La principale limitation de ces approches est la

mauvaise connaissance de l'effet de l'environnement d'échantillonnage sur la signature en ETM.

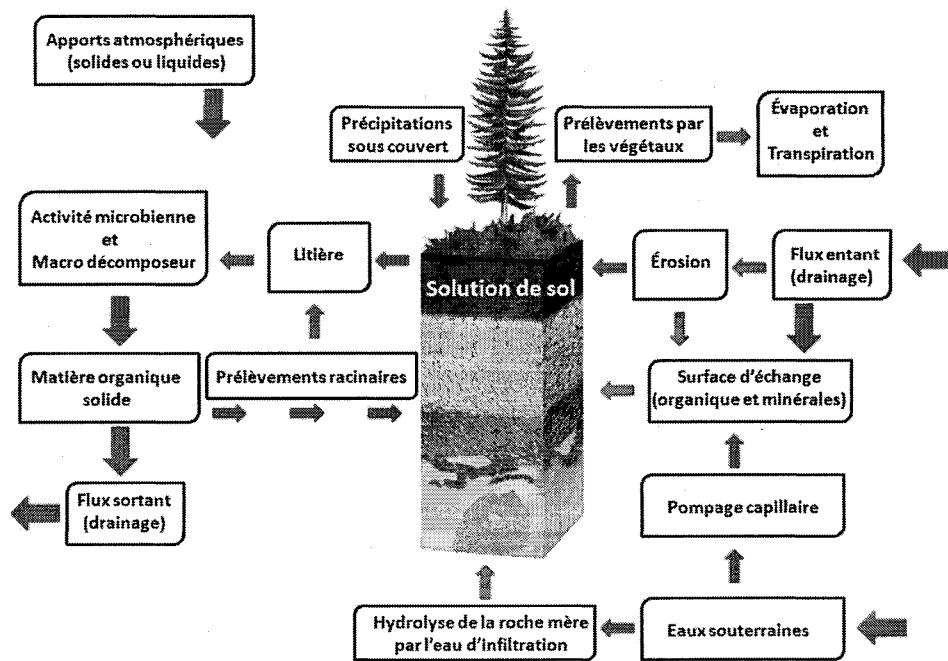
## 1.2 Effet du substrat géologique sur la géochimie des végétaux et de l'humus des sols

La géochimie du substrat géologique influence directement les concentrations et la nature des ETM dans l'humus et dans les végétaux (Baize, 1997). Du point de vue géochimique, la végétation et l'humus peuvent être considérés comme l'extension en surface du substrat géologique (Hulme et al., 2006). Les ETM du substrat géologique devront subir une altération chimique (hydrolyse) par l'eau d'infiltration et l'eau phréatique avant de migrer vers l'environnement de surface (milieu récepteur). Un sol développé sur un substrat géologique riche en un élément donné sera forcément riche en cet élément (Baize, 1997).

Différents modèles géochimiques, avec des degrés de complexité variés, ont été développés pour mieux comprendre la migration des ETM dans les sols de l'environnement de surface (milieu récepteur). Selon la littérature, plusieurs facteurs participent à la migration verticale des ETM vers le milieu récepteur.

La polarisation spontanée est un phénomène physique de diffusion des ETM par la génération d'un potentiel électrique en périphérie d'un corps conducteur métallique (minéralisation). Cette théorie électrochimique a été proposée par de nombreux auteurs (Sato et al., 1960 ; Govett et al., 1975 ; Goldberg, 1998 ; Hamilton, 1998). Ces auteurs supposent qu'il s'agit d'un phénomène d'oxydo-réduction. Le dessus du corps conducteur agit comme une cathode où il y a une réaction de réduction (gain d'électrons). La base de la minéralisation agit comme une anode où il y a réaction d'oxydation (perte d'électrons). Les ETM de l'anode vont vers la cathode et après vers le milieu récepteur générant une anomalie géochimique.

La transpiration du couvert végétal (principalement à travers les stomates des plantes) et l'évaporation de l'eau des sols participent à la migration verticale des ETM vers le milieu récepteur (Mann et al., 2005). La transpiration n'est pas homogène sur le territoire car elle varie selon l'importance du couvert végétal. La capillarité du dépôt glaciaire provoque l'ascension des ETM vers le milieu récepteur. Le flux ascensionnel d'eau capillaire à partir des eaux interstitielles est fortement influencé par la texture de la matrice et le type de dépôt glaciaire. L'ascension capillaire a été suggérée par Mann et al. (1997) comme un processus important dans la distribution et la redistribution des ions dans l'environnement près de la surface (au-dessus de la nappe phréatique). Le pompage sismique est un autre phénomène géologique mentionné dans la littérature (Cameron et al., 2005). La figure 1 montre comment les paramètres physico-chimiques et biologiques peuvent être déterminants dans la géochimie des végétaux et de l'humus.



**Figure 1.** Schéma conceptuel des facteurs pouvant influencer la géochimie des végétaux et de l'humus.

### 1.3 Colloïdes et propriétés de complexation des ETM dans l'humus et utilisation de la pédogéochimie d'exploration minérale

Seront détaillées dans ce qui suit certaines caractéristiques biotiques et abiotiques qui influencent la complexation et la mobilité des ETM dans l'environnement.

#### 1.3.1 Définition des colloïdes

La propriété la plus importante des colloïdes organiques et inorganiques du sol est qu'ils exposent une grande surface externe de charge électrique négative. Cette charge négative contribue à l'adsorption des ETM de charge électrique opposée (Citeau et al., 2001). Ces fractions colloïdales sont composées de fractions solides et de fractions aqueuses qui respectivement peuvent être fixes sur la matrice du sol ou être mobilisées par le drainage (Pansu et al., 2003). La fraction solide est constituée d'oxydes métalliques, de matière organique (MO), d'argiles, de carbonates et de silices. Les ETM présents dans la fraction solide se distribuent entre la fraction organique et la fraction minérale. Tandis que la fraction aqueuse est fondamentalement constituée des mêmes structures dans des proportions différentes.

Le rôle de ces colloïdes dans la dynamique des ETM dans les sols dépend en grande partie de leur abondance, de leurs propriétés de surface et de leur réactivité vis-à-vis les ETM. De nombreux travaux ont abordé les interactions colloïdes-ETM dans le but de fournir des données intégrables dans les modèles géochimiques. Cependant, peu de données existent sur les colloïdes naturels tels que ceux circulant dans les sols et générés par l'environnement (tourbière). Or dans les milieux naturels, les colloïdes sont constitués de différents composés qui dépendent fortement du milieu dont ils sont issus. En conséquence, il s'avère nécessaire d'étudier les propriétés de surface et la réactivité des colloïdes présents dans les systèmes

naturels. En première approche, la connaissance des teneurs totales en ETM dans les sols permet d'estimer la quantité de colloïdes dans la solution sol et ainsi de circonscrire les zones ayant de forts enrichissements en ETM.

### **1.3.1.1 Fraction organique (colloïdes organiques)**

La MO des sols montre une structure d'une grande hétérogénéité et d'une grande complexité. La MO se compose d'une fraction organique vivante (microflore, faune et racines des plantes) non décomposée et d'une fraction organique morte (débris d'origine animale ou végétale), plus ou moins décomposée. Pour cette dernière, on distingue généralement les substances non-humiques et les substances humiques. Les substances non-humiques sont des composés aux caractéristiques chimiques reconnaissables dont la majorité provient des constituants organiques de végétaux ou d'animaux ou de molécules excrétées par ces organismes dans l'environnement. Ce sont les constituants de ces résidus organiques qui sont à l'origine de la formation de la MO du sol. Brièvement, ces principaux constituants sont la cellulose, la lignine, les protéines, les tannins, les lipides... Les substances humiques (SH) résultent de la transformation des composés organiques du sol en composés humiques (humification). Généralement on distingue dans ces SH : les acides humiques, les acides fulviques et l'humines. Dans la présente étude nous ne faisons pas de distinction entre les différents complexes humiques mentionnés. Les SH possèdent des propriétés colloïdales dues à la présence de nombreux groupements fonctionnels, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques et amines, qui sont susceptibles d'agir comme donneurs de protons ou d'électrons. Ces groupements fonctionnels leur confèrent une grande CEC (capacité d'échange cationique) et des charges de surface variables avec le pH (Jones et al., 1998).

### 1.3.1.2 Fraction minérale (colloïdes minéraux de type argile)

L'argile possède aussi des propriétés colloïdales (charges électronégatives) avec une charge permanente qui permet l'adsorption des ETM. L'argile est un aluminosilicate formé par la superposition de feuillets de taille inférieure à 2 µm. La charge négative est due à l'aluminium dans l'argile ( $\text{SiAlO}_4^-$ ) comparativement au sable ( $\text{Si}_2\text{O}_4$ ) qui ne possède pas de charge négative. L'argile a donc une charge négative nette en raison de la substitution isomorphe de la silice ( $\text{Si}^{4+}$ ) par l'aluminium ( $\text{Al}^{3+}$ ) dans sa structure minérale. Le sol dans son ensemble n'a pas de charge électrique, la charge négative des particules d'argile étant équilibrée par la charge positive des ETM (cations) dans le sol. Les charges négatives associées à la substitution isomorphe sont considérées comme permanentes, car elles ne varient pas avec les changements de pH contrairement à la MO. La proportion d'argile dans un sol influencera, les propriétés physico-chimiques de la MO. La MO peut se glisser et être stabilisée dans le sol entre les feuillets d'argile ou dans les micropores des agrégats d'argiles et être inaccessible aux organismes minéralisateurs (non décomposable). Elle se trouve ainsi protéger contre la biodégradation. Il est important de tenir compte de la composition hétérogène des horizons du sol dans l'interprétation de carte géochimique (Gregorich et al., 1989 ; Skjemstad et al., 1993 ; Lützow et al., 2006).

### 1.3.1.3 Fraction aqueuse (colloïdale mobile dans la solution sol)

Les colloïdes mobiles de la solution sol sont des particules de minéraux argileux, de MO, d'hydroxydes métalliques et de SH qui peuvent représenter une voie de transfert des ETM à travers l'environnement (Grolimund et al., 1996). Les concentrations de colloïdes mobiles dans la solution sol sont fonction de l'état de drainage du milieu (Niehren et al., 1998). Les processus d'adsorption / désorption des ETM à la surface des colloïdes mobiles

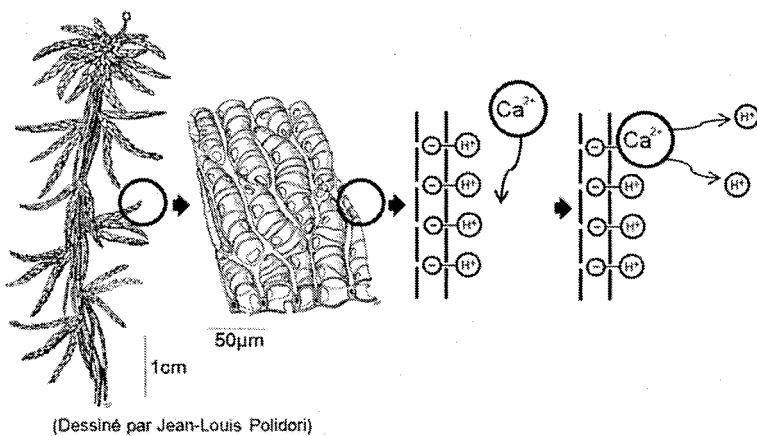
peuvent rapidement conduire à un équilibre entre la fraction solide et la fraction aqueuse d'un sol mal drainé. Cependant, la solution sol circulant rapidement sous l'action du drainage peut difficilement atteindre l'équilibre d'échange. Les colloïdes de la solution sol peuvent participer de façon importante à la génération d'importante concentration d'ETM dans l'environnement sans être liés à une minéralisation. Ce phénomène produira de fausse anomalie géochimique (De Haan, 1992).

#### **1.3.1.4 Effets d'une tourbière ombrotrophe sur la génération de colloïdes mobiles**

Au Québec, les tourbières occuperaient de 9 % à 12 % des milieux terrestres (Payette et al., 2001). Deux grands types de tourbières se distinguent selon la provenance des eaux. Les tourbières qui sont ravitaillées uniquement par l'eau des précipitations atmosphériques sont dites ombrotrophes (Payette et al., 2001). Les tourbières alimentées par l'eau des précipitations et par l'eau en provenance du bassin de drainage sont appelées minérotrophes. Ces dernières, en raison de l'enrichissement en éléments minéraux et en oxygène que procurent les eaux de drainage, ont un pH plus élevé et une végétation plus diversifiée composée de cypéracées, de bryophytes (mousses et sphaignes), d'arbustes, d'éricacées et d'arbres (EPN). Avec le temps, la croissance du dépôt de tourbe fait en sorte que les plantes à la surface ont de plus en plus de difficulté à accéder aux eaux enrichies en minéraux et le pH diminue. Par conséquent, la diversité végétale s'appauvrit, ce qui signifie que la tourbière s'ombrotrophise et que les sphaignes deviennent la principale composante végétale de l'écosystème (Payette et al., 2001).

Les sphaignes ont la capacité de créer leur propre environnement chimique (Pokrovsky et al., 2005 ; Klavins et al., 2009). Les sphaignes possèdent dans les parois de leurs cellules des molécules qui jouent le rôle d'« échangeurs cationiques » (Goffinet et al., 2008). L'acide

uronique constitue de 10 % à 30 % de la masse sèche des sphaignes. Cet acide est en grande partie responsable de l'approvisionnement en ETM des sphaignes. La fixation d'un ETM libérera des ions  $H^+$  dans le milieu et participera à son acidification (Goffinet et al., 2009). Les tourbières peuvent libérer dans le réseau hydrographique une quantité importante de colloïdes mobiles provenant de fractions de sphaignes. Leur présence joue un rôle majeur dans le transport et l'enrichissement des ETM dans l'environnement (figure. 2) (Pokrovsky et al., 2005 ; Klavins et al., 2009).



**Figure 2.** Représentation schématique de l'effet de la sphaigne sur l'échange cationique (Gauthier, 2001).

### 1.3.1.5 L'hétérogénéité de l'environnement d'échantillonnage

La concentration et la présence d'ETM dans l'environnement géochimique sont fortement influencées par la nature du matériel récolté. Cette hétérogénéité apporte une grande source de variation des teneurs en ETM. La présence d'ETM dans l'humus des sols résulte de la présence des cations libres dans l'environnement et parallèlement de la capacité du milieu récepteur à générer une anomalie géochimique (cible d'exploration). La présence du dépôt glaciaire à nos latitudes modèle le paysage forestier et le drainage, ce qui interagit fortement

sur l'empreinte géochimique du milieu. L'eau incluse dans les échantillons est un facteur important de la capacité des ETM à se déplacer dans le milieu.

#### **1.4 L'utilisation de l'humus en pédogéochimie d'exploration minérale**

Il y a une importante littérature sur l'utilisation de la pédogéochimie pour localiser de nouvelles cibles d'exploration minérale en intégrant les facteurs physico-chimiques du sol et les facteurs géomorphologiques de l'environnement. Plusieurs questions entourant la migration verticale et la mobilité des ETM restent encore en questionnement dans la communauté scientifique. Plusieurs auteurs mettent de l'avant des processus de diffusion électrochimique dans la génération d'anomalie pédogéochimique (Sato et al., 1960 ; Govett et al., 1975 ; Levitski et al., 1996 ; Goldberg, 1998 ; Hamilton, 1998 ). Les auteurs travaillent sur plusieurs problématiques de la pédogéochimie d'exploration (Antropova et al., 1992 ; Mazzucchelli, 1996 ; Lintern et al., 1997 ; Mann et al., 1997 ; Hamilton, 1998 ; Cornelius et al., 2007; Chipres et al., 2008 ; Ma et al., 2009 ). Les pédogéochimistes d'exploration sont maintenant confrontés à l'importance d'éviter les simulations géostatistiques directes sans intégrer les facteurs environnementaux dans l'interprétation des données géochimiques.

#### **1.5 Littérature sur l'utilisation des végétaux en biogéochimie d'exploration minérale**

La biogéochimie d'exploration utilise la capacité des végétaux à absorber et à concentrer les ETM de l'environnement et à les métaboliser dans leurs tissus. L'absorption des ETM par les végétaux est contrôlée physiologiquement par la plante elle-même (Lottermoser et al., 2008). Les végétaux peuvent modifier le pH de leur environnement racinaire pour provoquer la spéciation chimique des ETM et faciliter leur absorption dans les tissus. En effet, l'activité racinaire contrôle également la mobilité des ETM dans le sol (Moreno, 2007). À titre

d'exemple, la rhizosphère est un environnement plus corrosif pour les minéraux que la matrice du sol. Cela favorise la dissolution des fractions solides en raison de son acidification et par conséquent participe à augmenter la mobilité des ETM et leur absorption par les plantes (Moreno, 2007).

Les végétaux accumulent les ETM nécessaires à leur croissance et développement, mais sont également capables d'accumuler des ETM qui ne sont pas essentiels pour compléter leur cycle vital. Seule une faible proportion de la quantité totale d'ETM présents dans les sols est assimilable par les plantes via les racines. Il s'agit de la fraction présente dans la solution du sol et de la fraction qui peut passer rapidement de la phase solide à la phase solution. La biodisponibilité et la mobilité des ETM dans les sols dépendent donc des échanges entre les différentes phases. Ainsi, un ETM présent sous une forme adsorbée sera potentiellement plus mobile qu'un ETM inclus dans la structure des minéraux du sol, car la liaison qui le retient à la phase solide est de faible énergie. Les ETM métabolisés dans leurs tissus peuvent retourner dans le sol par sénescence ou par un simple bris des parties aériennes. Ce recyclage des ETM participe à accentuer l'empreinte géochimique d'un ETM donné dans le milieu récepteur (Ma et al., 2009).

La première initiative de mise en œuvre d'un programme de biogéochimie d'exploration revient à Cole (1965). Plusieurs auteurs mettent de l'avant la présence des communautés végétales distinctives aux sols métallifères (Brooks, 1972; Dunn et al., 1995). Malyuga (1963) a décrit la bioaccumulation des ETM par les plantes. Plusieurs autres travaux portent sur l'utilisation de la biogéochimie d'exploration pour circonscrire des cibles d'exploration minérale. Ces travaux ont touché une grande variété d'environnements et d'espèces de végétaux (Debnam, 1955; Nicolls et al., 1965 ; Groves et al., 1972 ; Hall et al., 1973 ; Brooks

et al., 1978 ; Cruickshank et al., 1986 ; Watters, 1988 ; Brooks et al., 1995 ; ; Cohen et al., 1999 ; Hill, 2002 ; Hill, 2004 ; Cornelius et al., 2007).

### 1.6 Hypothèses et objectifs

L'expérience décrite dans ce mémoire a été initiée en septembre 2009, dans la région administrative de la Baie-James. Elle aurait pour but de valider l'utilisation des méthodes d'exploration biogéochimiques et pédogéochimiques afin d'approfondir certains aspects des processus de transport horizontal et de l'interaction des ETM dans l'environnement.

Le projet de recherche se divise en deux parties. La Partie I est consacrée à l'effet du site d'échantillonnage sur la génération de fausse anomalie pédagéochimique. Dans la partie II, le prélèvement d'échantillons d'humus et d'échantillons d'aiguilles d'épinette noire permettra de valider ou non l'utilisation de l'épinette noire et de l'humus comme indicateur de la présence de minéralisation polymétallique. Après analyse préliminaire des données, nous nous sommes concentrés sur les teneurs en Zn bioaccumulé dans les aiguilles d'épinette noire et adsorbée dans l'humus des sols afin d'alléger la présentation des résultats.

Ainsi, la première hypothèse est qu'il y a une différence significative dans l'enrichissement en ETM en fonction du site d'échantillonnage. La deuxième hypothèse est que l'enrichissement en Zn ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) dans l'humus va augmenter en fonction de la proximité de la minéralisation polymétallique. La troisième hypothèse est que l'enrichissement en Zn ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) dans les aiguilles d'épinette noire va augmenter en fonction de la proximité de la minéralisation polymétallique.

Les objectifs de ce mémoire sont de 1) de comprendre la dynamique des ETM avec l'environnement d'échantillonnage; (2) de valider l'utilisation de l'humus comme indicateur d'occurrence polymétallique; et (3) de valider l'utilisation de l'épinette noire comme bioindicateur d'occurrence polymétallique.

**CHAPITRE 2**  
**MATÉRIELS ET MÉTHODES**

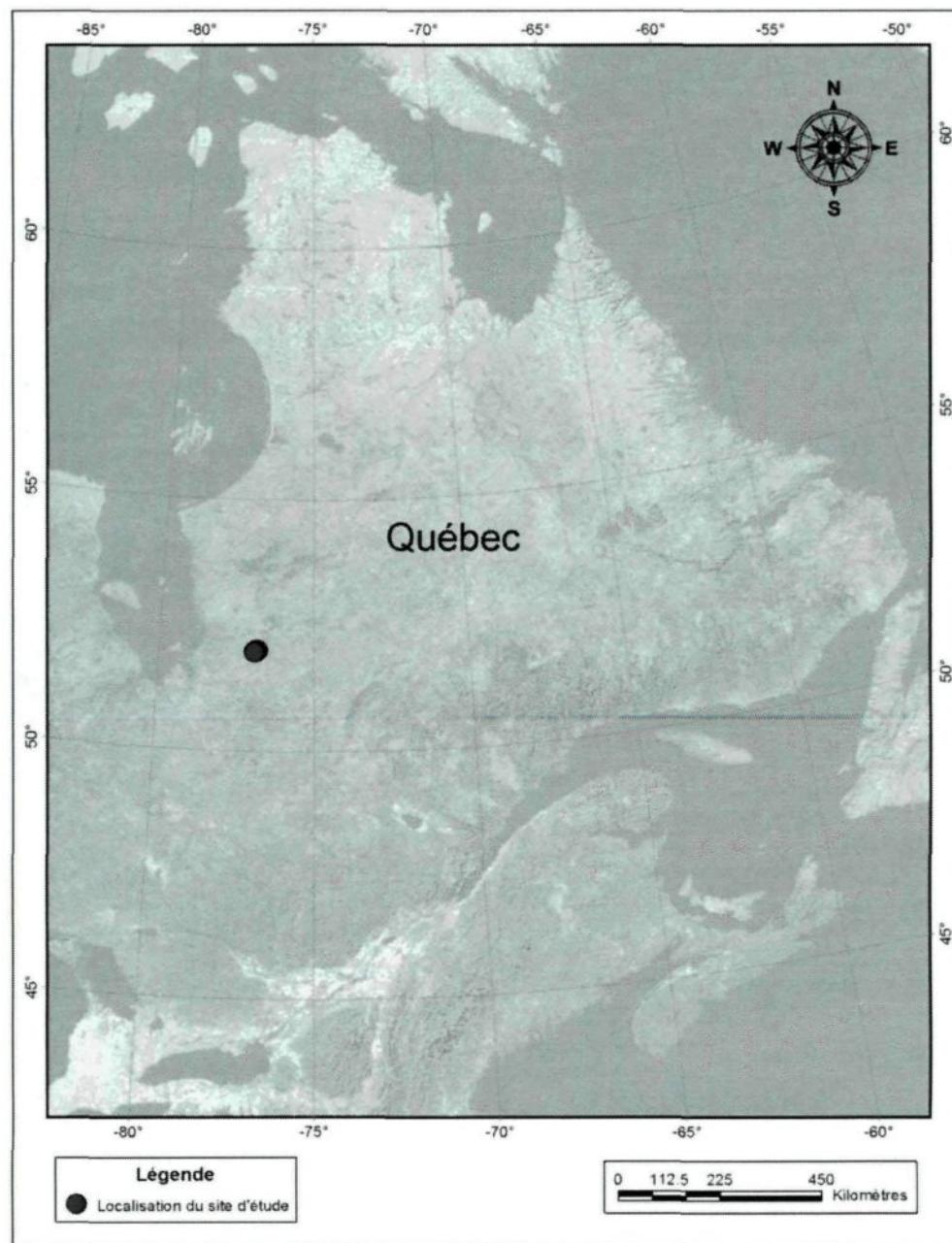
## MATÉRIELS ET MÉTHODES

Dans ce chapitre nous présenterons tout d'abord la région étudiée, puis la stratégie d'échantillonnage, et ensuite les protocoles d'échantillonnage ainsi que les méthodes analytiques utilisées pour l'obtention des résultats exploités au cours de cette étude.

### 2.1 Description du site d'étude

#### 2.1.1 Localisation

Le secteur d'étude est situé dans la région administrative Nord-du-Québec, dans la région des basses terres de la Baie-James (figure 3) et plus précisément à environ 130 km à l'est de la côte de la Baie James et à environ 70 km au nord de la rivière Rupert. Centrée à  $51^{\circ} 58'35''$  de latitude nord et  $76^{\circ} 52' 37''$  de longitude ouest, elle correspond au feuillet 32 B/15 du Système National de Références Cartographiques du Canada (SNRC).



**Figure 3.** Localisation du site d'étude.

### 2.1.2 Climat

Le site d'étude est sous l'influence d'un climat continental de type subpolaire froid. Les hivers sont très rudes avec une température moyenne de  $-25^{\circ}\text{C}$  pour le mois le plus froid (janvier). La saison hivernale débute en octobre avec les premières chutes de neige et les étés sont cléments avec une température moyenne de  $17^{\circ}\text{C}$  et pouvant même atteindre  $30^{\circ}\text{C}$  durant le mois le plus chaud (juillet). La moyenne annuelle des précipitations se chiffre à 765 mm dont environ 40 % tombe sous forme de neige. En été, la présence de courants froids et de glace dans la grande étendue d'eau de la Baie James, retarde le réchauffement des basses terres (Environnement Canada, 2005).

### 2.1.3 Géologie

La propriété Pontax est essentiellement comprise dans la province géologique du Supérieur, dont le socle est d'âge archéen ( $> 2,5$  milliards d'années). Elle est centrée sur une bande volcanique orientée NE-SO ( $\text{N}060^{\circ}$ ) faisant partie de la sous-province de LaGrande (Furic et al., 2007). La minéralisation occupe des zones fortement déformées, avec des sulfures (pyrite, sphalérite, chalcopyrite) et des veinules de minéraux d'argent (Furic et al., 2007). La bande volcanique comprend une série de basaltes coussinés à massifs, et une série de roches volcaniques et volcanoclastiques de composition intermédiaire à felsique. Les unités felsiques à intermédiaires encaissent l'indice du lac Chambois (Furic et al., 2007) . L'indice polymétallique du Lac Chambois a été découvert par Ressources Sirios inc. en 2007. Il s'agit d'une zone d'argent-zinc qui est caractérisée par des teneurs élevées en argent de l'ordre de plusieurs kg par tonne (Furic et al., 2007). Cette minéralisation en surface a été recoupée en 2007 par sept forages sur une longueur de 200 m. L'indice du lac Chambois a retourné des valeurs en rainurage allant jusqu'à 1,1 g/t Au, 876 g/t Ag, 0,8% Pb et 0,25% Zn sur 4,36

mètres. Ce potentiel a été confirmé lors de la première campagne de forage avec des intersections atteignant 210 g/T Ag, 0,22 g/t Au et 0,4 % Zn sur 4,5 m (Furic et al., 2007).

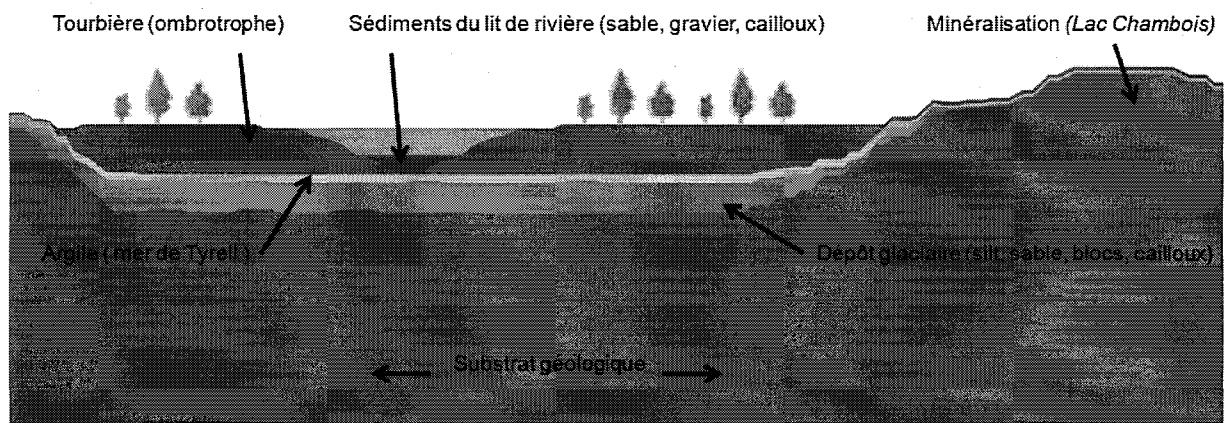
#### **2.1.4 Physiographie et hydrographie**

Le relief de la région est une plaine ondulée de collines inclinées vers la Baie James. Le territoire est caractérisé par de rares affleurements rocheux. L'altitude du terrain se situe entre 220 et 235 m. Le territoire appartient intégralement au bassin versant de la rivière Pontax. Le faible gradient de pente orienté Est – Ouest créé un réseau hydrographique constitué de lacs peu profonds et de ruisseaux lents et sinueux. Suite à la régression de la mer de Tyrrell, les dépressions topographiques ont été comblées par les argiles marines favorisant la création d'importantes tourbières.

#### **2.1.5 Dépôts de surface**

Au cours du Wisconsinien, la dynamique glaciaire a généré un important processus d'érosion sur la surface du Bouclier canadien et d'imposantes quantités de sédiments détritiques ont été incorporées à la masse glaciaire (Dyke et al., 1989). Selon le patron de déglaciation généralement accepté, la région aurait été complètement libre de glace il y a 8000 ans (Brosseau, 2008 ; Dyke et al., 2003) . Au fur et à mesure que la glace se retirait, la mer de Tyrrell a partiellement envahi le territoire à l'étude, sa limite ayant été fixée à 274 m d'altitude (Brosseau, 2008). Les épisodes particuliers du quaternaire (glaciation, réavancées glaciaires régionales, invasions marines et lacustres) ont laissé d'épais dépôts fins de limons et d'argile, sur lesquels se sont développées d'importantes tourbières. Les dépôts fins se sont déposés dans l'environnement marin alors que les dépôts sableux, plus grossiers, pré littoraux et littoraux, ont été déposés dans des environnements moins profonds. En haut de 300 mètres

d'altitude sur les buttes et collines, on trouve des dépôts glaciaires minces de till remanié en contexte périglaciaire en association avec de nombreux affleurements rocheux. La figure 4 illustre le profil général des sols et dépôt de surface sur le site d'étude.



**Figure 4.** Représentation schématique des dépôts de surface (Dessiné par Pierre-Luc Gaudreault).

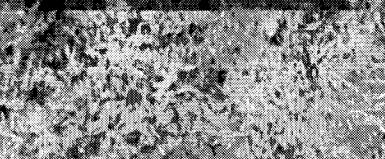
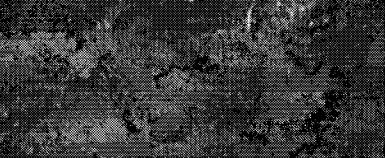
### 2.1.6 Description de la nature du sol : Gleysol

Les sols de l'ordre gleysolique ont des propriétés qui révèlent l'influence de périodes prolongées de saturation d'eau continue et un appauvrissement en oxygène au cours de la pédogenèse. La saturation en eau est due à la nappe phréatique élevée, au-dessus de la couche d'argile imperméable. La couleur de l'horizon organique est gris terne, marquée de taches brunes avec des horizons très peu différenciés (Agriculture Canada, 1987).

### 2.1.6.1 Classification des sols

Les horizons naturellement présents ont été classifiés selon le système canadien de classification des sols (Agriculture Canada, 1987). Les tableaux 1 et 2 présentent différents horizons de sols retrouvés sur l'aire d'étude et décrivent sommairement leurs caractéristiques et leurs textures.

**Tableau 1.** Caractéristiques pédologiques de l'aire d'étude (tirée de Pierre-Luc Gaudreault).

Horizon	Représentation schématique des profils de l'ordre gleysolique	Suffixes minuscules et caractéristiques
O		O : Horizon organique formé de mousses et de débris ligneux. O : La forme originelle de la MO est facilement reconnaissable.
Of		O: Horizon organique consistant surtout en matériaux fibrés dont on peut facilement retracer l'origine botanique. f : Couche organique la moins décomposée. Contenant de grandes quantités de fibres végétales non décomposées: couche fibrée.
Oh		O: Horizon organique composé de matériau humique, à un stade avancé de décomposition. h : Bas contenu en fibres, la plus haute densité apparente et la plus faible capacité de rétention d'eau à saturation.
Ahe		A : Horizon minéral : formé à la surface.Couche organique la plus décomposée h : Faibles quantités de fibres brutes: couche humique. e : L'éluviation d'argile par la présence de taches gris et un appauvrissement en argile (partie supérieure)
Ah		A : Horizon minéral: enrichi et accumulation de MO. h : Faibles quantités de fibres brutes: couche humique.
Bhtg		Bh:Horizon minéral: Accumulation de MO, mise en évidence par des couleurs relativement foncées, en comparaison avec l'horizon. t : illuvial et enrichi en argile g : Caractérisé par des couleurs grises
Cg		C: Horizon minéral: Accumulation d'argile

**Tableau 2.** Schéma descriptif d'un profil de sol de l'aire d'étude (tirée de Pierre-Luc Gaudreault).

<b>Gleysol régosolique (G.RQ)</b>	
<b>Horizon</b>	<b>Suffixes minuscules et caractéristiques</b>
	<b>Propriétés du gleysol régosolique</b>
	<b>Horizon Ah mince</b> <b>Horizon B absent</b> <b>Horizon C gleyifié</b>
10cm	O : Horizon organique formé de mousses et de débris ligneux. La forme originelle de la MO sont facilement reconnaissables.
5cm	Ah : Horizon minéral: enrichi et accumulation de MO. Faibles quantités de fibres brutes: couche humique formé à la surface.Couche organique décomposée
1cm	e : L'éluviation d'argile par la présence de taches gris et un appauvrissement en argile (partie supérieure)
20cm	Cg: Horizon minéral: Accumulation d'argile et caractérisé par des couleurs grises



### 2.1.7 Couvert végétal

Le secteur est situé dans le domaine bioclimatique de la pessière à mousse, une sous-zone de la forêt boréale continue, plus précisément à la transition entre le domaine bioclimatique de la pessière à mousses au sud et celui de la pessière à lichens au nord. La strate arborescente est composée de peuplements de résineux qui sont principalement constitués d'épinettes noires (*Picea Mariana* Mill BSP) en îlots et avec une faible proportion d'espèces compagnes dans les zones mésiques comme le mélèze (*Larix laricina* (Du Roi) K.Koch). Les formations de pins gris (*Pinus banksiana* Lamb) dans les sites xériques forment des peuplements de type ouvert. Les formations de feuillus sont caractérisées principalement par le bouleau à papier (*Betula papyrifera* Marshall). La strate arbustive est dominée par le rhododendron du Groenland (*Ledum groenlandicum*), le kalmia à feuilles étroites (*Kalmia angustifolia*), l'airelle à feuilles étroites (*Vaccinium angustifolium*) et par l'aulne rugueux (*Alnus incana* subsp. *rugosa* (DuRoi) R.T.Clausen) dans les zones mésiques. La strate muscinale des zones xériques est dominée par les lichens (*Cladonia rangiferina*, *C. mitis* et *C. stellaris*) avec des mousses composées principalement d'hypnes (*Pleurozium schreberi* et *Hylocomnium splendens*) et de sphaigne (*Sphagnum spp.*) et de dépressions dominées par les Cypéracées (*Carex spp.*).



**Figure 5.** Illustration du couvert végétal.

## 2.2 Méthodologie

### 2.2.1 Échantillonnage

Les échantillons d'humus ont un poids cible d'environ 1 kg de poids frais. L'horizon récolté dans les gleysols est l'horizon  $A_h$ . Dans les tourbières l'horizon échantillonné est l'horizon  $O_h$  caractérisé par la présence de composé humique et un bas contenu en fibre végétale. Les prélèvements d'humus ont été faits à une profondeur variant entre 0,05 et 0,7 m, à l'aide d'une pelle à main. La pelle à main était nettoyée et précontaminée avant que le trou ne soit creusé pour éviter une contamination résiduelle. Les prélèvements des aiguilles d'épinette noire ont été faits en récoltant le feuillage apical des deux dernières années de croissance. Les échantilleurs ont utilisé des sacs de plastique réversibles pour prélever l'échantillon d'humus et les aiguilles d'épinette noire, évitant ainsi tout contact direct entre les échantillons et leurs mains ou les instruments. L'échantillon d'humus était mis dans un sac en

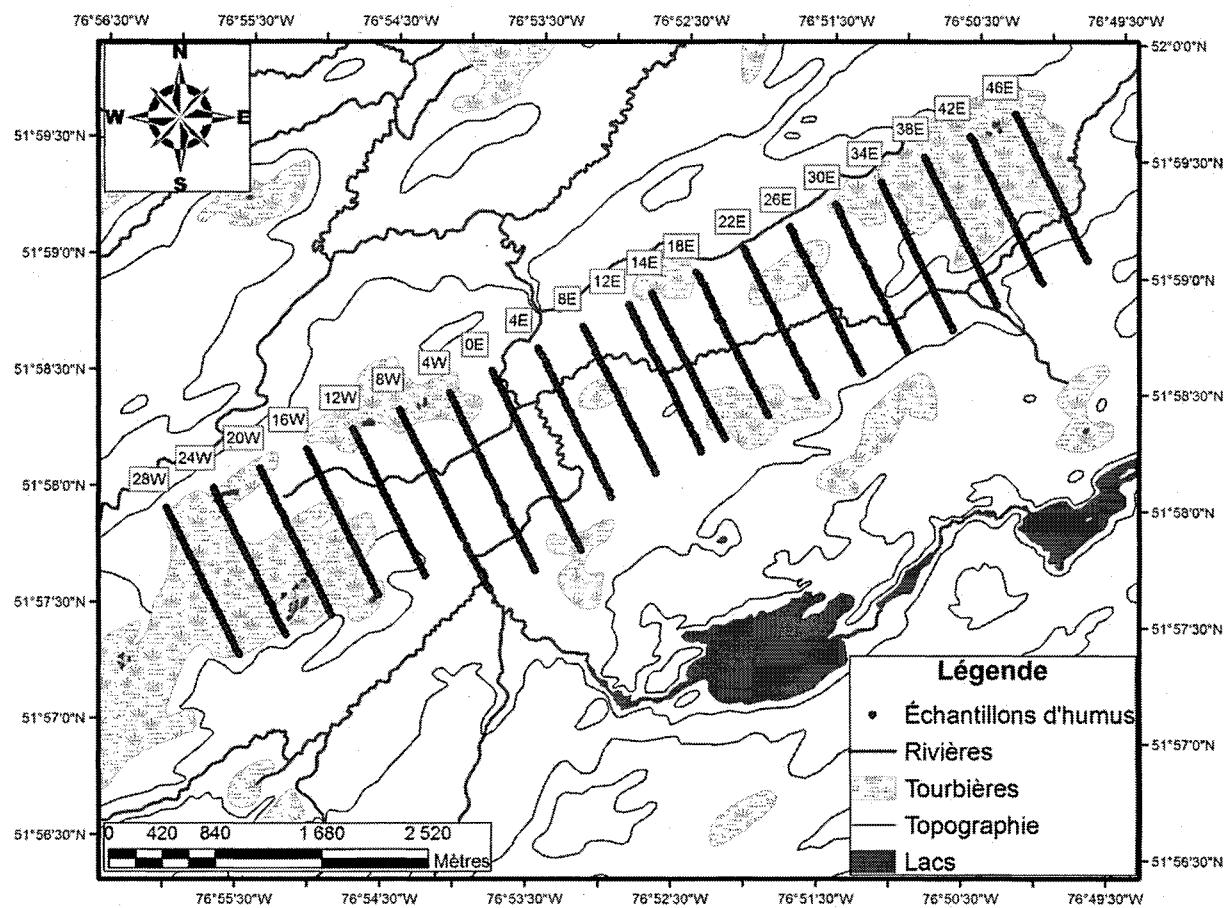
papier kraft puis scellé dans le sac en plastique. Les échantillons sont gardés au frais dans un réfrigérateur à 5°C. Le géoréférencement des échantillons a été effectué à l'aide d'un GPS (*Garmin GPSMAP 60*), le système de coordonnées utilisé est l'UTM (NAD27 Zone 18).

### **2.2.2 Dispositif expérimental**

#### **2.2.2.1 Partie I**

Le plan d'échantillonnage systématique est basé sur une grille régulière qui compte 1082 échantillons d'humus distribués le long de 17 lignes de 1300 m et 3 lignes de 1600 m. L'espacement entre les échantillons est 25 m, suivant les layons de ligne (figure. 6). Les lignes ont une distance de 400 m entre elles, sauf exception d'un espacement de 200 m entre les lignes 12 E et 14 E. Le dispositif permet de comparer l'enrichissement en ETM en fonction de trois sites d'échantillonnage (Bordure de rivière (R) ; Forestière (F) ; Tourbière (T)).

Dans la présente étude, nous avons choisi les teneurs en Zn adsorbée dans l'humus des sols afin de simplifier et d'alléger l'analyse. Bien que les paramètres physico-chimiques (pH, CEC, SB %, Teneur en eau...) n'aient pas été mesurés dans la partie I, nous avons utilisée l'enrichissement en ETM (Teneur totale en ETM) comme principales variable, nous permettant de tirer des conclusions sur l'effet de l'environnement sur l'enrichissement en ETM.



**Figure 6.** Mise en plan des échantillons d'humus (n=1082) sur un fond topographique.

### 2.2.2.2 Calcul de l'enrichissement en ETM

La teneur totale en ETM (53 éléments) d'un échantillon est utilisée ici comme indicateur de l'enrichissement en ETM. Cette normalisation permet d'uniformiser l'enrichissement en ETM d'un échantillon, nonobstant la masse atomique des différents éléments. L'ICP-MS étant un appareil de mesure linéaire, le dosage individuel des ETM dans un échantillon est fonction de la limite de détection (LD), car c'est elle qui fixe si un ETM est décelable. La concentration d'un ETM donné sera donc incrémentée par la limite de détection de cet élément.

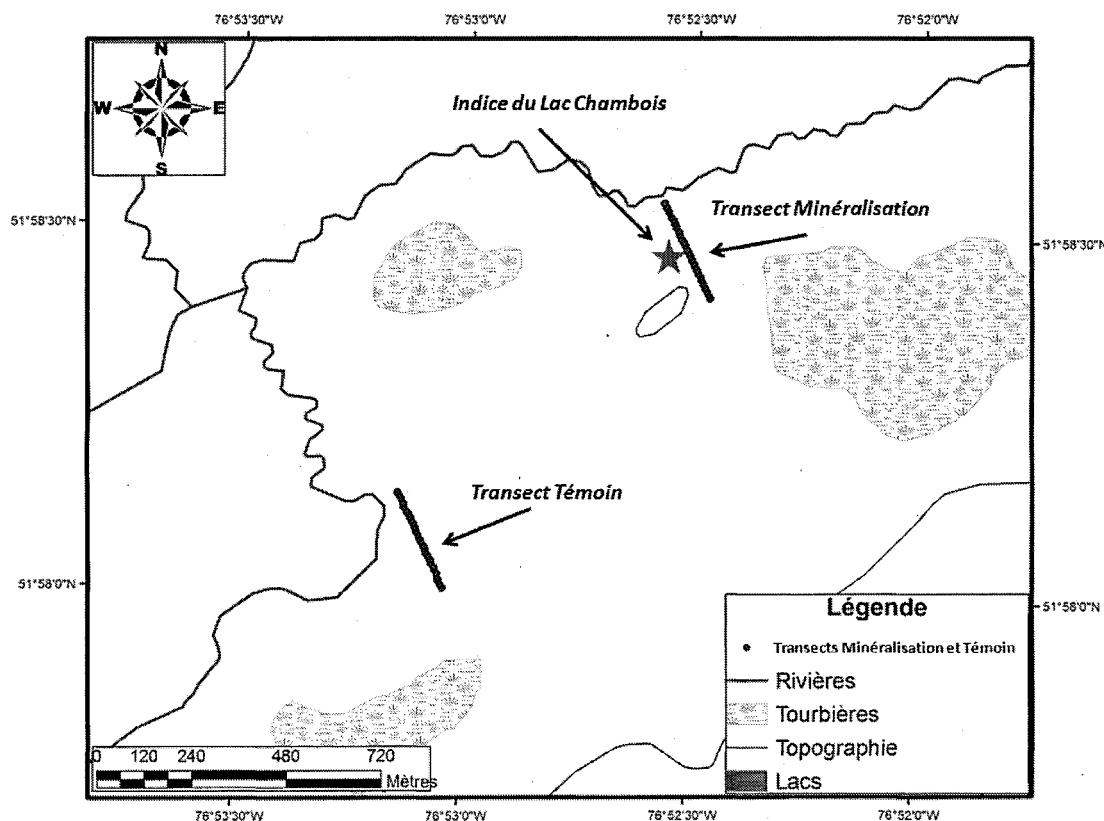
La teneur totale en ETM est exprimée sans unité et réalisée en effectuant la sommation des teneurs brutes de chaque cation dosé dans l'échantillon divisé par leurs moyennes respectives (Équation 1). Les teneurs totales en ETM dans le sol sont donc comparées aux teneurs moyennes en ETM des sols. Cette mesure est imparfaite, considérant que les cations ayant prépondérance, soit le sodium, le potassium, le calcium et le magnésium, ne sont pas dosés. Malgré ce handicap, nous avons jugé pertinent la prise en compte de ce facteur dans le cadre de cette étude (Juste et al., 1995 ; Baize et al., 2002).

[1]

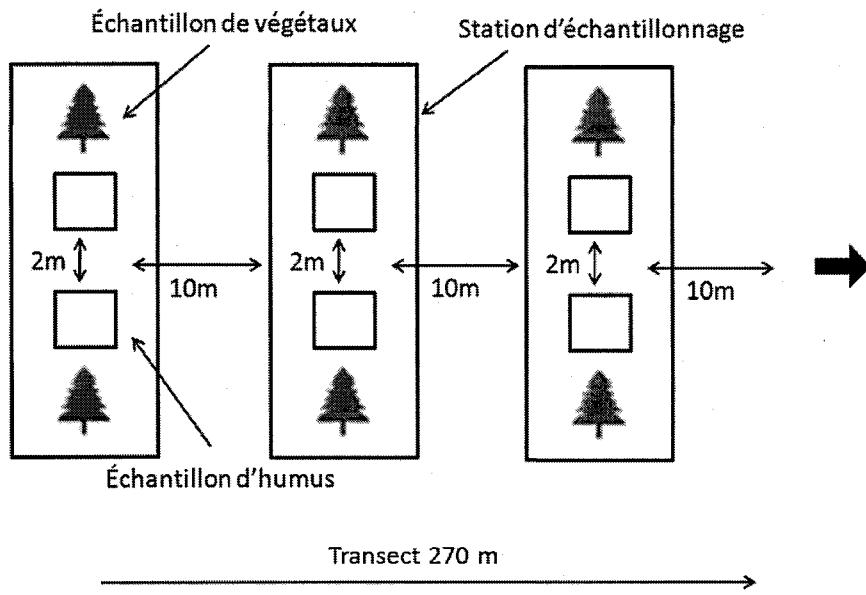
$$\text{(Teneur totale en ETM)} = \left( \frac{\text{Cu}}{\bar{\text{Cu}}} \right) + \left( \frac{\text{Ag}}{\bar{\text{Ag}}} \right) + \left( \frac{\text{Ni}}{\bar{\text{Ni}}} \right) + \left( \frac{\text{Pb}}{\bar{\text{Pb}}} \right) + \left( \frac{\text{X}_i}{\bar{\text{X}}_i} \right)$$

### 2.2.2.3 Partie II

Le plan d'échantillonnage est basé sur deux transects. Un transect minéralisation (TM) et un transect témoin (TT) qui comptent chacun une station d'échantillonnage à chaque 10 mètres. Chaque station d'échantillonnage compte un duplicata d'échantillon d'humus et d'aiguilles d'épinette noire (figure. 7 et 8). La longueur de chaque transect est de 270 m, pour un total de 56 échantillons d'humus et 56 échantillons d'aiguilles d'épinettes noires par transect. Le TM recoupe perpendiculairement la minéralisation du lac Chambois. Le TT est disposé sur aucune anomalie géophysique de polarisation provoquée. Le portrait de l'environnement a été recueilli, comme la composition et la couleur de l'humus, la topographie, la végétation, l'humidité et le drainage.



**Figure 7.** Mise en plan des deux transects TM et TT sur fond topographique. L'étoile représente l'indice Chambois, forage en 2007.



**Figure 8.** Schéma de la configuration des stations d'échantillonnage le long des deux transects TM et TT.

### 2.2.3 Méthodes analytiques et traitement de l'humus

Les échantillons ont été renumérotés aléatoirement au laboratoire avant leurs traitements afin d'éviter des anomalies séquentielles dues à la dérive de l'instrument. Elles sont homogénéisées au laboratoire, étendus sur des cordes dans une pièce ventilée puis séchés dans une étuve chauffée à 40°C. La détermination de la couleur de l'échantillon est réalisée en suivant la méthode élaborée par Munsell (*Munsell Soil Color Chart*) (Fernandez et al., 1992). L'échantillon est tamisé à 250 µm (60 mailles) à l'aide de tamis en acier inoxydable. Les tamis sont nettoyés au bain à ultrasons dans l'eau déminéralisée (0.05 µS/cm) après chaque manipulation. L'estimation de la teneur en eau dans l'humus est réalisée par la mesure du poids initial de l'échantillon et la mesure du poids anhydre et est calculé à l'aide de l'équation 2. L'estimation du pourcentage de matière organique (MO) est réalisée par calcination en suivant la méthode MA. 1010 - PAF 1.0 du centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. L'échantillon anhydre d'humus est porté au four à 375 °C pendant 16 heures, puis

suivi d'une nouvelle pesée de l'aliquote oxydée par calcination ( Perte au feu ou LOI (loss on ignition)) (Kalra et al., 1992). Les mesures de pH (NH<sub>4</sub>Cl), CEC, saturation en bases (% SB), ont été mesurées par extraction au NH<sub>4</sub>Cl (1 N, 12 h) et les concentrations en carbone total et azote total ont été déterminées par combustion (LECO) par le *laboratoire de chimie organique et inorganique de la direction de la recherche forestière du ministère des Ressources naturelles et de la Faune*. L'extraction sélective pour le dosage des ETM, associée à l'humus, est le pyrophosphate de sodium (NaPyr) (Antropova et al., 1992). Les extractions sélectives ont été effectuées par le laboratoire Activation Laboratories Ltd. (*Actlabs*) d'Ancaster, Ontario. Les dosages ont été effectués par spectrométrie de masse suite à une vaporisation au plasma (ICP-MS) permettant de détecter des éléments en trace à des concentrations minimales de 10<sup>-3</sup> µg.L<sup>-1</sup>.

$$[2] \quad \text{Teneur en eau} = ((\text{Pi}-\text{Ps}) / \text{Ps})$$

Pi = Poids initial de l'échantillon (g)

Ps = Poids sec de l'échantillon (g)

#### **2.2.4 Méthodes analytiques et traitement des aiguilles d'épinette noire**

Les échantillons ont été renumérotés aléatoirement au laboratoire avant leur traitement afin d'éviter des anomalies séquentielles dues à la dérive de l'instrument. Elles sont homogénéisées au laboratoire. Elles ont été séchées pendant trois jours dans une étuve chauffée à 60°C. Durant cette étape, les aiguilles sont séparées des tiges. Les échantillons sont rincés un par un à l'eau déminéralisée (0.05µS/cm) à l'aide de tamis en acier inoxydable. Les tamis sont nettoyés au bain à ultrason dans l'eau déminéralisée (0.05µS/cm) après chaque manipulation. L'échantillon est tamisé à 250 µm à l'aide de tamis en acier inoxydable puis les échantillons sont ensachés. L'analyse des ETM a été effectuée par le laboratoire d'IOS services scientifiques, Saguenay. Les dosages ont été effectués par fluorescence-X (XRF) (NITON XLT 500).

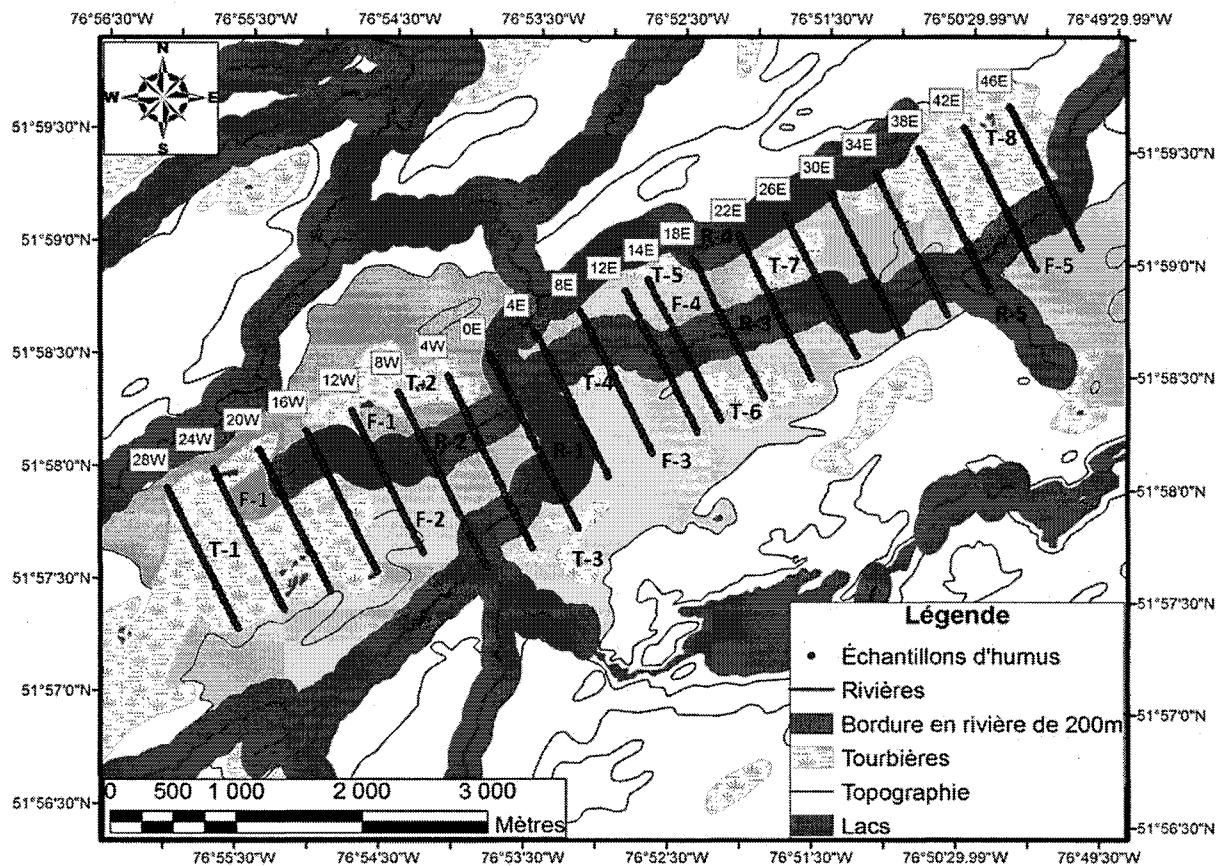
#### **2.2.5 Contrôle de la qualité analytique**

Le contrôle de qualité des analyses est un processus complexe impliquant plusieurs méthodes. Dans le cadre de la présente étude, le contrôle de qualité a été effectué par IOS et par le laboratoire Actlabs. Les différents modes de contrôle de la qualité analytique sont conçus pour déterminer la variabilité des résultats induite à chacune des étapes du processus, et ce, de l'échantillonnage jusqu'au dosage. Le contrôle de la qualité analytique pour l'humus (sensibilité, seuil de détection, interférences) a été vérifié par l'introduction de 10% de matériel de référence certifié (MRC), 10 % de blancs d'extraction (*Actlabs*) et 15% de duplicitas terrain. Le contrôle analytique du matériel biologique a aussi été vérifié, par l'introduction de 10% de matériel de référence certifié (MRC) NIST : Biologique, environnemental (NIST 1575a pine needles), 10% matériel de référence non-certifié et 15% de duplicitas terrain.

## 2.2.6 Analyses statistiques

### 2.2.6.1 Partie I

Cette partie s'intéresse aux comparaisons entre l'enrichissement en ETM des trois sites d'échantillonnage (Bordure de rivière (R) ; Forestière (F) ; Tourbière (T)) (figure. 9). Compte tenue des risques de dépendance spatiale des données entre elles à l'intérieur de chaque transect, les données recueillies ont été combinées à l'intérieur de chaque niveau du facteur site d'échantillonnage (tableau. 3) (Milliken et al., 1984). La valeur (0) était attribuée aux teneurs qui étaient sous la limite de détection et ces valeurs ont été incluses dans l'ANOVA et les moyennes mentionnées ci-dessous. Une analyse de variance de type ANOVA à un facteur a ensuite été réalisée afin de distinguer les différences en enrichissement en ETM entre les trois sites d'échantillonnage. Si une différence significative était détectée, un test de comparaisons multiples de Tukey était réalisé entre les trois sites d'échantillonnages. Les lettres différentes accolées aux valeurs indiquent des différences significatives mises en évidence par un test de Tukey. Les données ont été testées afin de répondre aux postulats de base de l'analyse de variance. Il a été nécessaire de transformer les données (log) afin de respecter les postulats d'application de l'ANOVA (normalité des résidus et homoscédasticité) (Dévore et al., 1994). L'homogénéité des variances a été vérifiée graphiquement en évaluant la distribution des valeurs résiduelles du modèle linéaire en fonction des valeurs estimées. Les effets étaient considérés significatifs au seuil ( $P < 0,05$ ). Les analyses statistiques ont été réalisées en utilisant la procédure REML du logiciel JMP, Version 8 SAS Institute Inc. L'analyse par interpolation par voisins naturels a été réalisée en utilisant le logiciel Arc GIS, Version 9.3.1 (ESRI, 2009).



**Figure 9.** Plan expérimental utilisé pour l'analyse de variance (ANOVA) des teneurs totales en ETM en fonction des trois sites d'échantillonnage (Bordure de rivière ; Forestière ; Tourbière).

**Tableau 3.** Détails du plan expérimental utilisé pour l'analyse de variance (ANOVA) des teneurs totales en ETM en fonction des trois sites d'échantillonnage (Bordure de rivière (R) ; Forestière (F) ; Tourbière (T)).

Sites d'échantillonnage	Unité expérimentale	Unité d'échantillonnage	Moyenne teneurs Zn (NaPyr)	Moyenne teneurs totales (NaPyr)
Variables	Catégorie d'environnement d'échantillonnage	(n)	Zn (mg.kg <sup>-1</sup> )	Moyenne Teneurs totales ETM
<b>Bordure de rivière (R)</b>	Rivière 1	R-1	116	0.80
	Rivière 2	R-2	84	0.85
	Rivière 3	R-3	207	0.65
	Rivière 4	R-4	20	0.54
	Rivière 5	R-5	3	0.28
				164.54
<b>Forestière (F)</b>	Forêt 1	F-1	25	1.02
	Forêt 2	F-2	63	0.91
	Forêt 3	F-3	107	0.73
	Forêt 4	F-4	112	1.02
	Forêt 5	F-5	15	0.61
				36.22
<b>Tourbière (T)</b>	Tourbière 1	T-1	157	1.61
	Tourbière 2	T-2	23	1.68
	Tourbière 3	T-3	6	1.01
	Tourbière 4	T-4	4	1.08
	Tourbière 5	T-5	2	0.83
	Tourbière 6	T-6	19	1.66
	Tourbière 7	T-7	20	1.26
	Tourbière 8	T-8	99	1.46
				20.42

### 2.2.6.2 Partie II

Pour le présent travail, l'analyse variographique fourni un moyen de quantification et de caractérisation pour juger de la présence/absence de structure spatiale entre les transects TM et TT. L'utilisation du variogramme permet de mettre en évidence les composantes spatiales d'une anomalie géochimique et aussi de mieux comprendre la variabilité spatiale des propriétés du continuum pédologique.

Les teneurs en Zn sont profilées par rapport à la concentration de carbone total dans les échantillons d'humus. La majorité du carbone du sol provient des plantes vasculaires (racines et feuillage) (Oades , 1993). Ce ratio permet de normaliser les teneurs en ETM en fonction de l'enrichissement en substances humiques des échantillons (Antropova et al., 1992), tandis que les teneurs en Zn bioaccumulés dans les aiguilles d'épinette noire sont utilisées directement le long du profil.

Les données géochimiques sont susceptibles de posséder des composantes de structure spatiale le long des transects TM et TT. Cette structure spatiale est étroitement liée à l'environnement d'échantillonnage et est fondée sur l'hypothèse que deux teneurs d'échantillons récoltés à proximité l'une de l'autre devraient en moyenne se ressembler davantage que deux teneurs d'échantillons récoltés en deux points éloignés (Salvador-Blanes et al., 2002). Le variogramme caractérise la structure spatiale des teneurs en ETM (portée et palier), et détermine l'importance des variations aléatoires des teneurs en ETM (effet de pépite) (figure. 10). La différence entre les teneurs de deux variables aléatoires ( $Z(i)-Z(i+h)$ ) donne la variance où  $h$  est la distance qui sépare les deux échantillons. La variance est théoriquement plus petite pour deux échantillons qui sont à proximité l'un de l'autre. On appelle donc variogramme la demi-variance de cette différence. La différence des teneurs

mesurées sur les échantillons traduit la dissimilarité des deux échantillons à l'échelle de  $h$ . On peut de la sorte, en formant des produits de différences de valeurs pour des paires d'échantillons, obtenir une description du comportement spatial moyen d'un couple de variables. Les analyses spatiales ont été réalisées en utilisant le logiciel GS+ Geostatistics for the Environmental Sciences, Version 7.0 (Wackernagel et al., 1989; Robertson, 2008).

Le semivariogramme est calculé à l'aide de l'équation 3 pour les  $N(h)$  points  $z_i$  et  $z_{i+h}$  séparées par une distance  $h = |z_i - z_{i+h}|$ :

[3]

$$\gamma(h) = [1 / 2 N(h)] \sum [z_i - z_{i+h}]^2$$

Où

$\gamma(h)$  = semivariance pour la catégorie  $h$  intervalle de distance;

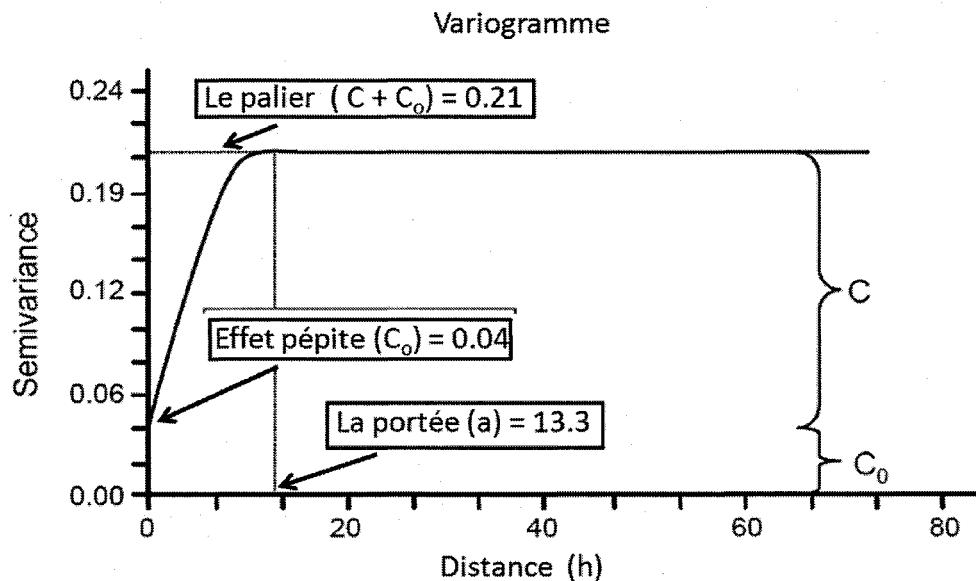
$z_i$  = teneur de l'échantillon en ETM mesurée au point  $i$  ;

$z_{i+h}$  = échantillon mesuré la valeur au point  $i + h$  ;

$N(h)$  = nombre total de paires d'échantillons pour l'intervalle de décalage  $h$ .

Le variogramme isotrope est une fonction de  $h$ , croissante et souvent caractérisé par trois paramètres:

$$\begin{aligned} \text{Effet de pépite : } & C_0 \\ \text{Palier : } & C + C_0 \\ \text{Portée : } & a \end{aligned}$$



**Figure 10.** Exemple de variogramme  $\gamma(h)$ . La courbe est obtenue à l'aide de l'équation 1 pour l'ensemble des distances  $h$  possible, où  $h = |z_i - z_{i+h}|$  (tirée de Robertson, 2008)

**L'effet de pépite :** Le comportement à l'origine du variogramme reflète le degré de régularité spatiale de la variable le long du transect (tirée de Robertson, 2008).

**Le palier :** Valeur du variogramme pour la distance égale à la portée. Et représente la variance moyenne de l'hétérogénéité (tirée de Robertson, 2008).

**La portée :** Mesure la distance pendant laquelle l'influence d'une variable perdure. Au-delà, on considère que les deux mesures  $Z(x_i)$  et  $Z(x_i+h)$  sont décorrélées (tirée de Robertson, 2008).

## **CHAPITRE 3**

### **RÉSULTATS**

## RÉSULTATS

### 3.1 Partie I

#### 3.1.1 Statistiques descriptives

Le tableau 4 présente le résumé des statistiques descriptives des teneurs en ETM (NaPyr) de 1082 échantillons d'humus, entre les trois sites d'échantillonnages (Bordure de rivière (R) ; Forestière (F) ; Tourbière (T)). Seulement les neuf principaux éléments d'exploration minérale ont été inclus dans les statistiques descriptives.

Le coefficient de variation (CV) est un indice de dispersions relatives des données autour de la moyenne. Pour les échantillons récoltés en tourbière, les CV des ETM sont : Mn < Zn < Pb < Au < Fe < Cu < As < Ag < Ni. Certains éléments comme par exemple le Cu, As, Ag, Ni, présentent plusieurs valeurs sous la limite de détection, ce qui influence la moyenne. Pour les échantillons en bordure de rivière, les CV des ETM sont: Zn < Pb < Ni < Fe < As < Mn < Au < Cu < Ag. Le CV élevé des éléments comme par exemple le Cu, As, Ag, Ni présente plusieurs valeurs sous la limite de détection et donc reflète une forte dispersion. Sauf pour Ag et le Cu, la valeur des CV reflète une homogénéité relative dans la dispersion des ETM dans le milieu riverain. Les CV des ETM en milieu forestier sont : Zn < Mn < Pb < As < Au < Ni < Cu < Fe < Ag. Au vue des résultats, le Zn montre la plus faible valeur de dispersion dans les milieux.

**Tableau 4.** Statistiques descriptives des teneurs en ETM ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) (NaPyr) de 1082 échantillons d'humus pour les trois sites d'échantillonnages (Bordure de rivière ; Forestière ; Tourbière).

Variables	Analyses	n	Moyenne	$\sigma$	Min.	Max.	CV $\%$	Médiane
<b>Tourbière</b>								
Ag	NaPyr	330	0.56	5.11	0	54	910	0
Au	NaPyr	330	0.77	2.17	0	16	283	0
Pb	NaPyr	330	1.00	2.64	0	42	263	0.51
Zn	NaPyr	330	1.50	0.89	0	4.83	59	1.34
Fe	NaPyr	330	0.21	1.29	0.01	23	621	0.08
As	NaPyr	330	0.18	1.39	0	24	779	0
Mn	NaPyr	330	0.92	0.52	0.22	6.06	56	0.82
Ni	NaPyr	330	0.05	0.57	0	8.51	1110	0
Cu	NaPyr	330	0.06	0.38	0	5.16	638	0
Teneur totale	NaPyr	330	23	31	6.86	449	133	17
<b>Bordure de rivière (0 à 200 m)</b>								
Ag	NaPyr	430	1.27	16	0	286	1235	0
Au	NaPyr	430	1.14	2.74	0	19	240	0
Pb	NaPyr	430	1.09	1.25	0	12	115	0.76
Zn	NaPyr	430	0.71	0.63	0	5.36	89	0.52
Fe	NaPyr	430	1.63	2.43	0.01	31	149	0.82
As	NaPyr	430	1.76	3.45	0	51	196	1.05
Mn	NaPyr	430	1.13	2.44	0.02	37	217	0.62
Ni	NaPyr	430	1.99	2.80	0	15	141	0
Cu	NaPyr	430	2.02	18	0	381	912	0.74
Teneur totale	NaPyr	430	81	84	5.73	988	104	58
<b>Forestière</b>								
Ag	NaPyr	322	1.08	11	0	147	989	0
Au	NaPyr	322	1.05	2.53	0	17	241	0
Pb	NaPyr	322	0.88	0.97	0	7.11	110	0.51
Zn	NaPyr	322	0.87	0.63	0	3.50	73	0.74
Fe	NaPyr	322	0.98	3.10	0.01	45	317	0.30
As	NaPyr	322	0.83	1.72	0	15	208	0
Mn	NaPyr	322	0.91	0.72	0.04	7.46	79	0.74
Ni	NaPyr	322	0.66	1.68	0	8.51	255	0
Cu	NaPyr	322	0.61	1.58	0	22	259	0
Teneur totale	NaPyr	322	53	93	4.99	1434	175	28

$\pm$  CV = coefficient de variation (%) ;  $\sigma$  = Écart-type ; n = nombre d'échantillons

### 3.2 Analyse de variance

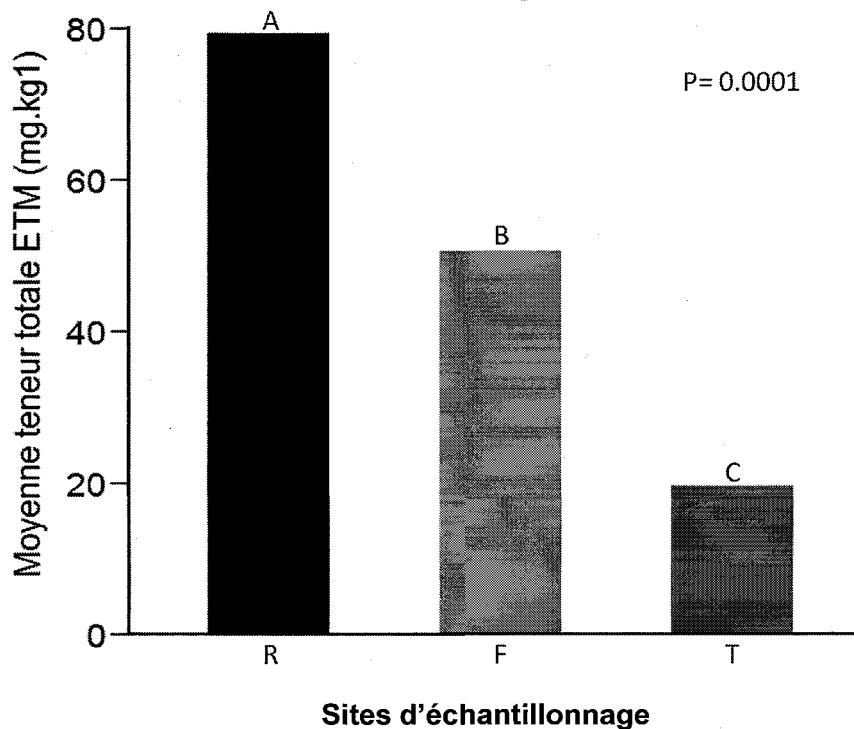
#### 3.2.1 Enrichissement en ETM en fonction du site d'échantillonnage

La moyenne des teneurs totales (NaPyr) en ETM dans les tourbières est de 23 ( $n=330$ ), de 81 pour les échantillons en bordure de rivière ( $n = 430$ ) et de 53 pour les échantillons récoltés en milieu forestier ( $n = 322$ ). Des différences significatives ont été remarquées dans les teneurs totales en ETM en fonction du site d'échantillonnage donnant un net enrichissement aux échantillons récoltés en bordure de rivière (tableau. 5). Le Test de Tukey (HSD) montre des différences significatives ( $P = 0.0001$ ) entre les moyennes des teneurs totales en ETM en fonction des trois sites d'échantillonnages (figure. 11). La représentation cartographique de la distribution l'interpolation par voisins naturels des teneurs totales (NaPyr) en ETM illustre bien les résultats observés (figure. 12). Les couleurs chaudes représentent les zones enrichies en ETM.

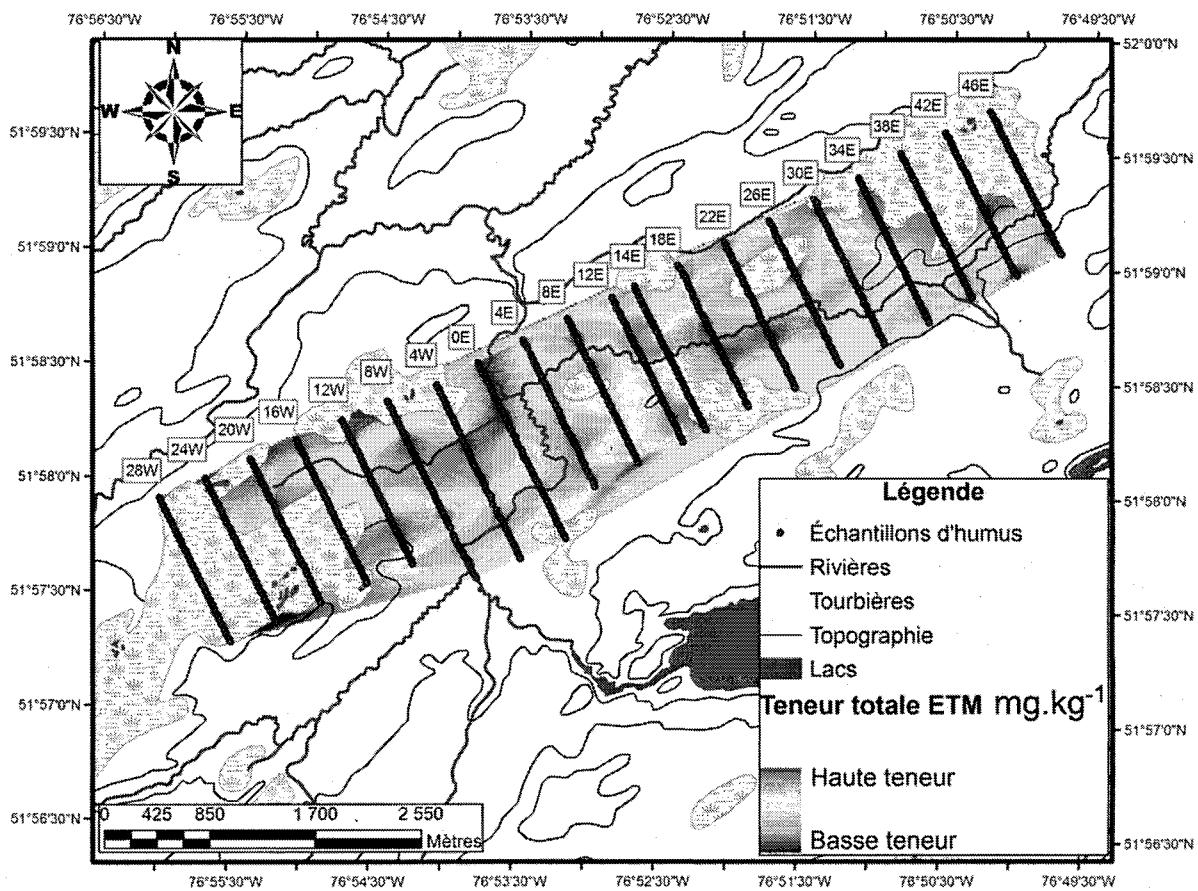
**Tableau 5.** Analyse de variance (ANOVA) de la moyenne transformé en logarithme naturel, des teneurs totales en ETM (NaPyr) entre les trois sites d'échantillonnage (Bordure de rivière ; Forestière ; Tourbière).

Source	DL <sup>t</sup>	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F	Prob.>F
Sites d'échantillonnage	2	224.3	112.15	78.75	<.0001*
Erreur expérimentale	15	21.36	1.42		

\*Significatifs au seuil ( $P < 0,05$ ); <sup>t</sup>DL = Degré de liberté



**Figure 11.** Effet de la moyenne transformé en logarithme naturel, des teneurs totales en ETM (NaPyr) entre les trois sites d'échantillonnage (Bordure de rivière (R) ; Forestière (F) ; Tourbière (T)).



**Figure 12.** Représentation cartographique de la distribution par interpolation par voisins naturels de l'enrichissement en ETM dans l'humus (teneur totale) selon la procédure ArcGIS 9 Spatial Analyst.

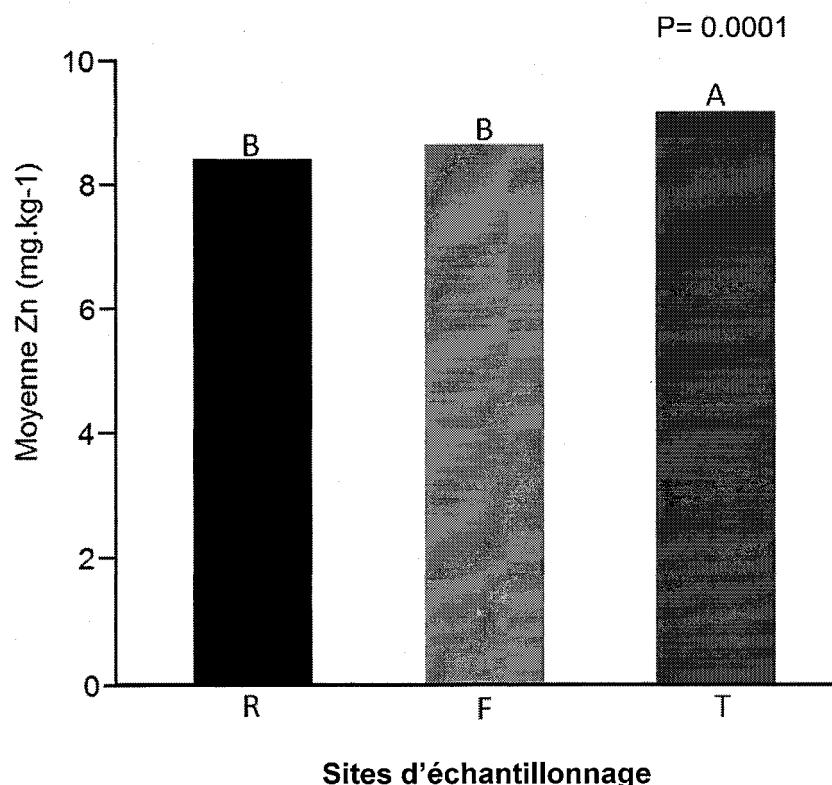
### 3.2.2 Enrichissement en Zn en fonction du site d'échantillonnage

La moyenne des teneurs en Zn (NaPyr) dans les tourbières est de  $1.5 \text{ mg.kg}^{-1}$  ( $n = 330$ ) et de  $0.71 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour les échantillons en bordure de rivière ( $n = 430$ ) et de  $0.87 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour les échantillons récoltés en milieu forestier ( $n = 322$ ). Des différences significatives ( $P=0.0001$ ) ont été remarquées dans la moyenne des teneurs en Zn en fonction du site d'échantillonnage, donnant un net enrichissement aux échantillons récoltés en tourbière (tableau 6). Le Test de Tukey (HSD) ne montre aucune différence significative entre la moyenne des teneurs en Zn dans les échantillons récoltés en bordure de rivière et en milieu forestier (figure 13). La représentation cartographique de la distribution par interpolation par voisins naturels des teneurs en Zn ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) illustre bien les résultats observés (figure .14). Les couleurs chaudes représentent les zones enrichies en Zn.

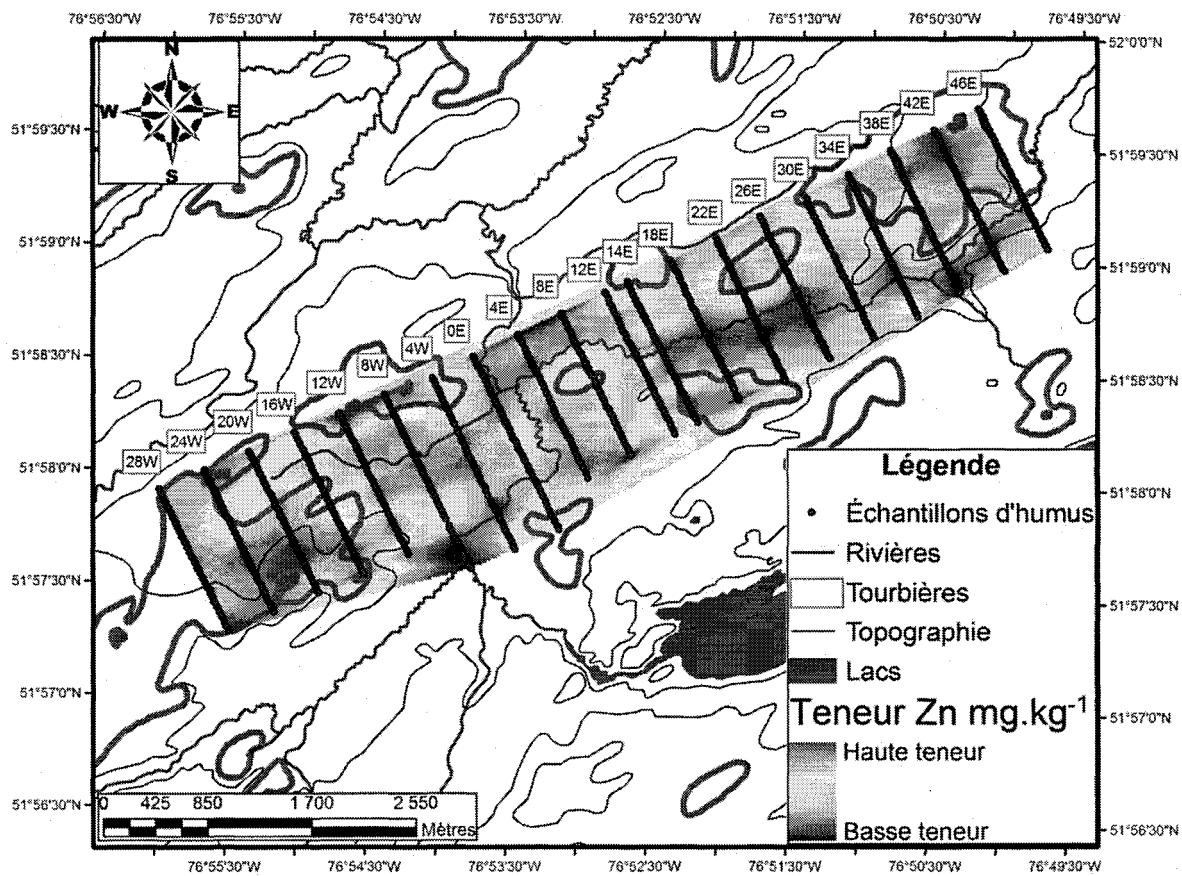
**Tableau 6.** Analyse de variance (ANOVA) de la moyenne transformé en logarithme naturel, des teneurs Zn ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) (NaPyr), entre les trois sites d'échantillonnage (Bordure de rivière ; Forestière ; Tourbière).

Source	DL <sup>t</sup>	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F	Prob.>F
Zn (Sites d'échantillonnage)	2	131.52	65.76	34.69	<.0001*
Erreur expérimentale	15	28.43	1.89		

\*Significatifs au seuil ( $P < 0,05$ ); <sup>t</sup>DL = Degré de liberté

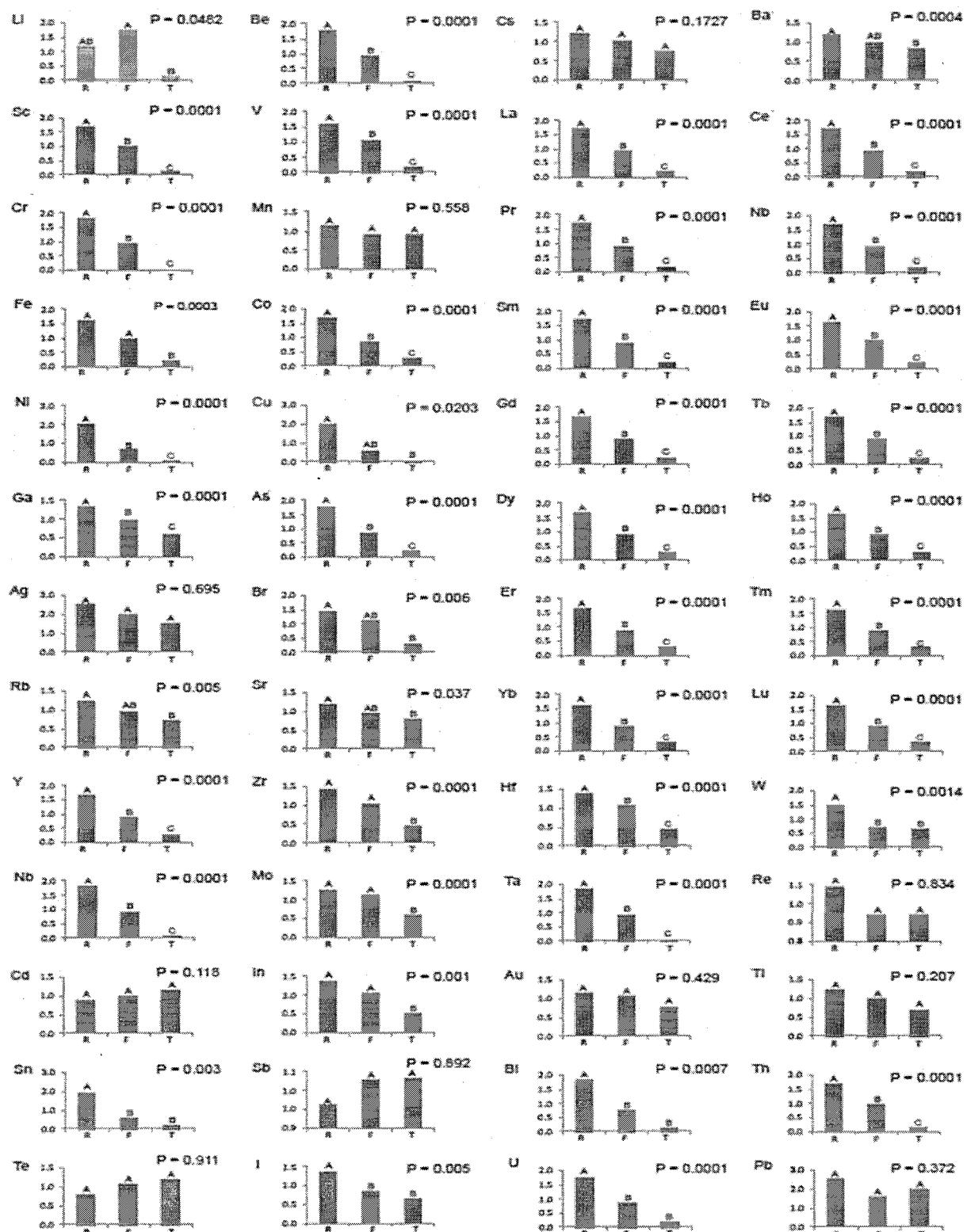


**Figure 13.** Effet de la moyenne des teneurs en Zn ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) (NaPyr) en fonction du site d'échantillonnage (Bordure de rivière (R) ; Forestière (F) ; Tourbière (T)).



**Figure 14.** Représentation cartographique de la distribution par interpolation par voisins naturels des teneurs en Zn ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) selon la procédure ArcGIS 9 Spatial Analyst.

La figure 15 présente les histogrammes provenant du Test de Tukey de la moyenne transformés en logarithme naturel, des teneurs de 52 éléments ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) (NaPyr) de 1082 échantillons d'humus, entre les trois sites d'échantillonnage (Bordure de rivière (R) ; Forestière (F); Tourbière (T)). Les teneurs brutes des ETM sont exprimées en  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  et divisé par leurs moyennes respectives et fait ressortir les différences entre les teneurs en ETM entre chacun des sites d'échantillonnages.



**Figure 15.** Synthèse des variations des teneurs moyenne en métaux ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) de 1082 échantillons d'humus (NaPyr) au niveau des sites d'échantillonnage (Bordure de rivière (R) ; Forestière (F); Tourbière (T)).

### 3.3 Partie II

#### 3.3.1 Statistiques descriptives

Le résumé des statistiques descriptives des paramètres physico-chimiques des sols est présenté au tableau 7. Les CV des variables étudiées montrent différents degrés de dispersion entre les propriétés étudiées et rend difficile de faire un lien entre les valeurs.

**Tableau 7.** Statistiques descriptives des teneurs en Zn ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) dans l'humus et dans les aiguilles d'épinettes noires (EPN) et des paramètres physico-chimiques, des deux transects TM et TT.

Variables	Méthode d'analyse	n	Moyenne	$\sigma$	Min.	Max.	CV $\ddagger$	Médiane
<b>Transect minéralisation (TM)</b>								
Zn/C (Humus)	NaPyr	56	2.22	1.84	0.26	6.38	83.13	1.45
Zn (EPN)	XRF	56	1.20	0.30	0.75	2.20	24.80	1.13
Carbone total (C tot-mg/Kg)	LECO	56	0.44	0.05	0.35	0.51	11.09	0.44
Teneur en eau	T Eau	56	3.92	1.10	2.33	6.51	0.280	3.55
Azote total (C tot-g/Kg)	LECO	56	11.13	2.00	7.60	15.35	17.98	10.88
C.E.C meq/100g	NH <sub>4</sub> Cl	56	23.87	4.30	16.35	32.30	18.00	24.95
S.B	NH <sub>4</sub> Cl	56	47.43	15.08	15.15	80.75	31.79	52.73
pH	NH <sub>4</sub> Cl	56	3.05	0.25	2.62	3.55	8.30	3.02
%MO	LOI	56	88.80	8.12	68.39	97.88	9.14	91.32
Teneur totale EPN	XRF	56	13.03	4.72	7.22	33.15	36.22	11.82
Teneur totale Humus	NaPyr	56	41.56	26.45	7.52	126.91	63.63	39.57
<b>Transect témoin (TT)</b>								
Zn/C (Humus)	NaPyr	56	3.56	1.38	1.32	8.13	38.66	3.42
Zn EPN	XRF	56	0.80	0.27	0.37	1.71	34.00	0.74
Carbone total (C tot-mg/Kg)	LECO	56	0.28	0.09	0.13	0.42	31.18	0.27
Teneur en eau	T Eau	56	3.34	1.18	1.66	7.11	3.54	3.03
Azote total (C tot-g/Kg)	LECO	56	9.15	2.06	5.45	13.15	22.57	9.28
C.E.C meq/100g	NH <sub>4</sub> Cl	56	20.01	6.68	9.20	30.15	33.37	18.30
S.B	NH <sub>4</sub> Cl	56	54.20	11.42	27.50	74.05	21.08	55.53
pH	NH <sub>4</sub> Cl	56	3.25	0.22	2.92	3.71	6.78	3.20
%MO	LOI	56	60.73	16.72	32.18	90.52	27.53	58.27
Teneur totale EPN	XRF	56	10.94	1.85	7.47	14.98	16.94	11.27
Teneur totale Humus	NaPyr	56	62.44	39.35	21.90	156.27	63.03	46.86

$\ddagger$  CV= coefficient de variation;  $\sigma$  = Écart-type ; n = nombre d'échantillons

### 3.3.2 Analyse géostatistique et variographie

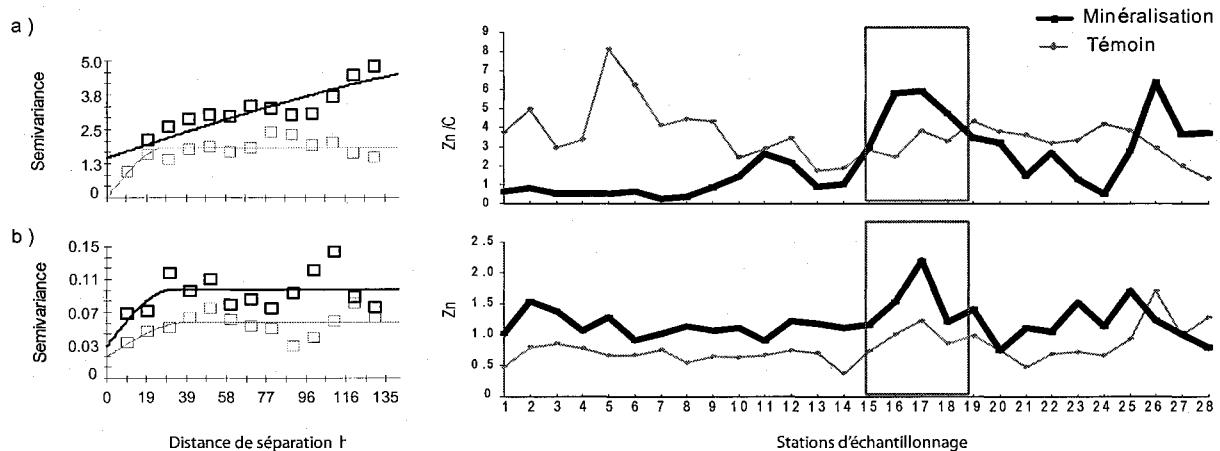
Dans la présente étude, le degré de variabilité spatiale pour chaque variable a été déterminé par des méthodes géostatistiques en utilisant le semi-variogramme. La géostatistique par l'utilisation du variogramme permet ici de comparer la structure spatiale entre les deux transects TT et TM. L'analyse du variogramme permet de définir la structure d'un profil géochimique par l'effet de pépite, le palier et la portée. Une valeur de l'effet de pépite (Co) élevée indique une discontinuité à l'origine du variogramme. Le palier (C+Co) correspond à la variance totale des variables le long des transects. La portée ( $a$ ) est la distance où deux observations ne se ressemblent plus du tout en moyenne. Les valeurs des variogrammes ont pu être ajustées aux modèles sphériques. Certaines figures et variogrammes ont été regroupés pour faciliter leur explication. Le résumé des analyses géostatistiques utilisées sont présentées au tableau 8.

### 3.3.3 Profil des variables

À la lecture du variogramme des teneurs en Zn/C (figure. 16 a), il ressort que l'effet de pépite (Co) est plus élevé pour le TM que celui du TT. La valeur de l'effet de pépite pour le profil du ratio Zn/C (NaPyr) du TM est de 1.46 et de 0.001 pour le TT. Cette valeur peut représenter une plus grande hétérogénéité des valeurs et la présence d'une anomalie géochimique le long du TM. Cette signature variographie du TM décrit un réel effet de pépite par la présence d'une variation brutale du paramètre mesuré. Nous pouvons aussi constater que la valeur de Co pour le profil du Zn/C du TT indique une très grande homogénéité et l'absence de valeur erratique. Le profil du Zn/C du TM montre un palier (C+Co) de 5.28 et de 1.8 pour le TT. Cela indique une variance plus importante pour le TM. La portée ( $a$ ) du TM est de 233 m et de 29 m pour le TT. La portée du TM caractérise une structure spatiale

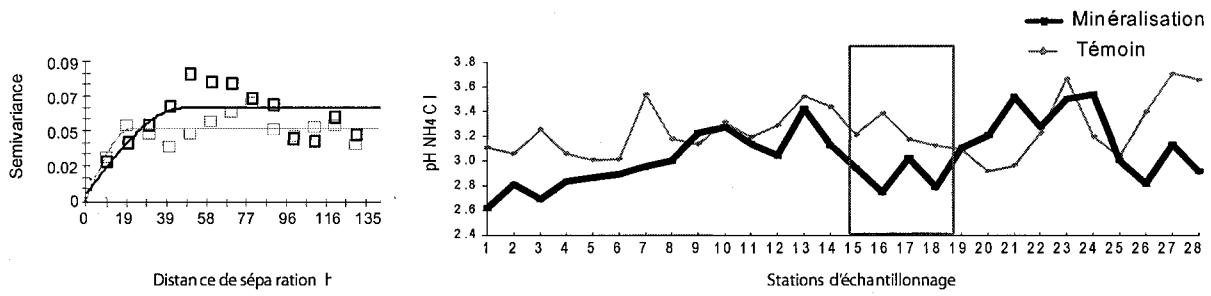
prévisible entre les stations qui peut être attribuée au milieu d'échantillonnage. La moyenne du ratio Zn/C du TM inclus dans le rectangle (position relative de la minéralisation) est de  $4.88 \text{ mg.kg}^{-1}$  et  $3.10 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour le TT. La moyenne du ratio Zn/C pour tous les 112 échantillons est de  $2.89 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

Le profil du Zn (EPN) (figure. 16 b) bioaccumulé dans les aiguilles d'épinettes noires donne une valeur de Co de 0.04 pour le TM et de 0.024 pour le TT. Mais malgré la grande homogénéité des aiguilles d'épinette noire, il est possible de constater, la présence d'une composante "ponctuelle" le long du profil TM. Le profil du Zn (EPN) du TM affiche un palier de 0.1 et de 0.063 pour le TT. Cette structure correspond à une variance plus grande pour le TM. La portée du TM est de 32.3 m et de 39 m pour le TT. La valeur de la portée est relativement similaire à cette échelle entre les deux transects. La moyenne du Zn du TM inclus dans le rectangle rouge (position relative de la minéralisation) est de  $1.52 \text{ mg.kg}^{-1}$  et  $0.95 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour le TT. La moyenne du ZnEPN pour tous les 112 échantillons est de  $1.01 \text{ mg.kg}^{-1}$ .



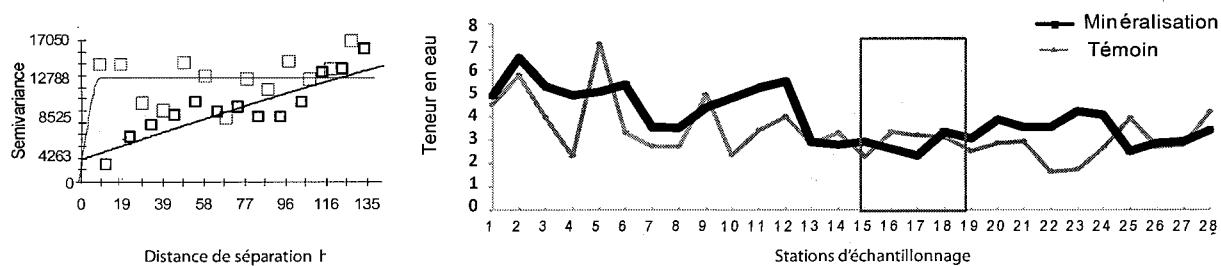
**Figure 16.** Semi-variogramme théorique de type sphérique des teneurs en Zn ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) le long des deux transects TM et TT (le nord étant vers la droite). (a) Profil du ratio Zn/C (NaPyr) le long des deux transects TM et TT. (b) Profil du Zn (EPN) bioaccumulé dans les aiguilles d'épinettes noires le long des deux transects TM et TT. Le rectangle représente la position relative de la minéralisation du Lac Chambois.

Le profil du pH ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) (figure. 17) affiche un effet de pépite plus élevé pour le TM que celui du TT. La valeur de l'effet de pépite pour le profil du pH est de 0.006 pour le TM et de 0.0001 pour le TT. Cette Co reste très faible pour les deux profils. Le palier est égal à 0.06 pour le TM et de 0.05 pour le TT. La différence entre les deux transects reste similaire pour la valeur de la variance. La portée est de 46.3 m pour le TM et de 22.5 m pour le TT. La structure des variogrammes est assez analogue entre les deux profils. Les résultats du TM inclus dans le rectangle rouge (position relative de la minéralisation) indiquent une diminution notable du pH ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).



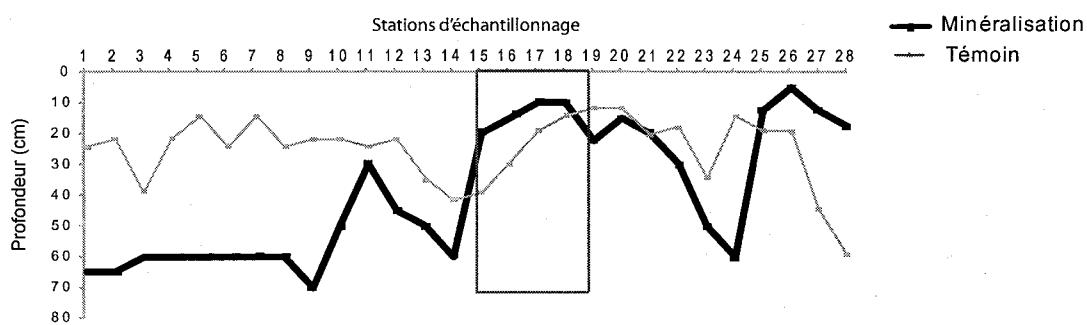
**Figure 17.** Semi-variogramme théorique de type sphérique des valeurs de pH ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) le long des deux transects TM et TT (le nord étant vers la droite). Le rectangle représente la position relative de la minéralisation du Lac Chambois.

Le variogramme de la teneur en eau (figure. 18) affiche un Co plus élevée pour le TM que celui du TT. La valeur de Co est de 4270 pour le TM et de 10 pour le TT. Cette valeur élevée pour le TM met en évidence une grande discontinuité à l'origine. Le profil de la teneur en eau donne un palier de 21860 pour le TM et de 11400 pour le TT. Le palier du TM semble être non borné en décrivant une variance qui augmente indéfiniment, en termes de continuité. La présence d'un palier du TT représente bien le comportement stationnaire de la variable de la teneur en eau à l'échelle des transects TM et TT. Les résultats obtenus montrent le caractère relativement court de la portée du TT qui est de 10 m et de 310 m pour le TM.



**Figure 18.** Semi-variogramme théorique de type sphérique de la Teneur en eau dans les échantillons d'humus le long des deux transects TM et TT (le nord étant vers la droite). Le rectangle représente la position relative de la minéralisation du Lac Chambois.

La figure 19 présente le profil des profondeurs d'échantillonnage (cm) des échantillons d'humus sans analyses variographiques. L'analyse descriptive des profondeurs d'échantillonnages du TM, met en évidence la faible profondeur d'échantillonnage de 10 cm à l'apex de l'anomalie géochimique en Zn.

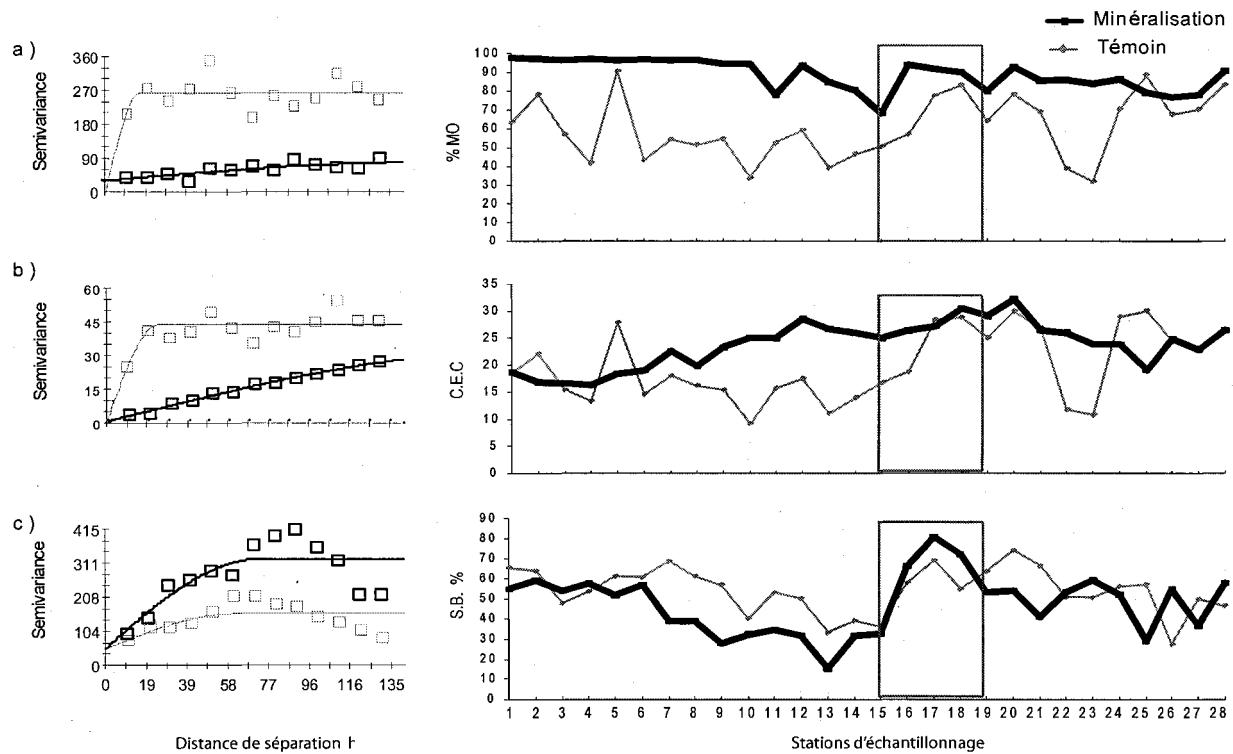


**Figure 19.** Profil descriptif des profondeurs d'échantillonnage (cm) de l'horizon Ah le long des deux transects TM et TT (le nord étant vers la droite). Le rectangle représente la position relative de la minéralisation du Lac Chambois.

Le variogramme des %MO (figure 20 a), décrit une Co de 29.4 pour le TM et de 0.1 pour le TT. À l'examen des variogrammes, il apparaît ainsi une différence importante entre les Co des %MO. Cette valeur peut se traduire par une grande dissemblance des valeurs le long des transects du TM. Le profil du %MO donne un palier de 78.53 pour le TM et de 268 pour le TT. L'analyse variographique du palier de la variable %MO indique la présence d'importantes fluctuations des teneurs le long du transect TM. La portée du TM est 147.3 m et de 16.9 m pour le TT. La structuration de la pente du TT indique que la dépendance spatiale des variables est faible, car l'intervalle de confiance est uniforme.

Le profil de la C.E.C (meq/100g) (figure. 20 b) affiche un effet de pépite de 0.7 pour le TM et de 0.1 pour le TT. Les Co à l'origine sont donc similaires entre eux. Le palier est de l'ordre de 32.4 pour le TM et de 43.66 pour le TT. Ces valeurs restent relativement similaires entre elles. La valeur de la portée est égale à 201 m pour le TM et de 24.9 m pour le TT. La C.E.C du TM indique une structure spatiale sur une longue distance. La structuration de la pente indique une dissemblance moyenne des valeurs qui reste relativement constante le long du TM.

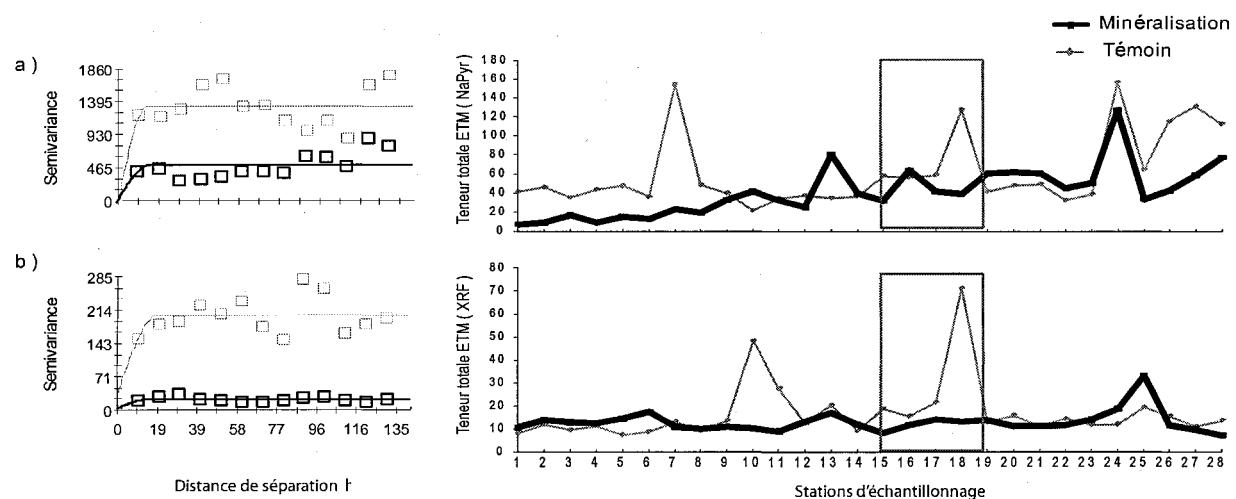
Le variogramme des valeurs de la saturation en bases (%S.B) (figure. 20 c), montre que Co est plus grand pour le TM que pour le TT. La valeur de l'effet de pépite du profil est de 50.6 pour le TM et de 47.4 pour le TT. L'effet pépite est relativement similaire entre les deux transects. Le profil du %S.B du TM montre un palier de 324 et de 153.7 pour le TT. Cela indique clairement une variance plus importante pour le TM. La portée du TM est de 72.4 m et de 60.6 m pour le TT. Les portées du TM et du TT caractérisent une structure spatiale relativement semblable.



**Figure 20.** Semi-variogramme théorique de type sphérique des variables le long des deux transects TM et TT (le nord étant vers la droite). (a) Profil du %MO le long des deux transects TM et TT. (b) Profil de la CEC effective le long des deux transects TM et TT. (c) Profil du % SB effective le long des deux transects TM et TT. Le rectangle représente la position relative de la minéralisation du Lac Chambois.

Les variogrammes de la figure 21 ont une structure assez homogène entre chaque profil de l'enrichissement en ETM (figure. 21 a, b). Le profil de la teneur totale en ETM dans l'humus affiche un effet de pépite de 1 pour les deux transects TM et TT (figure. 21 a). Le palier est égal à 516.4 pour le TM et de 1330 pour le TT. Le palier est rapidement atteint, ce qui signifie que la différence moyenne des valeurs est constante pour toutes les distances « h ». Cela traduit une absence complète de structure spatiale. La portée est de 15.8 m pour le TM et de 13.8 m pour le TT. La valeur de la portée est assez analogue entre les deux profils TM et TT. Les résultats du TM inclus dans le rectangle rouge (position relative de la minéralisation) n'indiquent aucune génération de fausse anomalie géochimique.

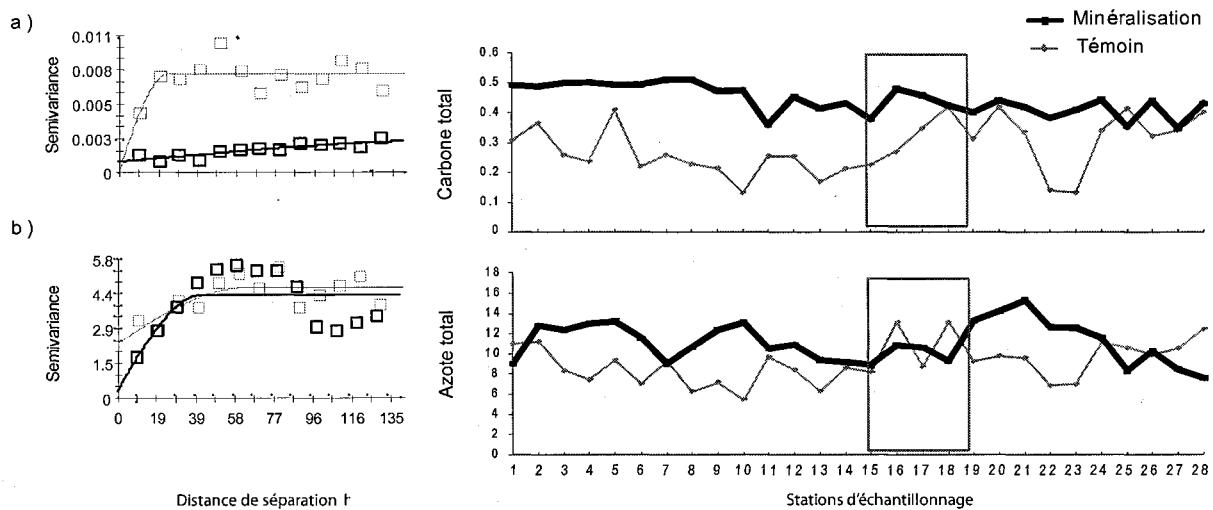
Le profil (figure. 21 b) de la teneur totale en ETM dans les aiguilles d'épinette noire donne un effet de pépite de 0.01 pour le TM et de 33.2 pour le TT. L'effet pépite du TT met en évidence une structure spatiale non régulière et une variabilité entachée par la présence de deux crêtes d'anomalie géochimique. La valeur du palier est de 19.17 pour le TM et de 204.1 pour le TT. Il ressort de l'analyse de TT, qu'après une croissance rapide à l'origine, la courbe s'infléchit et décrit un plateau très rapidement, ce qui témoigne d'une absence de structure spatiale et donc une semivariance très imprécise. La portée est de 15.1 m pour le TM et de 19.6 m pour le TT. La structure des portées est assez analogue entre les deux profils. L'enrichissement en ETM dans les aiguilles d'épinette noire du TM inclus dans le rectangle rouge ne met en évidence aucune fausse anomalie géochimique.



**Figure 21.** Semi-variogramme théorique de type sphérique des variables d'enrichissement en ETM le long des deux transects TM et TT (le nord étant vers la droite). (a) Profil des teneurs totales en ETM (NaPyr) pour les échantillons d'humus le long des deux transects TM et TT. (b) Profil des teneurs totales en ETM (XRF) pour les échantillons d'EPN le long des deux transects TM et TT. Le rectangle représente la position relative de la minéralisation du Lac Chambois.

À la l'analyse du variogramme des teneurs en carbone total dans l'humus (figure. 22 a), il ressort que l'effet de pépite est similaire entre les deux profils. La valeur de l'effet de pépite du TM est de 0.001 et de 0.002 pour le TT. Le profil du TM montre un palier de 0.003 et de 0.008 pour le TT. Cela indique une variance relativement similaire pour les deux transects. Le modèle sphérique du TM produit un comportement linéaire, qui traduit une dissemblance moyenne constante des valeurs. La portée du TM est de 178 m et de 23.6 m pour le TT. La portée du TM caractérise une structure spatiale prévisible entre les stations qui peut être attribuée à l'environnement.

Le variogramme des teneurs en azote total dans l'humus (figure. 22 b) a un effet de pépite égal à 0.28 pour le TM et de 2.31 pour le TT. Cela traduit l'existence d'une structure homogène le long TM. Le profil du TM présente un palier de 4.3 et de 4.61 pour le TT. Cela décrit une variance relativement identique entre les deux transects. La portée est de 42 m pour le TM et de 63.4 m pour le TT. La valeur de la portée est assez analogue entre les deux profils. La pente croit régulièrement, ce qui témoigne d'une continuité spatiale des valeurs.



**Figure 22.** Semi-variogramme théorique de type sphérique des teneurs en carbone total et en azote le long des deux transects TM et TT (le nord étant vers la droite). (a) Profil des teneurs en carbone total (CT) pour les échantillons d'humus le long des deux transects TM et TT. (b) Profil des teneurs en Azote total pour les échantillons d'humus le long des deux transects TM et TT. Le rectangle représente la position relative de la minéralisation du Lac Chambois.

### 3.3.4 Effet de pépite relatif (EPR %)

L'effet de pépite relatif est le rapport  $\text{Co}/(\text{C}+\text{Co})\%$  (Effet de pépite relatif : EPR %) = (pépite semivariance / total semivariance) pour constituer des classes spatiales qui définissent la dépendance spatiale des données. Si l'EPR% de classe spatiale était de < 25%, la variable a été considérée comme fortement dépendante spatialement; si le rapport était de >25% et <75%, la variable a été considérée à dépendance spatiale moyenne. Aucune variable n'a présenté une dépendance spatiale faible ( $\text{Co}/(\text{C}+\text{Co})\% > 75\%$ ). De façon générale, les valeurs de % EPR du TT semblent être plus élevées que celles du TM. Plus particulièrement le Zn/C du TM indique une dépendance spatiale moyenne (M), comparativement au Zn/C du TT. De plus le Zn EPN du TM indique une dépendance spatiale moyenne (M) de 36%, comparativement au Zn EPN du TT qui est de 38%.

**Tableau 8.** Résumé des paramètres des variogrammes isotropes des teneurs en Zn dans l'humus et dans les EPN en ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) et des paramètres physico-chimiques de 112 échantillons d'humus, des deux transects TM et TT.

Variables	Méthode d'analyse	Modèle	Pépite (Co)	Palier (C+Co)	Portée (a)	R <sup>2</sup>	EPR (%) †	Classe spatiale
<b>Transect minéralisation</b>								
Zn/C (Humus)	NaPyr	Sph.	1.46	5.28	233	0.80	27.6	M
Zn (EPN)	XRF	Sph.	0.04	0.1	32.3	0.18	36	M
Carbone total (C tot-mg/Kg)	LECO	Sph.	0.001	0.003	178	0.80	33	M
Teneur en eau	T Eau	Sph.	4270	21860	310	0.80	20	F
Azote total (C tot-g/Kg)	LECO	Sph.	0.28	4.3	42	0.41	6	F
C.E.C meq/100g	NH <sub>4</sub> Cl	Sph.	0.7	32.40	201	0.99	2	F
S.B	NH <sub>4</sub> Cl	Sph.	50.6	324	72.4	0.61	15.6	F
pH	NH <sub>4</sub> Cl	Sph.	0.006	0.06	46.3	0.39	10	F
%MO	LOI	Sph.	29.4	78.53	147.3	0.65	37	M
Teneur totale EPN	XRF	Sph.	0.01	19.17	15.1	0.03	0.05	F
Teneur totale Humus	NaPyr	Sph.	1	516.4	15.8	0.02	0.19	F
<b>Transect témoin</b>								
Zn/C (Humus)	NaPyr	Sph.	0.001	1.8	29	0.42	0.05	F
Zn (EPN)	XRF	Sph.	0.024	0.063	39	0.22	38	M
Carbone total (C tot-mg/Kg)	LECO	Sph.	0.002	0.008	23.6	0.40	25.38	M
Teneur en eau	T Eau	Sph.	10	11400	10	0	0.09	F
Azote total (C tot-g/Kg)	LECO	Sph.	2.31	4.61	63.4	0.54	48.39	M
C.E.C meq/100g	NH <sub>4</sub> Cl	Sph.	0.1	43.66	24.90	0.53	0.22	F
S.B	NH <sub>4</sub> Cl	Sph.	47.4	153.7	60.6	0.32	30.8	M
pH	NH <sub>4</sub> Cl	Sph.	0.0001	0.05	22.5	0.32	0.21	F
%MO	LOI	Sph.	0.1	268	16.9	0.15	0.04	F
Teneur totale EPN	XRF	Sph.	33.2	204.1	19.6	0.13	16.26	F
Teneur totale Humus	NaPyr	Sph.	1	1330	13.8	0.02	0.08	F

† Effet de pépite relatif (EPR %) = (pépite semivariance / total semivariance) x 100. F= Forte dépendance spatiale (EPR% < 25) ; M= moyenne dépendance spatiale (EPR% entre 25 et 75) Modèle sphérique = Sph.

**CHAPITRE 4**  
**DISCUSSION**

## DISCUSSION

### 4.1 Partie I

#### 4.1.1 Effet de l'environnement d'échantillonnage sur l'enrichissement en ETM

Cette partie du projet visait d'abord à déterminer l'influence de l'environnement d'échantillonnage sur l'enrichissement en ETM. La partie I est primordiale dans la compréhension de l'effet de l'environnement d'échantillonnage sur la génération de fausses anomalies pédogéochimiques. À la lueur des résultats obtenus dans la présente section, il est probable que le type d'environnement d'échantillonnage affecte l'enrichissement en ETM. Les échantillons d'humus récoltés dans les trois types d'environnement du site d'étude montrent des différences significatives en enrichissement en ETM. Les échantillons récoltés en bordure de rivières se sont avérés significativement plus enrichis en ETM que les échantillons récoltés en milieu forestier et en tourbières. À première vue, le drainage du site d'étude est le principal facteur de mobilité horizontale des ETM et par le fait même celui qui participe le plus à la génération de fausses anomalies pédogéochimiques. Les ETM transportés par l'eau des rivières et ruisseaux proviennent du bruit de fond géochimique et en aucun cas ils ne reflètent la présence d'une minéralisation. Ils sont donc considérés comme une contamination géochimique dans le présent projet. La topographie du site d'étude est plutôt plane, de l'ordre de quelques mètres d'élévation. Cette faible amplitude topographique provoque un drainage lent et un envasissement de l'eau dans les sols. Cet ennoiement est directement relié à la présence de l'eau dans l'horizon organique. Les ETM transportés par l'eau des rivières et des ruisseaux créent un état de modification rapide et continu des ETM absorbés dans l'horizon organique. Les résultats du projet font clairement ressortir que l'état de modification

permanent du milieu géochimique, provoqué par des rivières et ruisseaux semble être fonction de la distance de ceux-ci. L'eau présente dans la solution du sol est très concentrée en colloïdes mobiles lesquels sont capables de mobiliser les ETM dans l'environnement. Le mouvement de l'eau et son renouvellement relativement rapide au gré du drainage empêchent l'établissement d'un équilibre géochimique entre les sols organiques et le substrat géologique. Nous utilisons ici le terme équilibre géochimique pour désigner un état d'équilibre entre les ETM adsorbés à l'horizon organique et les ETM provenant du substrat géologique.

La mise en place d'un équilibre géochimique entre le milieu émetteur (substrat géologique) et le milieu récepteur est primordiale pour la création de cibles d'explorations minérales. Les milieux récepteurs doivent être le plus fidèles à la géochimie du substrat géologique pour permettre de dresser des cibles d'exploration viable. Baize (1997) a d'ailleurs indiqué que le « fond géochimique » local initial se change, verticalement et horizontalement, d'un horizon à un autre en fonction du jeu relatif des altérations, lixiviations, des migrations et des redistributions par les cours d'eau. Cela conforte l'hypothèse qu'il y a une différence significative dans l'enrichissement en ETM en fonction du site d'échantillonnage. Ceci confirme notre hypothèse. Il aurait été intéressant d'étudier la variation de l'enrichissement en ETM en fonction du pH. Cependant, pour des raisons pratiques, ces mesures n'ont pas pu être réalisées.

#### **4.1.2 Effet d'une tourbière ombrotrophe sur les teneurs en Zn**

La tourbe a une structure complexe car elle est le résultat de la décomposition de la sphaigne et est principalement composée par des substances humiques. Le Zn est le dernier élément de la première série de transition de la classification périodique des éléments, de masse atomique 65.37 g/mol. Cet élément appartient au groupe II-B et sa structure

électronique est  $[Ar] \ 3d^{10}4s^2$ . En raison du remplissage complet de la couche 3d, le Zn est exclusivement présent sous l'état d'oxydation (+II) dans les milieux naturels. Cet état de conformation électrique réduit de façon importante les transferts d'électrons avec les autres espèces atomiques. En effet, cette forme chimique, en étant la plus simple, le  $Zn^{2+}$  est facilement assimilable par les sphaignes des tourbières. Les observations et les analyses réalisées ont confirmé que la concentration du Zn variait en fonction du sol étudié.

## 4.2 Partie II

Cette section vise à valider l'utilisation de l'humus et l'épinette noire comme indication d'une minéralisation polymétallique recouverte de dépôt glaciaire à l'aide de l'analyse du Zn dans l'humus et dans les aiguilles d'épinette noire. Les résultats obtenus indiquent la présence de la minéralisation en Zn le long du TM pour les analyses de l'humus et des aiguilles d'épinette noire (figure. 16).

### 4.2.1 Analyse variographique du Zn dans l'humus

Le variogramme nous permet de distinguer la différence d'échelles spatiales entre le TM et TT. Cette différence des valeurs en Zn/C mesurées traduit la dissimilarité des deux transects à l'échelle  $h$  du variogramme. Le TM montre un effet de pépite (Co) de 1.46 indiquant la difficulté du modèle sphérique (Sph.) à prédire les teneurs de station à station et entre les stations. Le TT à un effet de pépite de 0.001, ce qui fait ressortir une grande homogénéité des valeurs et une facilité du modèle à prédire les valeurs le long du TT. Cette erreur aléatoire (Co) plus importante du TM indique une hétérogénéité du milieu d'échantillonnage comparativement au TT. Cependant, cette hétérogénéité ne se retrouve pas dans toutes les variables mesurées et une généralisation serait fortuite. Les différences entre

les analyses variographiques peuvent dépendre de l'échelle spatiale sur laquelle est pratiquée l'analyse des variables et du type de modèle imposé dans le calcul. Le TM affiche un palier (C+Co) de 5.28 pour le profil du Zn/C. Cela indique une variance totale plus importante ou un écart plus grand en moyenne comparativement au TT dont la valeur est de 1.8. La variance théorique plus importante pour le TM coïncide avec la présence de la signature en Zn le long du profil. La portée (a) désigne la distance où deux observations ne se ressemblent plus du tout en moyenne ou la distance à partir de laquelle la courbe à une variable n'est plus corrélée entre elles. La portée du TM est de 233 m comparativement à 29 m pour le TT. La portée du Zn/C du TM indique l'influence et l'étendue de cette corrélation spatiale. Cette dissemblance entre les deux transects nous indique encore l'importance de l'hétérogénéité des deux environnements d'échantillonnages entre les deux transects, ce qu'il faut prendre en compte lors de l'analyse variographique. Le TM est caractérisé par une classe spatiale (Co / C+Co) de 27.6%. Cette valeur ( $> 25\%$ ) indique la présence de teneurs élevées mal réparties le long du transect.

#### **4.2.2 Caractérisation de la signature géochimique du Zn dans l'humus**

En milieu supergène, la signature en ETM peut être due à plusieurs processus de dispersion. L'environnement d'échantillonnage influence l'importance de la signature géochimique et son déplacement vertical. Bamba (2009) identifie quatre classes de potentiel de déplacement d'anomalie géochimique (tableau. 9). L'anomalie en Zn présente les caractéristiques d'une anomalie de configuration «Apical» de type sub-résiduelle par la présence d'une mince couche de dépôt glaciaire et glacio-marin qui est susceptible d'affecter l'expression de la localisation en générant un halo de dispersion due à l'hétérogénéité du matériel récolté (Hamilton, 1998 ; Bamba, 2009). Selon Wackernagel et al. (1989), le

modèle Sphérique illustre le cas d'une signature locale, c'est-à-dire une anomalie isolée pour laquelle les teneurs de tous les échantillons sont au-dessus de la moyenne dans le voisinage (Wackernagel et al., 1989).

**Tableau 9.** Classe de potentiel de déplacement d'anomalie pédogéochimique

Type d'anomalie	Unités morphopédologiques	Type de signature
Résiduelle	Affleurements rocheux	Anomalie autochtone et parfaitement lithodépendante
Sub-résiduelle	Localisé sur les versants, bien drainé, dépôt glaciaire, forte topographie	Anomalie avec un halo de dispersion due à la topographie
Déplacée	Localisé en bas topographique, dépôt glaciaire, existence d'un réseau hydrographique	Anomalie avec un halo de dispersion due au drainage
Fortement déplacée et (ou) masquée	Sol en bas de topographique, Sol mal drainé, dépôt glaciaire, réseau hydrographique	Anomalie distale, bruit de fond géochimique due au drainage, masque les anomalies

(d'après Bamba, 2009)

#### 4.2.3 Environnement physico-chimique de la minéralisation

La présence de la minéralisation est liée à une section fortement acide du TM. Il est reconnu dans la littérature qu'une minéralisation génère une dispersion importante d'ion  $H^+$ , résultant de l'oxydation des sulfures à proximité des horizons de surfaces (Ferreira et al., 1990 ; Hamilton, 1998). La répartition du Zn peut être interprétée comme analogue à la dispersion électrochimique des ions  $H^+$ . Cette observation est aussi liée à la présence d'une signature importante de la saturation en bases échangeables (S.B %). Cette observation semble être contradictoire, mais un pH acide peut affecter la solubilité des cations basiques. C'est ainsi qu'en présence de sols acides, la disponibilité des cations basiques est en général fortement réduite, alors que celle du Zn est à la hausse. Une baisse d'une unité pH multiplie la solubilité du Zn par 100. Ainsi le Zn est mobilisé et adsorbé plus facilement par les fractions colloïdales

du sol (organique et minéral). En conséquence, la signature de la minéralisation peut avoir subi un mécanisme de transport horizontal produit par la mobilité du Zn (Mann et al., 1998). De plus, la signature de la minéralisation n'est pas liée à la présence de station d'échantillonnage fortement enrichie en ETM ni à la présence de cuvette d'eau. Le profil de la teneur totale en ETM (figure. 21) n'indique pas la présence de fausse anomalie géochimique induite par l'environnement d'échantillonnage.

Il est aussi important de mentionner la corrélation entre les teneurs en Zn et la profondeur d'échantillonnage ( $R^2 = 0.44$  ;  $n = 112$ ). La figure 19 illustre la profondeur de prélèvement des échantillons d'humus le long du TM. Dans un tel contexte, il n'est pas exclu que l'hétérogénéité du matériel récolté soit source d'une grande variation des teneurs en Zn. Les résultats indiquent la présence d'une fraction d'horizon Ae lessivée et des traces d'argile dans les échantillons récoltés à l'apex de la minéralisation. Il est probable que la variabilité pépitique cache une structure spatiale liée aux teneurs en argile dans les échantillons d'humus.

#### **4.2.4 Analyse variographique du Zn bioaccumulé dans les EPN**

Le variogramme de teneur en Zn bioaccumulée dans les aiguilles d'épinette noire (ZnEPN), nous permet d'illustrer l'effet de l'environnement d'échantillonnage sur l'échelle spatiale du TM et du TT. Cette différence des valeurs en ZnEPN mesurée traduit un contraste entre les deux transects à l'échelle  $h$  du variogramme. Le TM montre un effet de pépite (Co) très faible de 0.04, montrant une bonne capacité du modèle à prédire les teneurs de station à station et entre les stations. Le TT à un effet de pépite de 0.024 qui indique une grande homogénéité et une stabilité du modèle. Les valeurs de l'effet de pépite beaucoup plus faibles que pour l'analyse variographique de l'humus signifie une grande stabilité du médium échantillonné. Dans ce cas très précis, une hétérogénéité du milieu d'échantillonnage ne peut

être mise en cause dû à la grande homogénéité des aiguilles échantillonnées comparativement à l'hétérogénéité intra spécifique de l'humus. Le TM affiche un Palier (C+Co) de 0.1 pour le profil du ZnEPN et cela indique une variance totale plus importante ou un écart plus grand en moyenne comparativement au TT dont la valeur de 0.063. La variance théorique plus importante pour le TM concorde avec la présence de la minéralisation de Lac Chambois au centre du profil. La Portée du TM est de 32.3 m comparativement à 39 m pour le TT. L'influence de la corrélation spatiale est similaire pour les deux transects. Le TM est caractérisé par une classe spatiale (Co / C+Co) de 36% comparativement à 38% pour le TT. L'Effet de pépite relatif (EPR %) nous montre encore de faibles différences qui ne peuvent faire l'objet de facteurs décisifs dans la prise de décision. L'épinette noire semble être un indicateur très stable de la présence d'une minéralisation. Cette plante donne des résultats intéressants sur le plan opérationnel, cependant, il serait recommandé d'augmenter le volume d'aiguilles échantillonné. Un échantillon plus volumineux aura pour effet de réduire le niveau global de variance à l'échelle du prélèvement (Esbensen et al., 2007).

#### **4.2.5 Caractérisation de la signature géochimique du Zn dans les aiguilles EPN**

L'anomalie en Zn dans les aiguilles d'épinette noire est de type «Apical» (Hamilton, 1998). Selon Wackernagel et al. (1989), le modèle Sphérique illustre le cas d'une signature ponctuelle, c'est-à-dire une anomalie isolée par rapport aux échantillons du voisinage. La signature de la minéralisation est de type monoéchantillon.

#### 4.2.6 Bioaccumulation du Zn dans l'environnement de la minéralisation

La présence de la minéralisation est liée à une station d'échantillonnage et coïncide fortement avec la signature du profil du Zn dans l'humus. La signature de la minéralisation est bien définie contrairement à l'humus qui offre apparemment moins de stabilité dû entre autre à l'hétérogénéité de sa matrice. Selon la littérature, l'enrichissement en ETM dans l'humus reflétera les teneurs bioaccumulées dans la plante (Lottermoser et al., 2008). L'épinette noire montre une bonne capacité à bioaccumuler le Zn et une grande sensibilité au type d'environnement d'échantillonnage. Il est possible de voir des différences notables des teneurs en Zn entre les deux transects. Le TM montre des teneurs en Zn plus élevées que le TT. Aussi la signature de la minéralisation ne coïncide pas avec à la présence de micro sites (station d'échantillonnage) fortement enrichis en ETM. La signature de la minéralisation peut être due à un mécanisme de largage et de recyclage des ETM dans l'environnement (Ma et al., 2009). Selon la littérature, il existe des mécanismes biologiques (largage et de recyclage) qui enrichissent l'humus en ETM (Ma et al., 2009). Les ETM bioaccumulés par la plante sont relâchés dans l'environnement par le bris des branches, la chute du feuillage ou la mort de la plante. Ce cycle aurait pour conséquence de concentrer le Zn dans l'environnement proximal de la plante et par conséquent de refléter plus précisément la présence de la minéralisation.

#### 4.2.7 Synthèse et perspectives

Pour répondre à notre objectif principal qui est de valider l'utilisation des méthodes géochimiques d'exploration, afin d'approfondir certains aspects des processus de transport horizontal et de l'interaction des ETM dans l'environnement. Il ressort de la littérature comme de notre étude qu'il y a une différence significative dans l'enrichissement en ETM en fonction du site d'échantillonnage. Il est important de tenir compte de l'enrichissement en ETM du sol dans l'interprétation de carte géochimique, car ce phénomène produira de fausses anomalies géochimiques, sans être liée à une minéralisation. En parallèle, nous avons aussi remarqué des différences significatives sur la moyenne des teneurs en Zn en fonction du site d'échantillonnage donnant un net enrichissement aux échantillons récoltés en tourbière. L'épinette noire et l'humus semblent être de bons indicateurs de la présence d'une minéralisation. D'autres végétaux peuvent être pris en considération (fruits, etc.). Il s'agit ici de résultats qui mériteraient un développement spécifique. L'étude nous a permis d'analyser le comportement de ces éléments dans un seul contexte. De manière à valider et affiner nos résultats, d'autres sites pourraient être expérimentés. Si les résultats de notre étude ne sont pas extrapolables à tous les contextes pédologiques, la démarche quant à elle devrait l'être. Notre approche pourrait aussi être étendue à d'autres éléments, afin de proposer des relations prédictives en utilisant des variables facilement mesurables comme la perte au feu, pH, la teneur en eau. Par conséquent, dans une optique d'exploration minérale, le pH ainsi que l'enrichissement en ETM, le %MO et la teneur en eau doivent être des paramètres à prendre en compte.

**CHAPITRE 5****CONCLUSIONS**

## CONCLUSIONS

À partir des différents résultats obtenus dans cette étude, il a été possible de préciser le comportement de dispersion spatiale et les mécanismes d'enrichissement des ETM dans l'humus et le cycle végétal. L'étude devait mettre en lumière l'effet du site d'échantillonnage sur la génération de fausse cible d'exploration minérale et de valider l'utilisation de l'humus et de l'épinette noire comme indicateur de la présence de minéralisation.

Du fait de ces objectifs et de la complexité des milieux étudiés, une série d'approches très variées ont été mises en œuvre pour essayer de les atteindre. Elles se sont avérées utiles pour donner une image, la plus complète possible de la géochimie du site d'étude. Il est évident que d'autres approches méthodologiques auraient été possibles et intéressantes à appliquer, notamment le MMI (Mobile Metal Ions) dans le cas des échantillons d'humus (pour n'en citer qu'une) (Mann et al., 1998).

Il a été possible d'établir une relation entre l'environnement d'échantillonnage et la génération de fausse anomalie géochimique sur le site d'étude. Les ETM des échantillons d'humus récoltés en bordure de rivière semblent être contaminés par la diffusion horizontale des ETM transportés par l'eau. Aussi les résultats ont permis de vérifier que l'enrichissement en ETM est fonction de la physico-chimie de l'environnement et de la chimie particulière de chaque élément. Il est donc primordial d'intégrer et de comprendre les différents comportements des ETM avant de créer des cibles d'exploration géologique. De plus, les résultats ont démontré la validité et la fiabilité de l'utilisation de l'humus des sols et de l'épinette noire comme indicateurs de la présence d'une minéralisation sous couvert de dépôt glaciaire. Les résultats ont aussi été mis en relation avec les paramètres physico-chimiques de l'environnement. D'autres études seront nécessaires pour évaluer la précision des données de

ce projet. Quelques questions demeurent tout de même sans réponse. Il serait intéressant notamment de préciser le comportement de l'épinette noire en fonction de différent environnement d'échantillonnage. De même, il serait intéressant de préciser la spéciation chimique des ETM. Finalement, en conclusion, l'ensemble des connaissances acquises pourrait aussi ouvrir des avenues intéressantes pour des projets environnementaux et de réhabilitation de sites contaminés.

## **CHAPITRE 6**

### **RÉFÉRENCES**

## RÉFÉRENCES

- Agriculture Canada., 1987. Le système canadien de classification des sols. Seconde édition, Agriculture Canada Publication 1646: 170 pp.
- Antropova, L.V., Goldberg, I.S., Voroshilov, N.A., Ryss, J.S., 1992. New methods of regional exploration for blind mineralization - application in the USSR. *Journal of Geochemical Exploration* 43(2): 157-166 pp.
- Baize, D., 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation. INRA Éditions Paris: 410 pp.
- Baize, D., Tercé, M., 2002. Les éléments traces métalliques dans les sols. INRA Editions Paris: 565 pp.
- Bamba, O., 2009. Morphopedologie et anomalie géochimique. *Canadian Journal of Earth Sciences* 46(12): 939-948 pp.
- Brooks, R.R., 1972. Geobotany and biogeochemistry in mineral exploration. Harper and Row, Publishers, Inc., New York.
- Brooks, R.R., Dunn, C.E., Hall, G.E.M., 1995. Biological systems in mineral exploration and processing. Ellis Horwood Limited , Hertfordshire 104 (3): 105-107 pp.
- Brooks, R.R., Radford, C.C., 1978. An evaluation of background and anomalous copper and zinc concentrations in the "copper plant" polycarpa spirostylis and other Australian species of the genus. *proceedings of the Australasian institute of mining and metallurgy* 268: 33-37 pp.
- Brosseau, D., 2008. Caractérisation des dépôts meubles et reconstitution paléogéographique quaternaire de la région du réservoir Eastmain-1, Baie James, Québec. Mémoire de maîtrise, Montréal: Université du Québec à Montréal: 119 pp.
- Cameron, E.M., Leybourne, M.I., 2005. Relationship between groundwater chemistry and soil geochemical anomalies at the spence copper porphyry deposit, Chile. *Geochemistry-Exploration Environment Analysis* 5: 135-145 pp.
- Chipres, J.A., Salinas, J.C., Castro-Larragoitia, J., Monroy, M.G., 2008. Geochemical mapping of major and trace elements in soils from the Altiplano Potosino, Mexico: a multi-scale comparison. *Geochemistry-Exploration Environment Analysis* 8: 279-290 pp.
- Citeau L., Lamy, I., Van Oort, F., Elsass, F., 2001. Nature des sols et nature des colloïdes circulant dans les eaux gravitaires : une étude in situ, C.R. Acad. Sci., Sci. de la terre et des planètes, 332 (11): 657-663 pp.
- Cohen, D.R., Silva-Santisteban, C.M., Rutherford, N.F., Garnett, D.L., Waldron, H.M., 1999. Comparison of vegetation and stream sediment geochemical patterns in northeastern New South Wales. *Journal of Geochemical Exploration* 66: 469-489 pp.
- Cole, M.M., 1965. Biogeography in the service of man. An inaugural lecture. Bedford College, University of London. Vol. 10, No. 1 (Apr., 1973), 269-320 pp.
- Cornelius, M., Porto, C.G., Dunn, C.E., Butt, C.R.M., Oates, C., Coelho, R., 2007. Soil and biogeochemical signatures of the Aripuana base metal deposit, Mato Grosso, Brazil. *Geochemistry-Exploration Environment Analysis* 7: 179-192 pp.
- Cruickshank, B.I., Pyke, J.G., 1986. Biogeochemistry and Soil Geochemistry of the Ranger One. Number 3 Orebody, Australia. Uranium 3: 1-26 pp.
- De Haan, H., 1992. Impacts of environmental changes on the biogeochemistry of aquatic humic substances. *Hydrobiologia* 229 (1): 59-71 pp.
- Debnam, A.H., 1955. Biogeochemical Prospecting Investigations in the Northern Territory 1954. Department of National Development: Bureau of Mineral Resources, Geology and Geophysics: 1-24 pp.
- Dévore, J., Peck, R., 1994. Introductory Statistics. 2nd edition. St. Paul, MN, USA, West Publishing Company.

- Dunn, C.E. Ray, G. E., 1995. A Comparison of lithogeochemical and biogeochemical patterns associated with gold mineralization in mountainous terrain of southern british columbia. *Economic Geology* 90, 2232-2243 pp.
- Dyke, A.S., Moore, A., 2003. Deglaciation of North America. Dossier publique 1574 ,Commission géologique du Canada.
- Dyke, A.S., Vincent, J.S., Andrews, J.T., Dredge, L.A., Cowan, W.R., 1989. L'inlandsis laurentidien : Introduction à la géologie quaternaire du Bouclier canadien». *Le Quaternaire du Canada et du Groenland*, . Géologie du Canada, sous la dir. de R. J. Fulton Canada: Commission géologique du Canada 1: 188-202 pp.
- Environment Canada. , 2005. Climatic normals and means, years 1971-2000.
- Esbensen, K.H., Friis-Petersen, H.H., Petersen, L., Holm-Nielsen, J.B., Mortensen, P.P., 2007. Representative process sampling" in practice: Variographic analysis and estimation of total sampling errors (TSE). *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 88 (1): 41-59 pp.
- ESRI, 2009. ArcGIS9 . Computer program. Version 9.3.1 Redlands, CA: ESRI (Environmental Systems Research Institute Inc.).
- Fernandez, R., Norberto, Schulze, Darrell, G., 1992. Munsell colors of soils simulated by mixtures of goethite and hematite with kaolinite. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 155 (5): 473-478 pp.
- Ferreira, K.J., Fedikow, M.A.F., 1990. Specific conductance and hydrogen-ion concentration as indicators of trace-element geochemical response in humus - rod Cu-Zn and big island Zn-Zn-Au deposits, Manitoba (CANADA). *Journal of Geochemical Exploration* 37(2): 185-203 pp.
- Furic, R., Girard, R., 2007. Campagne d'exploration et de cartographie dans le secteur de la rivière Pontax, moyenne Baie de James, projet Pontax. IOS Services Géoscientifiques Inc: 60 pp.
- Gauthier, R., 2001. Les sphagnes boréales. *Le Naturaliste Canadien* 125 N° 3: 180-185 pp.
- Goffinet, B., Shaw, A.J., 2009. *Bryophyte Biology* (2nd edition). New York: Cambridge University Press. 565 pp.
- Goldberg, I.S., 1998. Vertical migration of elements from mineral deposits. *Journal of Geochemical Exploration* 61(1-3): 191-202 pp.
- Govett, G.J.S., Goodfellow, W.D., Chapman, R.P., Chork, C.Y., 1975. Exploration geochemistry - distribution of elements and recognition of anomalies. *Journal of the International Association for Mathematical Geology* 7(5-6): 415-446pp.
- Gregorich, E.G., Kachanoski, R.G., Voroney, R.P., 1989. Carbon mineralization in soil size fractions after various amounts of aggregate disruption. *Journal of Soil Science* 40(3): 649-659 pp.
- Grolimund, D., Borkovec , M., Barmettler , K.,Sticher , H., 1996. Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: a laboratory column study *Environmental Science and Technology* vol. 30: 3118-3123 pp.
- Groves, R.W., Steveson, B.G., Steveson, E.A., Taylor, R.G., 1972. Geochemical and geobotanical studies in the Emuford district of the Herberton tin field, north Queensland, Australia. *Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy Section B* 81: 121-131 pp.
- Hall, J.S., Both, R.A., Smith, F.A., 1973. A comparative study of rock, soil and plant chemistry in relation to nickel mineralization in the pioneer area, Western Australia. *Proceedings of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy* 247: 11-22 pp.
- Hamilton, S.M., 1998. Electrochemical mass-transport in overburden: a new model to account for the formation of selective leach geochemical anomalies in glacial terrain. *Journal of Geochemical Exploration* 63(3): 155-172 pp.
- Hill, L.J., 2002. Branching out into biogeochemical surveys: A guide to vegetation sampling. In: Roach I.C. ed. *Regolith and Landscapes of Eastern Australia*: 50-53 pp.

- Hill, S.M., 2004. Biogeochemical sampling media for regional to prospect scale mineral exploration in regolith dominated terrains of the Curnamona province and adjacent areas in western NSW and eastern SA. *Regolith*. 128-133 pp.
- Hulme, K.A., Dunn, C.E., Hill, Steven , M., 2006. Biogeochemistry for mineral exploration in Canada & Australia: A comparison based on international collaboration. *In: CRC-LEME*.
- Jones, M.N., Bryan, N.D. , 1998. Colloidal properties of humic substances. *Advances in Colloid and Interface Science* 78(1): 1-48 pp.
- Juste, C., Chassin, P., Gomez, A., Linères, M., Mocquot, B., 1995. Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines. In: *Valorisation agricole des stations d'épuration, connaitre pour agir*. ADEM, ISBM2-86817-100-1.
- Kalra, Y.P., Maynard, D.G., 1992. Méthodes d'analyse des sols forestiers et des tissus végétaux. *Rapport d'information NOR-X-319F*.
- Klavins, M., Silamikeli, I., Nikodemus, O., Kalnina, L., Kuske, E., Rödinov, V., Purmalis, O., 2009. Peat properties, major and trace element accumulation in bog peat in Latvia. *Baltica* 22 (1): 37-49 pp.
- Levitski, A., Filanovski, B., Bourenko, T., Tannenbaum, E., BarAm, G. , 1996. "Dipole" CHIM: Concept and application. *Journal of Geochemical Exploration* 57(1-3): 101-114 pp.
- Lintern, M.J., Butt, C.R.M., Scott, K.M., 1997. Gold in vegetation and soil - three case studies from the goldfields of southern Western Australia. *Journal of Geochemical Exploration* 58: 1-14 pp.
- Lottermoser, B.G., Ashley, P.M., Munksgaard, N.C., 2008. Biogeochemistry of Pb-Zn gossans, northwest Queensland, Australia: Implications for mineral exploration and mine site rehabilitation. *Applied Geochemistry* 23(4): 723-742 pp.
- Lützow, M.V., Kögel-Knabner, I., Ekschmitt, K., Matzner, E., Guggenberger, G., Marschner, B., Flessa, H. , 2006. Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions – a review. *European Journal of Soil Science* 57(4): 426-445 pp.
- Ma, Y., Rate, A.W., 2009. Formation of trace element biogeochemical anomalies in surface soils: the role of biota. *Geochemistry-Exploration Environment Analysis* 9(4): 353-367 pp.
- Malyuga, D.P., 1963. Biogeochemical methods of prospecting V.I. Vernadskii Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Moscow.
- Mann, A.W., Birrell, R.D., Fedikow, M.A.F., de Souza, H.A.F., 2005. Vertical ionic migration: mechanisms, soil anomalies, and sampling depth for mineral exploration. *Geochemistry-Exploration Environment Analysis* 5: 201-210 pp.
- Mann, A.W., Birrell, R.D., Mann, A.T., Humphreys, D.B., Perdrix, J.L., 1998. Application of the mobile metal ion technique to routine geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration* 61(1-3): 87-102 pp.
- Mann, A.W., Mann, A.T., Humphreys, D.B., Dowling, S.E., Staltari, S., Myers, L., 1997. Soil geochemical anomalies - their dynamic nature and interpretation. 184. Report vol. 1. Minerals and Energy Research Institute of Western Australia.
- Mazzucchelli, R.H., 1996. The application of soil geochemistry to gold exploration in the black Flag Area, Yilgarn Block, Western Australia. *Journal of Geochemical Exploration* 57(1-3): 175-185 pp.
- Milliken, G.A., Johnson, D.E., 1984. Analysis of messy data. *Designed Experiments*. Van Nostrand Reinhold, N.Y Vol 1.
- Moreno, G., Obrador, J.J., 2007. Effects of trees and understorey management on soil fertility and nutritional status of holm oaks in Spanish dehesas. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 78(3): 253-264 pp.
- Nicolls, O.W., Provan, D. M. J., Cole, M. M. Tooms, J. S., 1965. Geobotany and Geochemistry in Mineral Exploration in the Dugald River Area, Cloncurry District, Australia. *Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy Section B* 75: 168-171 pp.

- Niehren, S., Kinzelbach, W., 1998. Artificial colloid tracer tests : development of a compact on-line microsphere counter and application to soil column experiments Journal of Contaminant Hydrology vol. 35: 249.259 pp.
- Oades, J.M., 1993. The role of biology in the formation, stabilization and degradation of soil structure Geoderma 56: 377-400 pp.
- Pansu, M., Gautheyrou, J., 2003. L'analyse du sol : minéralogique, organique et minérale. Springer Editions Paris: 994pp.
- Payette, S., Rochefort, L., 2001. Introduction. Ecologie des tourbières du Québec-Labrador (éd. S. Payette & L. Rochefort). Presses de l'Université Laval, Québec: 1-5 pp.
- Pokrovsky, O., Dupré, B., Schott, J., 2005. Fe-Al-organic Colloids Control of Trace Elements in Peat Soil Solutions: Results of Ultrafiltration and Dialysis. Aquatic Geochemistry 11(3): 241-278 pp.
- Robertson, G.P., 2008. GS+: Geostatistics for the environmental sciences. Gamma Design Software, Plainwell, Michigan USA: 1-159 pp.
- Salvador-Blanes, S., Cornu, S., King, D., 2002. Distribution d'un élément trace (Cr) dans un sol développé sur roches métamorphiques : variabilité à l'échelle d'un versant. Comptes Rendus Geoscience 334(1): 51-58 pp.
- Sato, M., Mooney, H.M., 1960. The electrochemical mechanism of sulphide self potentials. Geophysics 25: 226-249 pp.
- Skjemstad, J.O., Janik, L.J., Head, M.J., McClure, S.G., 1993. High energy ultraviolet photo-oxidation: a novel technique for studying physically protected organic matter in clay- and silt-sized aggregates. Journal of Soil Science 44(3): 485-499 pp.
- Wackernagel, H., Butenuth, C., 1989. Caractérisation d'anomalies géochimiques par la géostatistique multivariable. Journal of Geochemical Exploration 32(1-3): 437-444 pp.
- Watters, R.A., 1988. Biogeochemistry and soil geochemistry of the ranger one. Number 3 Orebody, Australia. Uranium ,Australia - comments. Uranium 4: 415-418 pp.

