



**Quantification des proportions de mélange de pôles hydrogéochimiques
régionaux anciens et récents dans les eaux souterraines salées du
Saguenay–Lac-Saint-Jean**

Par Maha AYADI

**Mémoire présenté à l'Université du Québec à Chicoutimi en vue de l'obtention du grade de
maîtrise en géologie et génie géologique (volet recherche)**

Québec, Canada

© Maha AYADI, 2026

RÉSUMÉ

Ce mémoire a porté sur l'étude des processus de mélange à l'origine de la salinisation des eaux souterraines dans la région du Saguenay–Lac-Saint-Jean (SLSJ), au Québec. Bien que la présence d'eaux salines ait été reconnue, l'origine exacte de cette salinité et la contribution des différentes sources sont restées mal comprises.

L'objectif principal de cette étude a été de quantifier les proportions de mélange des différentes sources géochimiques contribuant à la salinisation des aquifères. Pour cela, la méthode M3 (*Multivariate Mixing and Mass Balance*) a été appliquée à des données géochimiques et isotopiques des eaux souterraines de la région.

Quatre pôles hydrogéochimiques majeurs ont été identifiés : l'eau météorique, l'eau glaciaire, les saumures profondes et l'eau marine héritée de la Mer de Laflamme. L'application du modèle M3 a permis d'estimer les proportions de chacune de ces sources, mettant en évidence la complexité des mélanges responsables de la salinisation.

Une contribution méthodologique clé de ce travail a consisté à définir un pôle marin local pour le SLSJ, en remplaçant l'analogie marin de la Mer de Littorina par un pôle hydrogéochimique construit à partir d'échantillons présentant une empreinte marine marquée. Cette amélioration a permis de renforcer la robustesse du modèle de mélange.

En conclusion, cette recherche a fourni la première quantification détaillée des proportions de mélange dans les aquifères du SLSJ. Elle a offert des bases pour une gestion durable de l'eau dans la région et a ouvert des perspectives pour des recherches futures visant à approfondir la compréhension des processus géochimiques et hydrogéologiques.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	ii
TABLE DES MATIÈRES	iii
LISTE DES TABLEAUX	vi
LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES ABRÉVIATIONS	viii
DÉDICACE	ix
REMERCIEMENTS	x
CHAPITRE 1	1
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
1.1 Problématique	2
1.2 Objectifs de recherche	3
1.3 Structure du mémoire	3
CHAPITRE 2	5
CADRE CONCEPTUEL ET METHODOLOGIQUE	5
2.1 Contexte général des aquifères sujets à la salinité	5
2.2 Contrôles géologiques et hydrogéologiques de la salinisation des eaux souterraines	5
2.2.1 Principaux types d'aquifères et leurs vulnérabilités à la salinisation	6
2.2.2 Héritage paléogéographique et hydrogéologique	7
2.3 Processus de salinisation des eaux souterraines	8
2.3.1 Mélange de masses d'eau aux signatures géochimiques distinctes	8
2.3.2 Évolution géochimique des eaux souterraines par interactions eau-roche	10
2.4 Outils de caractérisation géochimique	12
2.4.1 Éléments majeurs et traces : les traceurs de salinité	12
2.4.2 Isotopes stables de l'eau ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) : signature d'origine et empreinte climatique	13
2.4.3 Outils statistiques multivariés : Analyse des données complexes	14
2.5 Concept des pôles hydrogéochimiques (membres terminaux)	15
2.5.1 Pôles hydrogéochimiques réels et hypothétiques	15
2.5.2 Apport des pôles hydrogéochimiques à l'interprétation des mélanges	16
2.6 Méthodes de Quantification des Mélanges	17
2.6.1 Approche classique : diagramme de mélange binaire	17
2.6.2 EMMA (<i>End-Member Mixing Analysis</i>)	18
2.6.3 M3 (<i>Multivariate Mixing and Mass Balance</i>)	19
CHAPITRE 3	21
ARTICLE	21
3.1 Introduction	24
3.2 Study area	27
3.3 Hydrogeological history of the Saguenay-Lac-Saint-Jean region to defining regional hydrogeochemical endmembers	29
3.4 Methods	30
3.4.1 Sampling and laboratory analyses	30
3.4.2 Evaluation of data reliability: ionic balance	31

3.4.3 Definition and Characterization of Endmembers	32
3.4.3.1 Endmember 1: Canadian Shield Brines.....	32
3.4.3.2 Endmember 2: Meteoric Water.....	33
3.4.3.3 Endmember 3: Glacial meltwater.....	33
3.4.3.4 Endmember 4: Marine Water.....	33
3.4.4. Multivariate Mixing and Mass balance (M3) mathematics	34
3.5 Results	35
3.5.1 Hydrochemical characterization of groundwater.....	35
3.5.1.1 Basic statistical analysis and Piper diagram.....	35
3.5.1.2 Correlation matrix.....	36
3.5.1.3 Hierarchical Cluster Analysis (HCA)	37
3.5.2 Definition of Endmembers.....	38
3.5.3 Multivariate Mixing and Mass balance (M3)	41
3.5.3.1 Set 1: Conservative elements (Cl^- , Br^- , $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$)	42
3.5.3.2 Set 3: Major elements (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^-), bromide (Br^-), and stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$)	47
3.4 Discussion.....	52
3.6.1 Origin and mechanisms of groundwater salinity	52
3.6.1.1 Interaction with marine clays inherited from the Laflamme Sea	52
3.6.1.2 Mixing with deep brines from the Canadian Shield	53
3.6.1.3 Chemical weathering of the bedrock: a potential source of K^+ and HCO_3^-	53
3.6.2 Distinct Geochemical Groups of Groundwater	53
3.6.3 Interpretation of mixing proportions, mass balance, and limitations of the M3 model... ..	54
3.6.4 Hydrogeological Interpretation of Mixing Results	59
3.5 Conclusion	60
CHAPITRE 4	62
ÉLABORATION ET ÉVALUATION D'UN MODÈLE DE MÉLANGE M3 INTÉGRANT UN PÔLE MARIN LOCAL	62
4.1 Introduction	62
4.1.1 Limites du modèle de mélange à quatre membres terminaux (Set 3).....	63
4.1.2 Hypothèse : Amélioration du modèle de mélange par un membre terminal marin local.....	64
4.2 Méthodologie de définition d'un membre terminal marin local	64
4.2.1 Sélection multicritères des échantillons représentatifs de l'influence marine.....	64
4.2.2 Calcul du barycentre et définition de la composition du membre terminal marin	66
4.3 Évaluation des performances du nouveau modèle de mélange à quatre membres terminaux	68
4.3.1 Distribution des échantillons dans le nouvel espace de mélange	68
4.3.2 Analyse comparative des proportions de mélange.....	69
4.4 Interprétation du membre terminal X et limites associées à sa définition	71
CHAPITRE 5	73
CONCLUSION ET RECOMMANDATION	73

LISTE DE RÉFÉRENCES.....	76
ANNEXES	83

LISTE DES TABLEAUX

TABLE 3.1. GEOCHEMICAL COMPOSITION OF REPRESENTATIVE ENDMEMBERS USED IN THE M3 MODEL (SAGUENAY–LAC-SAINT-JEAN REGION)	33
TABLE 3.2. SYNTHESIS OF THE CHARACTERISTICS AND HYDROGEOLOGICAL IMPACTS OF ANCIENT POST-GLACIAL SEAS: LAFLAMME AND LITTORINA.....	41
TABLEAU 4.3. SCORES FACTORIELS (PC1–PC3) DES ÉCHANTILLONS SÉLECTIONNÉS POUR L'ESTIMATION DU MEMBRE TERMINAL MARIN (« LAFLAMME ») ET BARYCENTRE ASSOCIÉ	67
TABLEAU 4.4. COMPARAISON DES PROPORTIONS DE MÉLANGE (%) ESTIMÉES PAR LE MODÈLE M3 AVEC LE PÔLE MARIN ANALOGUE (LITTORINA, SET 3) ET LE PÔLE MARIN LOCAL (X, SET 3').	70

LISTE DES FIGURES

FIGURE 3.1 : LOCATION OF STUDY AREA AND REGIONAL GEOLOGICAL CONTEXT OF SAGUENAY-LAC-SAINT-JEAN (SLSJ) (GEOLOGICAL MAP SOURCES: (SIGÉOM); MODIFIED FROM WALTER ET AL., 2017)	28
FIGURE 3.2. CLASSIFICATION OF HYDROCHEMICAL FACIES OF GROUNDWATER STUDIED USING THE PIPER DIAGRAM (PIPER, 1944)	36
FIGURE 3.3. PEARSON CORRELATION MATRIX SHOWING RELATIONSHIPS BETWEEN MAJOR IONS, ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND PH IN GROUNDWATER SAMPLES ...	37
FIGURE 3.4. HIERARCHICAL CLASSIFICATION OF GROUNDWATER SAMPLES BASED ON THEIR GEOCHEMICAL AND ISOTOPIC COMPOSITION (WARD'S METHOD, SQUARED EUCLIDEAN DISTANCE).....	38
FIGURE 3.5. $\Delta^{18}\text{O}$ VS Cl^- DIAGRAM (ADAPTED FROM CLARK ET AL., 2000): DISTRIBUTION OF SAMPLES RELATIVE TO HYDROCHEMICAL ENDMEMBERS – METEORIC WATER, GLACIAL WATER, CANADIAN SHIELD BRINE (CRYSTALLINE BRINE) AND MARINE WATER.....	39
FIGURE 3.6. BIVARIATE Na^+-Cl^- AND $\text{Ca}^{2+}-\text{Cl}^-$ PLOTS (LOGARITHMIC SCALE): IDENTIFICATION OF GEOCHEMICAL ENDMEMBERS AND MIXING PROCESSES	40
FIGURE 3.7. PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS (PCA) OF CONSERVATIVE TRACERS (Cl^- , Br^- , $\Delta^{18}\text{O}$, $\Delta^2\text{H}$): VARIABLE DISTRIBUTION IN THE FACTORIAL PLANE	43
FIGURE 3.8. REPRESENTATION OF SAMPLES AND GEOCHEMICAL ENDMEMBERS IN THE MIXING MODEL SPACE (SET 1)	44
FIGURE 3.9. MIXING PROPORTIONS OF ENDMEMBERS FOR EACH SAMPLE (SET 1: CONSERVATIVE ELEMENTS).....	45
FIGURE 3.10. MEASURED VERSUS COMPUTED CONCENTRATIONS OF Cl^- AND Br^-	46
FIGURE 3.11. MEASURED VERSUS COMPUTED CONCENTRATIONS OF $\Delta^{18}\text{O}$ AND $\Delta^2\text{H}$	46
FIGURE 3.12. RELATIVE MASS BALANCE OF CHLORIDE (Cl^-) AND BROMINE (Br^-) FOR EACH SAMPLE	47
FIGURE 3.13. PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS (PCA) OF MAJOR ELEMENTS (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^-), BROMIDE (Br^-), AND STABLE ISOTOPES ($\Delta^{18}\text{O}$, $\Delta^2\text{H}$): DISTRIBUTION OF VARIABLES IN THE FACTORIAL SPACE.....	48
FIGURE 3.14. REPRESENTATION OF SAMPLES AND GEOCHEMICAL ENDMEMBERS IN THE MIXING MODEL SPACE (SET 3)	49
FIGURE 3.15. MIXING PROPORTIONS OF ENDMEMBERS FOR EACH SAMPLE (SET 3)	50
FIGURE 3.16. MEASURED VERSUS COMPUTED CONCENTRATIONS OF Cl^- AND Br^- (SET3)	51
FIGURE 3.17. MEASURED VERSUS COMPUTED CONCENTRATIONS OF Ca^{2+} AND Na^+ (SET3)	51
FIGURE 3.18. RELATIVE MASS BALANCE OF IONS (Cl^- , Br^- , Na^+ , Ca^{2+}) FOR EACH SAMPLE	52
FIGURE 4.19. CARACTÉRISATION MULTI-TRACEURS DE L'INFLUENCE MARINE DANS LES EAUX SOUTERRAINES : $\text{Na}-\text{Cl}$, Cl/Br , $\Delta^{11}\text{B}-\text{B}/\text{Cl}$ ET $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}-\text{Sr}$	65
FIGURE 4.20. REPRÉSENTATION DES ÉCHANTILLONS ET DES MEMBRES TERMINAUX DANS L'ESPACE TRIDIMENSIONNEL DU MODÈLE DE MÉLANGE (AXES X, Y, Z : COMPOSANTES PRINCIPALES PC1, PC2 ET PC3 DE L'ACP).....	69
FIGURE 4.21. PROPORTIONS DE MÉLANGE ESTIMÉES PAR LE MODÈLE M3 : CONTRIBUTIONS RELATIVES DES QUATRE MEMBRES TERMINAUX (MÉTÉORIQUE, GLACIAIRE, SAUMURE CRISTALLINE ET COMPOSANTE MARINE HYPOTHÉTIQUE)....	71

LISTE DES ABRÉVIATIONS

PCA	Principal Component Analysis
HAC	Hierarchical Ascending Classification
CB	<i>Crystalline Brine (Canadian Shield brine)</i>
GL	Glacial Water
GMWL	Global Meteoric Water Line
IB	Ion balance calculation
Li	Littorina Sea water
M3	<i>Multivariate Mixing and Mass Balance</i>
MW	Meteoric Water
PCs	Principal Components
TDS	Total Dissolved Solids
VSMOW	<i>Vienna Standard Mean Ocean Water</i>

DÉDICACE

À mes chers parents,

Pour votre amour inconditionnel, votre soutien indéfectible et les innombrables sacrifices que vous avez consentis pour mon éducation. Votre confiance en moi a été ma plus grande source de motivation.

À ma sœur et à mon frère,

Pour votre présence rassurante, vos encouragements sincères et votre soutien précieux tout au long de ce parcours.

Ce mémoire est le fruit de vos encouragements et de votre amour. Je vous dédie cette réussite en témoignage de ma profonde gratitude et de mon affection.

REMERCIEMENTS

Au terme de ce mémoire de maîtrise, je souhaite exprimer ma gratitude aux personnes qui ont contribué, par leur encadrement, leur appui et leurs conseils, à la réalisation de ce travail.

Je tiens d'abord à remercier mon directeur de recherche, Monsieur Julien Walter, pour la qualité de son encadrement. Sa rigueur scientifique, sa disponibilité et la pertinence de ses conseils ont constitué un appui essentiel tout au long de ce projet.

J'exprime ensuite ma reconnaissance à mon co-directeur, Monsieur Romain Chesnaux, pour son accompagnement attentif, ses remarques constructives et ses contributions éclairantes, qui ont enrichi ce travail.

Je souhaite également remercier mes directeurs pour le soutien financier accordé, lequel a permis de mener cette étude dans de bonnes conditions.

Je remercie vivement Othniel Glodie Ngombé (Dominique), doctorant, pour son aide précieuse, sa disponibilité et son soutien constant. Nos échanges ont grandement contribué à clarifier certaines réflexions et à maintenir ma motivation.

Je remercie chaleureusement Laura-Pier Perron Desmeules pour son accompagnement sur le terrain et son aide indispensable lors des campagnes d'échantillonnage.

Enfin, je remercie ma famille et mes amis pour leur soutien moral et leurs encouragements tout au long de ce parcours académique.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Dans un contexte de croissance des besoins en eau et de pressions accrues sur les ressources, la gestion durable des eaux souterraines constitue un défi majeur pour la sécurité hydrique et la résilience des systèmes socio-écologiques à l'échelle mondiale (Shiklomanov et Rodda, 2003). Les eaux souterraines représentent la principale réserve d'eau douce liquide disponible aux humains. Elles contribuent grandement à l'approvisionnement en eau potable, à l'agriculture et à plusieurs activités industrielles. Cependant, leur qualité est de plus en plus affectée par divers processus de dégradation (Famiglietti, 2014). La salinisation est l'un des principaux phénomènes de dégradation de la qualité des eaux souterraines, en raison de la diversité de ses sources et de processus impliqués (Mirzavand et al., 2020a).

La salinisation des aquifères peut résulter de processus naturels, tels que l'intrusion d'eau de mer dans les zones côtières, la dissolution des évaporites, ou le mélange avec des saumures profondes (Kloppmann et al., 2011, Mirzavand et al., 2020a). L'origine de ces saumures peut être variée et associée à des interactions eau-roche avec le socle cristallin, à une évaporation intense ou à la congélation d'anciennes eaux marines. Elle peut également être causée par des activités anthropiques, telles que l'épandage de sels de déneigement, les retours d'irrigation en agriculture et les rejets industriels ou domestiques (Appelo and Postma, 2005).

Dans de nombreux contextes hydrogéologiques, la composition chimique de l'eau souterraine ne provient pas d'une source unique, mais résulte du mélange de plusieurs masses d'eau présentant des signatures géochimiques distinctes (Laaksoharju et al., 1999). Ces masses d'eau, appelées pôles hydrogéochimiques (Walter et al., 2017, Walter et al., 2023, Ngombe et al., 2025), peuvent inclure des eaux météoriques récentes, des eaux glaciaires anciennes, des saumures profondes ou encore des eaux marines fossiles. L'identification et la quantification des proportions de mélange entre ces différents pôles sont donc essentielles pour comprendre les mécanismes influençant l'évolution de la qualité de l'eau, en particulier les processus de salinisation.

1.1 Problématique

La région du Saguenay-Lac-Saint-Jean (SLSJ), située au sein du Bouclier canadien, présente un contexte hydrogéologique complexe, façonné par des événements géologiques majeurs. Les glaciations du Pléistocène et la transgression de la Mer de Laflamme, une mer post-glaciaire ayant inondé les basses terres de la région il y a environ 10 000 ans, ont laissé des traces durables dans les aquifères (Walter et al., 2017). Ces événements ont entraîné le dépôt d'argiles marines et ont facilité l'infiltration d'eaux salées. De plus, les saumures profondes du Bouclier canadien, caractérisées par une forte salinité, peuvent interagir avec les aquifères superficiels par les failles et fractures, modifiant ainsi la composition chimique des eaux souterraines (Lasalle and Tremblay, 1978, Leduc 2016, Ngombe et al., 2025).

Des études menées dans la région (Walter et al., 2023, Mirzavand and Walter, 2024) ont révélé la présence d'eaux souterraines salines dans la région. Cependant, l'origine exacte de cette salinité demeure insuffisamment élucidée. La coexistence d'eaux provenant de différentes sources (météoriques, glaciaires, marines et saumures profondes) indique la présence de processus de mélange complexes. Toutefois, la contribution relative de chaque source à la salinisation observée n'a pas encore été quantifiée avec précision. Cette lacune dans la compréhension des mécanismes de salinisation limite notre capacité à élaborer un modèle conceptuel complet de l'évolution des eaux souterraines et à mettre en place des stratégies efficaces de gestion durable des ressources en eau face aux risques de dégradation de leur qualité.

Ce projet de recherche vise à combler cette lacune en appliquant une approche de modélisation quantitative pour caractériser les processus de mélange et identifier les sources de salinité dans les aquifères de la région du SLSJ.

1.2 Objectifs de recherche

L'objectif principal de cette étude est de comprendre l'origine des eaux souterraines salées dans la région du Saguenay–Lac-Saint-Jean en quantifiant les proportions de mélange des différents pôles hydrogéochimiques.

En vue d'atteindre cet objectif principal, les objectifs spécifiques suivants sont définis :

1. Identifier et caractériser les principaux pôles hydrogéochimiques qui influencent la composition des eaux souterraines dans la zone d'étude, en tenant compte du contexte hydrogéologique régional ;
2. Quantifier la contribution relative de chacun de ces pôles dans les échantillons d'eaux souterraines prélevés ;
3. Évaluer dans quelle mesure le modèle conceptuel régional de salinisation rend compte des proportions de mélange estimées ;
4. Proposer, au besoin, des ajustements au modèle conceptuel afin de mieux l'adapter au contexte géologique et hydrogéologique du Saguenay–Lac-Saint-Jean.

1.3 Structure du mémoire

Ce mémoire est structuré en cinq chapitres principaux :

Le Chapitre 1 constitue l'introduction générale. Il présente la problématique de la salinisation des eaux souterraines, le contexte hydrogéologique de la région du Saguenay–Lac-Saint-Jean, ainsi que les objectifs de recherche qui guident l'ensemble du travail.

Le Chapitre 2 présente le cadre conceptuel et méthodologique de l'étude. Il décrit en détail les processus de salinisation, les outils de caractérisation géochimique, le concept des pôles de mélange (end-members), et les différentes méthodes de quantification des mélanges, avec un accent particulier sur l'approche de modélisation M3 (*Multivariate Mixing and Mass Balance*).

Le Chapitre 3 constitue le cœur de cette recherche et se présente sous la forme d'un article scientifique intitulé "Geochemical modelling of groundwater salinization processes : Estimating mixing proportions of geochemical components in the Saguenay–Lac-Saint-Jean aquifers". Cet article se concentre sur la compréhension de l'origine de la salinité des eaux souterraines dans la région du Saguenay-Lac-Saint-Jean. En appliquant la méthode M3, il détermine les proportions de mélange des différentes sources géochimiques. L'article répond directement aux objectifs du mémoire en identifiant les principales sources géochimiques et en affinant le modèle conceptuel des processus de salinisation dans cette région. Soumis à la revue Hydrogeology Journal le 19 décembre 2025, cet article apporte une contribution méthodologique importante et ouvre de nouvelles perspectives pour des recherches futures concernant la gestion des ressources en eau souterraine dans des contextes géochimiques complexes.

Le Chapitre 4 présente des résultats complémentaires visant à approfondir l'analyse. Il explore les limites du modèle de mélange initial à quatre pôles et propose une approche alternative pour définir un pôle marin local, afin d'améliorer la robustesse du modèle.

Le Chapitre 5 présente la conclusion générale du mémoire. Il synthétise les principaux résultats obtenus, discute les contributions scientifiques et méthodologiques de l'étude, et formule des recommandations pour les recherches futures.

CHAPITRE 2

CADRE CONCEPTUEL ET METHODOLOGIQUE

La salinisation des eaux souterraines constitue un enjeu majeur en hydrogéologie, tant par son incidence sur la disponibilité en eau douce que par la complexité des processus physico-chimiques et hydrodynamiques qui la contrôlent.

2.1 Contexte général des aquifères sujets à la salinité

La salinisation des eaux souterraines est un processus complexe résultant de multiples mécanismes naturels et anthropiques (Mirzavand et al., 2020a). En zone côtière, elle est fréquemment liée à l'intrusion d'eau de mer, phénomène favorisé lorsque les pompages abaissent le niveau piézométrique et perturbent l'équilibre hydraulique entre l'aquifère et la mer (Werner et al., 2013). Dans de nombreux contextes continentaux, la salinité peut également provenir de la dissolution de roches riches en sels, notamment les évaporites (halite, gypse, anhydrite), qui libèrent des ions majeurs lors de l'écoulement souterrain (Appelo & Postma, 2005). D'autres apports salins peuvent être associés à des eaux anciennes fortement minéralisées, telles que de l'eau de mer fossile ou des saumures profondes. Dans les contextes de socle cristallin, ces saumures peuvent résulter d'une évolution géochimique à long terme, impliquant des interactions prolongées entre l'eau et les roches cristallines, ainsi que des processus de concentration d'eaux marines par évaporation ou par congélation durant les périodes glaciaires (Frape et al., 1984, Bottomley et al., 1999). Ces eaux salines peuvent ensuite remonter vers des aquifères plus superficiels par des voies préférentielles, notamment les failles et les réseaux de fractures (Ngombe et al., 2025).

Enfin, les activités humaines contribuent à la salinisation par les retours d'irrigation, certains rejets industriels et urbains, ainsi que l'utilisation de sels de déneigement en milieu urbain (Custodio & Bruggeman, 1987).

2.2 Contrôles géologiques et hydrogéologiques de la salinisation des eaux souterraines

La salinisation des eaux souterraines constitue un processus géochimique dont les mécanismes et l'intensité sont principalement contrôlés par le contexte géologique et

hydrogéologique de l'aquifère. Ce contexte détermine la structure du réservoir et ses propriétés hydrauliques, lesquelles conditionnent les trajectoires d'écoulement, les temps de résidence et les modalités de recharge. Ces facteurs gouvernent l'intensité des interactions eau-roche et l'évolution géochimique des eaux souterraines au cours de leur circulation (Freeze and Cherry, 1979, Appelo and Postma, 2005). Dans les systèmes à circulation profonde, l'augmentation des temps de résidence s'accompagne souvent d'une évolution géochimique marquée par une minéralisation progressive des eaux souterraines (Tóth, 1999).

2.2.1 Principaux types d'aquifères et leurs vulnérabilités à la salinisation

La vulnérabilité des aquifères à la salinisation dépend principalement des propriétés d'écoulement imposées par la lithologie et la structure du milieu. Dans les formations sédimentaires, l'écoulement est gouverné par la porosité intergranulaire (perméabilité matricielle), alors que, dans les milieux cristallins, la circulation des eaux est contrôlée par les réseaux de fractures et les discontinuités structurales (Freeze et Cherry, 1979).

Les aquifères sédimentaires (alluviaux, gréseux et carbonatés) se caractérisent généralement par une porosité intergranulaire significative, ce qui se traduit par une capacité de stockage élevée. Leur vulnérabilité à la salinisation dépend étroitement du contexte géologique, des conditions de dépôt et du fonctionnement hydrodynamique de l'aquifère (Beauchamp, 2006, Cleary et al., 2025). En contexte côtier, l'intrusion marine est un processus majeur de salinisation (Werner et al., 2013). Elle peut s'accroître lorsque les prélèvements modifient les gradients hydrauliques et déplacent l'interface eau douce - eau salée vers l'intérieur de l'aquifère (Mastrocicco and Colombani, 2021). Dans certains bassins sédimentaires, les formations évaporitiques (gypse, halite) constituent une source géogénique de sels dissous. Leur dissolution lors de l'infiltration et de la circulation souterraine peut entraîner une augmentation progressive et durable de la minéralisation des eaux souterraines (Mirzavand et al., 2020).

À l'inverse, les aquifères de socle cristallin, typiques des grands boucliers précambriens (p. ex. le Bouclier canadien ou le Bouclier scandinave), se caractérisent par une matrice rocheuse très

faiblement perméable. L'écoulement y est principalement contrôlé par des réseaux discontinus de fractures, de failles et de zones d'altération (Stober and Bucher, 2012). Leur vulnérabilité à la salinisation est contrôlée (i) par la connectivité des structures (fractures, failles), qui peut favoriser des échanges entre les circulations peu profondes et des réservoirs profonds de saumures crustales, et (ii) par les temps de résidence, qui varient selon la profondeur : généralement plus courts dans la zone peu profonde, mais plus longs en profondeur, ce qui intensifie les interactions eau–roche et favorise une minéralisation progressive des eaux (Gascoyne, 2004).

2.2.2 Héritage paléogéographique et hydrogéologique

La salinité observée aujourd'hui dans certains aquifères peut être interprétée comme une signature héritée de conditions géologiques et climatiques anciennes. Cet héritage paléogéographique est particulièrement marqué dans les régions touchées par les grandes glaciations du Pléistocène. Les épisodes de déglaciation, caractérisés par une recharge massive des eaux de fonte et une réorganisation des réseaux de drainage, ont modifié les gradients hydrauliques et les trajectoires d'écoulement souterrain. Ces changements ont pu isoler ou déplacer des masses d'eau salines, produisant des contrastes de salinité durables (Person et al., 2007, McIntosh et al., 2011).

Dans ce contexte, les signatures salines héritées proviennent principalement de deux sources : l'héritage marin et l'héritage glaciaire ou postglaciaire. Les transgressions marines anciennes ont pu favoriser l'intrusion d'eaux salées dans certains systèmes aquifères et le dépôt de formations sédimentaires d'origine marine, susceptibles de constituer des réservoirs de sels relargués progressivement. Les eaux anciennes ainsi piégées peuvent persister à l'échelle des temps géologiques puis être remobilisées de manière lente et partielle en fonction des conditions hydrodynamiques ultérieures (Dang et al., 2020). Aux hautes latitudes, la présence des inlandsis (p. ex. l'Inlandsis Laurentidien) peut induire des perturbations majeures des systèmes hydrogéologiques. La charge glaciaire modifie les gradients hydrauliques et favorise la circulation et l'injection d'eaux sous-glaciaires au sein des aquifères, tandis que le rebond isostatique postglaciaire entraîne une réorganisation progressive des conditions d'écoulement et des trajectoires de circulation souterraine

(Person et al., 2007). De plus, la fonte des glaciers conduit à la formation de vastes mers épicontinentales (p. ex. : la mer de Champlain au Canada, la mer Baltique en Scandinavie) qui envahissent les terres affaissées sous la charge glaciaire (Person et al., 2007, Andrén et al., 2011). L'infiltration des eaux saumâtres de ces mers dans les aquifères sous-jacents crée des réservoirs d'eau salée qui contribuent encore aujourd'hui à la salinisation, par mélange avec les eaux douces actuelles (Cloutier et al., 2009).

Enfin, les variations climatiques passées ont modulé les régimes de recharge des aquifères. Les périodes plus arides ont pu accentuer la concentration des sels, tandis que les périodes plus humides ont favorisé la recharge et l'installation de lentilles d'eau douce, qui se sont superposées à des eaux plus anciennes et plus minéralisées. Ainsi, la salinité actuellement observée résulte souvent d'une superposition complexe de processus actuels et d'héritages paléoclimatiques et paléogéographiques.

2.3 Processus de salinisation des eaux souterraines

La composition chimique d'une eau souterraine résulte d'une évolution géochimique progressive le long des trajectoires d'écoulement, de la recharge au prélèvement. La salinisation est principalement contrôlée par deux processus complémentaires : (i) le mélange hydrodynamique entre des masses d'eau à salinités différentes, et (ii) les réactions géochimiques associées aux interactions eau-roche (dissolution-précipitation, échanges ioniques, altération). La distinction entre ces deux mécanismes est essentielle pour déterminer l'origine de la salinité et en prédire l'évolution.

2.3.1 Mélange de masses d'eau aux signatures géochimiques distinctes

Dans de nombreux aquifères, la salinité observée résulte du mélange, en proportions variables, de plusieurs masses d'eau d'origines et de compositions distinctes. La caractérisation de ces différentes sources d'eau constitue une étape clé pour comprendre les processus de salinisation. Les masses d'eau impliquées dans ces mélanges sont l'eau de mer, les saumures profondes, les eaux glaciaires anciennes et les eaux de recharge météorique modernes.

- L'intrusion marine est l'un des mécanismes de mélange les mieux documentés, en particulier dans les aquifères côtiers. En régime naturel, un équilibre hydrostatique s'établit entre l'eau douce, moins dense, et l'eau de mer, plus dense, formant une zone de transition où les deux eaux se mélangent. Le pompage excessif des eaux souterraines peut perturber cet équilibre, accentuer l'intrusion marine et induire une remontée d'eaux salées vers le puits pompé (upconing), contribuant ainsi à la salinisation progressive de l'aquifère (Werner et al., 2013 ; Mastrocicco et Colombani, 2021).
- Les saumures profondes sont des eaux hypersalines (TDS > 100 000 mg/L) piégées dans les niveaux profonds des bassins sédimentaires ou des socles cristallins. Elles peuvent résulter de la concentration d'eaux marines anciennes, d'interactions eau-roche prolongées ou, plus rarement, d'un apport de fluides profonds associé à des contextes magmatiques/mantelliques (Bottomley et al., 1999, Blyth et al., 2004, Werner et al., 2013). Ces saumures, souvent enrichies en calcium et en brome, peuvent être remobilisées et migrer vers des aquifères plus superficiels sous l'effet de gradients de pression, via des structures conductrices telles que les failles (Gascoyne, 2004, Ngombe et al., 2025).
- Les eaux glaciaires constituent une composante d'eau douce ancienne, héritée des périodes de déglaciation du Pléistocène. Leur signature géochimique, distincte de celle des eaux modernes, se caractérise par un appauvrissement isotopique ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$). À l'échelle de l'Amérique du Nord, les eaux souterraines interprétées comme issues d'une recharge glaciaire présentent typiquement des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ comprises entre environ -12,5 ‰ et -25,3 ‰, avec des valeurs de $\delta^2\text{H}$ également appauvries, proches de la droite météorique globale. Cette signature reflète des conditions

climatiques froides au moment de l'infiltration (Person et al., 2007, Ferguson and Jasechko, 2015).

- La recharge météorique, issue des précipitations et de la fonte nivale, constitue la principale source d'eau douce alimentant activement les aquifères. Elle présente initialement une faible minéralisation ainsi qu'une signature isotopique moderne, caractérisée par des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ proches de celles des précipitations actuelles et situées le long de la droite météorique locale (Clark and Fritz, 1997). Dans la région du Saguenay-Lac-Saint-Jean, les précipitations modernes présentent une variabilité isotopique saisonnière marquée. Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ sont plus appauvries en hiver et plus enrichies en été. À la station CMP, ces valeurs varient d'environ -28,6 ‰ à -8,1 ‰, et s'alignent sur la droite météorique locale $\delta^2\text{H} = 7,85 \delta^{18}\text{O} + 9,85 \text{ ‰}$ (Chesnaux and Stumpp, 2018). Au cours de son infiltration, sa composition évolue sous l'effet des interactions avec les sols et les roches de l'aquifère. Elle contribue ainsi à la dilution des eaux souterraines plus minéralisées, atténuant leur salinité (Appelo and Postma, 2005).

La salinité d'une eau souterraine peut refléter le mélange, en proportions variables, de différentes masses d'eau aux signatures chimiques et isotopiques distinctes. L'estimation de ces contributions relatives est l'un des objectifs principaux des études hydrogéochimiques modernes (Pelizardi et al., 2017).

2.3.2 Évolution géochimique des eaux souterraines par interactions eau–roche

Parallèlement au processus de mélange, la composition des eaux souterraines est progressivement modifiée par des réactions géochimiques avec les minéraux de l'aquifère. Ces interactions eau–roche jouent un rôle déterminant dans l'acquisition et l'évolution de la salinité, en particulier dans les systèmes à circulation lente et à temps de résidence élevés. Les principaux processus impliqués comprennent la dissolution de minéraux solubles, les échanges ioniques et l'altération des silicates.

- **La dissolution de minéraux évaporitiques** contribue de manière significative à l'augmentation de la salinité. Dans les formations sédimentaires renfermant de l'halite (NaCl) et/ou des sulfates évaporitiques tels que le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et l'anhydrite (CaSO_4), la mise en solution de ces phases peut entraîner un enrichissement rapide et marqué en ions dissous. La dissolution de l'halite, hautement soluble, génère des eaux enrichies en Na^+ et Cl^- , tandis que celle du gypse ou de l'anhydrite augmente les teneurs en Ca^{2+} et SO_4^{2-} . Ce mécanisme constitue ainsi une source majeure de salinité dans de nombreux bassins sédimentaires (Drever, 1997).

- **Les échanges cationiques** correspondent à des interactions entre l'eau souterraine et les minéraux argileux, capables de fixer et de libérer des cations tels que Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ . Ce mécanisme modifie la composition en cations de l'eau, sans nécessairement augmenter la salinité totale.

Lorsque la composition de l'eau change, un nouvel équilibre s'établit entre les cations dissous et ceux adsorbés. Par exemple, lors d'une intrusion marine, le Na^+ peut remplacer le Ca^{2+} fixé sur les argiles, ce qui enrichit l'eau en calcium. À l'inverse, lors d'une recharge en eau douce riche en Ca^{2+} , celui-ci peut se fixer sur les argiles et libérer du Na^+ dans l'eau. Ces échanges constituent un mécanisme important pour expliquer l'évolution des faciès hydrochimiques le long des trajectoires d'écoulement souterrain (Appelo and Postma, 2005, Capuano and Jones, 2020).

- **L'altération des silicates**, processus beaucoup plus lent que la dissolution des évaporites, contribue progressivement à la minéralisation des eaux souterraines, en particulier dans les aquifères de socle cristallin. Sous l'action du CO_2 dissous, les minéraux silicatés primaires (feldspaths, micas, pyroxènes) réagissent avec l'eau et libèrent des cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) ainsi que de la silice dissoute, tout en augmentant l'alcalinité (HCO_3^-) et en favorisant la formation de minéraux secondaires argileux (Appelo and Postma, 2005).

L'évolution géochimique des eaux souterraines dépend du temps de résidence et de la lithologie de l'aquifère (Appelo and Postma, 2005). Le temps de résidence contrôle l'intensité des interactions eau-roche, tandis que la minéralogie détermine la nature et la cinétique des réactions (Maher, 2010). Ainsi, dans les aquifères contenant des minéraux très solubles, des modifications chimiques importantes peuvent apparaître sur des périodes courtes. En revanche, dans les réservoirs à dominante silicatée, seuls des temps de résidence longs typiques des circulations profondes permettent le développement de réactions lentes d'altération, pouvant conduire à des eaux fortement minéralisées, et, dans certains contextes, à des saumures crustales (Frape and Fritz, 1987).

2.4 Outils de caractérisation géochimique

La caractérisation des processus de salinisation repose sur l'utilisation d'un ensemble d'outils géochimiques et statistiques. Ces outils permettent d'identifier l'origine des eaux et des solutés, de comprendre l'évolution hydro-chimique le long des écoulements, et d'estimer les proportions de mélanges entre différentes masses d'eau. Dans les contextes hydrogéologiques complexes, la combinaison de plusieurs indicateurs demeure essentielle pour renforcer la robustesse des interprétations.

2.4.1 Éléments majeurs et traces : les traceurs de salinité

L'analyse des ions majeurs (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) et des éléments traces constitue une étape fondamentale en hydrogéochimie. Certains de ces ions présentent un comportement relativement conservatif, car ils sont peu affectés par les réactions géochimiques (précipitation, adsorption) une fois en solution. Ils peuvent donc être utilisés comme traceurs pertinents pour identifier les sources de salinité et caractériser les mélanges entre différentes masses d'eau.

- Le chlorure (Cl^-) et le bromure (Br^-) sont fréquemment utilisés comme traceurs conservateurs en hydrogéochimie des eaux souterraines (Alcalá et Custodio, 2008). Leur forte solubilité et leur faible réactivité font que leurs concentrations sont peu modifiées par les réactions géochimiques. Elles reflètent surtout des processus

physiques, tels que le mélange entre masses d'eau de compositions différentes, la concentration par évaporation et la dilution par des apports d'eaux moins minéralisées (Horner et al., 2017). Le chlorure et le bromure constituent donc des indicateurs pertinents pour discuter l'origine de la salinité : des teneurs élevées en Cl^- et, dans une moindre mesure en Br^- , peuvent traduire une influence marine, la dissolution d'halite ou l'apport de saumures profondes (Alcalá et Custodio, 2008).

- Les rapports ioniques entre éléments conservatifs constituent des indicateurs robustes pour l'identification des sources de salinité. Le rapport Br/Cl est particulièrement utile : il est considéré constant dans l'eau de mer (environ 1.5×10^{-3} en ratio molaire) nettement plus faible lorsque la salinité provient d'une dissolution d'halite, et plus variable, souvent plus élevé dans le cas des saumures profondes, selon leur évolution géochimique (Alcalá and Custodio, 2008).

De même, le rapport Na/Cl peut aider à distinguer une simple dissolution d'halite ($\text{Na}/\text{Cl} \approx 1$) d'une intrusion marine ($\text{Na}/\text{Cl} \approx 0,85-0,86$) ou d'autres processus tels que les échanges cationiques peuvent modifier la teneur en Na^+ indépendamment de Cl^- et faire évoluer ce rapport (Ghabayen et al., 2006).

2.4.2 Isotopes stables de l'eau ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) : signature d'origine et empreinte climatique

Les isotopes stables de l'eau, l'oxygène-18 (^{18}O) et le deutérium (^2H , noté D), constituent des indicateurs de référence pour retracer l'origine des eaux et caractériser les conditions climatiques associées à leur recharge. La composition isotopique est exprimée en notation delta (δ) par rapport à un standard international VSMOW (*Vienna Standard Mean Ocean Water*). Les signatures isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ des précipitations sont principalement contrôlées par les conditions de condensation, en particulier la température, ce qui se traduit par une relation linéaire décrite par la Ligne météorique mondiale (*Global Meteoric Water Line*, GMWL) définie par Craig (1961) : $\delta^2\text{H} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10$. Les eaux souterraines issues d'une recharge météorique se distribuent le long de cette droite ou de sa déclinaison locale (Ligne météorique locale (LMWL)). En revanche, l'évaporation

avant ou pendant l'infiltration induit un enrichissement relatif en isotopes lourds et une déviation par rapport à la ligne météorique, ce qui permet d'identifier l'influence de processus évaporatifs. La présence d'eau de mer peut aussi être identifiée par ces isotopes car présenteront une déviation par rapport à la ligne météorique mondiale et passant par la valeur de référence V-SMOW de 0‰.

De plus, la dépendance des isotopes stables à la température en fait des traceurs pertinents des conditions de recharge passées. Les eaux infiltrées sous des climats plus froids, notamment lors des périodes glaciaires, présentent des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ plus appauvries que celles des recharges actuelles. L'identification de telles signatures dans des eaux souterraines témoigne de la présence d'eaux anciennes, infiltrée il y a des milliers d'années, et permet de tracer la contribution de ces masses d'eau anciennes dans les systèmes aquifères actuels (Clark and Fritz, 1997). Par ailleurs, l'altitude peut également influencer la composition isotopique des précipitations : les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ deviennent plus appauvries lorsque l'altitude de recharge augmente. Cet effet est particulièrement significatif dans les contextes de recharge alpine, andine ou himalayenne.

2.4.3 Outils statistiques multivariés : Analyse des données complexes

Face à la grande quantité de données générées par les analyses hydrogéochimiques, les méthodes statistiques multivariées sont devenues indispensables pour identifier les relations entre les variables et les échantillons, et pour mettre en évidence les processus dominants. Ces approches contribuent ainsi à réduire la complexité de l'information et à visualiser les tendances majeures.

- **L'Analyse en composantes principales (ACP)** est largement utilisée pour l'analyse exploratoire des données hydrogéochimiques (Cloutier et al., 2008). Elle vise à réduire la complexité d'un jeu de variables corrélées en un nouvel ensemble de variables, appelées composantes principales, qui sont orthogonales et classées par ordre décroissant de variance expliquée. La projection des échantillons dans l'espace des premières composantes met en évidence des regroupements, facilitant l'interprétation des processus géochimiques dominants contrôlant la composition des eaux (p. ex. salinisation, échanges cationiques).

- **La Classification Ascendante Hiérarchique (CAH)** constitue une méthode de regroupement visant à classer les échantillons selon leur similarité hydro-chimique. Les résultats sont représentés par un dendrogramme, mettant en évidence l'organisation hiérarchique des groupes. Cette approche est particulièrement utile pour définir des faciès hydro-chimiques et pour identifier des groupes d'eau distincts qui pourraient correspondre à différentes origines ou à des degrés d'évolution géochimique contrastés (Güler et al., 2002).
- **La matrice de corrélation** des paramètres chimiques constitue un outil d'analyse permettant d'identifier les relations entre les ions et d'orienter l'interprétation des processus géochimiques dominants. Par exemple, une forte corrélation positive entre le sodium (Na^+) et le chlorure (Cl^-) peut suggérer la dissolution d'halite, tandis qu'une absence de corrélation peut indiquer l'influence d'autres processus comme les échanges cationiques.

2.5 Concept des pôles hydrogéochimiques (membres terminaux)

L'identification et l'interprétation des processus de mélange dans les systèmes hydrogéologiques reposent sur le concept de pôles hydrogéochimiques, également appelés membres terminaux. Il s'agit de compositions de référence extrêmes, représentatives d'une origine ou de processus dominants, et définies par une signature géochimique distincte et relativement stable (Christophersen and Hooper, 1992, Walter, 2018).

2.5.1 Pôles hydrogéochimiques réels et hypothétiques

Les pôles hydrogéochimiques réels correspondent à des compositions d'eau déterminées à partir d'échantillons prélevés sur le terrain, dans des contextes géologiquement et/ou hydrogéologiquement bien définis. Ils servent de références dans les modèles de mélange, car ils représentent des sources à signature géochimique distincte qui contribuent à la composition des eaux étudiées (Christophersen and Hooper, 1992).

Exemples : eau de recharge météorique (pluie/neige), eau de mer (zone côtière), eau souterraine profonde, eau associée à une formation aquifère donnée.

Les pôles hydrogéochimiques hypothétiques correspondent à une composition de référence introduite pour représenter un pôle de mélange lorsque les sources « pures » sont inaccessibles ou déjà affectées par le mélange (Christophersen and Hooper, 1992). Leur composition n'est donc pas mesurée directement, mais estimée de manière statistique ou théorique : soit par inférence à partir des tendances et des compositions extrêmes mises en évidence dans les données (Christophersen et Hooper, 1992, Wang et Wen, 2025), soit par construction conceptuelle fondée sur les contraintes géologiques et géochimiques du système (p. ex. une composition d'eau calculée à l'équilibre avec un minéral donné) (Appelo et Postma, 2005, Pelizardi et al., 2017).

2.5.2 Apport des pôles hydrogéochimiques à l'interprétation des mélanges

Le recours aux pôles hydrogéochimiques (membres terminaux) fournit un cadre d'interprétation quantitatif, en considérant que la composition des eaux observées résulte du mélange d'un nombre limité de pôles de référence (souvent trois à quatre). Une fois ces pôles définis, il devient possible d'estimer, pour chaque échantillon, la contribution relative de chaque pôle, et ainsi de quantifier le mélange de manière cohérente avec le modèle conceptuel. (Hooper et al., 1990, Christophersen and Hooper, 1992). Cette quantification permet (i) de discriminer l'origine des eaux et des apports salins, en distinguant notamment une contribution liée à l'intrusion marine d'un apport associé à la remontée de saumures profondes, et (ii) de décrire la dynamique des écoulements et les zones de mélange, en identifiant les zones où différentes masses d'eau se rencontrent et interagissent (Christophersen and Hooper, 1992, Laaksoharju et al., 1999).

Limites conceptuelles

La modélisation des mélanges à partir des membres terminaux constitue un cadre d'interprétation efficace, mais elle demeure tributaire d'hypothèses dont la validité conditionne la fiabilité des résultats. Elle implique d'abord une stabilité temporelle des pôles géochimiques retenus, alors que certaines composantes, en particulier la recharge, peuvent présenter une variabilité saisonnière susceptible de modifier leur signature (Inamdar et al., 2013). Elle repose ensuite sur

l'hypothèse d'un mélange conservatif, selon laquelle les traceurs utilisés ne sont pas significativement affectés par des réactions ; lorsque des réactions géochimiques interviennent, les fractions estimées peuvent être biaisées (Gómez et al., 2014). Enfin, la détermination du nombre de pôles hydrogéochimiques représente un choix critique : un nombre insuffisant peut entraîner une représentation trop simplifiée du système, tandis qu'un nombre trop élevé accroît l'incertitude et peut engendrer des estimations peu robustes, instables et difficiles à interpréter (Christophersen and Hooper, 1992).

2.6 Méthodes de Quantification des Mélanges

Une fois les pôles hydrogéochimiques (membres terminaux) définis, l'étape suivante consiste à estimer la contribution relative de chaque source à la composition chimique d'un échantillon d'eau. Plusieurs méthodes ont été proposées dans la littérature, depuis des approches univariées simples jusqu'à des cadres multivariés plus élaborés, afin d'estimer ces proportions de mélange.

2.6.1 Approche classique : diagramme de mélange binaire

L'utilisation de diagrammes binaires constitue une méthode classique de quantification des mélanges, fondée sur des traceurs conservatifs (espèces chimiques ou isotopiques faiblement affectées par les réactions géochimiques). Cette approche est particulièrement adaptée aux contextes hydrogéochimiques dominés par l'interaction de deux pôles hydrogéochimiques distincts, par exemple entre une nappe d'eau douce et une intrusion saline.

La méthode consiste à représenter deux traceurs conservatifs sur un diagramme bivarié (par exemple $\delta^{18}\text{O}-\text{Cl}^-$ ou Cl^--Br^-). Lorsque les échantillons s'alignent le long d'une droite reliant les compositions des deux membres terminaux, cette relation est interprétée comme compatible avec un mélange binaire. La position d'un échantillon sur cette ligne permet de calculer, par une simple équation de bilan de masse, la proportion de chaque membre terminal (Faure and Mensing, 2005).

Cette approche présente l'avantage de sa simplicité et de sa facilité d'interprétation, mais elle atteint rapidement ses limites dans les systèmes complexes impliquant plus de deux sources.

2.6.2 EMMA (*End-Member Mixing Analysis*)

Pour surmonter les limitations des diagrammes binaires dans les systèmes hydrogéochimiques complexes, des approches multivariées ont été développées afin d'intégrer simultanément plusieurs traceurs géochimiques et de modéliser des mélanges impliquant plus de deux membres terminaux. Parmi celles-ci, l'Analyse de Mélange des membres terminaux (End-Member Mixing Analysis, ou EMMA) est l'une des plus établies (Hooper et al., 1990).

L'approche EMMA repose sur l'hypothèse que, pour un ensemble de traceurs sélectionnés en raison de leur caractère (quasi) conservatif, la variabilité observée entre les échantillons est dominée par le mélange. Dans ce cadre, la composition hydrochimique de chaque échantillon peut être représentée comme une combinaison linéaire contrainte de « k » membres terminaux aux compositions distinctes.

Sur le plan méthodologique, la démarche débute par (i) la sélection de traceurs dont le comportement est considéré (quasi) conservatif, suivie d'un prétraitement des données (centrage-réduction/standardisation). (ii) Un ACP est ensuite appliquée afin de réduire la dimension des données et de définir un espace de mélange dans lequel sont projetés les échantillons. (iii) Les membres terminaux sont ensuite définis à partir de contraintes hydrogéologiques et géochimiques indépendantes ; les échantillons situés aux extrémités du nuage de points dans l'espace de mélange permettent d'orienter le choix de pôles représentatifs. (iv) Pour chaque échantillon x_i , les proportions de mélange sont estimées via le modèle $x_i = l_i B$, où B regroupe la composition des k membres terminaux et l_i le vecteur des fractions associées, sous les contraintes ($l_{ij} \geq 0$ et $\sum_{j=1}^k l_{ij} = 1$).

Dans la majorité des applications, le système est surdéterminé (le nombre de traceurs p étant supérieur aux degrés de liberté du mélange, $(k-1)$), ce qui conduit à estimer l_i en minimisant l'écart entre les valeurs mesurées et reconstruites (critère de moindres carrés sous contraintes). Enfin, (v) la robustesse du modèle est évaluée en comparant les compositions reconstruites $\hat{x}_i = l_i B$ aux

observations, afin de vérifier si les membres terminaux retenus et l'hypothèse de mélange conservatif reproduisent correctement les données, ou si des pôles manquants et/ou des processus non conservatifs doivent être envisagés (Hooper et al., 1990).

2.6.3 M3 (*Multivariate Mixing and Mass Balance*)

Dans les systèmes hydrogéochimiques naturels, la variabilité de la composition hydrochimique des eaux souterraines résulte à la fois du mélange d'origines et de réactions géochimiques. L'EMMA permet d'estimer des proportions de mélange dans un cadre multivarié, mais elle ne permet pas de distinguer un processus conservatif (mélange) d'un processus non conservatif (réactions géochimiques). C'est pour répondre à cette limitation que Laaksoharju et al. (1999) ont proposé la méthode M3, qui associe l'analyse de mélange et les bilans de masse.

La démarche M3 s'appuie sur trois étapes. Elle débute par l'application d'un ACP pour définir un espace de mélange. Elle se poursuit par l'estimation des proportions de mélange, sous des contraintes physiques : (i) chaque proportion attribuée à un pôle hydrogéochimique doit être positive ou nulle, et (ii) la somme de toutes les proportions doit être égale à 1, selon une logique comparable à celle de l'EMMA. Enfin, un bilan de masse est réalisé pour chaque soluté, obtenu comme la différence entre la composition mesurée et la composition reconstruite par le modèle de mélange. Ces écarts sont interprétés comme des gains ou des pertes, et constituent un indicateur de l'influence de processus tels que la dissolution/précipitation, les échanges ioniques ou les réactions d'oxydo-réduction.

Pour estimer les proportions de mélange, M3 propose deux routines : une approche basée sur les deux premières composantes principales et une approche multidimensionnelle (hyperspace mixing), qui utilise l'ensemble des composantes pertinentes (Gómez et al., 2006). Cette seconde routine est généralement privilégiée, car elle limite les incertitudes liées à une réduction bidimensionnelle et fournit des estimations plus robustes lorsque les membres terminaux sont nombreux et/ou rapprochés dans l'espace factoriel. Ainsi, l'approche hyperspace mixing a été

retenue dans cette étude pour la quantification des mélanges. La formulation mathématique et son application au cas étudié sont présentées à la section 4.4 du chapitre 3 (article).

CHAPITRE 3

ARTICLE

Le Chapitre 3 présente un article scientifique intitulé « Geochemical modelling of groundwater salinization processes : Estimating mixing proportions of geochemical components in the Saguenay–Lac-Saint-Jean aquifers », soumis à Hydrogeology Journal le 19 décembre 2025. Cet article applique la méthode M3 afin d'estimer les proportions de mélange des principales composantes géochimiques responsables de la salinisation des eaux souterraines du Saguenay–Lac-Saint-Jean.

Les contributions des auteurs sont détaillées comme suit : Maha Ayadi a réalisé la conceptualisation de l'étude, l'acquisition et l'analyse des données, le développement méthodologique, l'interprétation des résultats ainsi que la rédaction de la première version du manuscrit. Julien Walter et Romain Chesnaux ont assuré la supervision scientifique, la validation des choix méthodologiques et la révision critique du manuscrit. Les auteurs sont affiliés à l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC), Département des sciences appliquées, Chicoutimi, Québec, Canada.

Characterizing the mixing of hydrogeochemical endmembers for understanding the origin of groundwater in multi-aquifer systems

Maha Ayadi^{1,2*}, Julien Walter^{1,2}, Romain Chesnaux^{1,2}

1 Applied Sciences Department, University of Quebec at Chicoutimi, Saguenay, Québec, G7H 2B1, Canada

2 Center for Mineral Resources Studies, Water Resource Risk Research Group, University of Quebec at Chicoutimi, Saguenay, Québec, G7H 2B1, Canada

*Corresponding author

Email: mahaayadi683@gmail.com

Résumé

Les eaux souterraines sont exposées au mélange de diverses sources, ce qui rend leur composition complexe. Identifier l'origine de ces sources et comprendre l'évolution des eaux souterraines constituent des défis majeurs pour les géochimistes et les hydrogéologues. Quantifier ces mélanges reste particulièrement difficile, et peu d'études sont disponibles à ce sujet. Dans ce contexte, cette étude vise à caractériser les processus responsables de la salinisation des eaux souterraines dans la région du SLSJ.

Quatorze échantillons d'eau souterraine ont été prélevés, couvrant une large gamme de conductivités électriques (de 2,004 à 49,905 $\mu\text{S}/\text{cm}$) et présentant des caractéristiques chimiques variées. La physiographie du graben dans la zone d'étude et la géologie régionale du Bouclier canadien contrôlent les écoulements souterrains à différentes échelles spatiales et temporelles, ce qui explique la coexistence d'eaux d'origines et de compositions diverses. À partir de traceurs conservatifs (Cl^- , Br^- , $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$), quatre pôles géochimiques régionaux ont été identifiés dans des échantillons prélevés à moins de 100 m de profondeur : des saumures continentales profondes, de l'eau de mer ancienne, de l'eau de fonte sous-glaciaire et de l'eau météorique récente. Des diagrammes binaires et ternaires, des rapports ioniques et une matrice de corrélation ont permis de distinguer les signatures géochimiques de ces pôles. Afin d'estimer quantitativement les proportions de mélange de ces différents pôles, l'approche mathématique M3 a été appliquée. Cette méthode

modélise les proportions de mélange de chaque échantillon. Les résultats révèlent une présence dominante des eaux météoriques et sous-glaciaires, avec des contributions variables des saumures profondes et des influences marines post-glaciaires attribuées à la mer de Laflamme (il y a environ 10,000 ans).

Cette étude améliore la compréhension de la salinisation des eaux souterraines dans la région du SLSJ, soutenant ainsi une gestion durable des ressources en eau et l'anticipation des changements futurs de qualité.

Mots-clés : Eaux souterraines, Mélange, Pôles hydrogéochimiques, Salinisation, Méthode M3, Traceurs conservatifs.

Abstract

Groundwater is exposed to mixing from a variety of sources, making its composition complex. Identifying the origin of these sources and understanding the evolution of groundwater are major challenges for geochemists and hydrogeologists. Quantifying these mixtures remains particularly difficult, with limited studies available. In this context, this study aims to characterize the processes responsible for groundwater salinization in the Saguenay-Lac-Saint-Jean region (SLSJ).

Fourteen groundwater samples were collected, covering a wide range of electrical conductivities (from 2,004 to 49,905 $\mu\text{S}/\text{cm}$) and exhibiting diverse chemical characteristics. The graben physiography of the study area and the regional geology of the Canadian Shield drive groundwater flows of varying spatial and temporal scales, explaining the coexistence of waters of different origins and compositions. Based on conservative tracers (Cl^- , Br^- , $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$), four regional geochemical endmembers were identified in samples collected above 100 m depth: deep continental brines, ancient seawater, subglacial meltwater, and recent meteoric water. Binary and ternary diagrams, ionic ratios, and a correlation matrix were used to distinguish the geochemical signatures of these endmembers. To quantitatively estimate the mixing proportions of these different endmembers, the M3 mathematical approach was applied. This method models the mixing proportions of each sample. The results reveal a dominant presence of meteoric and subglacial

waters, with variable contributions from deep brines and postglacial marine influences attributed to the Laflamme sea (~10,000 years ago).

This study improves understanding of groundwater salinization in the SLSJ, supporting sustainable water resource management and anticipation of future quality changes.

Keywords: Groundwater, Mixing, Hydrogeochemical endmembers, Salinization, M3 method, Conservative tracers.

3.1 Introduction

The sustainable management of groundwater represents a central challenge for ensuring water security and strengthening the resilience of socio-ecological systems. Current concerns are increasingly focused on the progressive deterioration in groundwater quality. Among the degradation processes, salinization stands out as one of the most widespread and complex, due to the diversity of its origins, which can be natural (including intrusion of marine water into coastal aquifers, mixing with ancient brines, evaporation, dissolution of evaporitic formations, as well as inflows from geothermal activity) or anthropogenic (including de-icing salts, irrigation return water, industrial and agricultural discharges, as well as effluents from oil and gas production) (Li et al., 2020, Mirzavand et al., 2020a). It should also be pointed out that certain natural processes can be intensified or triggered by human activities, through intensive pumping or underground injections, which modify hydraulic gradients and encourage the mobilization of saline water masses (Nkhuwa, 2015).

Groundwater salinization is mainly the result of two complementary mechanisms, which are frequently observed simultaneously in aquifer systems. The first is based on the direct inflow of saline solutes through mixing between water masses with different chemical compositions, as is the case with the intrusion of marine water, the upwelling of deep brines or the infiltration of anthropogenic effluents concentrated in dissolved salts (Vengosh et al., 2014, Han and Currell, 2018). The second mechanism involves chemical reactions between groundwater and the geological formations it flows through, including dissolution of soluble minerals (halite, gypsum), cation exchange with clays, and

precipitation or dissolution of secondary phases. The intensity of these reactions is may be controlled by various parameters, including residence time, pH, temperature and the redox conditions (Edmunds and Smedley, 2000, Appelo and Postma, 2005). The combined action of these mechanisms helps to shape the chemical composition of groundwater.

In many hydrogeological contexts, groundwater does not originate from a single source, but results from the mixing of several water masses with distinct geochemical signatures, such as recent meteoric waters, deep brines or waters that have interacted with geological formations (Fritz and Frape 1982, Kloppmann et al., 2010, Han and Currell, 2018). These different water masses, identifiable by their chemical or isotopic signature, are commonly referred to as geochemical endmembers (Walter, 2018). A geochemical endmember refers to a mass of water, real or hypothetical, whose origin is clearly identified, and which has a specific chemical composition, defined by characteristic ionic and/or isotopic ratios (Walter et al., 2019). Recognizing the geochemical endmembers makes it possible to better interpret the complexity of mixed groundwater, by relating it to well-defined sources, and to estimate the relative contribution of each to the observed mixtures (Laaksoharju et al., 2008). Using these endmembers as analytical references enable us to interpret the composition of mixed waters and to model the proportions of each source involved in the mixtures (Laaksoharju et al., 2008).

Although the identification of geochemical endmembers is a fundamental preliminary step, the major challenge lies in quantifying their relative contribution to mixed groundwater. This approach is essential for interpreting the mechanisms that govern the evolution of water quality, particularly those related to salinization. Quantification makes it possible to distinguish dominant contributions and identify those associated with mineralization, while analyzing the spatio-temporal dynamics leading to salt accumulation. In this study, the hydrodynamic controls on groundwater mixing, such as hydraulic gradients, recharge conditions, aquifer connectivity, preferential flow through fractures or faults, and groundwater abstraction, are not directly modelled. However, they are discussed qualitatively in relation to the regional hydrogeological context and previous studies. Quantifying the

mixing process between different geochemical endmembers provides a scientific basis for predicting the evolution of water quality and supports the implementation of preventive management measures against the risks of resource degradation.

This study is based on a quantitative modeling approach (M3 approach; Laaksoharju et al., 1999a) to assess mixing processes in groundwater in the Saguenay–Lac-Saint-Jean (SLSJ) region. A total of fourteen samples were collected and analyzed to determine their geochemical composition, thus providing the data necessary for mixing calculations. Although the number of samples is limited, their spatial distribution covers the main hydrogeological and geological contexts of the Saguenay-Lac-Saint-Jean region, including the lowlands, highlands, and fault zones. In addition, the samples cover a wide range of electrical conductivities, from 2,004 to 49,905 $\mu\text{S}/\text{cm}$, and represent different salinity levels. Thus, despite their limited number, these samples allow the main trends in hydrogeochemical variability observed in the study area to be documented. This study relies on the hypothesis that the geochemical variability observed in the samples can largely be explained by the mixing of several water masses with distinct origins. Four main geochemical endmembers were identified based on the regional hydrogeological context : recent meteoric water, glacial meltwater, deep crystalline basement brine, and a residual marine component. Deviations from the mixing model may reflect the influence of secondary geochemical processes, such as water-rock interactions, and/or the contribution of another geochemical endmember not considered in the model.

To test this hypothesis, the mathematical approach M3, developed by (Gómez et al., 2006), was applied. Methodological details are presented in the Methodology section.

This approach quantifies the relative contribution of each geochemical endmember to mixed groundwater, thereby identifying the most influential endmembers at the regional scale. The expected results will help refine the hydrogeochemical conceptual model of the Saguenay-Lac-Saint-Jean region and provide a solid scientific basis for the sustainable management of groundwater resources

based on the mapping of mixing proportions that will constitute an essential analytical tool for characterizing areas vulnerable to salinization.

3.2 Study area

The SLSJ region, located in the center of the province of Quebec in Canada, covers an area of approximately 100,000 km² and had a population of about 286,395 inhabitants in 2025. It has a WNW–ESE orientation and contains two major hydrographic entities: Lac Saint-Jean and the Saguenay River (Figure 3.1).

The region is characterized by a humid continental climate with marked seasonality. Precipitation is distributed throughout the year, mainly as rain during the warm season and snow during the cold season. This climatic context is an important factor to consider when interpreting groundwater recharge conditions.

The regional geological context is characterized by a Precambrian basement belonging to the Canadian Shield, mainly composed of igneous rocks (granites, anorthosites, gabbros) and metamorphic rocks (gneisses and amphibolites). This bedrock is locally overlain by remnant of Ordovician sedimentary formations, as well as by a thick sequence of Quaternary deposits of glacial, fluvio-glacial and marine origin, bearing witness to the area's complex postglacial history (CERM–PACES, 2013, Walter et al., 2018). The major tectonic structure of the region is the Saguenay Graben, a Phanerozoic formation dating from around 180 Ma and about 30 km wide. This tectonic depression has a strong influence on the regional topography, marking a clear transition between the highlands of the Precambrian basement, at altitudes of up to 1,000 m, and the central lowlands, situated between 0 and 200 m. (Walter et al., 2019).

This geological structure has favored the accumulation of heterogeneous Quaternary deposits, up to 180 m thickness in the central lowlands. (Walter et al., 2018), where most of the population is located. The post-glacial marine invasion of the Laflamme Sea around 10,000 years ago significantly shaped regional Quaternary stratigraphy (Lasalle and Tremblay, 1978). This has led to the deposition

of a semi-continuous marine aquitard, which has a significant influence on local hydrogeochemistry (Walter et al., 2017).

From a hydrogeological perspective, the aquifer systems of the SLSJ develop both in the fractured crystalline basement and in Pleistocene granular formations (Walter et al., 2023). The chemical composition of groundwater is mainly the result of two salinization mechanisms: prolonged interactions with basement minerals, and ionic exchanges with marine clays and pore water present in confined aquifers (Walter et al., 2017). This complex hydrogeological configuration is the result of a succession of geological and climatic events that have had a lasting influence on the current geochemical composition of the groundwater.

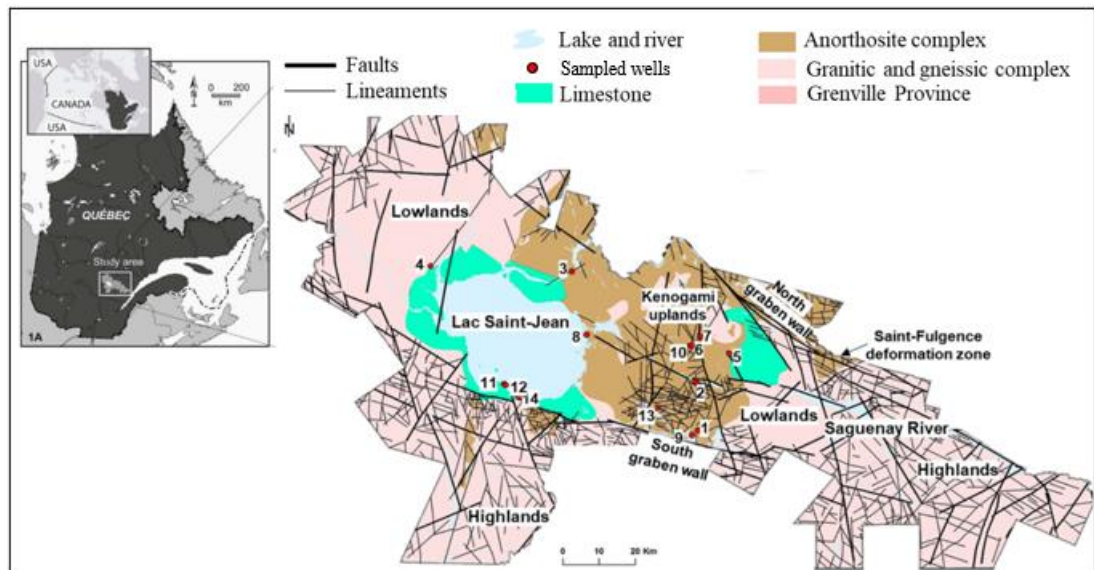


Figure 3.1 : Location of study area and regional geological context of Saguenay-Lac-Saint-Jean (SLSJ) (geological map sources: (SIGÉOM); modified from Walter et al., 2017)

Representation of the geological context of the Saguenay-Lac-Saint-Jean region, including the main lithological units (granitic, anorthositic and limestone complexes), major tectonic structures (faults) and hydrogeographic entities (Lac Saint-Jean and the Saguenay River). The red points correspond to the groundwater sampling sites studied.

3.3 Hydrogeological history of the Saguenay-Lac-Saint-Jean region to defining regional hydrogeochemical endmembers

The hydrogeological history of the Saguenay-Lac-Saint-Jean region reflects a succession of major paleoclimatic and geological events that led to the formation of various groundwater masses, today identifiable as geochemical endmembers.

The deep brines present in the Precambrian basement of the Canadian Shield are interpreted as resulting from the evaporation of Paleozoic marine waters in confined sedimentary basins, leading to the formation of hypersaline fluids (Bottomley et al., 1999). These hypersaline fluids then infiltrated through fractures and faults in the basement, due to their high density and gravitational displacement (Greene et al., 2008). Over time, these brines have undergone prolonged water-rock interactions with the surrounding formations, gradually altering their initial chemical composition. As Fritz and Frape (1982) emphasize, these processes have profoundly altered their geochemical signatures, which is now distinct from that of their marine source. These deep brines have high concentrations of Cl^- , Br^- , Ca^{2+} and Sr^{2+} , typical of hypersaline fluids of evaporitic origin trapped long-term in the Precambrian basement of the Canadian Shield (Frape et al., 2003, Bottomley et al., 2005).

In the Saguenay-Lac-Saint-Jean region, Walter (2010) has identified, based on water isotope ratios ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$), saline groundwater samples with an isotopic signature close to that of deep Canadian Shield brines, thus defining the “Brine” geochemical endmember. The Wisconsin glaciation, which took place between around 80,000- and 10,000-years BP, had a considerable impact on the hydrogeological dynamics of the Canadian Shield. The surcharge exerted by the ice cap favored the gravitational infiltration of meltwater into the fractured zones of the crystalline basement, leading to significant recharge of deep aquifers (Person et al., 2007, Bense and Person, 2008). These glacial waters are characterized by a depletion of stable isotopes of oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) and hydrogen ($\delta^2\text{H}$), characteristic of recharge in cold climates (Clark et al., 2000, Stotler et al., 2011).

The Saguenay-Lac-Saint-Jean region was entirely covered by glaciers during the Wisconsinian period (Tremblay 1971, Leduc, 2016), which favoured deep infiltration of meltwater. Depleted isotope signatures observed in some regional groundwater samples allow us to define a “glacial” geochemical endmember within the aquifer system (Roy et al., 2011).

After the glacial retreat, the Laflamme Sea submerged a large part of the Saguenay-Lac-Saint-Jean region between around 10,000- and 8,000-years BP, leading to the deposition of fine marine clay deposits, whose extent and composition bear witness to a major marine episode well preserved in regional Quaternary archives (Daigneault et al., 2011, Nutz et al., 2014). The marine signature observed in some of the region's groundwater can be explained by two complementary processes: firstly, the infiltration of marine salt water during marine transgression; secondly, the subsequent interaction of recharge water with glaciomarine clay deposits and clay pore waters (Walter et al., 2023, Mirzavand and Walter, 2024). These processes have contributed to enriching the aquifers in Na^+ and Cl^- , reflecting the imprint of a “marine” geochemical endmember.

Finally, climatic and hydrogeological conditions stabilized after the retreat of the sea, allowing the establishment of a recharge regime by modern precipitation. These waters, weakly mineralized and isotopically enriched, define the “meteoric” endmember observed in the region's shallow aquifers.

3.4 Methods

3.4.1 Sampling and laboratory analyses

This study is based on the analysis of 14 shallow groundwater samples collected from private wells with depths ranging from 37 m to 100 m below ground surface in the Saguenay-Lac-Saint-Jean region during the summer 2023 sampling campaign. Groundwater samples were collected from private wells equipped with pumping systems and tapping fractured rock aquifers. Since these wells were not specifically installed for the purposes of this study, detailed technical information regarding their construction was not available. Each sample was preceded by a well purge, maintained until the physico-chemical parameters measured in situ (pH, oxidation-reduction potential, temperature,

dissolved oxygen and electrical conductivity) had stabilized. These measurements were carried out using a calibrated HANNA Instruments HI9829 multiparameter probe. Once the parameters had been stabilized, the samples were filtered through a 0.45 µm membrane, then transferred to high-density polyethylene (HDPE) vials. Cation samples were acidified with nitric acid (1% v/v), while anion samples were stored at 4°C without acidification. Alkalinity was determined in the field by titration (Beaudry, 2013).

The chemical analyses used in this study included major ions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) and bromide (Br^-), which was used as a conservative tracer. Cations were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), and anions (Cl^- , SO_4^{2-}) by ion chromatography (IC). Alkalinity, associated with bicarbonates, was measured in the field by acidimetric titration. To complement the chemical analyses, isotopic characterization was performed on all samples. Stable water isotopes ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) were analyzed by isotope ratio mass spectrometer (IRMS) (Rey et al., 2017) and reported in ‰ relative to VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water), with analytical precisions of $\pm 0.2\text{‰}$ for $\delta^{18}\text{O}$ and $\pm 0.8\text{‰}$ for $\delta^2\text{H}$.

3.4.2 Evaluation of data reliability: ionic balance

The ion balance calculation (IB) assesses the reliability of hydrochemical analyses. This calculation is based on the principle of electroneutrality, which states that the sum of cation charges must equal the sum of anion charges in solution. The IB is expressed as a percentage using the following formula:

Equation 1:
$$BI(\%) = [(\sum \text{Cation} - \sum \text{Anion}) / (\sum \text{Cation} + \sum \text{Anion})] \times 100$$

Major ion concentrations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-) are expressed in milliequivalents per liter (meq/L).

An acceptability threshold of $\pm 5\%$ was adopted for ion balance evaluation (Appelo and Postma, 2005).

3.4.3 Definition and Characterization of Endmembers

Geochemical endmembers correspond to distinct water sources, characterized by a specific chemical composition, whose mixing helps to explain the composition of groundwater in a hydrogeological system (Christophersen and Hooper, 1992, Long and Valder, 2011). These extreme compositions serve as fundamental references for quantifying mixing proportions.

In our study, we defined four main endmembers based on regional hydrogeological history and previous studies: (1) a crystalline brine, representative of highly mineralized ancient waters circulating at depth in the Canadian Shield basement, (2) a meteoric water, representing recent recharge waters, (3) a glacial water, associated with ancient meltwaters, and (4) a marine endmember, indicating a potential contribution of glacio marine water. Dispersion diagrams based on conservative tracers such as $\delta^{18}\text{O}$ and Cl^- are used to identify hydrogeochemical endmembers and interpret mixing processes in groundwater. As an example, the model proposed by Clark et al (2000), applied to groundwater in the Canadian Shield, relies on a mixing triangle between three endmembers: (i) modern recharge water; (ii) in situ glacial meltwater and (iii) shield brine. In our study, we adapted this diagram, to our 14 samples, to visualize their position relative to the hydrogeochemical endmembers. The analysis of sample distribution in this $\delta^{18}\text{O}$ – Cl^- bivariate space highlights mixing trends and identifies potential sources of groundwater salinization.

3.4.3.1 Endmember 1: Canadian Shield Brines

To model the potential contribution of brines from the Canadian Shield, a total of 75 brine samples compiled from the literature (Frape et al., 1984, Bottomley et al., 1999, Frape et al., 2003) were used to define a representative geochemical endmember. This selection is based on the principle of geometric proximity in the reduced space (U-space), as defined by Christophersen and Hooper (1992), which states that only the endmembers closest to the observed samples can be considered representative for quantification. Applying this principle to a set of brine samples from the Canadian Shield, the brine sample with the closest geometric location to the plotted waters was selected as the geochemical endmember (Table 3.1).

Table 3.1. Geochemical composition of representative endmembers used in the M3 model
(Saguenay–Lac-Saint-Jean region)

Id	HCO ₃	Br	Cl	SO ₄	Ca	Mg	K	Na	¹⁸ O	² H
CB (meq/l)	0.164	5.069	1167.743	0.042	793.453	45.176	1.177	295.784	-16	-102
MW (meq/l)	0.030	0.001	0.012	0.023	0.027	0.007	0.008	0.013	-11.30	-80
GL (meq/l)	0.003	0.000013	0.020	0.001	0.006	0.008	0.004	0.007	-22	-166
Li (meq/l)	1.524	0.278	183.341	18.530	7.535	36.865	3.427	159.81	-4,70	-38

CB = Canadian Shield brine; **MW** = meteoric water; **GL** = glacial water and **Li** = Littorina Sea water

3.4.3.2 Endmember 2: Meteoric Water

To represent the meteoric endmember, we used the composition of precipitation water defined as an endmember in the M3 groundwater modeling study conducted by (Laaksoharju et al., 2000) in the Whiteshell region (Manitoba), located within the Canadian Shield. This Ca–HCO₃[–] type water, characterized by low mineralization and enriched in tritium (³H ≈ 90 TU), represents recent recharge (Table 3.1).

3.4.3.3 Endmember 3: Glacial meltwater

In our study, the glacial endmember used was derived from an estimate proposed in the POSIVA report (Pitkänen et al., 1999), which describes the typical composition of Quaternary glacial meltwater in a crystalline basement context. This reference is considered appropriate because it is based on a complete geochemical reconstruction (Cl[–] = 0.020 meq/L, Br[–] = 0,000013 meq/L, δ¹⁸O = -22 ‰, δ²H = -166 ‰), founded on paleoclimatic studies, isotopic data, and mixing models applied to deep crystalline sites (Table 3.1).

3.4.3.4 Endmember 4: Marine Water

Although the Littorina Sea (located in the Baltic Sea Basin, Northern Europe (Weiss et al., 2022)) and Laflamme Sea differ geographically, their similar post-glacial marine origins and ages, as well as similar geological context, formation process and hydrogeochemical impacts justify their use as analogous endmembers in a mixing model (Table 3.1). The geochemical composition of Littorina Sea water, defined as the marine endmember, is presented in Table 3.1.

3.4.4. Multivariate Mixing and Mass balance (M3) mathematics

The M3 model, developed by SKB (Laaksoharju et al., 1999a), is an analytical approach designed to characterize mixing processes and geochemical reactions influencing groundwater composition.

This method involves three main steps: (1) a principal component analysis (PCA), to group and simplify the data; (2) estimation of mixing proportions for each sample based on the relative positions of geochemical endmembers in factor space; and (3) a mass balance calculation, comparing measured concentrations of chemical elements with theoretical concentrations, to identify deviations typically attributable to secondary geochemical processes, such as interactions with solid minerals (Gómez et al., 2006). The M3 model emphasizes mixing between different water masses as the primary mechanism explaining the chemical composition of groundwater (Smellie and Laaksoharju, 1992, Laaksoharju et al., 1999a). Observed deviations are attributed to non-conservative geochemical processes, such as mineral dissolution and precipitation or ion exchange, which can alter water composition (Smellie and Laaksoharju, 1992, Laaksoharju et al., 1999a).

The detailed mathematical formulation of the M3 method, including principal component analysis, hyperspace mixing calculations, and mass balance equations, is provided in Appendix B.

Performance evaluation criteria for the mixing model

The evaluation of the robustness of the M3 model is based on two main criteria: (i) the coverage of the domain defined by the endmembers and (ii) the relative mass balance of conservative tracers (e.g., Cl^- , Br^-).

Coverage refers to the proportion of samples contained within the polygon defined by the endmembers in the factorial (PCA) space. A high coverage value provides evidence of the model's geometric validity and supports the relevance of the chosen endmembers in relation to the studied waters (Gómez et al., 2014).

3.5 Results

3.5.1 Hydrochemical characterization of groundwater

3.5.1.1 Basic statistical analysis and Piper diagram

Of the 14 samples studied, 13 met this criterion, supporting the consistency and reliability of the chemical data. Sample S5 is an exception, with an ion balance of -17.7%, indicating a significant imbalance. This discrepancy may result from analytical error or the presence of unmeasured ions. To avoid any biased interpretation of the results, sample S5 was excluded from the analysis. Sample S5 is an exception, with an ion balance of -17.7%, indicating a significant imbalance. This discrepancy may result from analytical error or the presence of unmeasured ions. To avoid any biased interpretation of the results, sample S5 was excluded from the analysis.

Table A1 (Appendix A) summarizes the descriptive statistics for groundwater physicochemical and isotopic parameters. It includes, for each parameter, the minimum, maximum, mean and median values, as well as the skewness coefficient, to characterize the distribution of the data. Significant variability in major ion concentrations and electrical conductivity (EC) is observed between the samples analyzed, as indicated by the large discrepancies between minimum and maximum values. For example, Cl^- concentrations range from 10.93 meq/L to 529.58 meq/L, and Ca^{2+} concentrations from 0.26 meq/L to 417.50 meq/L, indicating significant heterogeneity in the chemical composition of the groundwater studied.

This dispersion is corroborated by high, positive skewness coefficients for most ionic parameters ($\text{Cl}^- = 2.26$; $\text{Br}^- = 2.72$; $\text{Ca}^{2+} = 2.62$) and for electrical conductivity, suggesting the presence of high extreme values in some samples. In contrast, stable water isotopes ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$), as well as pH, show skewness coefficients near zero or slightly negative (-0.39 for $\delta^{18}\text{O}$ and -0.49 for $\delta^2\text{H}$), indicating a more symmetrical distribution of these parameters.

Analysis of the data using the Piper diagram (Figure 3.2) enabled classification of water samples according to their dominant chemical characteristics. Three main hydrochemical facies were identified: a Ca-Cl facies, represented by samples S2 and S14; a Ca (Na)-Cl facies, characterizing samples S1, S3, S6, S7 and S10; and a majority Na-Cl facies, grouping all other samples. This distribution reflects the variability of geochemical processes, possibly linked to mixing with saline waters and/or ion exchange.

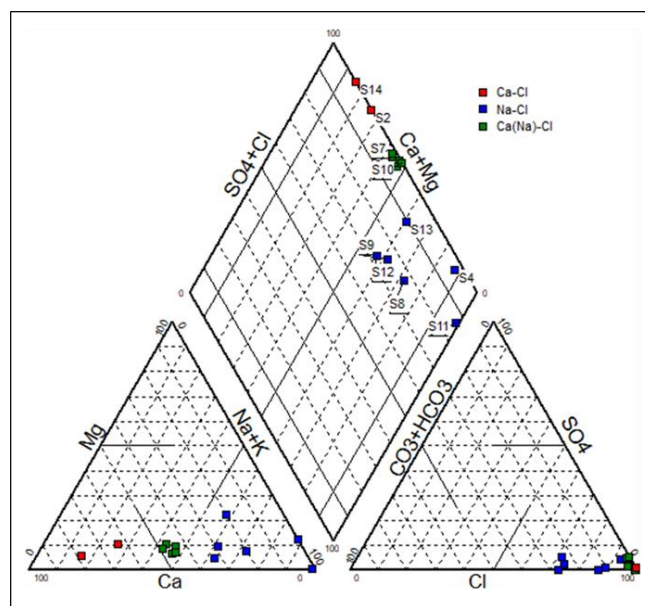


Figure 3.2. Classification of hydrochemical facies of groundwater studied using the Piper diagram (Piper, 1944)

3.5.1.2 Correlation matrix

The Pearson correlation matrix (Figure 3.3) shows the relationships between the physico-chemical parameters of the waters analyzed. A strong positive correlation is observed between electrical conductivity (EC) and concentrations of major ions such as chloride (Cl^- , $r = 0.99$), calcium (Ca^{2+} , $r = 0.98$), bromide (Br^- , $r = 0.97$) and magnesium (Mg^{2+} , $r = 0.93$) and (Na^+ , $r = 0.71$). This indicates that these ions contribute significantly to total water salinity. Conversely, moderate negative correlations are observed between bicarbonate (HCO_3^-) and most ions associated with salinity, including magnesium (Mg^{2+} , $r = -0.46$), calcium (Ca^{2+} , $r = -0.43$) and chloride (Cl^- , $r = -0.43$). pH also shows negative correlations with these same ions, the most marked being observed with calcium (r

= -0.52). On the other hand, it is positively correlated with bicarbonate ($r = 0.42$) and potassium (K^+ , $r = 0.39$).

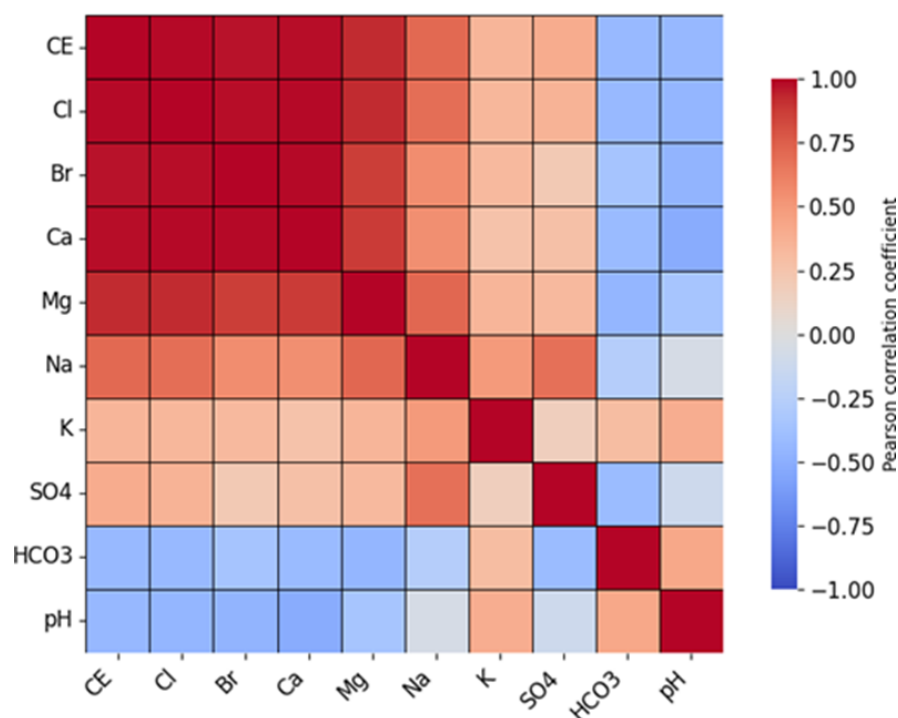


Figure 3.3. Pearson correlation matrix showing relationships between major ions, electrical conductivity and pH in groundwater samples

Correlation analysis was used as a complementary tool to describe relationships between hydrochemical variables. The interpretation of the likely origin of the mixing endmembers is primarily based on an integrated analysis of hydrochemical diagrams, the regional geological and hydrogeological context, as well as previous studies available in the region.

3.5.1.3 Hierarchical Cluster Analysis (HCA)

Hierarchical cluster analysis (HCA), using Ward's method and squared Euclidean distance, made it possible to group the samples according to their geochemical similarity into three main clusters (Figure 3.4). Group G1 comprises samples with low to moderate mineralization ($TDS < 4$ g/L), reflecting the dominant influence of recharge water. This group is subdivided into two subgroups: G1a (S3, S7, S8, S1, S6, S13) and G1b (S11, S12, S9), revealing minor geochemical variations: G1b samples exhibit higher bicarbonate (HCO_3^-) contents (5.3–7.6 meq/L) and slightly enriched isotopic

signatures ($\delta^{18}\text{O} \approx -13$ to -14.4 ‰; $\delta^2\text{H} \approx -92.7$ to -102 ‰), in contrast to the lower HCO_3^- contents (≤ 3.6 meq/L) and more depleted isotopic signatures ($\delta^{18}\text{O} \approx -14.3$ to -16.3 ‰; $\delta^2\text{H} \approx -100.4$ to -102 ‰) of G1a. Group G2 (S4, S10, S2) is characterized by greater mineralization, with DS concentrations ranging from 5 to 16 g/L. Sample S14 constitutes an isolated group, marked by the highest mineralization of the entire data set (TDS = 29.63 g/L).

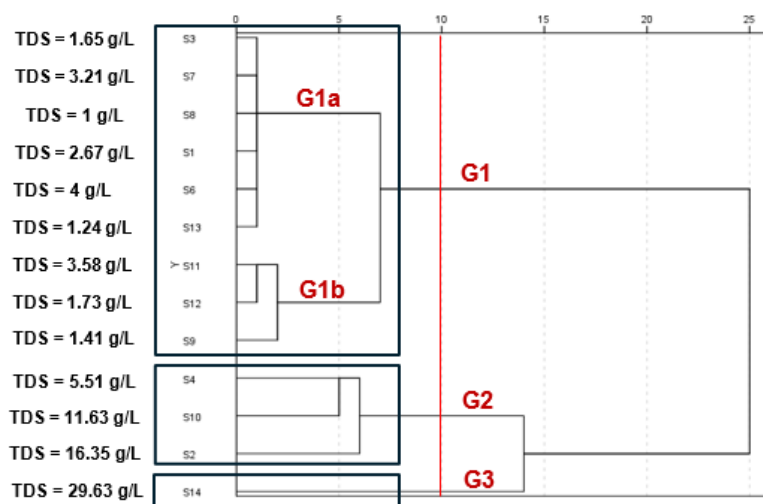


Figure 3.4. Hierarchical classification of groundwater samples based on their geochemical and isotopic composition (Ward's method, squared Euclidean distance)

3.5.2 Definition of Endmembers

The $\delta^{18}\text{O}$ -Cl- diagram, adapted from the model proposed by Clark et al (2000) was applied to our groundwater samples (Figure 3.5) to visualize their distribution in relation to hydrogeochemical endmembers proposed by the authors (modern recharge water, in situ glacial meltwater and basement brine). Most samples are distributed within the triangle defined by the three endmembers, which may indicate mixing between these sources, with brines representing the primary source of salinity. However, some samples show $\delta^{18}\text{O}$ enrichment that deviates from the trends expected for a ternary mixture, suggesting the intervention of a fourth endmember.

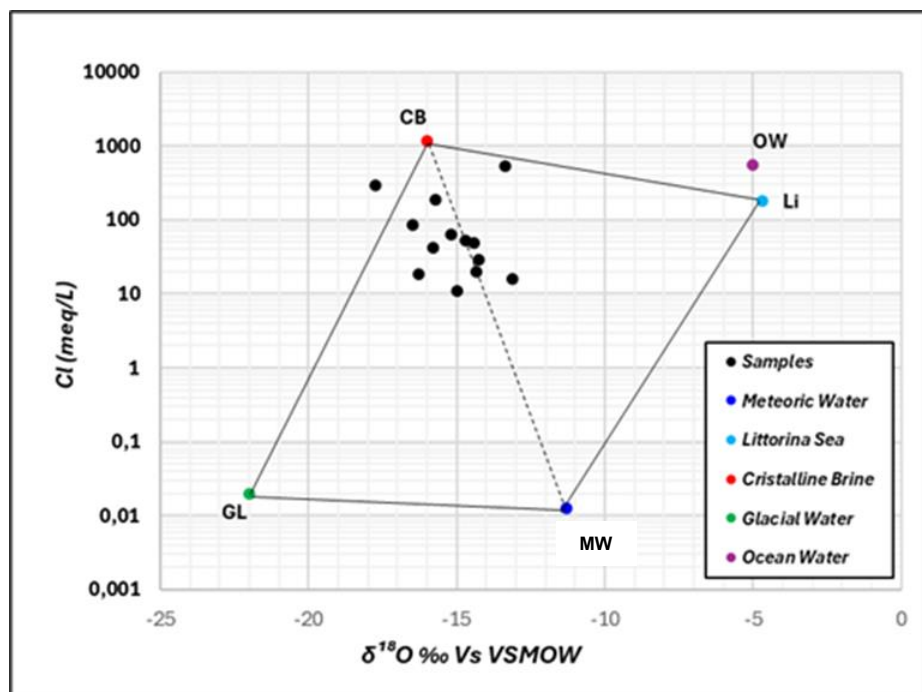


Figure 3.5. $\delta^{18}\text{O}$ vs Cl^- Diagram (adapted from Clark et al., 2000): Distribution of samples relative to hydrochemical endmembers – Meteoric Water, Glacial Water, Canadian Shield Brine (crystalline brine) and Marine Water

The distribution of samples in this bivariate space reveals mixing trends, indicating the variable contribution of isotopically distinct endmembers (Clark and Fritz, 1997). These trends are consistent with previous studies that have demonstrated the usefulness of $\delta^{18}\text{O}$ – Cl^- relationships for discriminating groundwater origins and establishing a robust methodological basis for modeling mixing processes (Clark et al., 2000, Gimeno et al., 2008).

Endmember 1: Canadian Shield Brines

The bivariate Na^+ - Cl^- and Ca^{2+} - Cl^- diagrams (Figure 3.6) reveal a distribution of samples according to a quasi-linear trend on a logarithmic scale along with 27 brine samples compiled from the literature (Frape et al., 1984, Bottomley et al., 1999, Frape et al., 2003) on deep Canadian Shield brines. This trend suggests the mixing process between low-mineralized (meteoric and / or glacial origin) and high-mineralized water (Canadian Shield brines). In this post-glacial context, both types of diluted waters exhibit similar chemical compositions, characterized by low concentrations of Cl , Ca , and Na , making their differentiation sometimes difficult without isotopic support.

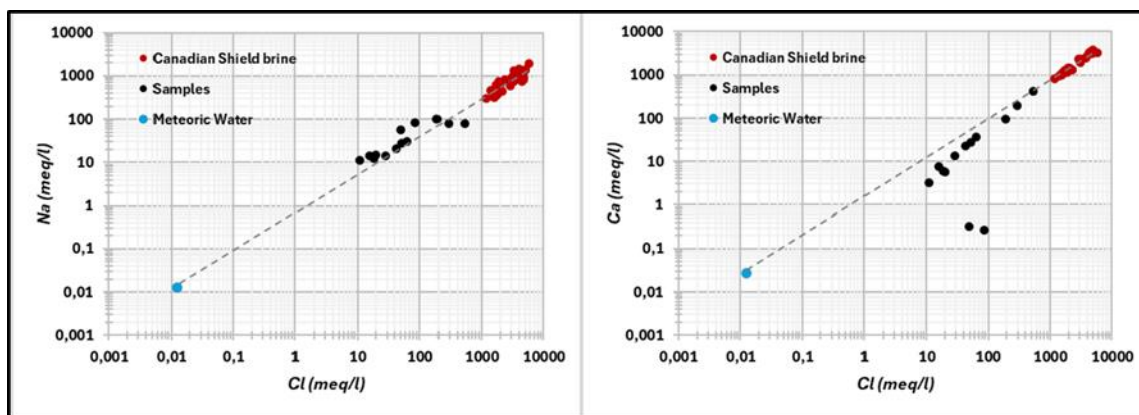


Figure 3.6. Bivariate $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ and $\text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^-$ plots (logarithmic scale): Identification of geochemical endmembers and mixing processes

Endmember 2: Meteoric Water

The samples analyzed in this study were collected at depths of less than 100 meters, where the influence of recent recharge waters is generally predominant (Frape and Fritz, 1987, Clark et al., 2000). In addition, the bivariate $\text{a}^+ - \text{Cl}^-$ and $\text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^-$ diagrams (Figure 3.6) reveal a dilution trend towards low-mineralized waters, suggesting the presence of a meteoric-origin component.

Endmember 3: Glacial meltwater

As previously noted, the Saguenay-Lac-Saint-Jean region was entirely covered by glaciers during the Wisconsin period. After the glacial retreat, meltwater infiltrated through fractures in the crystalline basement, promoting the integration of this water into the regional groundwater system. This paleohydrogeological context suggests that an ancient glacial component may still be present in regional groundwater. Studies were carried out in regions influenced by glacial events, such as Laxemar (Sweden) and Whiteshell (Canada), where the M3 method was applied. In these studies, a glacial endmember was included in the modelling, and the results obtained confirmed its contribution to groundwater.

Endmember 4: Marine Water

The Saguenay-Lac-Saint-Jean region was influenced by marine events after the glacial retreat. The $\delta^{18}\text{O} - \text{Cl}^-$ diagram (Figure 3.5) shows that some of our samples approach the marine endmember, suggesting that regional groundwater may be influenced by a marine component (Laflamme Sea). While the chemical and isotopic composition of the Laflamme Sea is not

documented in the literature, we use the Littorina Sea as a hydrogeological analogue. Both are post-glacial inland seas that formed due to the Atlantic Ocean transgression following glacial retreat, with significant inputs of glacial meltwater (Table 3.2). Littorina sea is recognized as a residual marine endmember in several northern contexts due to its well-characterized geochemical signature (Laaksoharju et al., 1999, Nilsson et al., 2024).

Table 3.2. Synthesis of the characteristics and hydrogeological impacts of ancient post-glacial seas:

Laflamme and Littorina

Criteria	Laflamme Sea	Littorina Sea
Location	Southern Canadian Shield (Quebec, particularly the SLSJ lowlands) (Dionne, 1972) .	Baltic Sea Basin, Northern Europe (Weiss et al., 2022) .
Formation period	~10,300 a 8000 BP (Lower Holocene) (Dionne, 1972) .	~ 8000 to 1200 years BP (Mid-Holocene) (Racasa et al., 2021) .
Formation process	Post-glacial marine transgression in the SLSJ lowlands (Walter et al., 2017) .	Post-glacial marine transgression in the Baltic Sea Basin (Rößler, 2006) .
Deposit composition	Laminated clayey silt and grey silty clay (Rößler, 2006, Walter et al., 2017) .	Organic-rich fine mud (Rößler, 2006) .
hydrogeochemical impact	Formation of regional clay aquitard confining underlying aquifers (Walter et al., 2017) .	Residual sea salts and fine sediments derived from the Littorina Sea contribute to the salinization of coastal aquifers and the enrichment.

3.5.3 Multivariate Mixing and Mass balance (M3)

In this study, the M3 method was applied using three different compositional datasets, following the approach proposed by Gómez et al. (2014). Set 1 included only conservative tracers: Cl^- , Br^- , $\delta^{18}\text{O}$, and $\delta^2\text{H}$. Set 2 comprised major ions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-}), bromide (Br^-),

and stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$), while Set 3 was identical to Set 2 but excluded sulfate due to its potentially reactive behavior in certain geochemical contexts.

Validation of the M3 Method

Before being applied to real data, the M3 method was validated using 15 synthetic samples for which the proportions of endmembers were known. The results showed that the predefined proportions were faithfully reproduced, indicating that the calculation procedure can provide reliable mixing estimates even when applied to a limited number of samples. The details are available in the Supplementary Material section (Appendix A)

3.5.3.1 Set 1: Conservative elements (Cl^- , Br^- , $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$)

A- Principal Component Analysis of Conservative Elements

PCA was performed on the conservative elements (Cl^- , Br^- , $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$). The first two principal components (PC1 and PC2) explain 99.5% of the total variance, of which 52.1% for PC1 and 47.4% for PC2. Figure 3.7 shows that the first principal component (PC1) is strongly correlated with chloride (Cl^-) and bromide (Br^-), mainly reflecting the influence of salinity. The second principal component (PC2) is also positively correlated with Cl^- and Br^- , but shows a negative correlation with the stable isotopes $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$. This pattern indicates that PC2 helps distinguish between water chemistry define by their halogen elements content and waters chemistry define by their stable isotopes content. On the plot, Cl^- and Br^- appear clustered in the upper right quadrant, suggesting a strong correlation between them, while $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ are in the lower right quadrant, reflecting their close but opposite relationship to halogens along PC2.

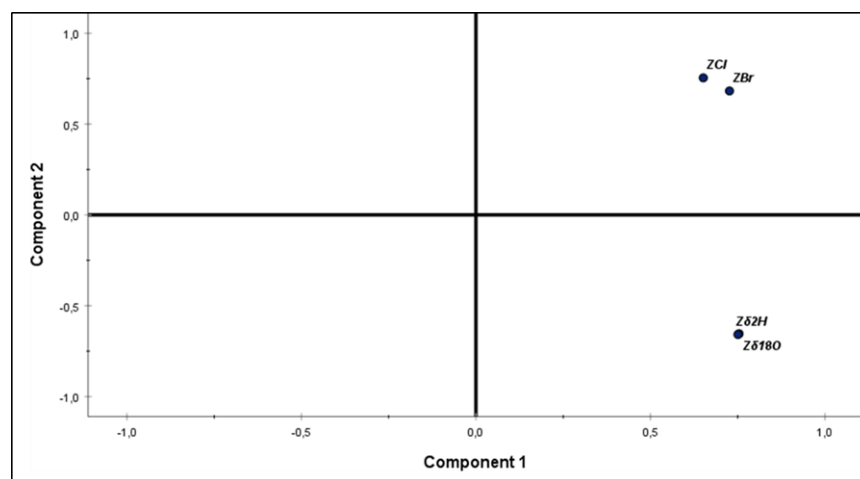


Figure 3.7. PCA of conservative tracers (Cl^- , Br^- , $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$): variable distribution in the factorial plane

Z indicates standardized variables (mean-centered and scaled to unit variance)

B- Mixing Model and Sample Distribution (Set 1)

The mixing model is based on three geochemical endmembers: glacial water (GL), crystalline brine (CB) and meteoric water (MW). Figure 3.8 illustrates the position of samples (S1 to S14) in the mixing space defined by these three endmembers, which mixing space takes the form of a triangle. Most samples (S1 to S13) lie within this triangle, indicating that their composition can be explained by a mixture of these three water sources. In contrast, the Ocean Water (OW) and Littorina (Li) endmembers, which are significantly further away, with the consequence of being excluded from the model, in line with the endmember selection criteria in the M3 method. However, the exclusion of the marine endmember does not mean the absence of a marine signature in the samples, which can be manifested by discrepancies in the mass balance. In other words, this exclusion is explained by the limited number of variables used (Cl^- , Br^- , $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$), which limits the model's ability to simulate a mixture including this endmember, as suggested by Gómez et al. (2014).

Sample S14, located outside the mixing space, cannot be fully explained by this three-endmember model.

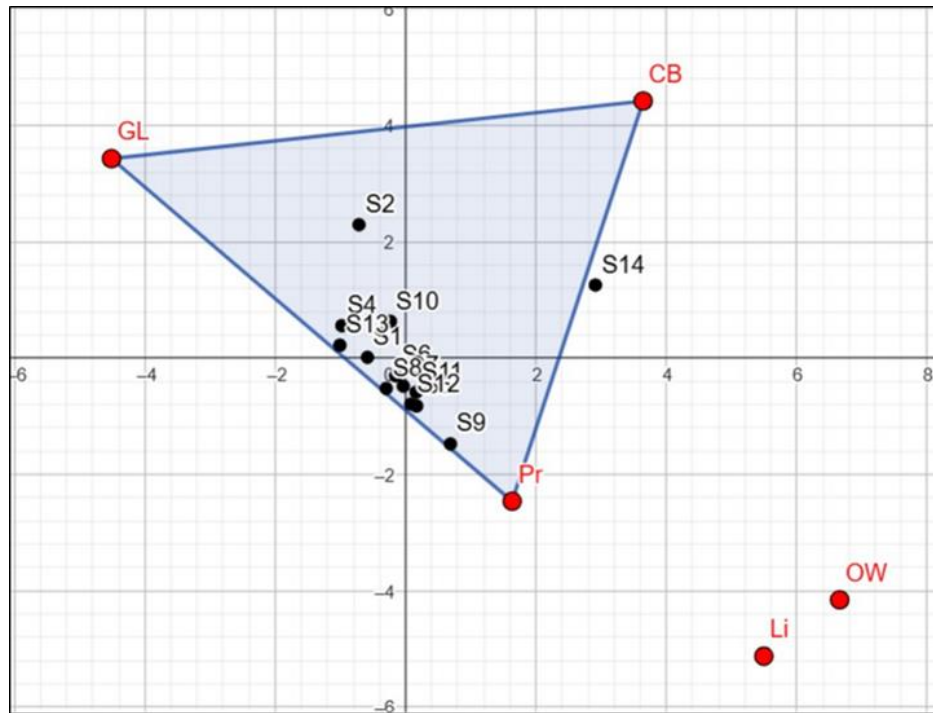


Figure 3.8. Representation of samples and geochemical endmembers in the mixing model space
(Set 1)

C- Mixing Proportions of Endmember

Figure 3.9 shows the modeled proportions of the three geochemical endmembers (meteoric water, glacial water and crystalline brine) for each sample (S1 to S13) according to the 3 endmembers model. Meteoric water is the dominant component in most samples, with contributions ranging from 50% (S4) to 83% (S9). Glacial water also represents a significant fraction, ranging from 16% (S9) to 47.5% (S2). Crystalline brine is present in low proportions, below 6%, except in samples S2 (28.5%) and S10 (15%). The total salinity of the samples (labeled above each bar in g/L) increases with the proportion of brine. Samples S2 and S10, with the highest brine contributions, also have the highest salinities.

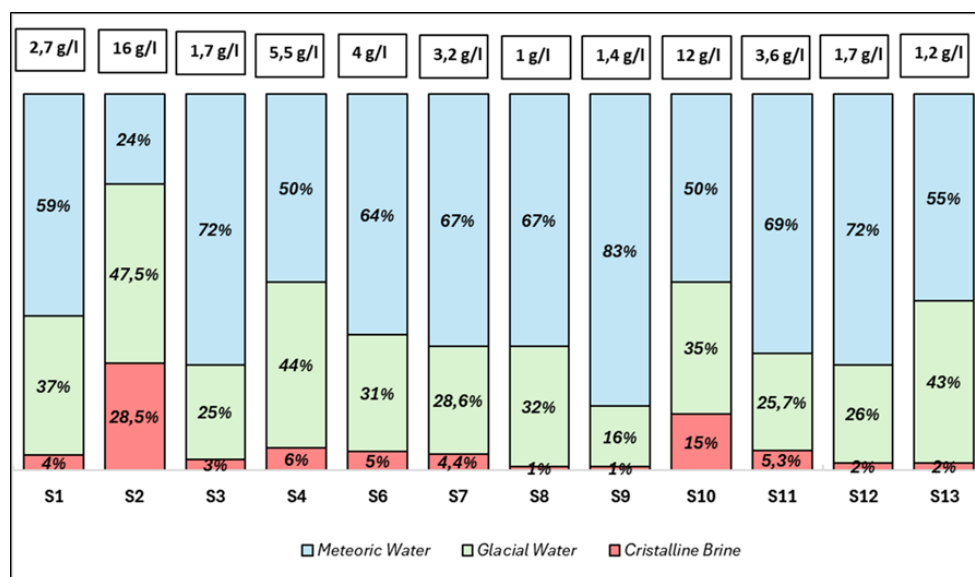


Figure 3.9. Mixing proportions of endmembers for each sample (Set 1: Conservative elements)

D- Comparison of measured and calculated compositions

Figures 3.10 and 3.11 present the comparison between measured (real values) and calculated (theoretical values) concentrations for the four conservative elements: Cl^- , Br^- , $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$. Detailed numerical results relating to this comparison are presented in Table A.2, in supplementary material (Appendix A). For chloride (Cl) (Figure 3.10a), most samples plot near the 1:1 line, indicating strong agreement between measured and calculated values. The largest discrepancies are observed for samples S2 (-42.24 meq/L), S3 (-6.55 meq/L) and S11 (-12.53 meq/L), where the model overestimates concentrations, and for S4 (+14.52 meq/L) and S10 (+12.66 meq/L), where concentrations are underestimated. For bromine (Br^-) (Figure 3.10b), the relative discrepancies between measured and calculated concentrations are generally low to moderate, although a few samples show more pronounced deviations. Sample S9 shows the largest discrepancy, with a measured concentration of 0.01 meq/L versus 0.05 meq/L estimated by the model, indicating a significant overestimation. A significant overestimate is also observed for sample S4 (-0.12 meq/L). Conversely, Br^- concentrations are underestimated for samples S2 (+0.28 meq/L) and S11 (+0.08 meq/L). For oxygen-18 ($\delta^{18}\text{O}$) and deuterium ($\delta^2\text{H}$) (Figure 3.11), measured and calculated values show excellent agreement. Almost all samples align closely with the 1:1 line, with minimal absolute deviations, ranging from 0.35 ‰ to +0.02 ‰ for $\delta^{18}\text{O}$, and from -0.31 ‰ to +2.97 ‰ for $\delta^2\text{H}$.

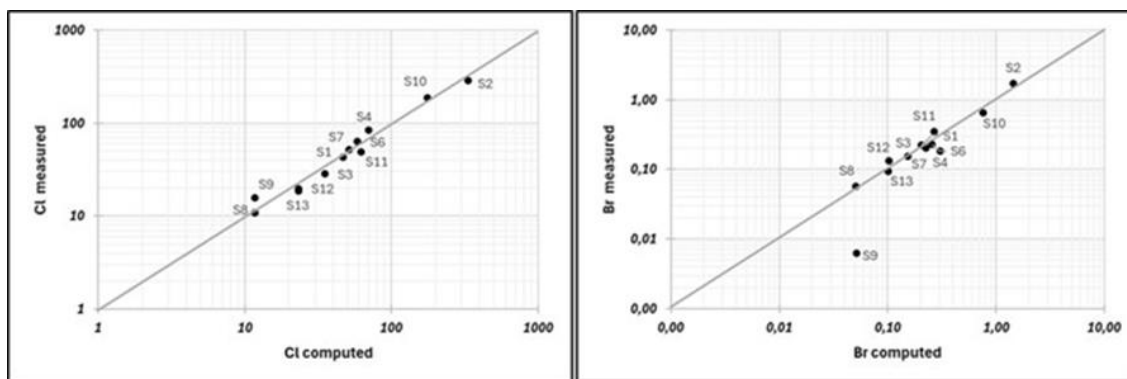


Figure 3.10. Measured versus computed concentrations of Cl^- and Br^-

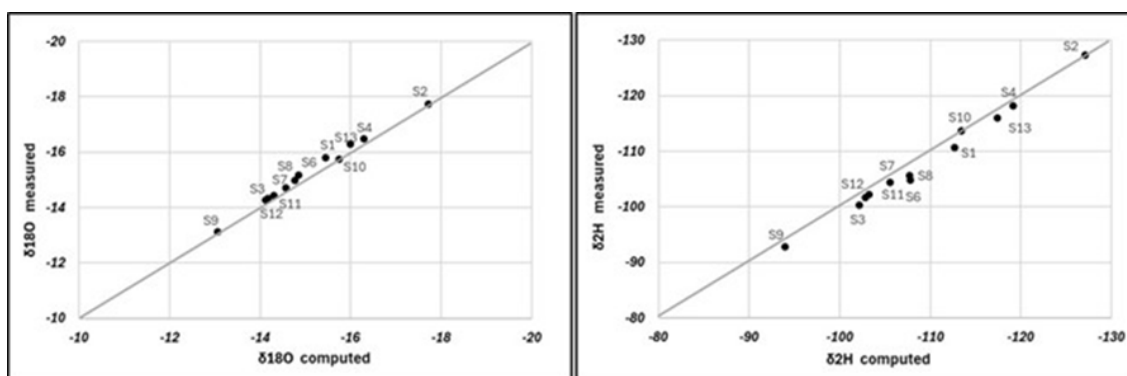


Figure 3.11. Measured versus computed concentrations of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$

E- Mass Balance of Conservative Tracers

Figure 3.12 shows the relative mass balance (in %) of chloride (Cl^-) and bromine (Br^-) for each sample. Detailed numerical data are available in Table A.3 in supplementary material (Appendix A). For chloride (Cl^-), the relative discrepancies between measured and calculated concentrations range from -25% (S11, S13) to +26% (S9). Samples S1, S2, S3, S8, S11, S12 and S13 are overestimated, while samples S4, S6, S7, S9 and S10 are underestimated. Sample S9 shows the highest underestimation (+26%).

For bromine (Br^-), the relative differences between measured and calculated concentrations are generally moderate, although some samples show extreme values. Sample S9 shows the most significant overestimation, with a deviation of -718%, the most extreme discrepancy of the entire data

set. A significant overestimation is also observed for sample S4 (-65%). These results indicate that, for some samples, the model tends to significantly overestimate Br⁻ concentrations compared with measurements (real). Conversely, samples S1, S2, S3, S8, S11 and S12 show positive discrepancies, indicating an underestimation of Br⁻ concentrations by the model. In comparison, samples S6, S7, S10 and S13 are also overestimated, but the discrepancies observed remain relatively minor.

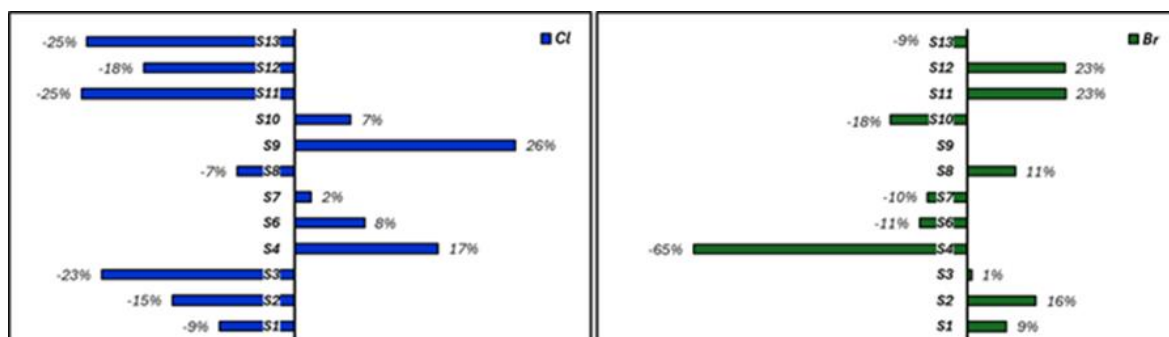


Figure 3.12. Relative mass balance of chloride (Cl⁻) and bromine (Br⁻) for each sample

3.5.3.2 Set 3: Major elements (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, HCO₃⁻), bromide (Br⁻), and stable isotopes (δ¹⁸O, δ²H)

A- Principal Component Analysis (set 3)

PCA was performed on major elements, bromine and stable isotopes, to identify the main factors controlling groundwater chemical composition. The first three principal components explain 92.4% of the total variance. Figure 3.13 displays the distribution of variables in the space defined by these three components.

Principal Component 1 (PC1) explains 52.2% of the total variance and shows strong positive correlations with Cl⁻, Mg²⁺, Br⁻, Ca²⁺ and Na⁺. This component represents a mineralization gradient, contrasting highly saline waters with more dilute waters. Principal Component 2 (PC2), explaining 25.5% of the variance, is defined by the stable isotopes δ¹⁸O and δ²H, reflecting water mass origin independent of mineralization. Principal component 3 (PC3), representing for 14.7% of the variance, is associated with K⁺ and HCO₃⁻, suggesting the influence of water-rock interaction such as silicate mineral weathering.

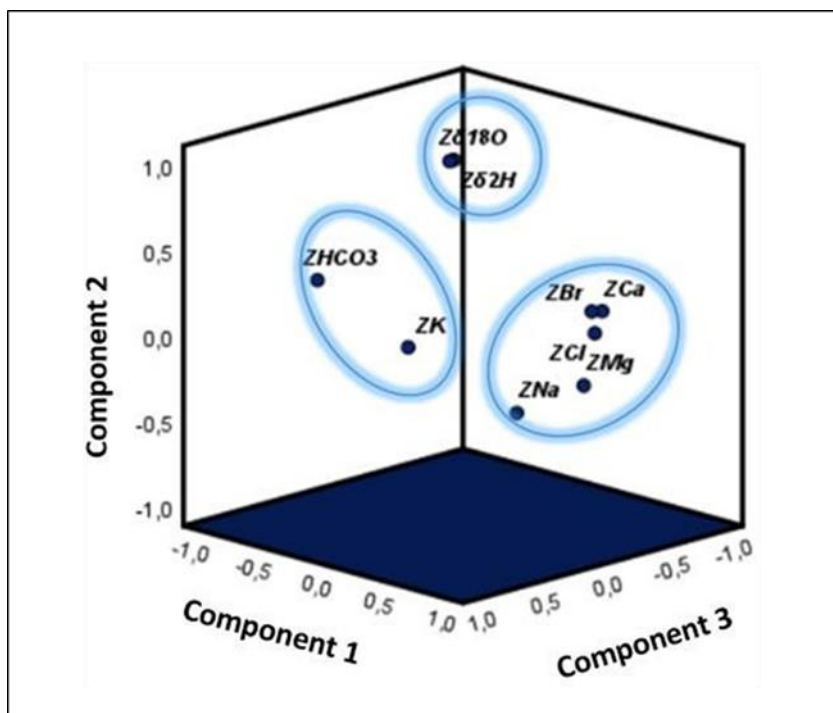


Figure 3.13. PCA of major elements (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^-), bromide (Br^-), and stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$): distribution of variables in the factorial space

B- Mixing Model and Sample Distribution (Set 3)

The mixing model of the third set is based on four terminal endmembers: glacial water (GL), crystalline brine (CB), meteoric water (Pr) and the Littorina Sea (Li). Figure 3.14 shows the distribution of samples in the 3D compositional space defined by these endmembers. The model's coverage is limited: only five of the thirteen samples (S1, S3, S6, S7, S10) lie within the polygon defined by the four endmembers. The remaining samples (S2, S4, S8, S9, S11, S12, S13, S14) lie outside this compositional space. Among these samples, S8, S9, S11, S12 and S13 present a marked distribution along the Z axis (component 3), indicating distinct variability along this component.

These 5 samples also display the highest bicarbonate (HCO_3^-) concentrations in the dataset. Sample S2 lies close to the triangle defined by the meteoric, glacial and brine endmembers, maintaining a position comparable to that observed in the mixing model based on conservative elements only (section 5.3.1). Similarly, S14 is positioned near the Pr–CB mixing axis, maintaining the same position as identified in the previous model.

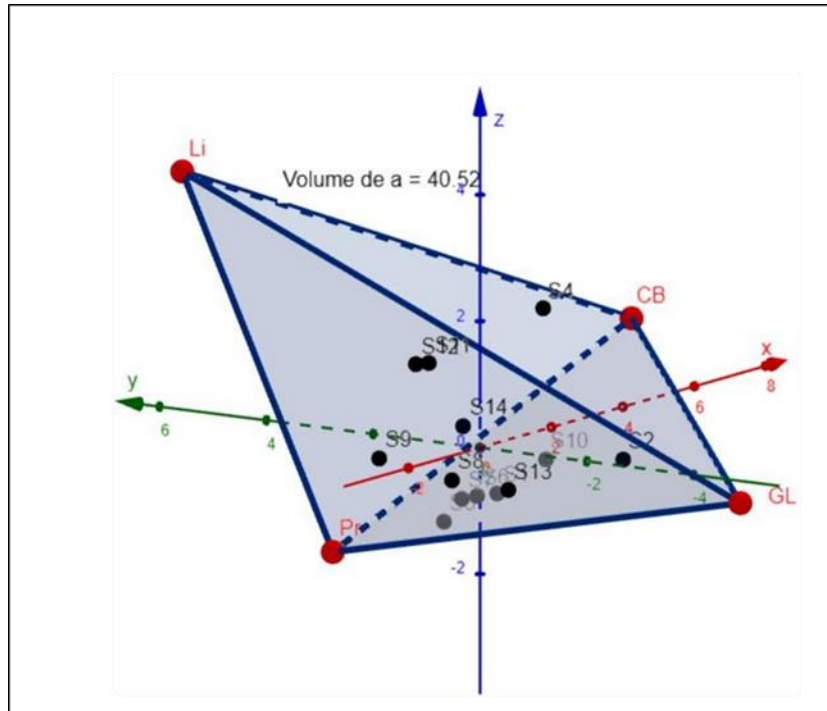


Figure 3.14. Representation of samples and geochemical endmembers in the mixing model space
(set 3)

The black dots represent samples located outside the mixing polygon, while the gray dots represent those located inside.

C- Mixing Proportions of Endmember

The mixing proportions of the four endmembers (meteoric water, glacial meltwater, Littorina Sea and crystalline brine) were estimated for the five samples (S1, S3, S6, S7, S10) included in the model. The results are presented in Figure 3.15.

For all these modeled samples, meteoric water (Pr) constitutes the dominant component, with proportions ranging from 47% (S1) to 68% (S3). Glacial meltwater (GL) represents the second largest component, ranging from 26.7% to 42.3%. The contribution of crystalline brine (CB) is low (<5%), except in sample S10, where it reaches 17.7%. Littorina Sea water (Li) is also present in low proportions, remaining below 9%.

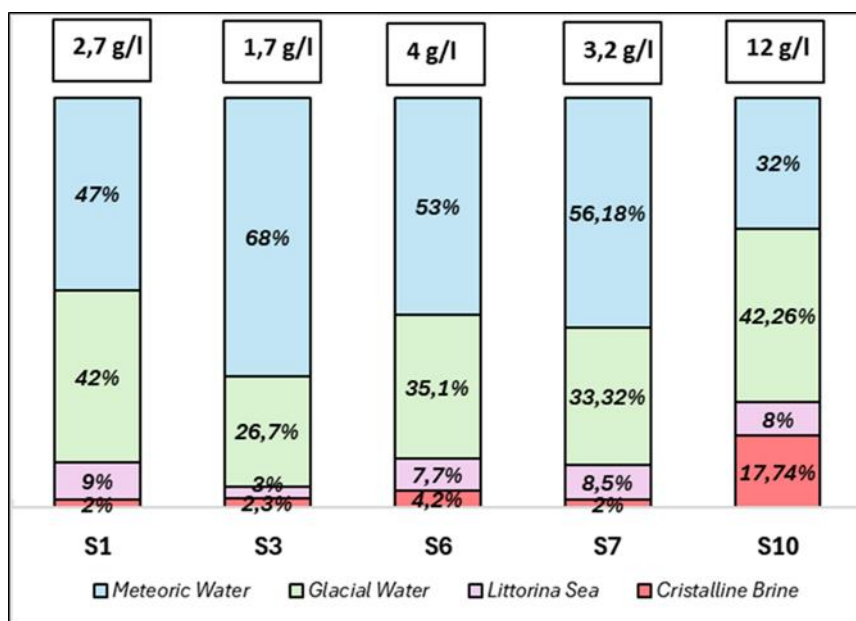


Figure 3.15. Mixing proportions of endmembers for each sample (Set 3)

D- Comparison of measured and calculated compositions

Figures 3.16 and 3.17 compare measured (real values) versus computed (theoretical values) concentrations for both conservative elements (Cl^- , Br^-) and major elements (Na^+ , Ca^{2+}). Detailed numerical values are presented in supplementary material (Appendix A), Table A.4. For chloride (Cl^-), samples S1, S3, S6, and S7 show strong alignment with the 1:1 line, indicating satisfactory model estimation. Sample S10 displays the most significant deviation, with an overestimate of -34 meq/L. Among the analyzed samples, only S6 shows good agreement between measured and computed Br^- concentrations. Samples S1, S3, S7, and S10 display the most significant discrepancies. Sample S10 shows the strongest overestimation, with a deviation of -0.28 meq/L. For calcium (Ca^{2+}), significant discrepancies are observed, particularly in sample S10 where the model overestimates the concentration by 45.65 meq/L. Only sample S6 shows a relatively minor deviation, with an underestimation of 1.9 meq/L. Sodium (Na^+) shows a marked underestimation for sample S10 (-36.94 meq/L), while deviations remain more moderate for the other samples. This discrepancy is well illustrated in Figure 3.18, where S10 deviates markedly from the 1:1 line.

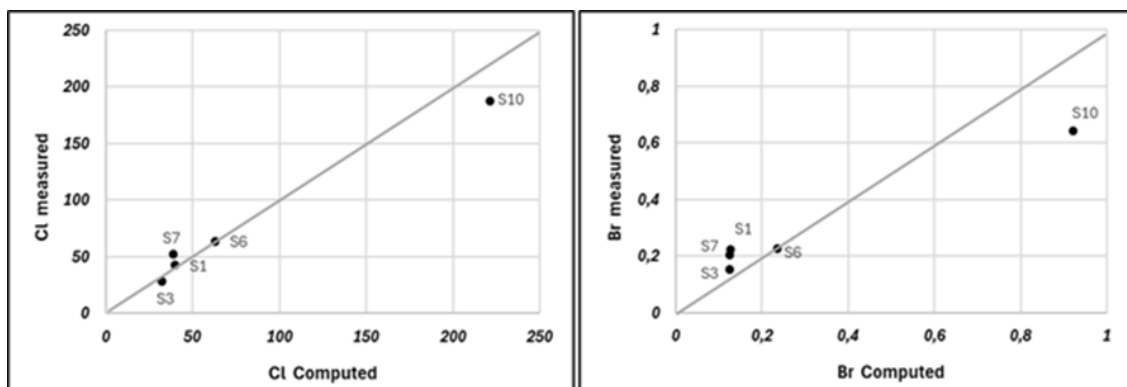


Figure 3.16. Measured versus computed concentrations of Cl^- and Br^- (set 3)

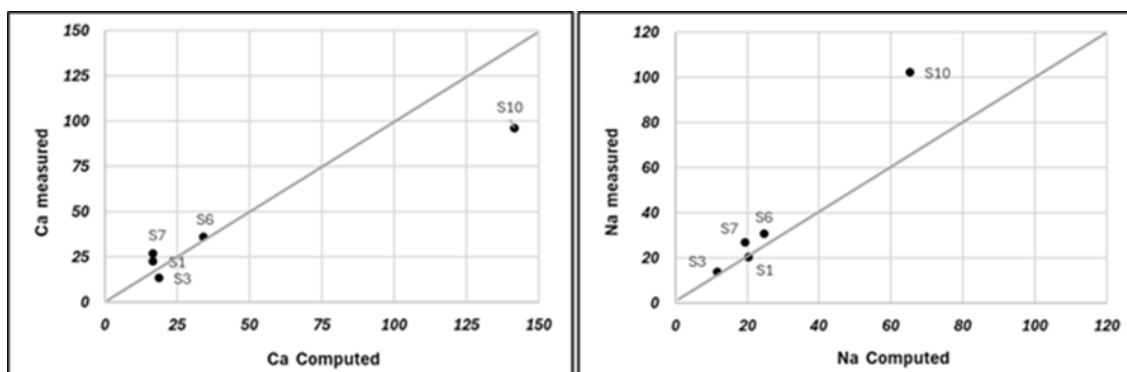


Figure 3.17. Measured versus computed concentrations of Ca^{2+} and Na^+ (set 3)

E- Mass Balance (Set 3)

Figure 3.18 presents the relative mass balance of Cl^- , Br^- , Ca^{2+} , and Na^+ for the five samples described by the mixing model. This balance quantifies in percentage the difference between measured and calculated concentrations. Detailed numerical data are available in Table A.5 in supplementary material (Appendix A). For chloride (Cl^-), the mass balance reveals variable discrepancies across samples. The model overestimates concentrations in S10 (-18%) and S3 (-14%), while a significant underestimation occurs in S7 (+26%). For bromide (Br^-), significant discrepancies are observed. Sample S10 shows marked overestimation (-44%), while samples S1, S3, and S7 are underestimated, with respective deviations of +43%, +19%, and +39%. For calcium (Ca^{2+}), the model underestimates concentrations for samples S1, S6, and S7, with mass balance deviations ranging from +5% to 656+39%. Conversely, samples S3 and S10 show overestimation, particularly S10, where the discrepancy reaches 48%. For sodium (Na^+), all samples are underestimated by the model, with mass balance deviations ranging from +0.5% to +36%.

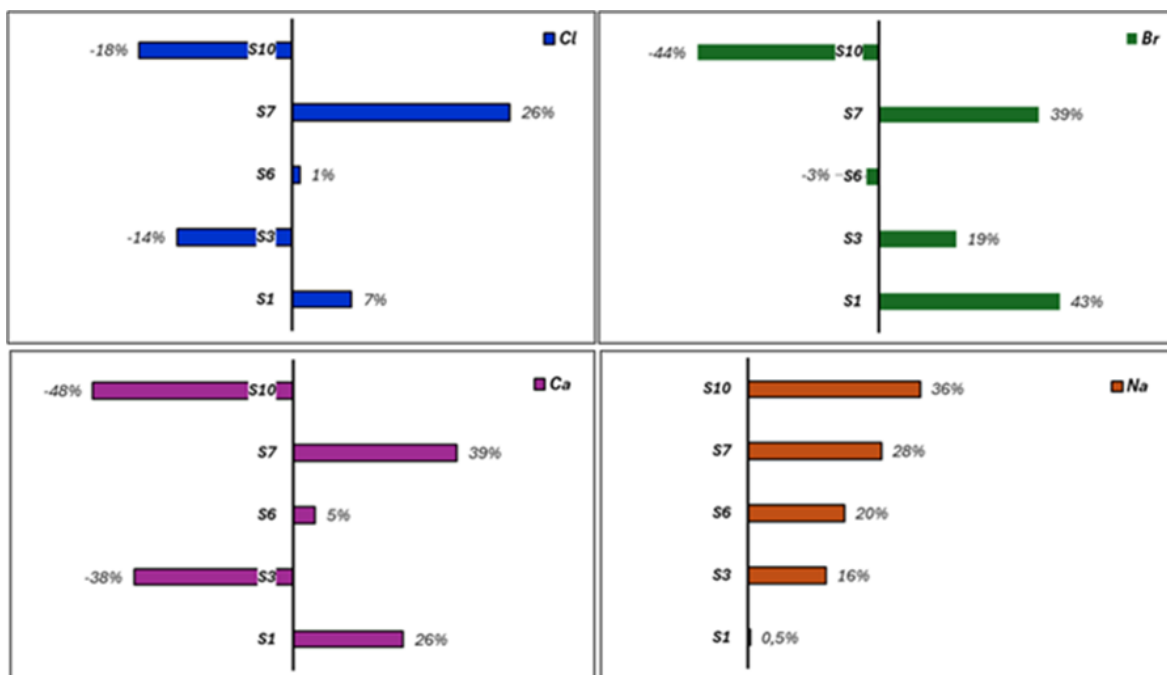


Figure 3.18. Relative mass balance of ions (Cl^- , Br^- , Na^+ , Ca^{2+}) for each sample

3.4 Discussion

3.6.1 Origin and mechanisms of groundwater salinity

The correlation matrix suggest that the groundwater composition may results from combined influences of several hydrogeochemical processes. Three main hypotheses are proposed to explain the sources of mineralization.

3.6.1.1 Interaction with marine clays inherited from the Laflamme Sea

The strong correlation ($r > 0.7$) between electrical conductivity and Cl^- , Ca^{2+} , Br^- , Mg^{2+} , and Na^+ ions suggest a common salinity source. This geochemical signature is typically associated with marine connate water influence (Bolaji et al., 2021). Given the hydrogeological context of the Saguenay-Lac-Saint-Jean region, it is highly probable that the mineralization observed is related to the mixing with pore water and leaching of marine clay sediments deposited by the Laflamme Sea during the last deglaciation (Walter et al., 2023).

3.6.1.2 Mixing with deep brines from the Canadian Shield

Ca–Na–Cl brines have frequently been identified in fracture systems of the Canadian Shield (Frape and Fritz, 1987). These deep brines represent a significant source of major element enrichment in groundwater (Ngombe et al., 2024). A mixture, even in small proportions, between low-mineralization recharge waters and these deep brines could thus explain the simultaneous enrichment in Ca^{2+} , Na^+ , and Cl^- .

3.6.1.3 Chemical weathering of the bedrock: a potential source of K^+ and HCO_3^-

The positive correlation observed between pH and K ($r = 0.39$) can be interpreted as the result of weathering of potassium-bearing minerals (feldspars, micas), which are abundant in Grenvillian rocks. This weathering process, leads to a consumption of H^+ ions, leading to an increase of the pH, accompanied by the release of K^+ in solution (Drever, 1997).

Potassium (K^+) exhibits distinct geochemical behavior within the correlation matrix. Unlike other ions, it shows weak to moderate positive correlations with all major parameters, whether salinity-related (e.g., Na^+ , $r = 0.50$) or weathering-related (e.g., pH, $r = 0.39$), suggesting a multiple origin. Thus, it cannot be considered as a tracer of a single process, but rather as a composite indicator reflecting multiple geochemical sources. On one hand, weathering of potassium-bearing minerals (feldspars and micas) present in the metamorphic rocks of the Grenville basement releases potassium into solution (Smith, 2017). On the other hand, leaching of marine sediments deposited by the Laflamme Sea, particularly illite-rich clays, represents another potential source (Jacob et al., 2025).

3.6.2 Distinct Geochemical Groups of Groundwater

HCA corroborates previous interpretations by identifying three clusters of samples, associated with distinct geochemical influences. Group G1, characterized by low to moderate mineralization (TDS between 1 and 4 g/L), indicates a strong influence from recent recharge waters. The observed salinity variation within this group could be attributed to differing residence times, variable interaction with the geological substrate, and/or a minor contribution from a saline endmember. The variability

between subgroups G1a and G1b may thus reflect divergent geochemical evolution pathways and/or local lithological heterogeneities. The more mineralized Group G2 (TDS between 5 and 16 g/L) suggests either significant saline influence or prolonged interaction with deep geological formations. Sample S14, highly mineralized (TDS = 29.63 g/L) and distinct from other groups, represent a particular geochemical component influenced by a local saline source. This grouping thus illustrates the multiplicity of geochemical processes contributing to the salinity of groundwater in the SLSJ region.

3.6.3 Interpretation of mixing proportions, mass balance, and limitations of the M3 model

Set 1: Conservative éléments (Cl^- , Br^- , $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$)

Relevance and hydrogeological significance of mixing proportions

Model Set 1, founded on the use of conservative tracers (Cl^- , Br^- , $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$), reveals hydrogeochemistry dominated by a three-component mixture: recent meteoric water (50-83%), a glacial component (16-47%), and a low fraction of crystalline brine (<6%). This distribution is consistent with the shallow hydrogeological context of the region, where modern recharge is the dominant source. Moreover, the correlation between the calculated brine fraction and the measured salinity (Figure 3.10) supports the geochemical validity of the model. Comparison with previous studies provides additional support for the robustness of these results. The identification of a significant glacial contribution (up to 47.5% in sample S2) is consistent with the results of Laaksoharju et al. (2000) in the Whiteshell Research Area (WRA, Canada), considered a geological analogue to our study site, where proportions between 40% and 80% of glacial meltwater were observed between 300 and 600 meters depth. The obtained results are also supported, on a broader scale, by the simulations of (Lemieux and Sudicky, 2009), which show that the persistence of ancient waters at depth constitutes a fundamental attribute of Shield aquifers, resulting from infiltration induced by glacial loading. This work reinforces the hypothesis that the presence of glacial waters at our study site is not a local anomaly, but rather an inherent characteristic of this type of aquifer in the Canadian Shield.

Similarly, the low proportion of brine (< 6%) observed in our shallow samples is consistent with the conceptual hydrogeological model, according to which hypersaline waters are mainly confined to the deep levels of the crystalline bedrock (Frape and Fritz, 1987, Laaksoharju et al., 2008, Gómez et al., 2014). The hierarchy of the obtained proportions (meteoric > glacial > brine) reflects the expected hydrogeochemical pattern for a shallow aquifer evolving in a post-glacial context.

Interpretation of Deviations: Second-Order Processes and End-Member Heterogeneity

The analysis of the mass balance of conservative tracers (Cl^- and Br^-) allows for an assessment of the mixing model's accuracy and a better understanding of the observed discrepancies between measured and calculated values.

The minor deviations (< $\pm 10\%$) observed for Cl^- and Br^- support the validity of the mixing model and the credibility of the calculations. These deviations are explained by analytical and sampling uncertainties (Laaksoharju et al., 2000). On the other hand, the more significant deviations (> $\pm 10\%$) reflect local geochemical variability and/or the effect of secondary processes not accounted for in the conservative model. For chloride (Cl^-), the discrepancies reach up to 26%, with underestimations suggesting an additional input of Cl^- attributable either to the influence of a component not represented in the model (probably of marine origin), or to prolonged water-rock interactions within the crystalline bedrock. The overestimations observed for samples S2, S3, S11, S12, and S13 indicate a slight overestimation of the saline contribution by the model. This type of deviation suggests the local presence of more diluted waters than those represented by the model's endmembers.

The bromine (Br^-) mass balance for sample S9 (–718 %) shows a particularly significant deviation. This deviation can be interpreted as reflecting a brine of different origin from that represented by the saline endmember used in the model. Research on the Canadian Shield (Frape and Fritz, 1987, Bottomley et al., 1994, Bottomley et al., 1999) has demonstrated that deep brines have highly variable chemical signatures, which depend on their origin (marine, evaporitic, or diagenetic) and their evolutionary trajectories.

Sample S14 exhibits a distinct geochemical signature, plotting outside the mixing triangle defined by the glacial (GL), Precambrian (Pr), and Canadian Shield brine (CB) endmembers. Its position, near the line connecting Pr and CB, suggests that the brine endmember used in the model does not accurately represent the true composition of local brines. The orientation of S14 toward a marine-type chemical signature could indicate a residual contribution from ancient seawaters, probably associated with postglacial transgressions of the Laflamme Sea in the Saguenay Lac-Saint-Jean region.

Set 3: Major elements (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^-), bromide (Br^-), and stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$)

Model Set 3, based on the analysis of major elements (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^-), bromide (Br^-), and stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$), reveals a mixture of four components: recent meteoric water (47–68%), glacial meltwater (26.7–42.3%), crystalline brine (<5%, except for S10: 17.7%), and water of littoral origin (<9%). This distribution reflects the complexity of the Saguenay Lac-Saint-Jean hydrogeochemical system and shows that recent meteoric recharge is the main component of the shallow hydrogeological regime.

This observation is consistent with the rapid recharge mechanisms observed in fractured aquifers, where water flow is mainly controlled by highly permeable vertical fractures (Gleeson et al., 2009). These structures favor rapid infiltration, which explains the high proportion of recharge water observed in the shallow groundwater samples. At depth, reduced permeability and low fracture connectivity slow down flow rates, thereby preserving ancient waters, such as glacial meltwater and crystalline brines (Stöber and Bucher, 2015).

The three-dimensional projection (Figure 3.15) shows that only five samples (S1, S3, S6, S7, S10) are located inside the polygon defined by the endmembers, while the others (S2, S4, S8, S9, S11, S12, S13, S14) are positioned outside. This configuration reflects a limited coverage of the M3 model and may indicate geochemical variability related to the choice of endmembers. Indeed, the

composition of the selected poles may not accurately represent the original water masses involved in the mixing, thereby limiting the model's ability to reproduce the chemical diversity observed in the samples.

The samples S8, S9, S11, S12, and S13 are distinguished by their high HCO_3^- content, probably reflecting the influence of secondary processes such as carbonate dissolution or cation exchange. These mechanisms are frequently associated with the geochemical evolution of groundwater in Canadian Shield aquifers (Frape and Fritz, 1987, Bottomley et al., 1990, Walter et al., 2023).

The calculated proportions (Figure 3.15) show that recent meteoric water dominates the mixture (32% to 68%), followed by glacial water (26.7% to 42.3%), while crystalline brine remains low (<5%), except for sample S10 (17.7%).

Although crystalline brine constitutes a minor proportion in most samples, sample S10 shows a higher brine concentration (17.7 %). This observation suggests the presence of more concentrated deep fluids in certain zones, potentially associated with specific geological structures, such as faults or fractures. This hypothesis is supported by the work of Ngombe et al. (2025), who show that faults play a decisive role in the upward migration of ancient, saline fluids. It is therefore plausible that areas close to these geological structures exhibit higher concentrations of crystalline brine. Therefore, it would be appropriate to conduct targeted investigations in areas close to major faults to better understand the distribution and dynamics of deep fluids. Future research will help validate this hypothesis and enhance the understanding of the regional hydrogeological system.

Littoral water, of marine origin, does not exceed 9%. This distribution reflects a composite hydrogeological system, where modern recharge predominates, but traces of ancient waters of glacial and marine origin persist. The marine component (Littorina Sea), identified in low proportion, indicates the presence of an ancient marine water resulting from a postglacial transgression episode. Although

distinct from the Laflamme Sea, it originates from a comparable hydrogeological process, characterized by the infiltration and preservation of saline waters within postglacial sedimentary deposits.

Interpretation of Deviations Interpretation of Deviations: Second-Order Processes and End-Member Heterogeneity

The limited deviations ($\leq \pm 10\%$) observed for Cl^- in samples S1 and S6 indicate a good fit between the measured concentrations and those simulated by the model, reflecting the reliability of the estimated mixing proportions. In contrast, the more pronounced deviations observed for S7 (+26%) and S10 (−18%) indicate local geochemical variability, possibly related to the representativeness of the selected geochemical endmembers or the influence of secondary processes not accounted for in the conservative model. For example, the dissolution of calcite, cation exchange, and the oxidation of organic matter can alter the concentrations of major ions (Laaksoharju et al., 2000). The deviations observed for bromide (Br^-) in Set 3 are more pronounced than those in Set 1 for the same samples, except for S6, which shows a smaller deviation. This difference suggests that including major elements in the mixing model influences the distribution of Br^- and amplifies the mass balance discrepancies. This behavior could indicate a more complex geochemical interaction between Br^- and certain ionic species, or an increased sensitivity of the model to the configuration of the geochemical endmembers, particularly when they do not accurately reflect the real variability of the system.

Although the dataset is based on a single sampling campaign, the selected samples cover a wide salinity gradient and represent the main hydrogeological contexts of the study area. The calculated mixing proportions should therefore be interpreted as representative estimates of the regional mixing trends observed in the sampled groundwater, rather than as precise absolute values applicable to the entire aquifer system. Temporal variations in recharge, groundwater pumping, drought conditions, or hydraulic gradients may influence the relative contribution of different endmembers. For this reason, complementary sampling under contrasting hydrological conditions is recommended to further assess the temporal stability of the calculated proportions and to refine the interpretation of the mixing model.

3.6.4 Hydrogeological Interpretation of Mixing Results

The SLSJ region is characterized by a wide diversity of aquifer systems with contrasting properties, including granular aquifers in Quaternary deposits and fractured rock aquifers in the crystalline bedrock of the Canadian Shield. Extensive characterization work, carried out as part of the PACES-SLSJ project, has enabled the establishment of a regional conceptual model of groundwater flow. This model highlights the existence of local, intermediate, and regional flow systems and underscores the importance of interconnections between the different aquifer types.

Several previous studies have provided direct field evidence of hydraulic connections between fractured rock aquifers and overlying or adjacent granular aquifers in the SLSJ region. Work conducted on instrumented sites with nested wells (one in bedrock, one in the overburden) has demonstrated the existence of vertical hydraulic gradients and significant water exchange between these two units (Richard et al., 2014). These connections occur primarily through fracture networks in the bedrock that are directly connected to the granular material. These observations suggest that the physical pathways necessary for mixing between waters of different origins exist in the region.

The mixing proportions calculated in the present study are consistent with the understanding of regional flow patterns. For example, the presence of a significant fraction of the "Canadian Shield Brine" endmember in some shallow wells can be explained by the upward migration of deep waters along these documented fracture networks (Ngombe et al., 2025).

The integration of our hydrogeochemical results with the regional groundwater flow conceptual model and the evidence of hydraulic connections provides additional support for our interpretations. The mixing quantified by the M3 model is not only geochemically coherent but also hydraulically plausible, suggesting that the estimated proportions are representative of the true water flow and mixing processes within the SLSJ aquifer system.

3.5 Conclusion

The present study addresses the complex challenge of quantifying the mixing between different water masses in the SLSJ aquifer system, using the M3 method. This approach, based on the integration of chemical and isotopic data, has enabled the modeling of mixing processes between different water sources. The application of the M3 method is based on determining the proportions of the endmembers, followed by an evaluation of the mass balance, thus enabling an estimation of the contribution of each component in the studied sample.

Before its application to real data, the M3 method was validated by simulating synthetic samples generated using a Python code, with known endmember proportions. By applying the M3 method to these synthetic samples, the input proportions were accurately retrieved, thereby supporting the consistency and reliability of the approach for use on real hydrogeochemical data.

The results obtained in this study show that the groundwater in the region is dominated by a mixture of three main components: recent meteoric water (50–83%), glacial meltwater (16–47%), and a minor fraction of crystalline brine (< 6%). The significant presence of glacial water in the deep aquifers of the Canadian Shield suggests that it may represent a common characteristic of regional aquifer systems, rather than a local anomaly. These hydrochemical results are consistent with hydrogeological models (Walter et al., 2017, Walter et al., 2023, Ngombe et al., 2025) related to the hydraulics of fractured areas. At the surface, rapid flows are facilitated by a network of interconnected fractures, while at depth, flows are slower, thus promoting the preservation of ancient waters, particularly glacial meltwater and brines from the Canadian Shield. The analysis of the model's limitations revealed the influence of secondary processes and the heterogeneity of the geochemical endmembers. The observed discrepancies in the mass balances for certain samples can be attributed to processes such as carbonate dissolution, ion exchange with aquifer minerals, and/or mixing with marine origin waters (the Laflamme Sea). Furthermore, the contribution of brines from various origins could also play a role in these discrepancies. A correlation was also observed between the presence

of more concentrated brines and proximity to major faults, suggesting that these geological structures could act as preferential conduits for the upward migration of deep fluids.

This study succeeded in quantifying the mixing proportions within the SLSJ aquifer system, while enhancing the understanding of the complex interactions between modern and fossil (glacial and saline) waters. However, the interpretation of these results must take into account the limited number of samples and the absence of repeated sampling campaigns, which limit the assessment of the temporal variability of groundwater mixing processes.

Future research should aim to improve the constraints of the M3 model by intensifying sampling efforts, particularly at the bedrock-deposits interface and in proximity to major faults. Monitoring conducted at different times of the year would also help to better understand the influence of recent recharge on groundwater composition. Furthermore, a more detailed characterization of the geochemical signatures of Laflamme Sea water and Canadian Shield brines would contribute to refining the definition of the regional endmembers used in the M3 model. The integration of residence time tracers, such as tritium and carbon-14, would improve the interpretation of groundwater age, flow dynamics, and mixing processes. These future improvements would allow better constraint of the hydrogeochemical evolution of the SLSJ aquifer system and promote more effective groundwater management.

Future research should focus on refining the definition of regional geochemical endmembers by expanding sampling efforts, particularly at the bedrock-deposits interface and in proximity to major faults. A thorough characterization of the geochemical signature of Laflamme Sea water and Shield brines is essential to refine the precision of the models, thus contributing to more effective and sustainable management of groundwater resources.

CHAPITRE 4

ÉLABORATION ET ÉVALUATION D'UN MODÈLE DE MÉLANGE M3 INTÉGRANT UN PÔLE MARIN LOCAL

Les résultats présentés au chapitre précédents indiquent que les performances du modèle M3 sont étroitement liées au choix des pôles hydrogéochimiques : lorsque les membres terminaux retenus sont insuffisamment adaptés au contexte étudié, le modèle ne parvient pas à expliquer de manière satisfaisante l'ensemble des données. Cette limite se manifeste par la présence d'échantillons en dehors de l'espace de mélange (Fig. 3.14) et par des écarts de bilan de masse significatifs pour certains paramètres chimiques, en particulier les éléments conservatifs. Parmi les membres terminaux (pôles) considérés, cette divergence est principalement attribuée au pôle marin « Littorina ». Bien qu'il soit utilisé comme analogue de la mer de Laflamme, sa composition ne reproduit pas fidèlement la signature saline locale.

Dans cette perspective, l'objectif de ce chapitre est de proposer la construction et la validation d'un pôle marin local, afin d'optimiser le modèle de mélange et d'améliorer la quantification des contributions relatives des divers pôles hydrogéochimiques régionaux à la salinisation des eaux souterraines. Dans ce cadre, des analyses chimiques complémentaires ont été réalisées sur les mêmes échantillons que ceux utilisés dans le chapitre précédent, portant sur les isotopes du bore ($\delta^{11}\text{B}$, rapport B/Cl) et du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), qui constituent des traceurs géochimiques sensibles à l'influence marine.

4.1 Introduction

Les résultats présentés au chapitre précédent (3), issus des configurations jeu de données 1 (Set 1) et jeu de données 3 (Set 3), convergent vers une limite associée à la représentation de la composante marine. Dans le Set 1, l'ACP des traceurs conservatifs révèle que le pôle marin « Littorina » se projette loin du nuage de points formé par les échantillons et les autres pôles. Cette position excentrée dans l'espace factoriel indique qu'il ne participe pas de manière significative à la variance principale du système et ne peut donc être intégré comme un sommet pertinent du polygone de mélange. Dans le Set 3, basé sur les éléments majeurs et les isotopes stables, l'utilisation de ce

même pôle marin conduit à une couverture partielle de l'espace de mélange, une fraction importante des échantillons se situant hors du polygone (Fig.3.14).

4.1.1 Limites du modèle de mélange à quatre membres terminaux (Set 3)

L'interprétation de la composition des eaux souterraines échantillonnées dans la région du SLSJ, fondée sur un ensemble de données incluant les éléments majeurs et les isotopes stables (Set 3), a été réalisée à l'aide du modèle de mélange, défini par quatre membres terminaux : une eau météorique récente (Pr), une eau glaciaire (GL), une saumure cristalline profonde (CB) et un pôle marin analogique représenté par la mer de Littorina (Li).

Cependant, l'application de cette configuration (Set 3) met en évidence une limite majeure. Comme l'illustre la Figure 3.14 de l'étude principale, 8 des 13 échantillons se situent en dehors du polygone de mélange tridimensionnel défini par les quatre membres terminaux. Ce résultat indique que la configuration retenue, et en particulier la représentation de la composante marine par le pôle

« Littorina », utilisé comme analogue de la Mer de Laflamme, ne permet pas de couvrir adéquatement la variabilité observée dans les eaux souterraines du SLSJ.

Cette divergence est cohérente avec l'analyse des bilans de masse réalisée pour les échantillons pourtant inclus dans l'espace de mélange. Pour ces échantillons, le modèle présente des écarts significatifs. Par exemple, l'échantillon S7 montre une sous-estimation marquée de 26 % pour le chlorure (Cl^-) et de 39 % pour le bromure (Br^-), tandis que l'échantillon S10 affiche une sur-estimation de 44 % pour le bromure (Br^-) et de 48 % pour le calcium (Ca^{2+}) (Figure 3.18). Ces écarts, observés malgré l'inclusion géométrique des échantillons dans le polygone de mélange, indiquent que la configuration Set 3, et plus particulièrement le pôle marin analogique « Littorina », ne reproduit pas de manière satisfaisante la composition ionique mesurée.

4.1.2 Hypothèse : Amélioration du modèle de mélange par un membre terminal marin local

La divergence mentionnée précédemment ne remet pas en cause la validité de l'approche de modélisation (M3), mais elle souligne plutôt la nécessité de raffiner la définition des membres terminaux pour mieux correspondre à la réalité hydrogéochimique régionale.

Le membre terminal marin « Littorina », utilisé comme analogue de la mer de Laflamme, appartient à une région géographique et physiographique distincte (mer Baltique, Europe du Nord). Cette différence de contexte introduit une incertitude sur la représentativité de ce pôle et constitue une première source de limitation du modèle, justifiant la démarche d'optimisation proposée dans ce chapitre.

Par conséquent, nous formulons l'hypothèse que la définition d'un membre terminal marin endogène, dénommé « Laflamme » et construit à partir des échantillons les plus marqués par l'influence saline locale, permettra d'améliorer la performance du modèle de mélange. Un tel membre terminal devrait mieux représenter la composition issue des processus régionaux spécifiques et ainsi accroître la représentativité du modèle.

4.2 Méthodologie de définition d'un membre terminal marin local

4.2.1 Sélection multicritères des échantillons représentatifs de l'influence marine

Critère 1 : Signature géochimique et isotopique

L'analyse conjointe des rapports Cl/Br et Na/Cl, ainsi que des isotopes du bore ($\delta^{11}\text{B}$) et du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), indique que les signatures « marines » ne sont pas homogènes d'un traceur à l'autre et ne reflètent pas une dilution simple de l'eau de mer. En effet, les rapports Cl/Br des échantillons demeurent nettement inférieurs à la valeur marine ($\approx 640\text{--}650$), ce qui exclut un mélange binaire direct eau douce-eau de mer.

L'échantillon S14 se distingue par un $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ quasi marin, mais son fort déficit en sodium (Na/Cl très faible) et son Cl/Br faible suggèrent une composante saline fortement modifiée (p. ex. échanges cationiques et évolution géochimique). À l'inverse, les deux échantillons S4 et S7 présentent des indicateurs du bore relativement compatibles avec un signal marin ($\delta^{11}\text{B}$ et B/Cl), mais sans convergence avec le strontium et le rapport Cl/Br, ce qui implique une influence marine partielle ou remaniée par des processus secondaires. En plus, certains échantillons (notamment S11, S12) présentent des signatures marines faibles, principalement détectables sur les isotopes du strontium et du bore, indiquant une influence marine ancienne (Fig. 4.19).

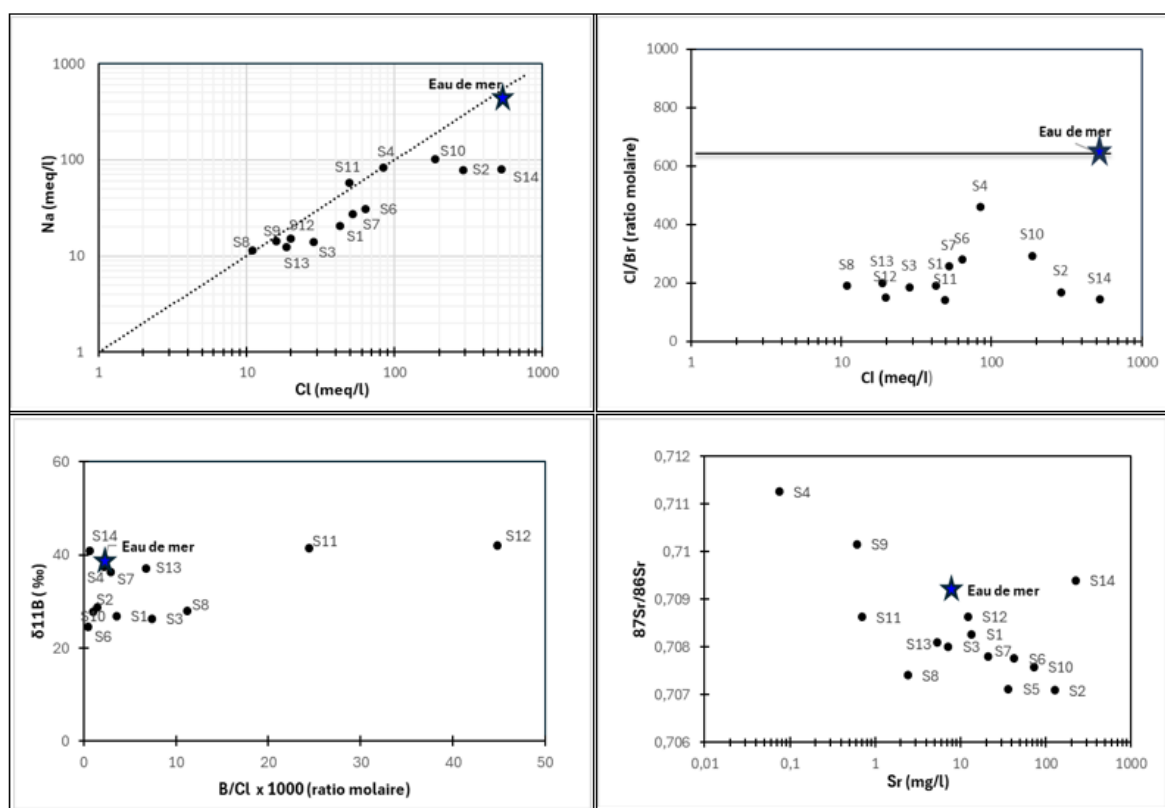


Figure 4.19. Caractérisation multi-traceurs de l'influence marine dans les eaux souterraines : Na-Cl, Cl/Br, $\delta^{11}\text{B}$ -B/Cl et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Sr

Critère 2 : Analyse Multivariée (ACP et Limites du Modèle M3)

Le second critère repose sur la position des échantillons dans l'espace factoriel de l'ACP, qui constitue l'espace de référence du modèle de mélange M3 (Chapitre 3). Les échantillons situés dans la direction du pôle marin et pour lesquels le modèle M3 indique une contribution marine plus

marquée sont considérés comme les plus représentatifs de l'influence marine locale. Cette démarche est particulièrement pertinente lorsque l'empreinte marine est atténuée ou remaniée par des processus secondaires, rendant certains indicateurs isotopiques moins discriminants.

Limites du modèle M3 : indice d'une composante marine manquante

Le modèle de mélange M3 (Set 3), présenté au chapitre précédent, et testé avec un pôle marin analogue (mer de Littorina), ne reproduit pas la composition de 8 échantillons sur 13, qui se situent hors du polygone de mélange, alors même que certains montrent une empreinte marine. Ce résultat indique que le pôle exogène n'explique pas la variabilité observée et suggère l'existence d'une composante marine supplémentaire, propre au système étudié, comme un pôle marin local.

Les échantillons exclus (notamment S4, S8, S9, S11, S12 et S13) ne sont pas répartis au hasard dans le modèle de mélange, mais montrent une orientation cohérente vers la direction associée à l'influence marine.

4.2.2 Calcul du barycentre et définition de la composition du membre terminal marin

À partir du groupe d'échantillons identifié comme le plus représentatif de l'influence marine (S4, S8, S9, S11, S12, S13), la définition du pôle marin local « Laflamme » a été réalisée par une démarche d'optimisation contrainte dans l'espace multivarié. Dans un premier temps, le barycentre de ces échantillons a été calculé (Tableau 4.3) puis projeté dans l'espace de l'ACP (Set 3) afin de déterminer leur tendance centrale et de définir la direction associée à l'influence marine. La recherche du pôle a ensuite été restreinte à la droite reliant ce barycentre au centre global du nuage de données (0,0,0), lequel correspond à la moyenne de l'ensemble des échantillons définissant l'espace. La position finale du pôle « Laflamme » a été déterminée de façon itérative. Des positions candidates ont été définies à intervalles réguliers le long de la droite considérée, puis testées successivement comme membre terminal dans le modèle M3. La position retenue correspond à celle qui inclut le plus grand nombre d'échantillons à l'intérieur du polygone de mélange.

Cette démarche présente une analogie conceptuelle avec l'approche bayésienne proposée par Nilsson et al. (2024), en ce qu'elle vise à réduire l'incertitude liée au choix d'un membre terminal.

Elle consiste à substituer au pôle exogène, potentiellement non représentatif du système étudié, un ensemble de positions candidates contraintes par une relation géochimiquement réaliste (ligne d'équilibre géochimique chez Nilsson et al. (2024) ; droite de mélange issue de l'ACP dans le présent travail), puis à laisser les données identifier l'ensemble de solutions le plus pertinent au sein de cet espace.

La principale différence entre les deux approches réside dans la manière dont la position du membre terminal est déterminée. Dans l'approche bayésienne de Nilsson et al. (2024), la position du pôle n'est pas fixée à l'avance : elle est considérée comme inconnue, mais contrainte à se trouver parmi un ensemble de compositions cohérentes avec le système étudié, générées par des simulations. Pour chaque position candidate, le modèle évalue dans quelle mesure elle permet de reproduire les données observées. C'est cette confrontation aux données qui permet d'identifier la position la plus vraisemblable du membre terminal.

Dans la présente étude, une logique similaire est adoptée : la recherche du pôle marin est limitée à une direction contrainte par l'espace de l'ACP, et les données guident le choix final. Cependant, au lieu d'une inférence probabiliste, la position optimale est retenue selon un critère d'optimisation appliqué au modèle M3, à savoir la maximisation du nombre d'échantillons inclus dans le polygone de mélange.

Tableau 4.3. Scores factoriels (PC1–PC3) des échantillons sélectionnés pour l'estimation du membre terminal marin (« Laflamme ») et barycentre associé

Id	PC1	PC2	PC3
S4	0,33	-0,96	2,26
S8	-0,75	0,02	-0,40
SG	-0,90	1,29	-0,16
S11	-0,53	0,61	1,36
S12	-0,65	0,76	1,34
S13	-0,56	-0,91	-0,48
Barycentre	-0,51	0,13	0,65

4.3 Évaluation des performances du nouveau modèle de mélange à quatre membres terminaux

4.3.1 Distribution des échantillons dans le nouvel espace de mélange

Le remplacement du membre terminal marin exogène « Littorina » par le pôle marin endogène « Laflamme » entraîne une reconfiguration de l'espace de mélange tridimensionnel. La distribution des échantillons par rapport aux quatre membres terminaux (météorique, glaciaire, saumure cristalline et « Laflamme ») est présentée à la Figure 4.20.

Il convient de préciser que le pôle marin « Laflamme » correspond à un membre terminal hypothétique (défini au chapitre 2 : Cadre conceptuel et méthodologique) ; il est désigné par le symbole X dans la suite de ce mémoire.

Le résultat principal de cette nouvelle configuration est une amélioration marquée de la couverture des données (Figure 4.20). Alors que le modèle précédent n'intégrait que 5 échantillons sur 13 à l'intérieur du polygone de mélange, la configuration incluant le membre terminal marin optimisé permet désormais d'en intégrer 11 sur 13. Les échantillons S4, S8, S9, S11, S12 et S13, précédemment situés hors de l'espace de mélange, se trouvent désormais à l'intérieur de l'enveloppe définie par les quatre membres terminaux (Météorique, Glaciaire, Saumure, et « Laflamme »). À l'inverse, seuls S2 et S14 demeurent exclus, ce qui suggère l'intervention d'une variabilité supplémentaire non détectée par la configuration actuelle (p. ex. influence d'un processus secondaire ou d'un membre terminal additionnel).

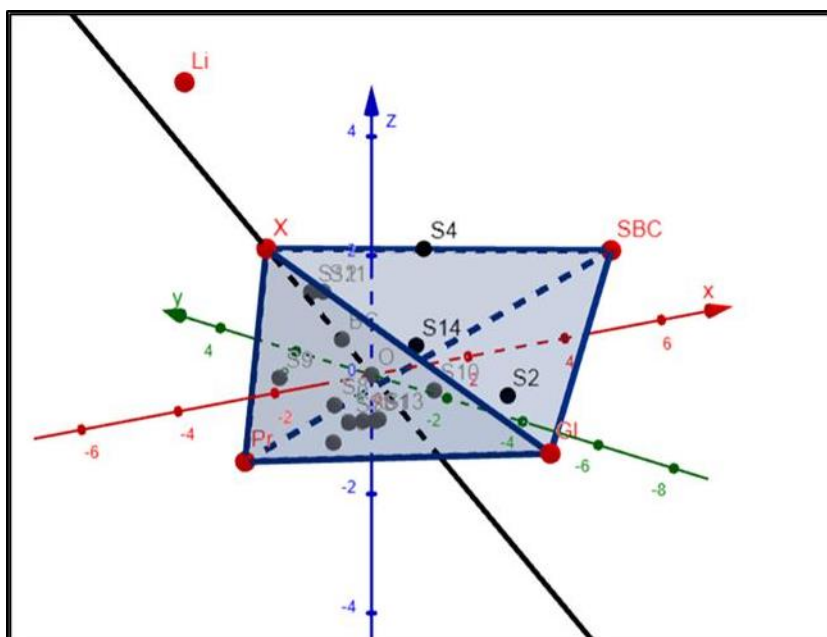


Figure 4.20. Représentation des échantillons et des membres terminaux dans l'espace tridimensionnel du modèle de mélange (axes x, y, z : composantes principales PC1, PC2 et PC3 de l'ACP)

Les symboles correspondent aux membres terminaux suivants : Li = pôle marin analogue (Littorina) ; X = pôle marin hypothétique ; SBC = saumure cristalline ; Gl = pôle glaciaire ; Pr = pôle météorique (précipitations). Le polygone bleu délimite l'espace de mélange défini par les quatre membres terminaux. Les points noirs (S2, S4, S14) représentent les échantillons situés en dehors du polygone de mélange, tandis que les points gris représentent ceux situés à l'intérieur.

4.3.2 Analyse comparative des proportions de mélange

L'amélioration de la couverture géométrique du modèle s'accompagne d'une redistribution des proportions de mélange pour les 10 échantillons désormais inclus. Les nouvelles proportions, calculées avec le membre terminal hypothétique, sont présentées à la Figure 4.21.

Pour les échantillons (S1, S3, S6, S7, S10) déjà inclus dans le modèle de mélange précédent (Set 3), la contribution du membre terminal hypothétique (pôle « marine locale ») demeure secondaire, mais devient plus marquée, atteignant 11.2 % (S1), 4 % (S3), 9.6 % (S6), 10.7 % (S7) et 10.1 % (S10). Les apports météorique et glaciaire restent majoritaires pour S1–S7 (≈33–68 %

météorique ; $\approx 24\text{--}34\%$ glaciaire). À l'inverse, S10 se distingue par la contribution la plus élevée en saumure cristalline (22.2 %).

En revanche, l'effet le plus marqué concerne les échantillons précédemment exclus de l'espace de mélange, pour lesquels le membre terminal X devient quantitativement déterminant. Les proportions atteignent $\approx 22,2\%$ (S8), $\approx 34,3\%$ (S9) et $\approx 15\%$ (S13), et deviennent majoritaires pour S11 ($\approx 65,5\%$) et S12 ($\approx 67\%$). Pour ces deux échantillons, la contribution météorique est faible ($\approx 16\text{--}19\%$) et s'accompagne d'un apport notable de saumure cristalline ($\approx 14,2\%$ pour S11 ; $\approx 12,8\%$ pour S12).

Afin de faciliter la comparaison des résultats obtenus avec les deux configurations du modèle, le Tableau 4.4 présente, pour chaque échantillon, les proportions de mélange estimées avec le pôle marin analogue (Littorina, Set 3) et avec le pôle marin local (X, Set 3'), permettant ainsi d'évaluer quantitativement l'amélioration apportée par l'optimisation du membre terminal marin.

Tableau 4.4. Comparaison des proportions de mélange (%) estimées par le modèle M3 avec le pôle marin analogue (Littorina, Set 3) et le pôle marin local (X, Set 3').

Échantillon	TSD (g/L)	Set 3 — Pôle marin analogue (Littorina)				Set 3' — Pôle marin local (X)			
		Météorique	Glaciaire	Littorina	SBC	Météorique	Glaciaire	Pôle X	SBC
S1	2,7	47.0 %	42.0 %	9.0 %	2.0 %	48.0 %	33.8 %	11.2 %	7.0 %
S3	1,7	68.0 %	26.7 %	3.0 %	2.3 %	68.0 %	24.0 %	4.0 %	4.0 %
S6	4	53.0 %	35.1 %	7.7 %	4.2 %	54.0 %	28.0 %	9.6 %	8.4 %
S7	3,2	56.2 %	33.3 %	8.5 %	2.0 %	57.3 %	25.2 %	10.7 %	6.8 %
S8	1	<i>Exclu</i>	<i>Exclu</i>	<i>Exclu</i>	<i>Exclu</i>	50.7 %	23.6 %	22.2 %	3.5 %
SG	1,4	<i>Exclu</i>	<i>Exclu</i>	<i>Exclu</i>	<i>Exclu</i>	57.7 %	3.0 %	34.3 %	5.0 %
S10	12	32.0 %	42.3 %	17.7 %	8.0 %	33.0 %	34.7 %	22.2 %	10.1 %
S11	3,6	<i>Exclu</i>	<i>Exclu</i>	<i>Exclu</i>	<i>Exclu</i>	16.3 %	4.0 %	65.5 %	14.2 %
S12	1,7	<i>Exclu</i>	<i>Exclu</i>	<i>Exclu</i>	<i>Exclu</i>	18.6 %	1.6 %	67.0 %	12.8 %
S13	1,2	<i>Exclu</i>	<i>Exclu</i>	<i>Exclu</i>	<i>Exclu</i>	43.1 %	38.2 %	15.0 %	3.7 %

*« Exclu » = échantillon situé hors du polygone de mélange.

L'ensemble de ces résultats indique que l'introduction du membre terminal X améliore la représentativité du modèle : le nombre d'échantillons inclus dans le polygone de mélange passe de 5 à 10, et une contribution marine est désormais identifiée pour les échantillons précédemment exclus. Ces résultats renforcent l'interprétation d'une composante marine locale, mieux contrainte par les données hydrogéochimiques régionales que le pôle analogue Littorina.

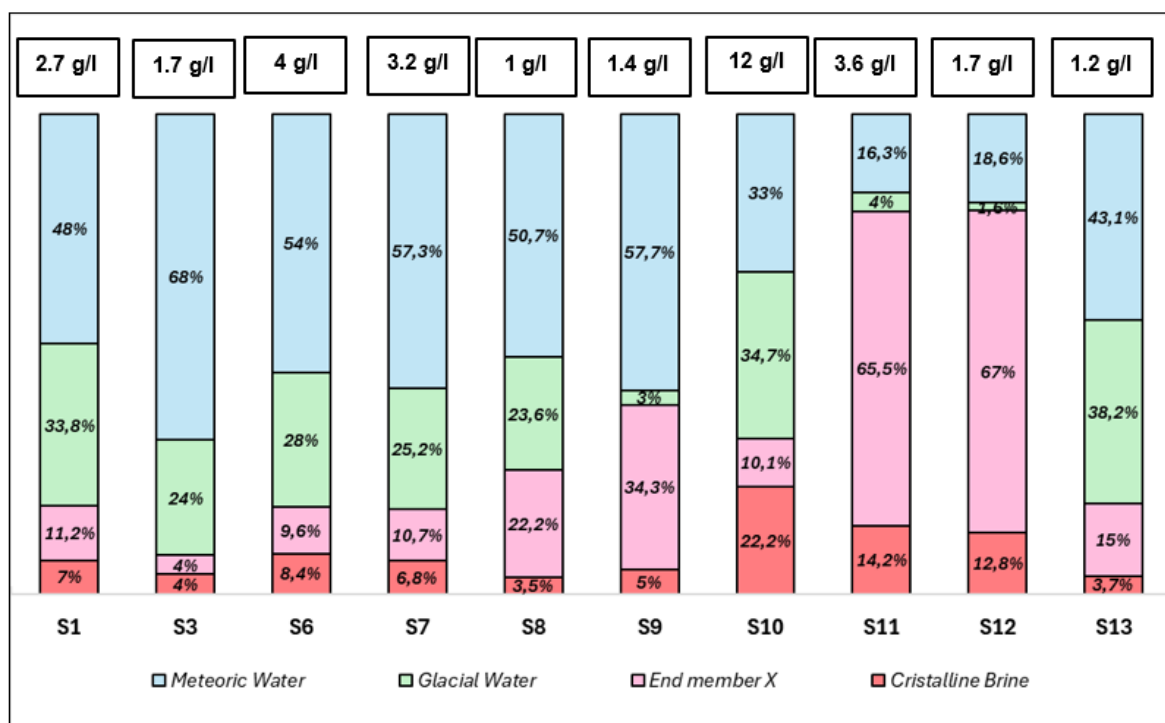


Figure 4.21. Proportions de mélange estimées par le modèle M3 : contributions relatives des quatre membres terminaux (météorique, glaciaire, saumure cristalline et composante marine hypothétique)

4.4 Interprétation du membre terminal X et limites associées à sa définition

L'analyse conjointe de la salinité des échantillons et des fractions attribuées au membre terminal X met en évidence que la contribution de cette composante ne se traduit pas par une minéralisation élevée. En particulier, les échantillons S11 et S12 présentent des proportions majoritaires de X (≈ 65 – 67 %), alors même que leurs salinités restent faibles à modérées ($\approx 3,6$ et $1,7$ g/L). Ceci suggère que le membre terminal X ne correspond pas à une eau marine concentrée, mais plutôt à une empreinte marine régionale exprimée sous une forme diluée.

Cette empreinte est interprétée comme un héritage lié à la mer de Laflamme, et possiblement à des incursions marines plus anciennes, dont le signal a été atténué par le mélange avec d'autres masses d'eau et par l'évolution géochimique. Cette interprétation est cohérente avec la littérature régionale : d'une part, (Bouchard et al., 1983) décrivent la présence d'eaux interstitielles diluées dans les argiles marines du SLSJ, qui pourraient constituer une source de cette empreinte marine atténuée. D'autre part, les modèles de déglaciation du graben (LaSalle and Tremblay, 1978) suggèrent un retrait progressif de la marge glaciaire résiduelle vers l'ouest, entraînant un front de dilution croissante de la composante marine en direction de l'extrémité ouest du graben, ce qui expliquerait la forme diluée sous laquelle cette empreinte se manifeste.

Dans ce contexte, la position du membre terminal X doit être comprise comme un pôle ajusté aux données disponibles, retenu pour améliorer la représentativité du modèle dans l'espace multivarié. La procédure adoptée, fondée sur une direction identifiée dans l'ACP et sur un critère d'optimisation visant à accroître l'inclusion des échantillons dans le polygone de mélange, conduit à une estimation de ce membre terminal cohérente avec la structure du nuage d'échantillons. Toutefois, cette contrainte géométrique ne suffit pas pour définir la composition géochimique "réelle" du membre terminal marin local : plusieurs positions le long de la direction candidate peuvent rester compatibles avec une amélioration de la couverture.

Il convient toutefois de rappeler que l'étude repose sur un nombre restreint d'échantillons, ce qui peut limiter la représentativité de l'ensemble du système régional. Bien que les tendances observées soient cohérentes et appuyées par le contexte géologique, un échantillonnage plus dense permettrait de mieux contraindre la variabilité et de réduire les incertitudes associées aux proportions de mélange.

CHAPITRE 5

CONCLUSION ET RECOMMANDATION

Ce mémoire de maîtrise s'inscrit dans une approche d'investigation géochimique avancée visant à élucider les processus de salinisation des eaux souterraines dans la région du SLSJ, une région géologiquement complexe, façonnée par des événements glaciaires et post-glaciaires majeurs. L'objectif principal de cette recherche est de dépasser une simple analyse qualitative des phénomènes de salinisation pour parvenir à une évaluation quantitative des proportions relatives des différentes masses d'eau contribuant à la signature géochimique des aquifères régionaux, et plus particulièrement de caractériser les processus de mélange impliqués.

Pour atteindre cet objectif, une méthodologie quantitative rigoureuse a été adoptée, s'appuyant sur la méthode M3, qui a permis de modéliser les proportions de mélange des différents pôles géochimiques au sein des eaux souterraines. Cette approche a permis d'identifier quatre pôles géochimiques majeurs : l'eau météorique récente, l'eau glaciaire, les saumures profondes et l'eau de mer ancienne, et de quantifier leur contribution respective à la salinisation des aquifères de la région.

Les résultats obtenus ont permis d'élaborer un modèle géochimique de mélange des eaux souterraines, dominé par trois composantes principales : une contribution majeure d'eau météorique (50–83 %), une proportion significative d'eau de fonte glaciaire ancienne (16–47 %), et une faible proportion de saumure cristalline provenant du Bouclier canadien (< 6 %). Ces résultats corroborent l'hypothèse selon laquelle les aquifères du SLSJ conservent une signature géochimique héritée des événements glaciaires, et confirment le rôle fondamental de l'eau glaciaire dans le système hydrogéologique de la région.

L'étude a également révélé les limitations du modèle de mélange initial, notamment en ce qui concerne l'utilisation des pôles analogiques externes. L'introduction du pôle marin de la Mer de

Littorina, sélectionnée pour représenter l'influence marine post-glaciaire, n'a pas permis de bien expliquer l'ensemble des variations géochimiques observées dans les échantillons. Cette divergence a conduit à la définition d'une avancée méthodologique importante, à savoir la définition d'un pôle marin endogène, spécifique à la région du SLSJ, dénommé « Laflamme ». Ce pôle, construit à partir d'une sélection des échantillons présentant les influences marines les plus marquées, a permis de renforcer de manière significative la performance et la représentativité du modèle de mélange. Il a ainsi démontré que la signature saline locale constitue une empreinte géochimique spécifique à la région, résultant d'une interaction complexe entre les eaux de recharge modernes et les masses d'eau fossiles.

Les contributions scientifiques et méthodologiques de cette recherche sont multiples. D'un point de vue scientifique, ce travail représente la première quantification détaillée des proportions de mélange dans les aquifères du SLSJ, permettant ainsi de préciser et de renforcer le modèle conceptuel de l'évolution des eaux souterraines et de leur salinisation. Méthodologiquement, l'application de l'approche M3 dans un contexte géochimique complexe confirme sa pertinence pour les systèmes multivariés et propose une méthode pour la définition de pôles géochimiques locaux, particulièrement dans les cas où les analogues externes ne sont pas appropriés. Enfin, d'un point de vue appliqué, cette étude fournit des bases solides pour la gestion durable des ressources en eau souterraine, en proposant une compréhension approfondie des processus de salinisation, de leurs mécanismes sous-jacents et de leurs impacts à long terme sur la qualité de l'eau.

Cette recherche ouvre également la voie à de futures investigations, qui pourraient se concentrer sur une caractérisation plus approfondie des pôles géochimiques à travers des campagnes d'échantillonnage ciblées, en particulier dans les argiles de la Mer de Laflamme et à proximité des structures tectoniques majeures, telles que les failles. L'intégration de modèles géochimiques d'interactions eau-roche, associés à des simulations hydrodynamiques, permettrait d'approfondir la compréhension des processus secondaires influençant la composition chimique des eaux souterraines. À long terme, cette approche méthodologique pourrait être élargie à d'autres

régions du Bouclier canadien, constituant ainsi une base solide pour l'élaboration de modèles de vulnérabilité des aquifères face aux effets des changements globaux, et contribuant à une gestion plus efficace et proactive des ressources en eau souterraine.

Pour des études visant la quantification des contributions de différentes masses d'eau à l'aide d'approches de mélange multi-traceurs, il est recommandé de (i) disposer d'un échantillonnage suffisamment dense et représentatif, couvrant les principales unités aquifères, les gradients de profondeur et les secteurs clés, (ii) définir et justifier rigoureusement les pôles hydrogéochimiques, en privilégiant lorsque possible des références locales plutôt que des analogues, et (iii) évaluer la robustesse des résultats par des analyses de sensibilité et par l'intégration de traceurs complémentaires, notamment isotopiques, afin de réduire les ambiguïtés liées aux processus secondaires.

Par ailleurs, un couplage avec une étude hydraulique apparaît particulièrement pertinent. Une modélisation d'écoulement permettrait de confronter les interprétations géochimiques aux contraintes hydrodynamiques du système, en reliant les signatures observées aux trajectoires d'écoulement, aux zones de recharge/décharge et aux temps de résidence. Une telle approche intégrée renforcerait la solidité du modèle conceptuel et sa portée appliquée pour la gestion des eaux souterraines.

LISTE DE RÉFÉRENCES

- Abdi, H. and Williams, L. J. (2010). "Principal component analysis." *WIREs Computational Statistics*.2: 433–459. <https://doi.org/10.1002/wics.101>
- Alcalá, F. J. and Custodio, E. (2008). "Using the Cl/Br ratio as a tracer to identify the origin of salinity in aquifers in Spain and Portugal." *Journal of Hydrology*.359(1-2): 189–207. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.06.028>
- Andrén, T. U., Björck, S., Andrén, E., Conley, D. J., Zillén, L. and Anjar, J. (2011). The development of the Baltic Sea Basin during the last 130 ka. *The Baltic Sea Basin*. Berlin, Heidelberg, Springer:75–97.
- Appelo, C. A. J. and Postma, D. (2005). *Geochemistry, Groundwater and Pollution* (2nd ed.), CRC Press.
- Beauchamp, J. (2006). "Les systèmes aquifères." from https://www.u-picardie.fr/beauchamp/cours.qge/du-7.htm?utm_
- Beaudry, C. (2013). Protocole de prélèvement d'échantillons d'eau souterraine – Projet PACES Chaudière-Appalaches. Québec, INRS – Centre Eau Terre Environnement.
- Bense, V. F. and Person, M. A. (2008). "Transient hydrodynamics within intercratonic sedimentary basins during glacial cycles." *Journal of Geophysical Research*.113. <https://doi.org/10.1029/2007JF000969>
- Blyth, A., Frape, S., Ruskeeniemi, T. and Blomqvist, R. (2004). "Origins, closed system formation and preservation of calcites in glaciated crystalline bedrock: Evidence from the Palmottu natural analogue site, Finland." *Applied Geochemistry*.19(5): 675–686. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.07.004>
- Bolaji, T. A., Oti, M. N., Onyekonwu, M. O., Bamidele, T., Osuagwu, M., Chiejina, L. and Elendu, P. (2021). "Preliminary geochemical characterization of saline formation water from Miocene reservoirs, offshore Niger Delta." *Heliyon*.7(2). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06281>
- Bottomley, D. J., Clark, I. D., Battye, N. and Kotzer, T. (2005). "Geochemical and isotopic evidence for a genetic link between Canadian Shield brines, dolomitization in the Western Canada Sedimentary Basin, and Devonian calcium-chloridic seawater." *Can. J. Earth Sci.*42(11): 2059–2071. <https://doi.org/10.1139/E05-075>
- Bottomley, D. J., Gascoyne, M. and Kaminen, D. C. (1990). "The geochemistry, age, and origin of groundwater in a mafic pluton, East Bull Lake, Ontario, Canada." *Geochimica et Cosmochimica Acta*.54(4): 993–1008. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90433-L](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90433-L)
- Bottomley, D. J., Gregoire, D. C. and Raven, K. G. (1994). "Saline ground waters and brines in the Canadian Shield: Geochemical and isotopic evidence for a residual evaporite brine component." *Geochimica et Cosmochimica Acta*.58(5): 1483–1498. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90551-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90551-7)
- Bottomley, D. J., Katz, A., Chan, L. H., Starinsky, A., Douglas, M., Clark, I. D. and Raven, K. G. (1999). "The origin and evolution of Canadian Shield brines: evaporation or freezing of seawater? New lithium isotope and geochemical evidence from the Slave craton." *Chemical Geology*.155(3–4): 295–320. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00166-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00166-1)
- Bouchard, R., Dion, D. J. and Tavenas, F. (1983). "Origine de la préconsolidation des argiles du Saguenay, Québec." *Canadian Geotechnical Journal*.20(2): 315–328. <https://doi.org/10.1139/t83-034>
- Capuano, R. M. and Jones, C. R. (2020). "Cation exchange in groundwater-chemical evolution and prediction of paleo-groundwater flow: A natural-system study." *Water Resources Research*.56. <https://doi.org/10.1029/2019WR026318>

- CERM–PACES (2013). Résultats du programme d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines de la région Saguenay–Lac-Saint-Jean, Centre d'études sur les ressources minérales (CERM), Université du Québec à Chicoutimi.
- Chesnaux, R. and Stumpp, C. (2018). "Advantages and challenges of using soil water isotopes to assess groundwater recharge dominated by snowmelt at a field study located in Canada." *Hydrological Sciences Journal*.63(5): 679–695. <https://doi.org/10.1080/02626667.2018.1442577>
- Christophersen, N. and Hooper, R. P. (1992). "Multivariate analysis of stream water chemical data: The use of principal components analysis for the end-member mixing problem." *Water Resources Research*.28(1): 99–107.
- Clark, I. D. and Fritz, P. (1997). *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Boca Raton, Florida, CRC Press.
- Clark, I. D., Douglas, M., Raven, K. and Bottomley, D. (2000). "Recharge and preservation of Laurentide glacial melt water in the Canadian Shield." *Ground Water*.38(5): 735 - 742. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2000.tb02709.x>
- Cleary, C. A., Sarris, T. S., Morgan, L. K. and Dempsey, D. E. (2025). "Preferential seawater intrusion in a heterogeneous alluvial aquifer that extends offshore: Insights from numerical modeling." *Journal of Hydrology*.661: 133-455. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2025.133455>
- Cloutie, V., Lefebvre, R., Therrien, R. and M. Savard, M. (2008). "Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system." *Journal of Hydrology*.353(3–4): 294-313. <http://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.02.015>
- Cloutier, V., Lefebvre, R., Savard, M. M. and Therrien, R. (2009). "Desalination of a sedimentary rock aquifer system invaded by Pleistocene Champlain Sea water and processes controlling groundwater geochemistry." *Environmental Earth Sciences*.59: 977–994. <https://doi.org/10.1007/s12665-009-0091-8>
- Daigneault, R.-A., Cousineau, P. A., Leduc, É., Beaudoin, G., Milette, S., Horth, N., Roy, D. W., Lamothe, M. and Allard, G. (2011). Cartographie des formations superficielles réalisée dans le territoire municipalisé du Saguenay–Lac-Saint-Jean (Québec) entre 2009 et 2011. Québec, Canada, Ministère des Ressources naturelles et de la Faune (MRNF).
- Dang, X., Gao, M., Wen, Z., Jakada, H., Hou, G. and Liu, S. (2020). "Evolutionary process of saline groundwater influenced by palaeo-seawater trapped in coastal deltas: A case study in Luanhe River Delta, China." *Estuarine, Coastal and Shelf Science*.244: 106894. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2020.106894>
- Dionne, J.-C. (1972). "La dénomination des mers du postglaciaire au Québec." *Cahiers de géographie du Québec*.16(39): 483–487. <https://doi.org/10.7202/021086ar>
- Drever, J. I. (1997). *The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments*, Prentice Hall.
- Edmunds, W. M. and Smedley, P. L. (2000). "Residence time indicators in groundwater: the East Midlands Triassic sandstone aquifer." *Applied Geochemistry*.15(6): 737–752. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(99\)00079-7](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00079-7)
- Famiglietti, J. S. (2014). "The global groundwater crisis." *Nature Climate Change*.4(11): 945–948.
- Faure, G. and Mensing, T. M. (2005). *Isotopes: Principles and Applications*. Hoboken, New Jersey (NJ), USA, John Wiley & Sons, Inc.
- Ferguson, G. and Jasechko, S. (2015). "The isotopic composition of the Laurentide Ice Sheet and fossil groundwater." *Geophysical Research Letters*.42(12): 4856–4861.

- Frape, S. K. and Fritz, P. (1987). Geochemical trends for groundwaters from the Canadian Shield. Saline water and gases in crystalline rocks. P. a. F. Fritz, S. K., Geological Association of Canada Special Paper. 33:19–38.
- Frape, S. K., Blyth, A., Blomqvist, R., McNutt, R. H. and Gascoyne, M. (2003). Deep Fluids in the Continents: II. Crystalline Rocks. Treatise on Geochemistry. J. I. Drever, Elsevier. 5:541–580.
- Frape, S. K., Fritz, P. and McNutt, R. H. (1984). "Water-rock interaction and chemistry of groundwaters from the Canadian Shield." *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 48(8): 1617–1627. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90331-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90331-4)
- Freeze, R. A. and Cherry, J. A. (1979). *Groundwater*, Prentice-Hall.
- Fritz, P. and Frape, S. K. (1982). "The Chemistry and isotopic composition of saline groundwaters from the Sudbury Basin, Ontario. Can." *J. Earth Sci.* 19: 615–661.
- Gascoyne, M. (2004). "Hydrogeochemistry, groundwater ages and sources of salts in a granitic batholith on the Canadian Shield, southeastern Manitoba." *Applied Geochemistry*. 19(4): 519–560. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(03\)00155-0](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(03)00155-0)
- Ghabayen, S., McKee, M. and Kemblowski, M. (2006). "Ionic and isotopic ratios for identification of salinity and missing data in the Gaza aquifer." *Journal of Hydrology*. 318(1): 360–373. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2005.06.041>
- Gimeno, M. J., Auqué, L. F., Gómez, J. B. and Acero, P. (2008). Water-rock interaction modelling and uncertainties of mixing modelling. Stockholm, Sweden, Svensk Kärnbränslehantering AB. Gleeson, T., Novakowski, K. and Kyser, T. K. (2009). "Extremely rapid and localized recharge to a fractured rock aquifer." *Journal of Hydrology*. 376: 496–509.
- Gómez, J. B., Gimeno, M. J., Aqué, L. F. and Acero, P. (2014). "Characterisation and modelling of mixing processes in groundwaters of a potential geological repository for nuclear wastes in crystalline rocks of Sweden." *Science of The Total Environment*. 468–469: 791–803. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.007>
- Gómez, J. B., Laaksoharju, M., Skärman, E. and Gurban, I. (2006). M3 version 3.0: Concepts, methods, and mathematical formulation. Stockholm, Sweden, SKB.
- Greene, S., Battye, N., Clark, I., Kotzer, T. and Bottomley, D. (2008). "Canadian Shield brine from the Con Mine, Yellowknife, NT, Canada: Noble gas evidence for an evaporated Palaeozoic seawater origin mixed with glacial meltwater and Holocene recharge." *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 72(16): 4008–4019. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.05.058>
- Güler, C., Thyne, G. D., McCray, J. E. and Turner, K. A. (2002). "Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data." *Hydrogeology Journal*. 10: 455–474.
- Han, D. and Currell, M. J. (2018). "Delineating multiple salinization processes in a coastal plain aquifer, northern China: hydrochemical and isotopic evidence." *Hydrology and Earth System Sciences*. 22(6): 3473–3491. <https://doi.org/10.5194/hess-22-3473-2018>
- Hooper, R. P., Christophersen, N. and Peters, N. E. (1990). "Modelling streamwater chemistry as a mixture of soilwater end-members — An application to the Panola Mountain catchment, Georgia, U.S.A." *Journal of Hydrology*. 116(1–4): 321 à 343. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(90\)90131-G](https://doi.org/10.1016/0022-1694(90)90131-G)
- Horner, K. N., Short, M. A. and McPhail, D. C. (2017). "Chloride and bromide sources in water: Quantitative model use and uncertainty." *Journal of Hydrology*. 549: 571–580. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.04.028>

- Inamdar, S., Dhillon, G., Singh, S., Dutta, S., Levia, D., Scott, D., Mitchell, M., Van Stan, J. and McHale, P. (2013). "Temporal variation in end-member chemistry and its influence on runoff mixing patterns in a forested, Piedmont catchment." *Water Resources Research*.49: 1828–1844. <https://doi.org/10.1002/wrcr.20158>Identifiant d'objet numérique (DOI)
- Jacob, S., Saeidi, A., Sadrekarimi, A. and Chavali, R. V. P. (2025). "Geotechnical characterization of Laflamme clays from the Lac-Saint-Jean basin, Quebec." *Engineering Geology*.356. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2025.108265>
- Kitterød, N.-O., Kværner, J., Aagaard, P., Arustiene, J., Bikše, J., Dagestad, A., Gundersen, P., Hansen, B., Hjartarson, Á., Karro, E., Klavins, M., Marandi, A., Radienė, R., Retike, I., Rossi, P. M. and Thorling, L. (2022). "Hydrogeology and groundwater quality in the Nordic and Baltic countries." *Hydrology Research*.53(7): 958–981. <https://doi.org/10.2166/nh.2022.018>
- Kloppmann, W., Bourhane, A. and Asfirane, F. (2011). *Méthodologie de diagnostic de l'origine de la salinité des masses d'eau. Emploi des outils géochimiques, isotopiques et géophysiques*, BRGM.
- Kloppmann, W., Bourhane, A. and Schomburgk, S. (2010). *Salinisation des masses d'eaux en France métropolitaine et dans l'Outre-mer*, BRGM
- Laaksoharju, M., Andersson, C., Gurban, I. and Gascoyne, M. (2000). *Demonstration of M3 modelling of the Canadian Whiteshell research area (WRA) hydrogeochemical data: OPG/SKB M3 modelling project*. SKB Technical Report. Stockholm, Sweden, Svensk Kärnbränslehantering AB (SKB).
- Laaksoharju, M., Gascoyne, M. and Gurban, I. (2008). "Understanding groundwater chemistry using mixing models." *Applied Geochemistry*.23(7): 1921–1940. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.02.018>
- Laaksoharju, M., Skårman, C. and Skårman, E. (1999). "Multivariate mixing and mass balance (M3) calculations, a new tool for decoding hydrogeochemical information." *Applied Geochemistry*.14(7): 861–871. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(99\)00024-4](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00024-4)
- Lasalle, P. and Tremblay, G. (1978). *Dépôts meubles Saguenay-Lac-Saint-Jean*, ministère des Richesses naturelles, Direction générale de la recherche géologique et minérale, Québec: 191
- Leduc, É. (2016). *Le Quaternaire De La Région Du Saguenay–Lac-Saint-Jean, Québec : Cartographie, Sédimentologie, Modélisation De L'extension Marine Et Paléogéographie.*, Université Du Québec À Chicoutimi: 165.
- Lemieux, J.-M. and Sudicky, E. A. (2009). "Simulation of groundwater age evolution during the Wisconsinian glaciation over the Canadian landscape." *Environmental Fluid Mechanics*.10: 91-102. <https://doi.org/10.1007/s10652-009-9142-7>
- Li, C., Gao, X., Li, S. and Bundschuh, J. (2020). "A review of the distribution, sources, genesis, and environmental concerns of salinity in groundwater." *Environmental Science and Pollution Research International*.27(33): 41157–41174. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10354-6>
- Long, A. J. and Valder, J. F. (2011). "Multivariate analyses with end-member mixing to characterize groundwater flow: Wind Cave and associated aquifers." *Journal of Hydrology*.409(1–2): 315–327. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.08.028>
- Maher, K. (2010). "The dependence of chemical weathering rates on fluid residence time." *Earth and Planetary Science Letters*.294(1-2): 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.03.010>
- Mastrocicco, M. and Colombani, N. (2021). "The Issue of Groundwater Salinization in Coastal Areas of the Mediterranean Region: A Review." *Water*.13(1): 90. <https://doi.org/10.3390/w13010090>

- McIntosh, J. C., Garven, G. and Hanor, J. S. (2011). "Impacts of Pleistocene glaciation on large-scale groundwater flow and salinity in the Michigan Basin." *Geofluids*: 18 - 33. <https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2010.00303.x>
- Mirzavand, M., Ghasemieh, H., Sadatinejad, S. J. and Bagheri, R. (2020a). "An overview on source, mechanism and investigation approaches in groundwater salinization studies." *Int J Environ Sci Technol*.17: 2463–2476. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02647-7>
- Mirzavand, M. and Walter, J. (2024). "Delineating the mechanisms controlling groundwater salinization using chemo-isotopic data and meta-heuristic clustering algorithms (case study: Saguenay-Lac-Saint-Jean region in the Canadian Shield, Quebec, Canada)." *Environmental Science and Pollution Research*.31: 42406–42427. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-33922-6>
- Mirzavand, M., Ghasemieh, H., Sadatinejad, S. J. and Bagheri, R. (2020). "An overview on source, mechanism and investigation approaches in groundwater salinization studies." *International Journal of Environmental Science and Technology*.17: 2463–2476. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02647-7>
- Ngombe, O. G. D., Walter, J., Chesnaux, R. and b, J. M. (2024). "Application of hierarchical cluster analysis and principal component analysis to identify compositional trends of brine in crystalline basements and sedimentary basins." *Applied Geochemistry*.169: 106030. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2024.106030>
- Ngombe, O. G. D., Walter, J., Molson, J. and Chesnaux, R. (2025). "Numerical modeling and isotopic evidence of upwelling and mixing of deep, old groundwater with shallow fresh groundwater within the Grenville Province of the Canadian Shield." *Hydrogeology Journal*.33: 1089-1108. <https://doi.org/10.1007/s10040-025-02914-2>
- Nilsson, L., Pontér, S. and Gimeno, M. J. (2024). "A Bayesian approach to end-member mixing estimations in a geological nuclear waste repository in Sweden." *Minerals*.14(4): 357. <https://doi.org/10.3390/min14040357>
- Nkhuwa, D. C. W. (2015). Les risques liés à l'eau souterraine.L'intégration de la gestion des eaux souterraines dans les organismes de bassins transfrontaliers en Afrique.A. G. Network.
- Nutz, A., Ghienne, J.-F., Schuster, M., Certain, R., Robin, N., Roquin, C., Raynal, O., Bouchette, F., Düringer, P. and Cousineau, P. A. (2014). "Seismic-stratigraphic record of a deglaciation sequence: from the marine Laflamme Gulf to Lake Saint-Jean (late Quaternary, Québec, Canada)." *Boreas*.43: 309–329. <https://doi.org/10.1111/bor.12039>
- Pelizardi, F., Bea, S. A., Carrera, J. and Vives, L. (2017). "Identifying geochemical processes using End Member Mixing Analysis to decouple chemical components for mixing ratio calculations." *Journal of Hydrology*.550: 144–156. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.04.010>
- Person, M., McIntosh, J., Bense, V. and Remenda, V. (2007). "Pleistocene hydrology of North America: The role of ice sheets in reorganizing groundwater flow systems." *Geology*.35(3): 263–266. <https://doi.org/10.1029/2006RG000206>
- Piper, A. M. (1944). "A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses." *Eos, Transactions American Geophysical Union*.25(6): 914–928. <https://doi.org/10.1029/TR025i006p00914>
- Racasa, E. D., Lennartz, B., Toro, M. and Janssen, M. (2021). "Submarine groundwater discharge from non-tidal coastal peatlands along the Baltic Sea." *Frontiers in Earth Science*.9. <https://doi.org/10.3389/feart.2021.665802>
- Rey, N., Rosa, E., Cloutier, V. and Lefebvre, R. (2017). "Using water stable isotopes for tracing surface and groundwater flow systems in the Barlow-Ojibway Clay Belt, Quebec, Canada." *Canadian Water Resources Journal* 43(2): 173–194. <https://doi.org/10.1080/07011784.2017.1403960>

- Richard, S. K., Chesnaux, R., Rouleau, A., Morin, R., Walter, J. and Rafini, S. (2014). "Field evidence of hydraulic connections between bedrock aquifers and overlying granular aquifers: examples from the Grenville Province of the Canadian Shield." *Hydrogeology Journal*.22: 1889-1904. <https://doi.org/10.1007/s10040-014-1183-4>
- Rößler, D. (2006). Reconstruction of the Littorina Transgression in the Western Baltic Sea. *Marine Science Reports*. Rostock-Warnemünde, Germany, Institut für Ostseeforschung Warnemünde.
- Roy, D. W., Beaudoin, G., Leduc, É., Rouleau, A., Walter, J., Chesnaux, R. and Cousineau, P. (2011). Isostasie postglaciaire différentielle au lac-Saint-Jean (Québec) et implications sur la qualité de l'eau souterraine. Joint Meeting of the Canadian Quaternary Association and the Canadian Chapter of the International Association of Hydrogeologists, Proceedings of GeoHydro 2011.
- Shiklomanov, I. A. and Rodda, J., Eds. (2003). *World Water Resources at the Beginning of the Twenty-First Century*. International Hydrology Series. Cambridge, Cambridge University Press
- Shiklomanov, I. A. and Rodda, J. C., Eds. (2003). *World Water Resources at the Beginning of the Twenty-First Century*. International Hydrology Series. Cambridge (United Kingdom), Cambridge University Press
- SIGÉOM. "Système d'information géominière." from <https://sigeom.mines.gouv.qc.ca>.
- Smellie, J. and Laaksoharju, M. (1992). The Äspo Hard Rock Laboratory: Final evaluation of the hydrogeochemical pre-investigations in relation to existing geologic and hydraulic conditions. Tech. Rep. (TR 92-31). SKB. Stockholm.
- Smith, D. B. (2017). Potassium (K). Geochemical and mineralogical maps, with interpretation, for soils of the conterminous United States. D. B. S. Smith, F.; Woodruff, L. G.; Cannon, W. F.; Ellefsen, K. J., U.S. Geological Survey.
- Stober, I. and Bucher, K. (2012). *Hydrogeology of Crystalline Rocks*, Springer.
- Stöber, I. and Bucher, K. (2015). "Hydraulic conductivity of fractured upper crust: insights from hydraulic tests in boreholes and fluid-rock interaction in crystalline basement rocks." *Geofluids*.15: 161-178.
- Stotler, R. L., Frape, S. K., Ruskeeniemi, T., Pitkanen, P. and Blowes, D. W. (2011). "The interglacial–glacial cycle and geochemical evolution of Canadian and Fennoscandian Shield groundwaters." *Geochimica et Cosmochimica Acta*.76: 45–67. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2011.10.006>
- T. and Barry, D. A. (2013). "Seawater intrusion processes, investigation and management: Recent advances and future challenges." *Advances in Water Resources*.51: 3–26. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2012.03.004>
- Tóth, J. (1999). "Groundwater as a geologic agent: An overview of the causes, processes, and manifestations." *Hydrogeology Journal*.7(1): 1–14. <https://doi.org/10.1007/s100400050176>
- Tremblay, G. (1971). "Glaciation et déglaciation dans la région Saguenay Lac-Saint-Jean, Québec, Canada." *Cahiers de géographie du Québec*.15(36): 467–494. <https://doi.org/10.7202/020982ar>
- UN-Water (2022). *Groundwater: Making the invisible visible*: 246.
- Vengosh, A., Jackson, R. B., Warner, N. R., Darrah, T. H. and Kondash, A. (2014). "A critical review of the risks to water resources from unconventional shale gas development and hydraulic fracturing in the United States." *Environmental Science & Technology*.48(15): 8334–8348. <https://doi.org/10.1021/es405118y>
- Walter, J. (2010). *Les eaux souterraines à salinité élevée autour du lac Saint-Jean, Québec : origines et incidences*, Université du Québec à Chicoutimi: 177.
- Walter, J. (2018). *Modèle d'évolution naturelle de l'eau souterraine dans une région du Bouclier canadien à partir de la détermination de pôles hydrogéochimiques régionaux*, Université du Québec à Chicoutimi.

- Walter, J., Chesnaux, R., Boumaiza, L., Brindha, K. and Regenspurg, S. (2023). "Conceptual model for the chemical evolution of groundwater in a region of the Canadian Precambrian shield covered by soft Quaternary deposit of glacial and marine origin." *Applied Geochemistry*.150: 105574. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2023.105574>
- Walter, J., Chesnaux, R., Cloutier, V. and Gaboury, D. (2017). "The influence of water/rock – water/clay interactions and mixing in the salinization processes of groundwater." *Journal of Hydrology: Regional Studies*.13: 168–188. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2017.07.004>
- Walter, J., Chesnaux, R., Gaboury, D. and Cloutier, V. (2019). "Subsampling of Regional-Scale Database for Improving Multivariate Analysis Interpretation of Groundwater Chemical Evolution and Ion Sources." *Geosciences*.9(3): 139. <https://doi.org/10.3390/geosciences9030139>
- Walter, J., Rouleau, A., Chesnaux, R., Lambert, M. and Daigneault, R. (2018). "Characterization of general and singular features of major aquifer systems in the Saguenay–Lac-Saint-Jean region." *Canadian Water Resources Journal*.43(2): 75–91. <https://doi.org/10.1080/07011784.2018.1433069>
- Wang, Z. and Wen, T. (2025). "Inferring Endmembers From Geoscience Data Using Simplex Projected Gradient Descent–Archetypal Analysis." *Journal of Geophysical Research: Machine Learning and Computation*.2(2): e2024JH000540. <https://doi.org/10.1029/2024JH000540>
- Weiss, G. M., Lattaud, J., van der Meer, M. T. J. and Eglinton, T. I. (2022). "Co-evolution of the terrestrial and aquatic ecosystem in the Holocene Baltic Sea." *Climate of the Past*.18(2): 233–248. <https://doi.org/10.5194/cp-18-233-2022>
- Werner, A. D., Bakker, M., Post, V. E. A., Vandenbohede, A., Lu, C., Ataie-Ashtiani, B., Simmons, C. T. and Barry, D. A. (2013). "Seawater intrusion processes, investigation and management: Recent advances and future challenges." *Advances in Water Resources*.51: 3–26. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2012.03.004>

ANNEXES

Appendix A

Supplementary tables and validation of the M3 method

Table A 1: Descriptive statistics of major dissolved ions (in meq/L), pH, and electrical conductivity (in $\mu\text{S}/\text{cm}$) for 13 groundwater samples from the study area

Parameter	Unit	Mean	Minimum	Maximum	Median	Skewness
HCO_3^-	meq/l	2,68	0,22	7,60	1,47	1,06
Cl^-	meq/l	107,21	10,93	529,58	49,30	2,26
SO_4^{2-}	meq/l	1,99	0,03	10,45	0,83	2,27
Br^-	meq/l	0,59	0,01	3,72	0,20	2,72
Ca^{2+}	meq/l	63,54	0,26	417,50	13,45	2,62
Mg^{2+}	meq/l	8,99	0,32	31,11	4,95	1,57
Na^+	meq/l	42,16	11,35	102,17	27,09	0,69
K^+	meq/l	0,43	0,09	1,58	0,19	1,60
$\delta^{18}\text{O}$ $\pm 0.2\text{‰}$	‰ vs VSMOW	-15,11	-17,73	-13,14	-14,99	-0,39
$\delta^2\text{H}$ $\pm 0.8\text{‰}$	‰ vs VSMOW	-107,01	-127,28	-92,76	-104,79	-0,49
EC	$\mu\text{S}/\text{cm}$	11185,49	2004,00	49904,90	5240,50	2,16
pH		7,77	6,60	9,59	7,75	0,77

Table A 2: Theoretical and actual composition of each sample for conservative elements (Cl^- , Br^- , $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) (Set 1)

ID	Theoretical composition of each sample				Real composition of each sample			
	Cl^-	Br^-	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	Cl^-	Br^-	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$
S1	1656,5	16,2	-15,4	-112,7	1520	17,9	-15,8	-110,7
S2	11799,4	115,4	-17,7	-127,1	10300	138,0	-17,7	-127,3
S3	1242,5	12,2	-14,1	-102,2	1010	12,3	-14,3	-100,4
S4	2484,5	24,3	-16,3	-119,2	3000	14,7	-16,5	-118,1
S6	2070,5	20,3	-14,9	-107,8	2260	18,2	-15,2	-104,8
S7	1822,1	17,9	-14,6	-105,6	1860	16,3	-14,7	-104,4
S8	414,5	4,1	-14,8	-107,7	388	4,6	-15,0	-105,6
S9	414,5	4,1	-13,1	-94,0	563	0,5	-13,1	-92,8
S10	6210,5	60,8	-15,8	-113,4	6660	51,3	-15,7	-113,7
S11	2194,7	21,5	-14,3	-103,3	1750	28,1	-14,4	-102,2
S12	828,5	8,1	-14,2	-102,8	702	10,6	-14,3	-101,7
S13	828,5	8,1	-16,0	-117,4	664	7,5	-16,3	-116,0

- Cl^- and Br^- in mg/L, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ ‰ vs VSMOW

Table A 3 : Relative mass balance of conservative elements (Cl^- , Br^- , $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) for each sample (Set1)

Relative mass balance				
ID	Cl^-	Br^-	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$
S1	-9%	9%	2%	-2%
S2	-15%	16%	0%	0%
S3	-23%	1%	1%	-2%
S4	17%	-65%	1%	-1%
S6	8%	-11%	2%	-3%
S7	2%	-10%	1%	-1%
S8	-7%	11%	1%	-2%
S9	26%	-718%	1%	-1%
S10	7%	-18%	0%	0%
S11	-25%	23%	1%	-1%
S12	-18%	23%	1%	-1%
S13	-25%	-9%	2%	-1%

Table A 4 : Theoretical and actual composition of each sample for chemical elements (Cl^- , Br^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , HCO_3^- , $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) (Set 3)

Theoretical composition of each sample									
ID	HCO_3^-	Br^-	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$
S1	9,46	10,12	1413,50	331,90	51,38	13,18	466,86	-15,29	-112,78
S3	4,31	10,02	1147,69	370,64	26,15	5,32	266,86	-14,07	-102,21
S6	8,58	18,75	2239,78	679,76	57,63	12,45	568,70	-14,74	-107,88
S7	9,16	10,02	1380,98	331,19	49,14	12,53	448,50	-14,40	-105,53
S10	9,83	73,64	7864,80	2832,97	133,30	18,99	1500,40	-16,13	-116,89
Real composition of each sample									
ID	HCO_3^-	Br^-	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$
S1	71,37	17,90	1520	450	60,10	7,47	469	-15,80	-110,66
S3	13,42	12,30	1010	269	34,70	4,30	319	-14,27	-100,36
S6	62,95	18,20	2260	718	75,50	6,20	713	-15,18	-104,79
S7	89,91	16,30	1860	543	47,80	3,79	623	-14,70	-104,42
S10	14,52	51,30	6660	1920	176,00	8,98	2350	-15,73	-113,71

* Cl^- , Br^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ and HCO_3^- en mg/L, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ ‰ vs VSMOW

Table A 5 : Relative mass balance of chemical elements (HCO_3^- , Br^- , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) for each sample

Relative mass balance									
ID	HCO_3^-	Br^-	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$
S1	87%	43%	7%	26%	15%	-76%	0%	3%	-2%
S3	68%	19%	-14%	-38%	25%	-24%	16%	1%	-2%
S6	86%	-3%	1%	5%	24%	-101%	20%	3%	-3%
S7	90%	39%	26%	39%	-3%	-231%	28%	2%	-1%
S10	32%	-44%	-18%	-48%	24%	-111%	36%	-3%	-3%

Test of the Reliability of the M3 Method Using Synthetic Samples

To test and validate the application of the M3 method for groundwater mixture analysis, a Python algorithm was developed. It generates synthetic samples by mixing random proportions of three endmembers: Brine (Br), Glacial (Gl), and Saline (Sa). Each end member is defined by a set of compositional variables, including HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , $\delta^{18}\text{O}$, and $\delta^2\text{H}$. These values were extracted from real-world data representative of the reference waters used in the hydrogeochemical modeling of the Whiteshell region (Manitoba), located in the Canadian Shield (Laaksoharju et al., 2000).

Development of the Python Algorithm

A Python algorithm was developed to generate 15 samples by assigning random proportions to each end member, under the constraint that their sum equals 1. This constraint ensures rigorous modeling of water mixtures. Once the proportions are defined, the algorithm calculates the chemical composition of each sample based on the respective contributions of the endmembers.

```

[10]
✓ 0 s
import numpy as np
import pandas as pd
import random

# Define the chemical compositions of the end-members
compositions = {
    'Brine': [28, 53300, 284, 1410, 31270, 0.118, 22.8, -17, -17],
    'Glacial': [180, 2, 15, 20, 35, 10, 2, -25, -200],
    'Saline': [9.9, 30200, 1040, 11000, 8410, 51.1, 24, -12.96, -94.35]
}

# Convert compositions to a DataFrame
composition_df = pd.DataFrame(compositions, index=['HCO3-', 'Cl-', 'SO4-',
                                                  'Na+', 'Ca2+', 'Mg2+', 'K+', '18O', '2H'])

# Function to generate random proportions
def generate_random_proportions(n):
    proportions = [random.random() for _ in range(n)]
    total = sum(proportions)
    return [p / total for p in proportions]

# Function to calculate sample composition based on proportions
def calculate_sample_composition(proportions, composition_df):
    return proportions[0] * composition_df['Brine'] + \
           proportions[1] * composition_df['Glacial'] + \
           proportions[2] * composition_df['Saline']

# Generate 15 samples
n_samples = 15
samples = []
percentages = []
for i in range(n_samples):
    # Generate random proportions of the end-members
    proportions = generate_random_proportions(3)

    # Calculate sample composition
    sample_composition = calculate_sample_composition(proportions, composition_df)

    # Round results and store them
    samples.append(np.round(sample_composition, 2))
    percentages.append(np.round(np.array(proportions) * 100, 2))

# Create DataFrames
samples_df = pd.DataFrame(samples, columns=composition_df.index)
percentages_df = pd.DataFrame(percentages, columns=['Brine (%)', 'Glacial (%)',
                                                  'Saline (%)'])

# Display results
print("Sample compositions (rounded to 2 decimal places):")
print(samples_df)
print("\nEnd-member contribution percentages (rounded to 2 decimal places):")
print(percentages_df)

```

Figure: Python code used for generating synthetic samples from known endmember proportions, as part of the numerical validation of the M3 method.

The results are presented in two tables: the first shows the proportions of the endmembers and the second presents the chemical composition of the samples (chemical elements in mg/L and stable isotopes in ‰ vs VSMOW).

Table A 6 : Proportions of the three endmembers (Brine, Glacial, Saline)

Samples	Brine (%)	Glacial (%)	Saline (%)
P1	7,36	69,93	22,71
P2	56,04	37,67	6,29
P3	24,24	45,48	30,28
P4	29,07	66,58	4,35
P5	0,45	67,22	32,32
P6	2,14	41,32	56,53
P7	44,72	38,09	17,19
P8	5,47	50,83	43,69
P9	31,03	47,11	21,86
P10	41,81	46,17	12,01
P11	30,75	37,48	31,77
P12	35,3	26,21	38,49
P13	33,68	19,13	47,19
P14	2,56	32,36	65,08
P15	87,76	3,25	8,99

Table A 7 : Chemical composition of the generated samples (concentrations in mg/L for chemical elements and in VSMOW for stable isotopes)

Samples	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	δ ¹⁸ O	δ ² H
P1	130,18	10783,59	267,61	2616,21	4236,08	18,61	8,53	-21,68	-162,53
P2	84,12	31768,88	230,22	1489,59	18065,42	7,05	15,04	-19,76	-90,8
P3	91,65	22065,43	390,55	3681,42	10142,57	20,05	13,7	-19,42	-123,65
P4	128,41	16811,71	137,79	901,73	9480,75	8,91	9	-22,15	-142,2
P5	124,33	10004,49	347,52	3575,27	2883,72	23,24	9,21	-21,07	-165,02
P6	80,58	18216,09	600,24	6257,2	5438,97	33,02	14,88	-18,02	-136,35
P7	82,78	29027,97	311,52	2529,35	15442,74	12,65	15,08	-19,35	-100
P8	97,36	16114,34	477,59	4893,66	5404,26	27,42	12,75	-19,3	-143,82
P9	95,66	23140,34	322,5	2851,11	11557,59	15,92	13,26	-19,89	-120,12
P10	96,01	25915,02	250,6	1920,13	14101,37	10,8	13,34	-20,21	-110,79
P11	79,23	25982,85	423,34	3935,58	12299,34	20,02	15,38	-18,72	-110,17
P12	60,87	30439,78	504,5	4737,15	14284,47	22,33	17,81	-17,54	-94,73
P13	48,54	32201,44	589,27	5669,36	14506,27	26,07	19,39	-16,62	-88,52
P14	65,41	21018,53	688,94	7201,2	6284,76	36,49	16,85	-16,96	-126,56
P15	31,31	49490	343,26	2227,44	28198,63	5,02	22,23	-16,9	-29,91

Table A 8 : Results obtained from the application of the M3 method.

Samples	Brine (%)	Glacial (%)	Saline (%)
P1	7,36	69,93	22,71
P2	56,04	37,67	6,29
P3	24,24	45,49	30,27
P4	29,08	66,57	4,35
P5	0,45	67,22	32,33
P6	2,15	41,33	56,53
P7	44,72	38,09	17,2
P8	5,47	50,83	43,69
P9	31,03	47,12	21,85
P10	41,82	46,18	12,01
P11	30,75	37,5	31,77
P12	35,3	26,2	38,49
P13	33,68	19,13	47,2
P14	2,56	32,36	65,08
P15	87,76	3,25	8,99

Appendix B

Mathematical formulation of the M3 mixing and mass balance calculations

Principal Component Analysis (PCA)

The PCA is a multivariate technique used to synthesize and interpret groundwater hydrogeochemical data, based on key parameters (Cl^- , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} , HCO_3^-) and stable isotopes ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, ^3H) (Gómez et al., 2006). This technique reduces data dimensionality while preserving maximum information. It transforms the original chemical variables into a new set of variables called principal components (PCs). The groundwater samples are then projected onto a factorial plane (also referred to as an M3 plot) to visualize their geochemical distribution (Laaksoharju et al., 1999a).

The M3 method is designed for analyzing large data sets. In our study, based on a limited number of samples, the inclusion of geochemical endmembers in the PCA could introduce a bias. Due to their extreme geochemical signature, these endmembers risked dominating the overall variance and masking the true variability between our samples (Gómez et al., 2006).

To limit this bias, the PCA was performed only on the 13 groundwater samples, which had been standardized beforehand by centering (subtracting the mean) and reducing (dividing by the standard deviation), to define a factor space representative of their variability. The endmembers were then standardized using the same statistical parameters (means and standard deviations) as those applied to the studied samples, and their principal coordinates were calculated from the eigenvectors of the initial PCA, before being projected into the factor space defined by the samples (Abdi and Williams, 2010).

Mixing calculation: Hyperspace mixing

Once the PCA is performed, the samples are projected into the factor space defined by the principal components. The geochemical endmembers define the vertices of a polygon in this multivariate space. Only the samples located inside this geometric envelope can be interpreted as the result of a mixture between these endmembers. The mixing proportions are then estimated based on their relative position in the factor space (Laaksoharju et al., 1999a).

To estimate these proportions, we used the hyperspace mixing method, an advanced feature of the M3. Unlike traditional approaches, which are typically limited to the first two principal components, this method reduces uncertainties associated with two-dimensional projections (Gómez et al., 2006). Indeed, limiting to the first two axes leads to a loss of information, as higher-order components (e.g., PC3, PC4, etc.) can still contribute significantly to the explanation of the total variance. Furthermore, samples that appear spatially close in the plane defined by PC1–PC2 may in fact be clearly distinguishable when additional axes are considered, leading to artificial overlap and the risk of erroneous geochemical interpretations. The two-dimensional projection can also induce a distortion of mixing relationships: a sample that appears to be included within the mixing polygon in the bidimensional space may in fact lie outside the mixing polyhedron in the multidimensional space. In this context, the hyperspatial method uses $n-1$ principal component, where n corresponds to the number of geochemical endmembers, to define the mixing space in a multidimensional system. Its application relies on the calculation of the determinant of an $n \times n$ square matrix (Gómez et al., 2006).

$$\text{Equation 2} \quad \xi_1 = \frac{1}{(n-1)!V} \begin{vmatrix} 1 & x & y & z & \dots & w \\ 1 & x_2 & y_2 & z_2 & \dots & w_2 \\ 1 & x_3 & y_3 & z_3 & \dots & w_3 \\ 1 & x_4 & y_4 & z_4 & \dots & w_4 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_n & y_n & z_n & \dots & w_n \end{vmatrix} \begin{matrix} \text{Sample's coordinate} \\ 2^{\text{nd}} \text{ endmember} \\ 3^{\text{rd}} \text{ endmember} \\ 4^{\text{th}} \text{ endmember} \\ \vdots \\ n \text{ endmember} \end{matrix}$$

PC1 PC2 PC3 ... PC n-1

Where $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_n$ represent the mixing proportions; (x, y, z, ..., w) correspond to the sample's coordinates in PCA; ($x_i, y_i, z_i, \dots, w_i$) are the coordinates of the geochemical endmembers in this same space; and V denotes the volume of the polygon defined by these endmembers.

The technical report TR-06-27 (Gómez et al., 2006) indicates that the hyperspace mixing method enables highly accurate proportion estimates, with negligible error observed on synthetic datasets. By using all significant principal components, including those beyond PC1 and PC2 that still explain part of the variance, this method delivers reliable and consistent results, essential for rigorous geochemical interpretation of the studied system.

Mass balance calculations

Once mixing proportions are estimated by the model for each sample, next step is to test the validity of the conservative mixing model. The theoretical concentration of a chemical variable (major ions, isotopic tracers) in a sample is calculated as the weighted sum of its concentrations in each endmember (whose composition is presented in Section 4.3), where each concentration is multiplied by the corresponding endmember proportion in the sample (Gómez et al., 2006). It thus represents the expected chemical composition of the sample, calculated on the assumption that conservative mixing of endmembers, as defined by the mixing model, is the only process controlling its composition in the absence of any additional geochemical processes, and provides a basis for direct comparison with the calculated data. This theoretical concentration is expressed as follows:

$$\text{Equation 3} \quad \hat{C}_j^{\text{Sample}} = \sum_{i=1}^n C_j^i \times \xi_i$$

In this expression, ξ_i represents the proportion of endmember i in the given sample, calculated by the mixing model during the quantification step (section 4.4.2 of this manuscript; where i ranges from 1 to n, with n being the total number of endmembers). The chemical composition of each endmember is denoted as C_j^i , where j corresponds to the chemical variable considered (e.g., Na^+ , Ca^{2+} , $\delta^{18}\text{O}$...).

This theoretical concentration, corresponding to a conservative mixing scenario, is then compared to the measured (actual) concentration in the sample. The difference obtained, expressed in absolute units (e.g., mg/L for major ions), corresponds to the absolute mass balance, defined by the following expression:

$$\text{Equation 4} \quad M_j^{\text{Sample}} = C_j^{\text{Sample}} - \hat{C}_j^{\text{Sample}}$$

Where C_j^{Sample} denotes the measured (actual) concentration and $\hat{C}_j^{\text{Sample}}$ represents the corresponding theoretical concentration.

To assess the significance of this discrepancy and enable coherent comparison across different chemical variables, the absolute mass balance is normalized to the measured concentration. This ratio, expressed as a percentage, defines the relative mass balance:

Equation 5

$$m_j^{Sample} = \frac{C_j^{Sample} - \hat{C}_j^{Sample}}{C_j^{Sample}} \times 100$$

A relative mass balance close to zero suggests conservative behavior, indicating that the element's concentration is mainly controlled by water mass mixing. In contrast, significant deviations (positive or negative) reveal the influence of non-conservative geochemical processes. A positive balance can be interpreted as the result of enrichment mechanisms such as dissolution or desorption, while a negative balance may indicate mass loss due to precipitation or ion exchange (Laaksoharju et al., 2000).

Such analysis serves to validate the mixing model and identify parameters affected by secondary geochemical processes. It distinguishes conservative elements (appropriate for mixing calculations) from those reflecting post-mixing geochemical alteration.