POLYPUBLIE
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Title:	Quantification des sources et flux de composés azotés et de salinité en contexte minier et évaluation des impacts potentiels sur les eaux naturelles réceptrices
Auteur: Author:	Rihem Jaidi
Date:	2020
Type:	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
Référence: Citation:	Jaidi, R. (2020). Quantification des sources et flux de composés azotés et de salinité en contexte minier et évaluation des impacts potentiels sur les eaux naturelles réceptrices [Master's thesis, Polytechnique Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/5434/

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: PolyPublie URL:	https://publications.polymtl.ca/5434/
Directeurs de recherche: Advisors:	Éric Rosa, Carmen Mihaela Neculita, & Vincent Cloutier
Programme: Program:	Génie minéral

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Quantification des sources et flux de composés azotés et de salinité en contexte minier et évaluation des impacts potentiels sur les eaux naturelles réceptrices

RIHEM JAIDI

Département des génies civil, géologique et des mines

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie minéral

Août 2020

© Rihem JAIDI, 2020.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Ce mémoire intitulé :

Quantification des sources et flux de composés azotés et de salinité en contexte minier et évaluation des impacts potentiels sur les eaux naturelles réceptrices

Présenté par **Rihem JAIDI**

en vue de l'obtention du diplôme de Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Benoît COURCELLES, président
Eric ROSA, membre et directeur de recherche
Carmen Mihaela NECULITA, membre et codirectrice de recherche
Vincent CLOUTIER, membre et codirecteur de recherche
Thomas GENTY, membre externe

DÉDICACE

À ma famille

REMERCIEMENTS

Avant tout, je remercie Dieu, le tout puissant, de m'avoir donné la force pour pouvoir mener les travaux de recherche de la maitrise et la rédaction de ce mémoire.

Un grand merci à mon directeur de recherche, Eric Rosa, pour m'offrir l'opportunité de me lancer dans une belle aventure de maitrise à l'UQAT qui m'a permis de découvrir plusieurs aspects de l'environnement minier. Merci pour ta confiance, tous tes conseils constructifs, tes encouragements continus et toutes sortes de motivations que tu m'as donnés durant la réalisation de ce projet. Je tiens également à remercier sincèrement ma co-directrice, Carmen M. Neculita, pour ses disponibilités régulières, son support en tout temps et pour toutes les suggestions qui m'ont permis de m'améliorer et d'apprendre beaucoup d'aspects de travail. Merci de m'avoir accueillie dans cette belle équipe. Je souhaite remercier mon deuxième co-directeur, Vincent Cloutier pour le partage de ses connaissances et ses commentaires rigoureux. Merci pour ton enthousiasme et ton professionnalisme. Un sincère merci à *Agnico Eagle Ltée*, et spécialement à Thomas Genty, qui m'a accueilli chaleureusement durant la période de mon stage. Votre collaboration, disponibilité et conseil m'ont beaucoup aidé à bien mener les travaux de recherche de ma maitrise.

J'aimerais remercier toute l'équipe technique de l'URSTM pour l'aide au laboratoire, mais surtout Marc Paquin qui m'a toujours aidé et répondu à mes questions infinies. De plus, je remercie l'équipe de CEAEQ pour le support offert dans ce projet de maîtrise. Un merci spécial à Bryce Le Bourre pour des journées de terrain et de laboratoire gravées en mémoire depuis ma première session de maitrise. Ton aide a été vraiment marquée durant tout le projet. Je n'oublie pas les personnes qui m'ont aidé pour bien mener les travaux de terrain : Marwa, Brahim et Guillaume; et les tâches au laboratoire : Rachid, Daniel et Marouen.

Je remercie particulièrement ma famille qui m'a toujours soutenue tout au long de mon cheminement. Elle est toujours présente malgré la distance. À mes parents Ahlem et Ali, ma sœur Balkis, mon petit frère Fayed et ma grand-mère, merci beaucoup!

Mes sincères remerciements s'adressent à mes amis Rachid, Sihem, Khadija, Marouen, Youssef, Fedi, Brahim, Elyess, Latifa, Mouna, Safa, Salma, Hajer et spécialement à mon adorable fidèle compagne Marwa. Je pense également à tous mes amis hors Rouyn, à Québec, à Montréal, en France et en Tunisie. Finalement, je remercie toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réussite de ce projet.

RÉSUMÉ

Les effluents miniers constituent souvent des mélanges complexes au sein desquels les contaminants sont susceptibles de provenir de différentes sources. Les opérations minières peuvent notamment augmenter la salinité (i.e. la charge en matière dissoute totale) des eaux et les concentrations de certaines substances indésirables, dont les composés azotés. Bien que la salinité et les concentrations en certains composés azotés (p. ex. : azote ammoniacal) ne soient pas spécifiquement ciblées par des critères inclus aux lois et règlements régissant les activités minières au Québec, ces substances peuvent engendrer la toxicité. D'une part, la salinité des eaux minières provoque la corrosion des équipements et engendre des effets négatifs sur les milieux aquatiques récepteurs, notamment en raison (1) de l'effet d'ions spécifiques, (2) de l'effet combiné de plusieurs ions et (3) du stress osmotique engendré sur les cellules des organismes. La salinité peut de surcroît modifier la spéciation des éléments traces au sein des eaux minières. Les sources de salinité peuvent notamment inclure la recirculation des eaux minières, les procédés de traitement des eaux, le pompage de saumures ainsi que l'utilisation d'agents de déglaçage. D'autre part, les composés azotés, dont l'azote ammoniacal (NH_4^+/NH_3), les nitrites (NO_2^-) et les nitrates (NO_3^-), peuvent engendrer la toxicité et contribuer aux processus d'eutrophisation. Ces composés peuvent provenir d'explosifs non détonnés. Les précurseurs de composés azotés précités incluent aussi les cyanures (CN^-), les thiocyanates (SCN^-), les cyanates (CNO^-) et les complexes métalliques de cyanures. Ces derniers peuvent provenir de la destruction incomplète des cyanures utilisés dans les procédés de séparation de l'or. À ce jour, l'identification des substances contribuant à la toxicité des effluents et la discrimination de leurs sources impliquent des défis majeurs pour l'industrie minière. La question revêt une complexité singulière pour les régions minières du Bouclier canadien au Québec et du Canada, lesquelles se caractérisent par un environnement géologique hautement hétérogène et une saisonnalité marquée impliquant des variations spatiotemporelles dans le pouvoir tampon des eaux réceptrices naturelles.

Dans le contexte préétabli, l'utilisation des approches combinées impliquant le traçage isotopique et la réalisation d'essais de toxicité sur des mélanges d'eaux naturelles et minières représentent une avenue pertinente à l'identification des sources et flux de contaminants toxiques à l'échelle des sites miniers, en vue d'améliorer les approches de gestion et de traitement des eaux. Ainsi, ce projet de recherche cible la quantification des sources et flux de composés azotés et de salinité des

effluents miniers et l'évaluation de la toxicité associée. Les objectifs spécifiques sont les suivants: (1) évaluer l'influence des variations saisonnières et spatiales dans la composition chimique des eaux naturelles sur la toxicité associée à la salinité des effluents miniers, (2) modéliser la composition chimique de mélanges d'effluents et d'eaux naturelles et (3) tester l'applicabilité des approches de traçage isotopique de l'eau ($\delta\ ^2H - \delta^{18}O$) et de l'azote ($\delta^{15}N$) pour discriminer la provenance des composés azotés des effluents.

Des cours d'eau naturels et des effluents miniers ont été échantillonnés. Les sites sélectionnés pour l'échantillonnage des eaux naturelles sont situés dans des bassins versants caractérisés par différents contextes géologiques (roches métamorphiques, volcaniques et sédimentaires). Les campagnes d'échantillonnage y ont été réalisées à différents stades du cycle hydrologique saisonnier (été 2018, automne 2018, hiver 2019 et printemps 2019). Ainsi, les échantillons disponibles sont jugés représentatifs d'un éventail de conditions prévalant en Abitibi-Témiscamingue. Ces eaux naturelles ont été mélangées, en laboratoire, à des effluents miniers réels et synthétiques, en différentes proportions (0-100%). Les mélanges ainsi produits ont été soumis à des analyses de toxicité aquatique aiguë de courte durée sur le crustacé *Daphnia magna,* selon des protocoles standardisés, en partenariat avec le Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (CEAEQ). Les résultats montrent que les taux de mortalité et d'immobilité sont quasi absents pour toutes les eaux de dilution utilisées. Afin de déterminer le seuil à partir duquel la salinité est susceptible d'engendrer la toxicité au sein du mélange d'effluents et d'eaux naturelles, un effluent a été modifié, pour simuler l'augmentation de la salinité à l'hiver, par l'ajout de $NaCl$ et $CaCl_2.2H_2O$ à raison de 1,58 g/L et 4,1 g/L, respectivement. Les résultats obtenus lors des essais réalisés avec l'effluent à salinité augmentée montrent que l'effet de toxicité a été significatif en utilisant l'eau de dilution du site S#2. Cette observation suggère que la sensibilité des eaux naturelles face aux effluents salins pourrait être dépendante de leur composition initiale. La salinité liée aux ajouts de $NaCl$ et de $CaCl_2.2H_2O$ entraînent la mortalité et l'immobilité de la *D. magna* pour les concentrations respectives 1,58 g/L et 4,1 g/L. La dilution par l'ajout de l'eau lors des essais de toxicité suggère que la toxicité des composés est à environ 50% de la concentration initiale.

Une campagne d'échantillonnage a de surcroît été réalisée afin d'obtenir un portrait exhaustif de la composition isotopique de l'eau et des composés azotés en différents points d'un site minier (site M1), depuis les eaux d'exhaures jusqu'à l'effluent final. Les échantillons des eaux minières ont été

analysés pour les isotopes stables de la molécule d'eau ($\delta\ ^2H - \delta^{18}O$) et de l'azote ($\delta^{15}N - NH_4^+$). Les travaux de laboratoire ont permis d'immobiliser l'azote présent sous forme de nitrate et d'azote ammoniacal dans les eaux minières. Les isotopes stables de la molécule d'eau ont été étudiés afin d'évaluer les taux d'évaporation (*evaporation over inflow*, E/I) à l'échelle du site. Des bilans isotopiques (avec $\delta\ ^2H - \delta^{18}O$) ont également permis la détermination des contributions relatives de différentes sources dans des effluents constituant des mélanges. La combinaison des résultats d'analyses physico-chimiques des composés azotés avec les bilans isotopiques s'est avérée être une approche pertinente pour évaluer la contribution de différentes sources à des mélanges. Les données relatives aux isotopes stables de la molécule d'eau ($\delta\ ^2H - \delta^{18}O$) ont montré que les échantillons prélevés sont enrichis en isotopes lourds par rapport aux précipitations locales et définissent une droite évaporatoire locale (DEL). Les calculs de bilans réalisés à partir de ces données permettent une estimation des taux d'évaporation à l'échelle du site minier, lesquels varient entre 1 et 44% selon les sites de prélèvement. Les résultats des isotopes de l'azote ($\delta^{15}N - NH_3$), déterminés sur les sites prélevés sur la mine M1, ont montré une large gamme de valeurs, de 7,5‰ à -10,4‰. Les variations observées sont expliquées par des processus de nitrification et/ou la volatilisation de l'azote ammoniacal. La diminution de la concentration de NH_4^+ avec la diminution des valeurs de $\delta^{15}N$ pourrait aussi être expliquée par l'adsorption de l'azote ammoniacal sur la surface des particules en suspension. De plus, certains mélanges ont été modélisés à l'aide du logiciel *The Geochemist's Workbench* (GWB) pour déterminer le pouvoir tampon des eaux naturelles en périodes de crue et d'étiage.

Le projet a permis de développer les connaissances sur la toxicité causée par la salinité des effluents miniers dans les régions caractérisées par une saisonnalité marquée et un environnement géologique présentant une diversité significative. De plus, la présente étude a permis d'évaluer le potentiel des approches de traçage isotopique permettant de discriminer la provenance de l'eau et des composés azotés dans les effluents miniers. Ces informations seront utiles afin d'optimiser les approches de gestion et de traitement des effluents miniers en amont du rejet à l'environnement. Les approches de traçage isotopique ne sont pas utilisées de façon standard dans l'industrie minière et en ce sens, le présent projet revêt une originalité singulière. Ce projet a été réalisé en partenariat avec l'industrie minière dans le cadre d'un stage *MITACS Accélération*, ce qui permettra le développement des approches novatrices pour le partenaire. Sur le plan scientifique, le traçage

isotopique en contexte minier contribuera à établir des protocoles standardisés permettant l'application de ces approches pour des projets appliqués, en contexte minier. Sur le plan sociétal, de telles avancées contribueront à positionner le Canada à titre de leader mondial sur le plan de la réduction des impacts environnementaux associés aux opérations minières vers un développement minier durable.

Mots clés : Salinité, composés azotés, eaux naturelles, eaux minières, mélange, traçage isotopique, toxicité aiguë.

ABSTRACT

Mine effluents often consist in complex mixtures in which contaminants are likely to originate from different sources. Mining operations can increase the salinity (i.e. the total load of dissolved solids) of water and the concentrations of certain undesirable substances, including nitrogen compounds. Although the salinity and the concentrations of certain nitrogenous compounds (e.g. ammoniacal nitrogen) are not specifically targeted by criteria included in the laws and regulations governing mining activities in Quebec, these substances can cause toxicity. On the one hand, the salinity of mining water causes the corrosion of equipment and generates adverse effects on receiving aquatic environments, in particular due to (1) the effect of specific ions, (2) the combined effect of several ions and (3) the osmotic stress generated on the cells of the organisms. In addition, changes in salinity can modify the speciation of trace elements in mining waters. The sources of salinity can include the recirculation of mine water, chemicals added during water treatment processes, the effects of deep brines, and the use of de-icing agents. On the other hand, nitrogen compounds, including ammoniacal nitrogen (NH_4^+/NH_3), nitrites (NO_2^-) and nitrates (NO_3^-) can cause toxicity and contribute to eutrophication processes. These compounds can originate from undetonated explosives. The precursors of nitrogenous compounds mentioned above also include cyanides (CN^-), thiocyanates (SCN^-), cyanates (CNO^-) and cyanides-metal complexes. The latter may originate from the incomplete destruction of cyanides used in gold separation processes. To date, the identification of substances contributing to the toxicity of mine effluents and the discrimination of their sources pose major challenges for the mining industry. The question is of complexity for the mining regions of the Canadian Shield in Quebec and in Canada, which are characterized by a highly heterogeneous geological environment and marked seasonality involving spatiotemporal variations in the buffering capacity of natural waters receiving mine effluents.

In this context, the use of combined approaches involving isotopic tracing and the toxicity tests conducted on mixtures of natural and mining waters represents a relevant avenue for the identification of the sources and impacts of toxic contaminants in mining sites, with a view to improving water management and treatment approaches. Thus, this research project targets the quantification of the sources and fluxes of nitrogen compounds and salinity in mining effluents and the evaluation of their toxicity. The specific objectives are (1) to assess the influence of seasonal and spatial variations in the chemical composition of natural waters on the toxicity associated with

the salinity of mining effluents, (2) to model the chemical composition of mixtures of effluents and natural waters and (3) to test the applicability of isotopic tracing approaches using the stable isotopes of water ($\delta\ ^2H - \delta^{18}O$) and nitrogen ($\delta^{15}N$) to decipher the origin of nitrogen compounds and other dissolved species in mine effluents.

Natural streams and mine effluents were sampled. The sites selected for sampling natural waters are located in watersheds characterized by different geological contexts (metamorphic, volcanic and sedimentary rocks). The sampling campaigns were carried out there at different stages of the seasonal hydrological cycle (summer 2018, fall 2018, winter 2019 and spring 2019). Thus, the available samples are considered representative of a wide range of conditions prevailing in Abitibi-Témiscamingue. These natural waters were mixed with real and synthetic mining effluents, in different proportions (0-100%). The mixtures thus produced were subjected to short-term aquatic acute toxicity tests on the crustacean *Daphnia magna*, according to standardized protocols, in partnership with the *Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec* (CEAEQ). The results showed that the mortality and immobility rates are almost absent for all the dilution waters used. In order to determine the threshold from which the salinity is likely to generate toxicity within the mixture of effluents and natural waters, an effluent was modified, to simulate the increase of salinity during the winter, by adding $NaCl$ and $CaCl_2.2H_2O$ to concentrations reaching 1.58 g / L and 4.1 g / L, respectively. The results obtained during the tests carried out with the aforementioned saline effluent show that the toxicity effect was significant for the dilution water used from the site S#2. This observation suggests that the sensitivity of natural waters to saline effluents may be dependent on their initial composition. The salinity associated with the addition of $NaCl$ and $CaCl_2.2H_2O$ leads to mortality and immobility of *D. magna* for the respective concentrations of 1.58 g / L and 4.1 g / L. Dilutions during toxicity tests suggest that the toxicity associated with the salinity is observed at approximately 50% of the initial concentration.

A sampling campaign was further realized in order to document the isotopic composition of water and nitrogen compounds at different points within a mining site (site M1). The mine water samples were analyzed for stable isotopes of the water molecule ($\delta\ ^2H - \delta^{18}O$) and nitrogen ($\delta^{15}N - NH_3$). Laboratory work was conducted to isolate the nitrogen present in the form of nitrate and ammoniacal nitrogen. The stable isotopes of the water molecule were investigated to assess evaporation over inflow (E/I) ratios. Isotope balances (based on $\delta\ ^2H - \delta^{18}O$) have also allowed

the determination of relative contributions of different sources in mixed effluents. The combined use of chemical analyzes of nitrogen compounds with isotope balances has proven to be a relevant approach to assess the contribution of different sources to mixtures. The $\delta\ ^{2}H - \delta^{18}O$ data further revealed that the sampled mine waters are enriched in heavy isotopes with respect to local precipitation and define a local evaporation line (LEL). The isotope balance calculations based on these data allowed an estimation of evaporation rates at a mining site scale, which vary between 1 and 44%. The $\delta^{15}N - NH_3$ data obtained at the M1 mine showed a wide range of values, from 7.5‰ to -10.4‰. The observed variations are likely explained by nitrification processes and/or by the volatilization of ammoniacal nitrogen. The decrease in the concentration of $NH_4^+$with the decrease in the values of $^{15}N - NH_4^+$could also be explained by the adsorption of ammoniacal nitrogen on the surface of the suspended particles. In addition, some mixtures have been modeled using The *Geochemist's Workbench* (GWB) software to determine the buffering capacity of natural waters during high and low flow periods.

The project allowed for improving the knowledge on the salinity-related toxicity of mine effluents in regions characterized by marked seasonality and a geological environment with significant diversity. In addition, the present study assessed the potential of isotope tracing approaches to discriminate the origin of water and nitrogen compounds in mine effluents. This information will be useful in order to optimize the management and treatment of mine effluents. Isotopic tracing approaches are rarely used in the mining industry and in this sense, the present project has a singular originality. This project was carried out in partnership a mining company as part of a MITACS Acceleration internship, which will allow for the development of innovative approaches for the industrial partner. On the scientific level, isotope tracing in a mining context will contribute to establish standardized protocols allowing for the application of these approaches in a mining context. From a societal perspective, such advances will help position Canada as a world leader in reducing the environmental impacts associated with mining operations, toward a sustainable mining.

Keywords: Salinity, nitrogen compounds, natural waters, mine waters, mixing, isotopic tracing, acute toxicity.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE III

REMERCIEMENTS IV

RÉSUMÉ V

ABSTRACT IX

TABLE DES MATIÈRES XII

LISTE DES TABLEAUX XV

LISTE DES FIGURES XVII

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XXI

LISTE DES ANNEXES XXIII

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

1.1 Contexte 1

1.2 Problématique 4

1.3 Objectifs 6

1.4 Contenu du mémoire et retombées du projet 6

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE 9

2.1 Composition chimique des eaux naturelles et des effluents miniers 9

2.1.1 Variations spatiotemporelles dans la composition chimique et la salinité des eaux naturelles 9

2.1.2 Sources et flux de salinité dans les effluents miniers 12

2.1.3 Potentiel de dilution des eaux naturelles vs toxicité des effluents salins 15

2.2 Modélisation géochimique 18

2.3 Isotopes de l’azote et de l’oxygène des composés azotés 21

CHAPITRE 3 ZONE D’ÉTUDE 25

3.1 Localisation de la région d'étude 25
3.2 Contexte géologique 26
3.3 Géologie de surface 29
3.4 Contexte hydrogéologique 30
3.5 Contexte hydrogéochimique 33
CHAPITRE 4 MATÉRIELS ET MÉTHODES 38
4.1 Échantillonnage des eaux naturelles 38
4.1.1 Critères de sélection des sites d'échantillonnage 38
4.1.2 Fréquence d'échantillonnage 43
4.1.3 Prélèvement, stockage et analyse des échantillons 47
4.2 Échantillonnage des eaux minières 52
4.2.1 Analyses isotopiques 54
4.3 Essais de toxicité 57
4.4 Modélisation géochimique 58
4.5 Bilans isotopiques 59
CHAPITRE 5 RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS 64
5.1 Géochimie des eaux naturelles 64
5.1.1 Données hydrogéochimiques 64
5.1.2 Suivi temporel des paramètres physico-chimiques *in situ* 67
5.1.3 Suivi temporel de l'alcalinité et du COD 70
5.1.4 Constituants majeurs (salinité) 72
5.1.5 Constituants mineurs 76
5.1.6 Composés azotés 78
5.2 Géochimie des eaux du site de la mine 1 (M1) 78

5.2.1 Isotopes stables de la molécule d'eau (δ^2H-δ^{18}O) 80
5.2.2 Paramètres physico-chimiques *in situ* 84
5.2.3 Constituants majeurs (salinité) 86
5.2.4 Constituants mineurs 88
5.2.5 Composés azotés 89
5.3 Bilans isotopiques 93
5.4 Essais de toxicité 97
5.5 Modélisation du mélange eau naturelle – effluent minier 103
CHAPITRE 6 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS 108
RÉFÉRENCES 114
ANNEXES 129

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Exigences au point de rejet de l'effluent final (D019) 2

Tableau 1.2 : Raisons des choix des cibles d'étude avec les justifications 5

Tableau 2.1 : Moyennes globales des concentrations des eaux de pluie, des rivières et des eaux de l'océan en éléments majeurs (mg/L) (tiré de Probst et Probst, 2015) 11

Tableau 2.2 : Les sources potentielles de la salinité dans les effluents miniers et industriels 13

Tableau 2.3 : Les espèces utilisées pour les essais de toxicité 15

Tableau 2.4 : Exemples d'études utilisant la modélisation 21

Tableau 4.1 : Coordonnées GPS des sites choisis au NW du Québec en se basant sur les critères de sélection 42

Tableau 4.2 : Coordonnées géographiques des sites échantillonnés au NW du Québec 43

Tableau 4.3 : Photos de quelques sites en fonction de la saisonnalité 45

Tableau 4.4 : Liste des paramètres physico-chimiques déterminés pour les eaux échantillonnées 51

Tableau 5.1 : Statistiques descriptives des paramètres géochimiques analysés pour les échantillons d'eau naturelle prélevés de Juillet 2018 à Mai 2019 65

Tableau 5.2 : Statistiques descriptives des paramètres géochimiques analysés pour les échantillons d'eau naturelle prélevés de Juillet 2018 à Mai 2019 66

Tableau 5.3 : Statistiques descriptives des paramètres *in-situ* et géochimiques analysés pour les échantillons d'eau minière du site M1 79

Tableau 5.4 : Constituants mineurs en fonction des points de prélèvement du site minier M1 89

Tableau 5.6 : Caractéristiques physico-chimiques de l'effluent minier utilisé dans les essais de toxicité 98

Tableau 5.7 : Résultats des essais de toxicité 99

Tableau 5.8 : Concentrations des espèces chimiques dans les eaux naturelles et l'effluent minier EM2 104

Tableau 5.9 : Compositions chimiques des eaux issues de la modélisation des mélanges des eaux naturelles et l'effluent minier EM2 106

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Schéma récapitulatif du contexte général du projet....2

Figure 1.2 : Organigramme de la structure du projet....8

Figure 2.1 : Facteurs intervenant dans le changement de la géochimie de l'eau de surface (Hébert et Légaré, 2000, modifiée)....12

Figure 2.2 : Schéma simplifié des essais de toxicité....16

Figure 2.3 : Modèles géochimiques et processus de modélisation....20

Figure 2.4 : Schéma récapitulatif du traçage des sources d'azote et des processus de transformation des composés azotés dans un site minier au Canada (Hendry et al., 2018)....23

Figure 2.5 : Schéma simplifié des eaux circulant dans le site minier (Nilsson et Widerlund, 2017)....24

Figure 3.1 : Localisation du secteur d'étude....25

Figure 3.2 : Géologie du roc de la zone d'étude....28

Figure 3.3 : Colonne stratigraphique synthèse de la région d'étude (adaptée de Veillette, 1996)....30

Figure 3.4 : Réseau hydrographique de la zone d'étude....32

Figure 3.5 : Modèle conceptuel des écoulements de l'eau dans les différentes unités hydrogéologiques (Cloutier et al., 2016)....33

Figure 3.6 : Diagramme de Piper présentant la répartition des échantillons d'eau de surface de l'Abitibi-Témiscamingue (Cloutier et al., 2016)....36

Figure 4.1 : Méthodologie suivie pour le projet....38

Figure 4.2 : Critères de choix des bassins versants....40

Figure 4.3 : Localisation des points de prélèvement....44

Figure 4.4 : Exemple d'échantillonnage en période estivale....48

Figure 4.5 : Matériel utilisé pour l'échantillonnage en période hivernale....48

Figure 4.6 : Méthodes utilisées pour la filtration des échantillons de terrain....50

Figure 4.7 : Schéma illustrant l'écoulement de l'eau au site de la mine M1 et les points de prélèvement 54

Figure 4.8 : Méthode d'analyse isotopique du ^{15}N dans les molécules de l'azote ammoniacal (NH_3/NH_4^+) 55

Figure 4.9 : Illustration des étapes de préparation des échantillons liquides pour l'analyse $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ de l'ion NO_3^- 56

Figure 4.10 : Schéma illustrant le concept de mélange entre les eaux naturelles et l'effluent minier EM2 59

Figure 4.11 : Phénomène de fractionnement isotopique lors du processus de l'évaporation 61

Figure 4.12 : Exemple de l'évaluation du taux d'évaporation par bilan isotopique 62

Figure 4.13 : Exemple de l'évaluation de la contribution de deux sources à un mélange 63

Figure 5.1 : Variation de la température des eaux naturelles échantillonnées en fonction de la saisonnalité 68

Figure 5.2 : Variation du Eh des eaux naturelles échantillonnées en fonction de la saisonnalité..68

Figure 5.3 : Variation du pH des eaux naturelles échantillonnées en fonction de la saisonnalité .69

Figure 5.4 : La variation de la conductivité électrique des eaux naturelles échantillonnées en fonction de la saisonnalité 69

Figure 5.5 : La variation de l'oxygène dissous (OD) des eaux naturelles échantillonnées en fonction de la saisonnalité 70

Figure 5.6 : La variation de l'alcalinité des eaux naturelles échantillonnées en fonction de la saisonnalité 71

Figure 5.7 : La variation du carbone organique dissous (COD) des eaux naturelles échantillonnées en fonction de la saisonnalité 71

Figure 5.8 : Évolution des teneurs en Ca^{2+} des sites échantillonnés en fonction de la saisonnalité 73

Figure 5.9 : Évolution des teneurs en Mg^{2+} des sites échantillonnés en fonction de la saisonnalité 73

Figure 5.10 : Évolution des teneurs des TDS des sites échantillonnés en fonction de la saisonnalité 74

Figure 5.11 : Le diagramme de Piper illustrant (a) le faciès géochimique des eaux échantillonnées en fonction de la saisonnalité (b) et en fonction des lithologies des bassins versants 75

Figure 5.12 : Le diagramme de Gibbs pour les échantillons des eaux naturelles 76

Figure 5.13 : Évolution des teneurs en Fe^{2+} des sites échantillonnés en fonction de la saisonnalité 77

Figure 5.14 : Évolution des teneurs des Mn^{2+} des sites échantillonnés en fonction de la saisonnalité 77

Figure 5.15 : Évolution des teneurs de NH_4^+ des sites échantillonnés en fonction de la saisonnalité 78

Figure 5.16 : (a) Distribution des compositions isotopiques en fonction des sites de prélèvement (b) Relation $\delta^{18}O$-$\delta^{2}H$ montrant la droite météorique locale (selon Rey et al, 2018) et la droite évaporatoire associée.....80

Figure 5.17 : Relations schématiques entre les compositions isotopiques des systèmes hydriques de surface (Gibson et Edward, 2002, modifiée).....82

Figure 5.18 : Présentation des rapports (E/I) sur la droite d'évaporation locale 83

Figure 5.19 : Les paramètres physico-chimiques in situ en fonction des points de prélèvement du site minier M1; (a) pH; (b) T; (c) OD; (d) Eh 85

Figure 5.20 : Variation des TDS en fonction des points de prélèvement sur le site minier M1 86

Figure 5.21 : Variation des sulfates en fonction des points de prélèvement sur le site minier M187

Figure 5.22 : Variation des chlorures en fonction des points de prélèvement sur le site minier M1 88

Figure 5.23 : Concentrations de NO_3^- et de OD dans les points de prélèvement du site minier M1 90

Figure 5.24 : (a) Concentration de l'azote ammoniacal (axe de gauche) et la signature isotopique ^{15}N (axe de droite) en fonction des points de prélèvement sur le site minier M1; (b) Concentrations de NH_4^+ dans les points de prélèvement du site minier n°1.....92

Figure 5.25 : Illustration des résultats isotopiques sur le site minier M1.....93

Figure 5.26 : Illustration des cas choisis et de l'approche de bilan isotopique utilisée au site minier M1 94

Figure 5.27 : Résultats des fractions de contribution en utilisant les bilans isotopiques par la molécule de l'eau 95

Figure 5.28 : a) Immobilité et Mortalité chez la *D. magna* en utilisant l'eau de dilution S#2 et EM2 avec des ajouts dosés b) Immobilité et Mortalité chez la *D. magna* en utilisant l'eau de dilution S#3 et EM2 avec des ajouts dosés.....101

Figure 5.29 : Immobilité et Mortalité chez la *D. magna* en utilisant l'eau de dilution S#4 et EM2 avec des ajouts dosés.....102

Figure 5.30 : Diagramme de Piper illustrant le faciès hydrogéochimique des eaux naturelles après mélange avec EM2 en fonction des différentes fractions de mélange 107

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ANFO	*Ammonium Nitrate Fuel Oil*
BV	Bassin versant
BQMA	Banque de données sur la qualité du milieu aquatique
CE	Conductivité électrique
CEAEQ	Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec
CI	Chromatographie ionique
CID	Carbone inorganique dissous
COD	Carbone organique dissous
CS	Conductivité spécifique
D019	Directive 019
DEL	Droite évaporatoire locale
DEML	Droite des eaux météoriques locale
DM	Drainage minier
DMA	Drainage minier acide
EM2	Effluent minier 2
GPS	*Global positioning system*
GWB	*The Geochemist's Workbench®*
HDPE	*High-density polyethylene*
HDS	*High density sludge*
ICP-AES	*Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy*
ICP-MS	*Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*
LD	Limite de détection
M1	Site minier n°1

M2	Site minier n°2
MBBR	*Moving Bed Biofilm Reactor*
MDDEFP	Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs
OD	Oxygène dissous
PACES	Projet d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines
POR	Potentiel d'oxydo-réduction
RBC	*Rotating Biological Contactor*
REMMMD	Règlement sur les effluents des mines de métaux et des mines de diamants
SIG	Systèmes d'informations géographiques
T	Température
TDS	*Total Dissolved Solids* (Solides dissous totaux)
VSMOW	*Vienna Standard Mean Ocean Water*

LISTE DES ANNEXES

Annexe A Distribution régionale du Ca^{2+} dans les eaux naturelles en fonction de la saisonnalité 129

Annexe B Distribution régionale du Mg^{2+} dans les eaux naturelles en fonction de la saisonnalité 130

Annexe C Distribution régionale du Na^{+} dans les eaux naturelles en fonction de la saisonnalité 131

Annexe D Distribution régionale du NH_4^{+} dans les eaux naturelles en fonction de la saisonnalité 132

Annexe E Distribution régionale du Fe^{2+} dans les eaux naturelles en fonction de la saisonnalité 133

Annexe F Distribution régionale du SO_4^{2-} dans les eaux naturelles en fonction de la saisonnalité 134

Annexe G Distribution régionale du Cl^{-} dans les eaux naturelles en fonction de la saisonnalité 135

Annexe H Distribution régionale des TDS dans les eaux naturelles en fonction de la saisonnalité 136

Annexe I Distribution régionale du Mn^{2+} dans les eaux naturelles en fonction de la saisonnalité 137

Annexe J Distribution régionale du NO_3^{-} dans les eaux naturelles en fonction de la saisonnalité 138

Annexe K Données géochimiques et isotopiques des sites échantillonnés.....139

Annexe L Résultats des calculs des mélanges 145

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte

Les opérations minières génèrent des quantités importantes de rejets sous forme solide et liquide (Figure 1.1A). La gestion de ces rejets en vue de minimiser les impacts sur l'environnement représente un enjeu critique auquel doivent faire face les exploitants miniers (Tardif-Drolet et al., 2020). Il s'agit de démarches essentielles à la fois pour la protection de l'environnement et pour la viabilité des entreprises. Au Québec, la directive 019 sur l'industrie minière (D019; niveau provincial) et le Règlement sur les effluents des mines de métaux et des mines de diamants (REMMMD; niveau fédéral) prescrivent les normes à respecter avant le rejet des effluents miniers à l'environnement (MDDEP, 2012; Ministère de la Justice, 2019). Ces documents indiquent les modalités de suivi devant être respectées ainsi que les exigences et limites permises concernant la présence de certaines substances nocives présentes dans les effluents rejetés à l'environnement (Figure 1.1B; Tableau 1.1). Les législations provinciale et fédérale prescrivent aussi la réalisation de tests de toxicité sur les effluents avant le rejet à l'environnement (Figure 1.1C).

En ce sens, le respect des limites indiquées au tableau 1.1 ne suffit pas pour qu'un effluent soit considéré conforme pour le rejet à l'environnement, car ce dernier doit également s'avérer non toxique au sens des tests prescrits par la loi. Plusieurs substances ne figurant pas au tableau 1.1 et étant fréquemment observées en contexte minier sont susceptibles d'engendrer la toxicité.

La concentration moyenne mensuelle acceptable pour les cyanures totaux est fixée à 1 mg/L par la D019 au niveau provincial. Le REMMMD prescrit pour sa part une concentration moyenne mensuelle maximale de l'azote ammoniacal non ionisé de 0,5 mg/L. Dans le cas des mines de métaux précieux du Québec et du Canada, la salinité et les composés azotés représentent des sources de toxicité d'intérêt prioritaire (Jermakka et al., 2015; Ministère de la Justice, 2019).

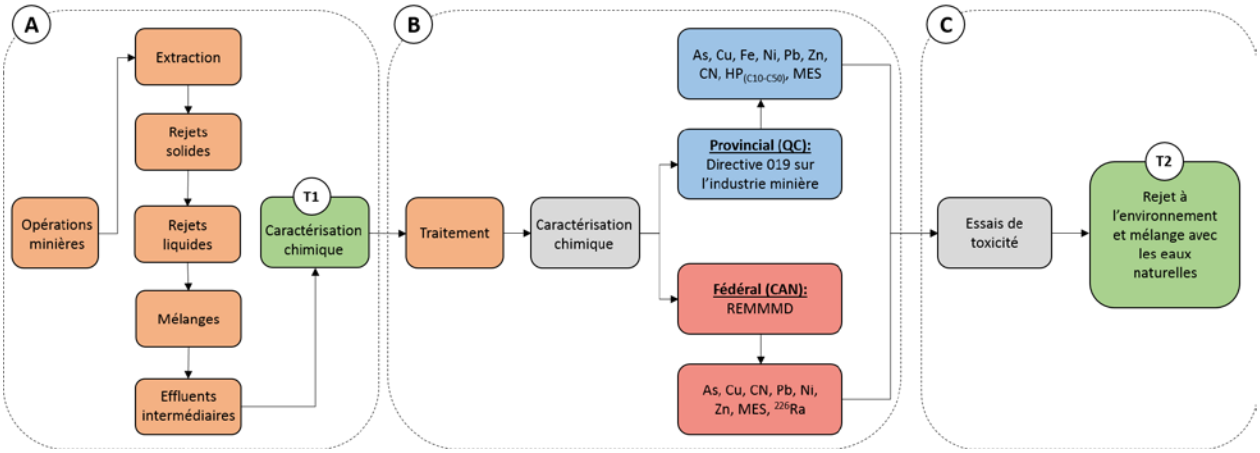


Figure 1.1 : Schéma récapitulatif du contexte général du projet

Tableau 1.1 : Exigences au point de rejet de l'effluent final (D019)

Paramètres	**Concentration moyenne mensuelle acceptable (mg/L)**	**Concentration maximale acceptable (mg/L)**
Arsenic extractible	0,2	0,4
Cuivre extractible	0,3	0,6
Fer extractible	3	6
Nickel extractible	0,5	1
Plomb extractible	0,2	0,4
Zinc extractible	0,5	1
Cyanures totaux	1	2
Hydrocarbures (C10–C50)	–	2
Matières en suspension	15	30

La salinité d'un effluent minier représente sa charge en matière dissoute, connue sous le nom de solides dissous totaux (ou *total dissolved solids*, ci-après TDS). Les TDS sont principalement représentés par les ions inorganiques majeurs (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, Cl^{-}, SO_4^{2-} et HCO_3^{-}) et une fraction organique soluble (carbone organique dissous, ci-après COD) (Van Dam et al., 2014; Pinto et al., 2016). La salinité des effluents miniers peut notamment résulter du recyclage et de la réutilisation de l'eau. Les opérations minières dans le pergélisol, où les solutions salines sont

utilisées pour le forage et l'exploitation des gisements, peuvent aussi engendrer des effluents salins (Moran et Moore, 2005; Kurilko et al., 2017). Dans des régions froides où la saisonnalité est marquée, comme c'est le cas au Canada, l'exploitation minière peut nécessiter l'ajout d'agents de déglaçage tels que le $NaCl$ et le $CaCl_2$ afin d'éviter le gel des équipements et infrastructures. Ces agents de déglaçage peuvent aussi engendrer l'augmentation de la salinité des effluents. Les TDS persistent généralement même après le traitement des effluents miniers (qui souvent les augmentent) et leur rejet dans les eaux naturelles peut engendrer la toxicité (Bowell, 2004). Pour leur part, les composés azotés, dont l'azote ammoniacal ($N-NH_3/NH_4^+$), les nitrites (NO_2^-) et les nitrates (NO_3^-), sont susceptibles d'être lixiviés des roches, stériles et résidus dans les sites miniers. L'utilisation d'explosifs à base d'azote pour l'extraction du minerai génère des résidus d'explosif non détonnés pouvant se retrouver dans les effluents sous forme de $N-NH_3$ (Bailey et al., 2012; Jermakka et al., 2015). Dans des conditions oxydantes, le $N-NH_3$ tend à s'oxyder en NO_3^- en passant par l'état intermédiaire NO_2^- (Wetzel, 2001; Camargo et al., 2005). Par ailleurs, la destruction des cyanures utilisés dans les procédés de séparation de l'or génère des composés azotés dont NH_4^+, NO_2^- et NO_3^-, selon les réactions suivantes (Zuttah, 1999) :

$$NaCN + Cl_2 \rightarrow CNCl + NaCl \quad \textbf{(1.1)}$$

$$CNCl + 2NaOH \rightarrow NaCNO + NaCl + H_2O \quad \textbf{(1.2)}$$

$$CNO^- \rightarrow HCO_3^- + NH_4^+ \quad \textbf{(1.3)}$$

Des cyanates (CNO^-), thiocyanates (SCN^-) et cyanures (CN^-) peuvent ainsi être présents dans les effluents miniers. Ces composés azotés peuvent engendrer la toxicité et contribuer à l'eutrophisation des eaux naturelles en présence de phosphates (Jermakka et al., 2015). Sur un site minier, les réactions chimiques impliquant la transformation des composés azotés dépendent largement des conditions d'oxydo-réduction, de la méthode de traitement de l'effluent et du type d'oxydant utilisé. Plusieurs études documentent notamment les transformations chimiques des différentes espèces azotées en fonction des conditions d'oxydo-réduction (Jermakka et al., 2015; Tanabene, 2016; Ryskie et al., 2020).

1.2 Problématique

Le premier palier de caractérisation d'un effluent minier (Figure 1.1A) permet l'identification de certaines substances potentiellement problématiques par une comparaison directe des concentrations mesurées avec les limites permises (Tableau 1.1). Néanmoins, lorsque les analyses sont réalisées sur des échantillons prélevés en aval de points de mélanges d'effluents intermédiaires, la discrimination des sources des contaminants demeure souvent spéculative. Cela représente une limitation pour l'établissement de démarches visant une réduction à la source des flux de contaminants.

Le second palier de caractérisation (Figure 1.1C) revêt une complexité additionnelle, car les essais de toxicité fournissent des réponses binaires (toxique vs non-toxique), sans toutefois fournir des informations précises permettant d'élucider directement les causes de toxicité. De surcroît, les essais de toxicité sont généralement réalisés en mélangeant, en différentes proportions, l'effluent testé avec une eau dont la dureté est ajustée en laboratoire. Il en résulte que la composition physico-chimique naturelle et le potentiel de dilution du milieu aquatique récepteur réel ne sont pas considérés, ce qui représente une limitation majeure en ce qui a trait à l'évaluation de la vulnérabilité réelle des eaux réceptrices. En termes simples, des paramètres et substances n'étant pas spécifiquement normés par les législations, dont la salinité et certains composés azotés, sont susceptibles d'engendrer la toxicité dans les eaux naturelles, bien que leurs impacts demeurent mal compris.

À ce jour, des lacunes majeures persistent en ce qui concerne (1) la discrimination de leur source et (2) la toxicité engendrée au sein des eaux naturelles. Il s'agit de deux enjeux critiques devant être adressés afin de réduire l'impact des activités minières sur l'environnement et des deux thèmes (Figure 1.1-T1 et T2) qui seront abordés dans la présente étude. Le tableau 1.2 résume les raisons pour lesquelles cette étude se concentre sur la salinité et les composés azotés.

Tableau 1.2 : Raisons des choix des cibles d'étude avec les justifications

Choix des cibles d'étude	Justifications	Références
Composés azotés	Ces composés sont largement présents dans les effluents miniers et sont connus pour engendrer la toxicité et contribuer à l'eutrophisation.	Chlot (2013) Jermakka et al. (2015)
	Ces composés sont principalement issus de deux sources dans les mines d'or, soit les explosifs non détonnés et les produits de transformation des cyanures. Néanmoins, la contribution relative des deux sources aux concentrations mesurées dans les effluents finaux demeure généralement inconnue.	Nilsson et Widerlund (2017)
	Les isotopes stables de l'azote (^{14}N, ^{15}N) et de l'oxygène (^{16}O, ^{18}O) offrent la possibilité de développer des approches de traçage isotopique novatrices en contexte minier.	Hendry et al. (2018) Nilsson et Widerlund (2017)
	Les eaux naturelles du Bouclier canadien sont généralement caractérisées par de très faibles teneurs NO_2^-, NO_3^- et NH_4^+. En ce sens, le rejet d'effluents miniers avec de fortes concentrations en composés azotés pourrait modifier significativement la chimie des eaux réceptrices.	MENV[1]
Salinité	La salinité des effluents miniers est persistante et susceptible d'entraîner la toxicité. Néanmoins, les liens entre la toxicité des effluents miniers et la salinité demeurent mal compris.	Chapman et al. (2000)
	La salinité des effluents miniers est susceptible de contrôler la spéciation (et donc la mobilité) de certains métaux et métalloïdes dans les eaux naturelles suite à leur mélange avec des effluents.	Fashola et al. (2016)
	Dans le cas de mines exploitées en conditions nordiques dans le Bouclier canadien, l'ajout de produits de déglaçage, le pompage d'eaux salines sous le pergélisol et le pompage de saumures salines sont susceptibles de contribuer à la salinisation des effluents.	Gude (2016)

[1] http://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/Atlas_interactif/donnees_recentes/donnees_nh3.asp#onglets

1.3 Objectifs

S'inscrivant dans le contexte préétabli, ce projet a pour objectif général de tracer la source des substances potentiellement nocives et d'évaluer la toxicité qu'elles sont susceptibles d'engendrer dans les eaux réceptrices naturelles.

Les objectifs spécifiques du projet sont les suivants:

1. Évaluer l'influence des variations saisonnières et spatiales dans la composition chimique des eaux naturelles sur la toxicité associée à la salinité des effluents miniers;
2. Modéliser la composition chimique de mélanges d'effluents et d'eaux naturelles;
3. Tester l'applicabilité des approches de traçage isotopique de l'eau ($\delta^2H - \delta^{18}O$) et de l'azote ($\delta^{15}N$) pour discriminer la provenance des composés azotés des effluents.

1.4 Contenu du mémoire et retombées du projet

Le présent mémoire s'articule en 6 principales sections, lesquelles sont illustrées sur l'organigramme de structure de projet (SP ; Figure 1.2). Les trois principaux sujets abordés correspondent chacun à un objectif spécifique (palier 2 de la SP ; Figure 1.2), alors que le volet modélisation est intégré aux composantes relatives aux eaux naturelles et minières à la section 5 de la SP (Figure 1.2).

Le projet a permis de développer des connaissances sur l'impact de la salinité et sur la sensibilité des systèmes aquatiques récepteurs vis-à-vis de la toxicité de ces effluents dans des régions caractérisées par une saisonnalité marquée. Ces connaissances permettent d'accroitre la sensibilisation par rapport à la préservation des milieux aquatiques contre la toxicité des effluents miniers. Sur le plan économique, puisque les systèmes de traitement de la salinité sont onéreux et parfois peu efficaces, la compréhension du comportement des eaux naturelles vis-à-vis la salinité des effluents miniers pourrait contribuer à l'optimisation des approches de traitement. Ce projet a également permis d'évaluer le potentiel d'approches de traçage isotopique permettant de discriminer la provenance de l'eau et des composés azotés dans les effluents miniers. Pour les partenaires industriels, ces informations seront utiles afin d'optimiser les approches de gestion et de traitement des effluents en amont du rejet à l'environnement. Les approches de traçage isotopique ne sont pas utilisées de façon standard dans l'industrie minière, il s'agit donc d'un aspect

novateur de la présente étude. Ainsi, sur le plan scientifique, le développement des approches de traçage isotopique en contexte minier contribuera à établir des protocoles standardisés permettant l'application de ces approches pour des projets appliqués, en contexte minier. Sur le plan sociétal, de telles avancées contribueront à positionner le Canada à titre de leader mondial sur le plan du développement minier durable.

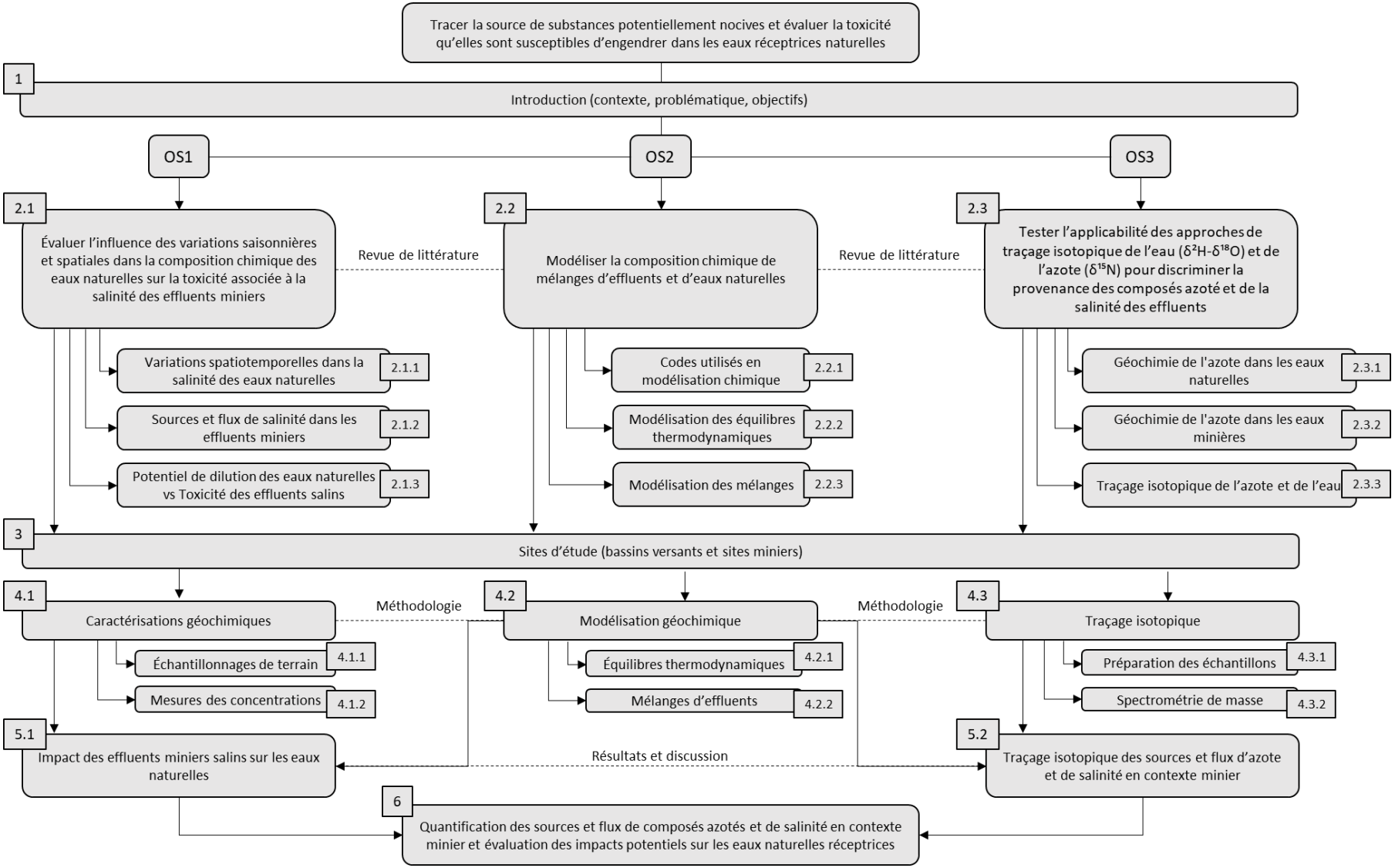


Figure 1.2 : Organigramme de la structure du projet

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Ce chapitre a pour objectif de présenter un portrait de l'état actuel des connaissances scientifiques en ce qui a trait (1) à la composition physico-chimique des eaux naturelles et des effluents miniers, (2) à la modélisation de la composition physico-chimique des eaux et de leurs mélanges et (3) au développement d'approches de traçage isotopique en contexte minier. La première partie discute de la qualité des eaux naturelles et décrit les principaux paramètres et processus qui gouvernent la géochimie des eaux. L'influence de la lithologie des bassins versants et des conditions hydro-climatiques sur la composition géochimique des eaux naturelles est mise en évidence. Un survol comparatif de la qualité des eaux naturelles et de différents effluents miniers y est proposé. La notion de toxicité liée à la salinité des eaux issues des effluents miniers y est aussi abordée. La seconde partie de la revue de littérature traite des codes et approches de modélisation chimique pouvant être utilisés pour l'étude des eaux naturelles et minières. Les questions relatives au calcul des équilibres thermodynamiques et aux mélanges de solutions sont abordées plus spécifiquement. Finalement, la troisième partie de la revue de littérature présente le potentiel d'application des approches de traçage isotopique en contexte minier. L'emphase porte sur la composition isotopique de l'azote ($\delta^{15}N$) et sur la composition isotopique de la molécule d'eau $\delta^{2}H - \delta^{18}O$.

2.1 Composition chimique des eaux naturelles et des effluents miniers

2.1.1 Variations spatiotemporelles dans la composition chimique et la salinité des eaux naturelles

La salinité d'une solution représente sa charge en TDS. Les TDS peuvent inclure une fraction inorganique et une fraction organique (le COD) (Palmer et al., 2010; Simmons, 2012; Van Dam et al., 2014; Pinto et al., 2016). Les ions Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+}, HCO_3^{-}, Cl^{-} et SO_4^{2-} sont généralement les principaux contributeurs à la salinité des eaux naturelles et minières. Les TDS peuvent être également évalués par l'addition de toutes les concentrations des ions dans une solution (mg/L), plus la contribution attribuable à la silice dissoute (SiO_2) (Hounslow, 1995).

Dans les eaux naturelles, la salinité est contrôlée par une vaste gamme de processus dépendant notamment des conditions hydro-climatiques, de la nature des substrats géologiques et pédologiques, de la topographie, des processus biologiques et des activités anthropiques (Gibbs,

1970; Meybeck, 2003; Jarvie et al., 2008; Probst et Probst, 2015) (Figure 2.1). Les eaux naturelles contiennent des substances dissoutes minérales (anions, cations et éléments traces), organiques (matière organique dissoute, MOD) et des matières en suspension (Hébert et Légaré, 2000). Les concentrations en éléments majeurs et traces varient lors de l'évolution géochimique de l'eau au sein des différentes composantes de l'environnement (précipitations, eaux de ruissellement drainant des bassins versants, eaux souterraines). Les eaux naturelles se chargent en éléments dissous et se minéralisent en réponse aux processus d'altération chimique, alors que des processus tels la précipitation et la sorption peuvent temporairement immobiliser certains éléments au sein des systèmes d'écoulement. La qualité des eaux de surface est susceptible de subir des variations temporelles fréquentes qui se superposent à différentes échelles (journalière, saisonnière, pluriannuelle) (Hébert et Légaré, 2000). De façon générale, les concentrations des ions majeurs dans les eaux des rivières sont inversement corrélées aux débits, ce qui reflète le pouvoir de dilution des eaux naturelles en régime de crue (Rosa et al., 2012). Probst et Probst (2015) ont estimé les concentrations moyennes mondiales des ions majeurs des eaux de pluie, des rivières et des eaux de mer (Tableau 2.1). Les compilations réalisées par Meybeck (2003) et Gaillardet et al. (2003) fournissent aussi un inventaire exhaustif des concentrations en éléments majeurs et traces mesurées dans les rivières. Les informations issues de ces références révèlent que précipitations présentent généralement de faibles concentrations en éléments dissous. Elles sont caractérisées par une dominance des ions Na^+, Cl^- et SO_4^{2-}. Les eaux de surface sont enrichies en silice dissoute (SiO_2), Ca^{2+}, en carbone inorganique dissous (CID) et en COD par rapport aux précipitations, ce qui témoigne notamment des processus biogéochimiques ayant lieu au sein des sols. Les eaux marines présentent quant à elles des teneurs plus élevées en Mg^{2+}, Cl^-, Na^+et SO_4^{2-} (Probst et Probst, 2015). Les eaux des précipitations se chargent lors de leur évolution géochimique au sein de l'atmosphère et de la géosphère, notamment par l'entremise des réactions eau-roche. Les processus de lessivage de la matière organique des sols, l'hydrolyse des silicates et la dissolution des carbonates sont des processus contribuant à l'augmentation de la charge dissoute des eaux. La présence en phase aqueuse d'acide carbonique, laquelle est issue des échanges entre le CO_2 atmosphérique et l'eau des précipitations, agit comme une source de protons dans les réactions d'altération des minéraux (Gaillardet et al., 1999). Dans les zones minéralisées riches en sulfures, les protons libérés par l'oxydation des sulfures peuvent aussi contribuer aux réactions d'altération chimique des minéraux (Spence et Telmer, 2005). En dissolvant les minéraux naturellement

présents dans l'environnement, les eaux naturelles se chargent d'ions bicarbonates (HCO_3^-) et de silice dissoute (SiO_2), selon les lithologies soumises à l'altération chimique.

Tableau 2.1 : Moyennes globales des concentrations des eaux de pluie, des rivières et des eaux de l'océan en éléments majeurs (mg/L) (tiré de Probst et Probst, 2015)

	SiO_2	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	K^+	SO_4^{2-}	CID	COD
Précipitations atmosphériques	0,3	0,31	0,26	1,46	0,135	2,6	1,37	0,2	1,93
Fleuves et rivières	10,4	13,5	3,6	7,4	1,35	9,6	8,7	10,2	5,37
Océans	4,24	400	1336	11500	390	19775	2784	25,1	0,94

Les variations spatiales dans les concentrations en substances dissoutes des eaux naturelles sont généralement influencées par quatre facteurs principaux, dont (1) la température, (2) l'intensité et la composition chimique des précipitations, (3) la nature des substrats géologiques soumis à l'altération et (3) les processus d'évaporation/cristallisation (surtout dans les régions à climat aride et semi–aride) (Gibbs, 1970; Mackenzie et Garrels, 1971; Meybeck, 1986, 2003; Ouhmidou et al., 2014). De façon générale, les températures élevées et les précipitations intenses favorisent l'altération chimique. La réactivité des minéraux face à l'altération chimique suit la séquence suivante: minéraux carbonatés > silicates mafiques > feldspaths > quartz (White et al., 1999). Les bassins versants constitués de roches sédimentaires carbonatées sont plus facilement altérables que ceux constitués de roches volcaniques, qui sont à leur tour plus vulnérables que ceux dominés par des roches plutoniques (Mackenzie et Garrels, 1971; Meybeck, 1986, 1987; Gaillardet et al., 1997; Rosa et al., 2012; N'guessan et al., 2015; Bondu et al., 2017). Millot et al. (2002) estiment un taux d'altération chimique entre environ 0,35 et 1,55 t/km^2/an pour les roches granitiques au Canada. À titre de comparaison, les taux sont estimés à environ 53,69 t/Km²/an à l'île la Réunion, France (Louvat et Allègre, 1997).

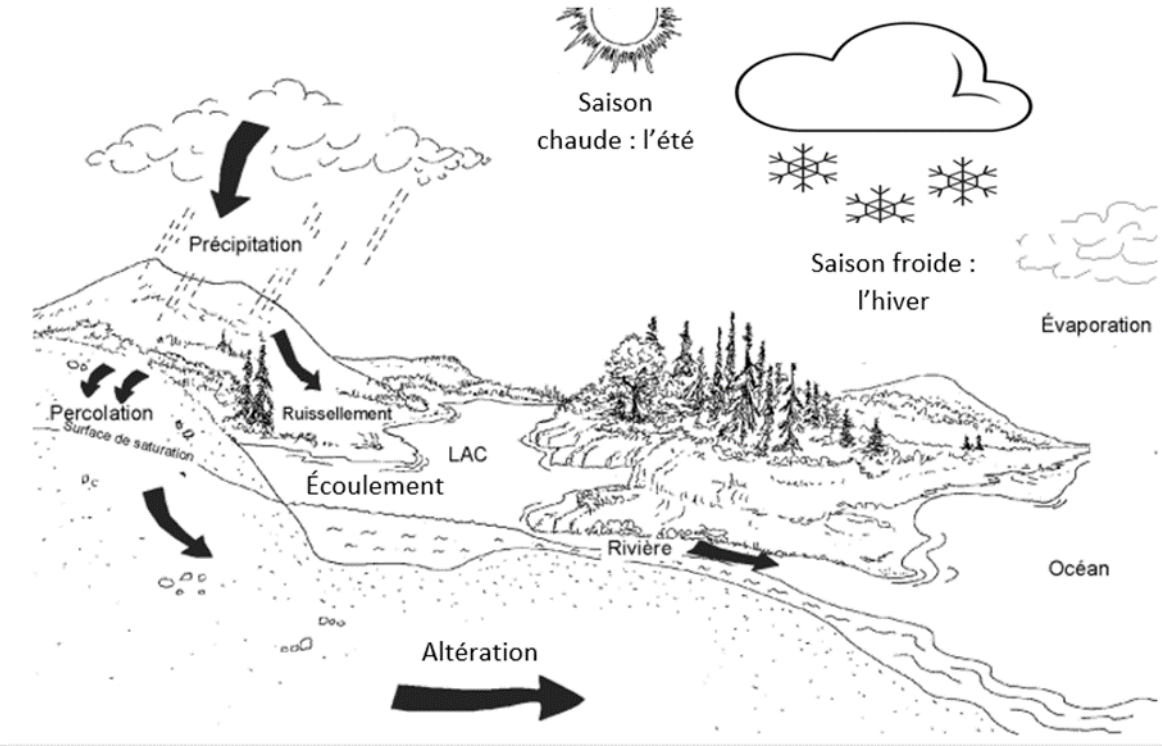


Figure 2.1 : Facteurs intervenant dans le changement de la géochimie de l'eau de surface (Hébert et Légaré, 2000, modifiée)

2.1.2 Sources et flux de salinité dans les effluents miniers

Dans les effluents miniers, la salinité est engendrée principalement par des TDS inorganiques, incluant les composés azotés pouvant être présents en abondance significative (Banks et al., 1997; Chapman et al., 2000; Elgharably et al., 2010; MDDEP, 2012; Tremblay, 2017). Cette salinité peut être générée par les activités liées (1) à l'exploitation du gisement, (2) au traitement de minerai, (3) au traitement de l'effluent et (4) à la recirculation de l'effluent. Le tableau 2.2 présente un sommaire des sources et teneurs en salinité mesurées dans différents sites miniers. La salinité persiste généralement jusqu'aux effluents finaux et peut contribuer à la toxicité dans les milieux hydriques récepteurs (Bowell, 2004). Les effets toxiques liés à la salinité sur les organismes aquatiques peuvent résulter (1) de l'effet d'un ion spécifique, (2) de l'effet combiné de plusieurs ions et (3) du stress osmotique engendré sur les cellules des organismes (Van Dam et al., 2014).

Tableau 2.2 : Les sources potentielles de la salinité dans les effluents miniers et industriels

Source de la salinité	Description	Pays	Références
Effluents des mines de charbon	La mine souterraine Meigs No. 31, exploitant le charbon aux États–Unis (Ohio), génère des effluents miniers fortement chargés en éléments dissous (TDS = 6468 mg/L; SO_4^{2-}= 3672 mg/L; Na^+= 1952 mg/L) responsables de la salinité de ces eaux.	États–Unis	Kennedy et al. (2003; 2005)
Recirculation des eaux dans une mine de charbonnage	Afin de réduire l'utilisation de l'eau et limiter son gaspillage, les eaux sont réutilisées dans certaines mines de charbon en Australie. Cependant, la recirculation des eaux entraine une augmentation considérable de la teneur en sels. Par conséquent, il fut proposé de procéder à la désalinisation de l'eau préalablement à sa réutilisation.	Australie	Moran et Moore (2005)
Eau des pores dans les stériles miniers	Les stériles miniers de la mine abandonnée Rankin Inlet, une mine de $Ni - Cu$ au Nunavut, Canada, ont été déposés sur une zone côtière de la Baie d'Hudson. Les stériles ont toujours été inondés par les eaux de la mer, ce qui provoque notamment une augmentation de la salinité de l'eau interstitielle. Ceci a été une préoccupation environnementale pour la communauté de Rankin Inlet pour plus qu'une trentaine d'années.	Nunavut, Canada	Meldrum et al. (2001)
Pompage de l'eau souterraine dans une mine	Les sites miniers au Québec extraient de l'eau profonde pour maintenir leurs infrastructures à sec. Cette eau pompée est souvent saline, avec des teneurs importantes en TDS (à des profondeurs entre 600 et 800 m, la teneur en TDS atteint souvent environ 300 à 400 g/L). L'extraction des saumures profondes, et qui sont complexes à traiter, est une étape importante dans le dénoyage d'une mine, ce qui présente un défi pour une région comme l'Abitibi.	Québec, Canada	Rouleau et al. (1999)
L'utilisation des fertilisants azotés dans l'agriculture	Les fertilisants sous la forme de nitrate de calcium et de sulfate d'ammonium a entrainé l'augmentation de la salinité au niveau des sols dans plusieurs régions.	Australie	Elgharably et al. (2010)

Tableau 2.2 : Les sources potentielles de la salinité dans les effluents miniers et industriels (suite)

Source de la salinité	Description	Pays	Références
Exploitation de certains minéraux	Dans le désert de l'Atacama, au Chili, l'extraction du lithium se fait par le pompage d'une saumure saline. Les procédés de l'extraction consistent d'abord à stocker la saumure dans de grands bassins d'évaporation. Dans de telles conditions arides, une solution résiduelle saline contenant du lithium ainsi que d'autres éléments (sulfates, bore, magnésium) est obtenue.	Chili	Rollin (2013)
Exploitation minière en climat nordique	L'ajout de sels de déglaçage est parfois requis dans les mines des régions à climat nordique, dans le but d'éviter le gel des différentes installations et équipements. Aux États–Unis, l'ajout des sels de déglaçage ($CaCl_2$) afin d'éviter le gel des routes, installations et équipements, entraine notamment la migration des contaminants vers les eaux (Kaushal et al., 2005). De même, au Canada, la circulation de l'eau saline dans les conduites d'eau dans une mine empêche le gel de cette eau (Udd et Keen, 1998).	États–Unis ; Canada	Udd et Keen (1998); Kaushal et al. (2005)
Usines de désalinisation de l'eau de mer	En Égypte, l'usine de désalinisation de l'eau de la mer Rouge génère des effluents très chargés en TDS (60 000 ppm) par rapport à l'eau de la mer (42 300 ppm).	Égypte	Mabrook, (1994)
Irrigation en climat semi-aride	En raison du pompage d'une eau saline utilisée pour l'irrigation des terrains agricoles en Australie, la salinité des eaux naturelles dans les ruisseaux environnants augmente de 10 à 90 mg/L chaque année.	Australie	George et al. (1997)
Recirculation des effluents domestiques et industriels	En Afrique de Sud, une augmentation remarquable dans les teneurs de TDS a été enregistrée dans les eaux de la rivière Vaal (de 130 mg/L en 1935 jusqu'à environ 1000 mg/L en 1980). Cette augmentation est expliquée par la recirculation des effluents domestiques et industriels qui sont par la suite déversés dans le barrage de la rivière Vaal.	Afrique de Sud	Heynike et McCullough (1982)

2.1.3 Potentiel de dilution des eaux naturelles vs toxicité des effluents salins

La toxicité associée à la salinité (et aux autres substances présentes dans l'eau) est évaluée par des essais de toxicité (tests toxicologiques ou biotests) réalisés en laboratoire. Les essais de toxicité sont réalisés en utilisant des organismes aquatiques vivants et en mesurant l'intensité de leur réponse biologique suite à l'exposition à un contaminant, à une concentration donnée. Deux types de toxicité sont généralement distingués, soit la toxicité aiguë et la toxicité sublétale (ou subaiguë) (Ramade, 1977). La toxicité aiguë concerne les effets résultants d'une courte exposition à un contaminant. L'effet mesuré est la mortalité des organismes aquatiques. La toxicité sublétale, ou subaiguë, concerne les effets résultants d'une longue exposition à une faible concentration de contaminants. L'effet mesuré inclut une évaluation des fonctions vitales des organismes (telles que la reproduction et la croissance). Au Québec, les compagnies minières doivent effectuer un suivi de qualité de l'effluent minier final après traitement, avant le rejet à l'environnement. L'effluent final doit respecter les normes prescrites par la loi (Environnement Canada, 2002). La directive D019 sur les effluents miniers et REMMMD exigent la réussite des essais de toxicité aiguë sur la truite arc–en–ciel *Oncorhynchus mykiss* (O. *mykiss*) et la daphnie *Daphnia magna* (*D. magna*) (Tableau 2.3). Selon le REMMMD, les essais avec la truite et la daphnie sont des tests en eaux douces avec un rejet dans un lac ou une rivière. Lors de rejet dans l'eau de mer, la détermination de la létalité s'effectue avec l'épinoche à 3 épines. Le REMMMD exige également des essais de toxicité sublétale sur une espèce de poissons, d'invertébré, de plante et d'algue lorsque le milieu récepteur est l'eau douce, et sur une espèce de poissons, d'invertébré et d'algue lorsque le milieu récepteur est l'eau marine.

Tableau 2.3 : Les espèces utilisées pour les essais de toxicité

(Bastien et al., 2006; CEAEQ, 2016)

Espèce	*Daphnia magna*	*Oncorhynchus mykiss*
Groupe	Microcrustacé d'eau douce	Poisson
Effet mesuré	Mortalité (%)	Mortalité (%)
Durée d'exposition	48h	96h

Dans le cadre de la réalisation des tests de toxicité aquatique, une série d'échantillons constitués d'un mélange entre l'effluent testé et une eau de dilution est préparée, avec des proportions de 0%, 25%, 50%, 75% et 100%, comme le montre l'illustration de la figure 2.2.

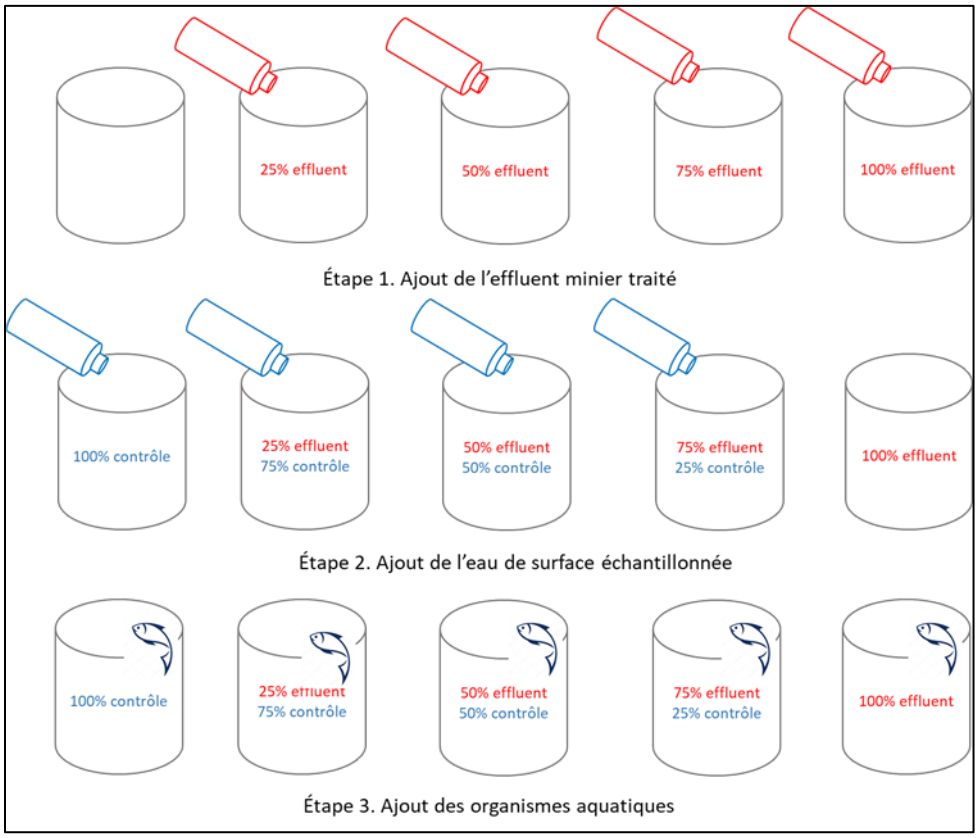


Figure 2.2 : Schéma simplifié des essais de toxicité

Les résultats issus des essais de toxicité aquatiques sont exprimés en Uta (Unité de toxicité aiguë, Uta = 100/CL50, soit la concentration létale pour 50% de la population testée). La toxicité doit être inférieure au niveau de létalité aiguë de la truite arc–en–ciel (*O. mykiss*) et de la daphnie (*D.magna*). En d'autres termes, elle ne doit pas dépasser les normes fixées par la D019 et le REMMMD.

La toxicité aquatique est influencée par plusieurs facteurs, notamment les propriétés physico-chimiques de l'eau (p. ex. : pH, oxygène dissous (OD), alcalinité, dureté), la présence de composés humiques et la concentration en COD (Winner, 1985; De Schamphelaere et Janssen, 2004; Ryan et al., 2009). À titre d'exemple, des essais de toxicité chronique du Cl^- réalisés sur une large gamme

de dureté (10 à 320 mg/L $CaCO_3$) avec *Ceriodaphnia dubia* (*C. dubia*) ont permis d'établir une relation inverse entre la toxicité chronique et la dureté (Elphick et al., 2011a). Selon ces mêmes auteurs, la relation est expliquée par un maintien d'équilibre dans les rapports molaires des cations dans les solutions ayant une dureté plus élevée.

Lasier et al. (2006) ont, quant à eux, constaté une toxicité chronique faible du Cl^- dans une eau dure lors d'essais réalisés avec *C. dubia*. Bien que la majorité des études portant sur la toxicité aquatique concernent les eaux à dureté élevée (dépassant 50 mg/L $CaCO_3$), des travaux ont montré que la toxicité peut également être liée à une faible gamme de dureté. À titre d'exemple, la toxicité du Cu^{2+} sur la *D. magna* augmente dans les eaux à faible dureté, la gamme de pH (5,5 – 8,5) n'ayant pas d'influence marquée sur les résultats (Long et al., 2004). D'autres travaux réalisés avec *C. dubia* ont révélé l'influence du COD sur la toxicité de l'Al^{3+} dans les eaux à faible dureté (Besser et al., 2019). Des essais concernant l'évaluation de la toxicité associée au $NaCl$ ont été réalisés sur les larves d'une moule unionide (glochidie, *Lampsilis siliquoidea*) (Gillis, 2011). L'étude a révélé que l'augmentation de la dureté dans les eaux naturelles offre une protection contre de la toxicité de $NaCl$ pour les espèces aquatiques sensibles. La toxicité de $NaCl$ a diminué de moitié lorsque la dureté passait de 47 à 99 mg/L $CaCO_3$ (Gillis, 2011). Par ailleurs, la toxicité des nitrates est également influencée par la dureté de l'eau (Camargo et al., 2005; Baker et al., 2017).

Quelques cas documentés font référence à l'évaluation des impacts potentiels et de la toxicité des eaux minières salines en contexte de climat tempéré et froid sur les milieux aquatiques naturels:

- Effluents des mines d'or et de métaux de base : Des effluents traités issus d'une mine d'or et d'une mine de Pb , Zn et d'Ag sont déversés dans des cours d'eau douce en Alaska, aux États–Unis. Ces effluents se caractérisent par des concentrations en TDS d'environ 2000 mg/L. Des tests de toxicité réalisés sur des larves de chironome (connus sous le nom de vers de vase) et sur des truites arc–en–ciel ont révélé que les larves de chironome sont plus sensibles aux concentrations en TDS > 1100 mg/L que les truites arc–en–ciel (Chapman et al., 2000).
- Impacts de l'exploitation minière sur les eaux souterraines : L'activité minière à Cornwall, en Angleterre, a accéléré les écoulements souterrains, ce qui a conduit à un mélange entre les eaux récentes et les eaux anciennes (profondes et très salines). Le mélange a engendré une augmentation de la salinité des eaux souterraines à environ 19 100 mg/L (Edmunds et

al., 1984, 1985). Le pompage de saumures, qui sont complexes à traiter, représente également un défi pour plusieurs mines du Bouclier canadien (Rouleau et al., 1999).

- Exploitation de certains minéraux : Dans plusieurs mines de potasse en Saskatchewan, au Canada, un à deux litres de saumure et deux kilogrammes de résidus sont produits durant l'extraction et le raffinage d'un kilogramme de minerai (Gibb, 2017). La saumure, sursaturée en Na^+, K^+ et Cl^-, est pompée dans des étangs. Le site est associé à un risque majeur de migration de saumures vers les eaux souterraines et présente un potentiel de toxicité pour les organismes aquatiques du milieu récepteur.
- Composés azotés : Les sites miniers Kiruna et Boliden, au nord de la Suède, génèrent des effluents contaminés par des composés azotés (avec des concentrations allant jusqu'à 25 mg/L en nitrates et 15 mg/L en azote ammoniacal) provenant essentiellement des explosifs non détonnés. Ces eaux ont des impacts directs sur les milieux récepteurs aquatiques naturels (Frandsen et al., 2009). Des essais de toxicité ciblant des composés azotés sur des jeunes *Litopenaeus vannamei* (*L. vannamei*) dans des eaux à faible salinité ont été réalisés par Valencia-Castañeda et al. (2018). En augmentant le temps d'exposition de 24h à 96h, les auteurs suggèrent que les nitrates sont plus toxiques que l'azote ammoniacal dans les eaux à faible salinité. Cette toxicité augmente significativement avec l'augmentation de la salinité de l'eau.

2.2 Modélisation géochimique

Les modèles géochimiques constituent des outils efficaces permettant d'interpréter et d'améliorer la compréhension des données hydrogéochimiques (Bethke, 1996). La modélisation géochimique consiste à réaliser des calculs appuyés sur des données géochimiques pour représenter l'état d'un système ou son évolution. Les approches incluent notamment des calculs : (1) d'équilibres thermodynamiques, (2) de spéciation et d'indices de saturation, (3) de résultantes de mélanges et (4) de cinétique de réactions. Plusieurs logiciels s'appuient sur des codes reconnus pour la modélisation chimique, dont PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999; Charlton et Parkhurst, 2002), Visual Minteq (Allison et al., 1990), *The Geochemist's Workbench* (Bethke et al., 2020), ORCHESTRA (Meeussen, 2003), Hydra/Medusa (Puigdomenech, 2017) et Diagrammes (Simler, 2007) (Figure 2.3). Parmi ces exemples, le code de type « *open source* » PHREEQC représente l'un des choix les plus utilisés, notamment en raison de sa capacité à réaliser plusieurs calculs

thermodynamiques et à générer des modèles prédictifs et inverses (Halim et al., 2005; Cloutier et., 2006; Tiruta-Barna, 2008; Bisone et al., 2016; Drapeau, 2019). D'autres logiciels présentent l'avantage d'offrir des interfaces plus conviviales pour les utilisateurs. À titre d'exemple, *The Geochemist's Workbench*® (GWB) est un logiciel de modélisation géochimique permettant de simuler des réactions chimiques, de tracer des diagrammes de stabilité chimique, de modéliser le transport réactif des substances et d'illustrer les résultats issus de ces calculs (Bethke et al., 2020). Le logiciel comporte plusieurs modules permettant d'accomplir des tâches spécifiques :

- *Act2* est un module qui détermine la dominance des espèces chimiques dans un système. Il permet notamment de tracer des diagrammes Eh (potentiel redox)-pH;
- *Rxn* est un module qui, entre autres choses, équilibre automatiquement les réactions chimiques entre les minéraux, les espèces dissoutes et les gaz;
- *Tact* est un module permettant d'évaluer l'effet de la température sur la stabilité chimique des espèces et des minéraux;
- *SpecE8* est un module permettant la détermination de la spéciation des espèces chimiques dans un système aqueux donné. Les indices de saturation, la sorption des espèces sur plusieurs types de surfaces ainsi que la fugacité et la pression partielle des gaz dissous dans un fluide sont considérés;
- *Gtplot* est un module servant à construire des graphiques et des diagrammes à partir de données issues des autres modules;
- *TEdit* est un éditeur graphique qui permet la modification (et la création) des données thermodynamiques utilisées par le programme.

Les logiciels utilisés lors de la modélisation géochimique permettent l'estimation des comportements des espèces chimiques. Cependant, ils présentent très souvent des limitations lors de l'analyse des données. Certains logiciels ne prennent pas en considération les cinétiques des réactions, d'autres présentent parfois des bases de données incomplètes et les différents logiciels utilisent des algorithmes différents (Drapeau, 2019). En ce sens, la modélisation géochimique doit s'appuyer sur une représentation conceptuelle du système étudié ainsi que sur des hypothèses permettant de simplifier les problèmes étudiés.

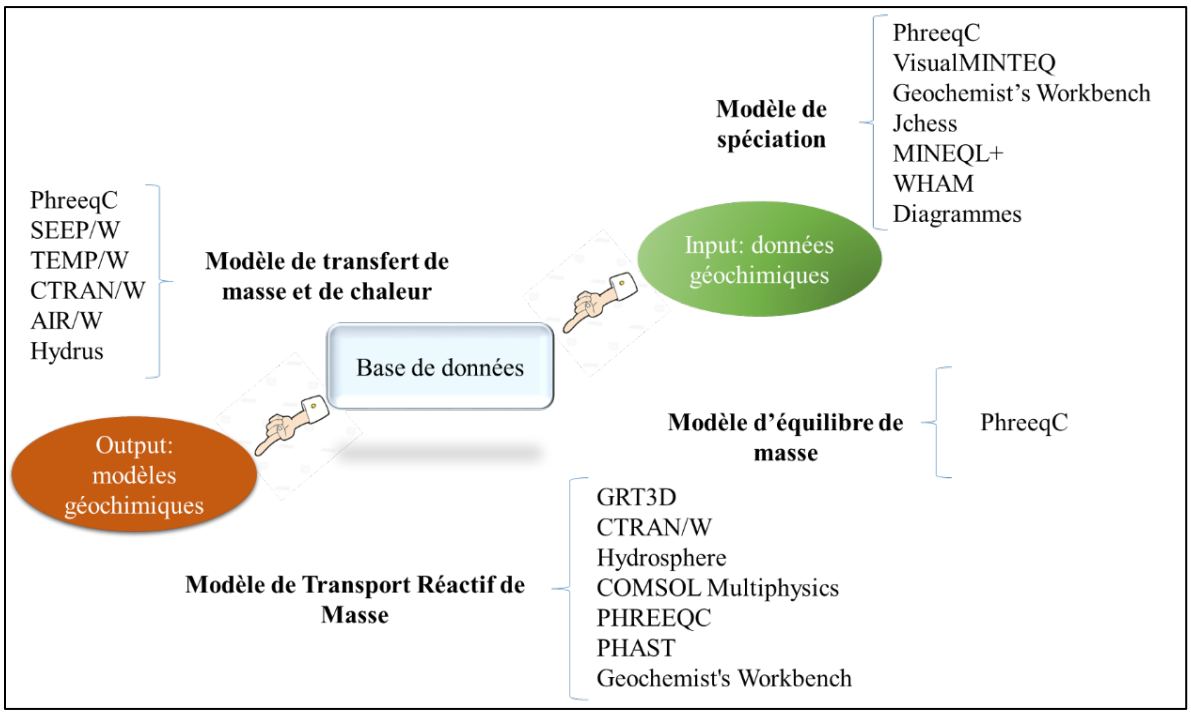


Figure 2.3 : Modèles géochimiques et processus de modélisation

Les approches de modélisation s'avèrent des outils pertinents pour la prédiction de la composition chimique d'une eau après mélange. Le tableau 2.4 illustre quelques études récentes se basant sur la modélisation. À titre d'exemple, Pope et al. (2018) ont pu prédire l'impact du DMA sur les eaux naturelles à court (<1 an), moyen (3-20 ans) et long terme (62-138 ans) et identifier les éléments chimiques responsables de l'acidité (Fe^{2+}, Al^{3+} et H^{+}). Une étude plus récente a montré que la modélisation géochimique (avec Visual MINTEQ) permet de documenter le comportement géochimique des métaux dans les eaux d'estuaire, un endroit où des eaux présentant des compositions chimiques contrastées sont mélangées (eaux douces vs salines) (Mosley et Liss, 2020). Ces auteurs ont observé que le Zn^{2+} peut-être désorbé des oxydes de fer en réponse à des modifications du pH (Mosley et Liss, 2020). La même étude a montré que le comportement géochimique des métaux est influencé par la MOD et la charge de surface des particules. Dans une telle étude, la modélisation géochimique fournit une base quantitative pour l'évaluation des processus qui contrôlent la composition chimique de l'eau. Une telle approche revêt une importance significative en contexte minier, alors que des eaux présentant des compositions chimiques contrastées sont mélangées avant leur rejet à l'environnement.

Tableau 2.4 : Exemples d'études utilisant la modélisation

Objectif de l'étude	Région	Références
Prédiction de la libération des métaux et d'acidité en contexte minier. Suivi de l'évolution de la chimie de drainage minier (DM) dans les mines du charbon.	Nouvelle-Zélande	Pope et al. (2018)
Modélisation des mélanges entre les eaux du drainage minier acide (DMA) et les rivières naturelles afin d'évaluer les impacts des rejets miniers acides sur les ressources hydriques.	Mozambique	Nhantumbo et al. (2016; 2018)
Détermination du comportement géochimique des éléments ciblés au sein des estuaires suite aux mélanges entre l'eau de la mer et l'eau de rivière.	-	Mosley et Liss (2020)
Prédiction de la distribution et de la mobilité des espèces de métaux en phase aqueuse ou dans des conditions d'équilibre entre la phase solide et la phase liquide par la modélisation de l'équilibre géochimique. Évaluation de la stabilisation chimique des sols remédiés après contamination par le vanadium.	Chine	Zou et al. (2019)
Évaluation du risque de la variation des concentrations et de la spéciation des métaux dans les eaux souterraines sur la santé humaine.	Chine	Zhang et al. (2018)

2.3 Isotopes de l'azote et de l'oxygène des composés azotés

Les approches de traçage isotopique appuyées sur les isotopes stables (p. ex.: $\delta\ ^{2}H$, $\delta^{15}N$, $\delta^{18}O$) constituent des outils éprouvés et largement employés en géosciences afin de discriminer la provenance de certaines espèces chimiques dans l'eau (Savard et al., 2007; Bordeleau et al., 2008; Widory et al., 2009; Degnan et al., 2015; Hendry et al., 2018). Cependant, les techniques isotopiques appuyées sur l'utilisation des isotopes stables légers demeurent à ce jour largement sous-exploitées en contexte minier. Dans la littérature scientifique, plusieurs méthodes sont employées pour la préparation des échantillons destinés à l'analyse des isotopes de l'azote. Pour $\delta^{15}N - NO_3$, trois principales méthodes sont employées (Smirnoff et al., 2012) :

- La méthode biologique qui utilise des bactéries dénitrifiantes (*Pseudomonas aureofaciens*) pour la réduction des nitrates en nitrites. Cette méthode permet de déterminer simultanément les valeurs $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ de l'échantillon de NO_3^- en mesurant les valeurs $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ du N_2O produit (Université de Calgary, 2014)[2].
- La méthode chimique qui utilise des composés chimiques pour la conversion des nitrates en nitrites puis la réduction de ces derniers en oxydes nitreux (McIlvin et Altabet, 2005).
- La méthode des colonnes échangeuses d'anions s'appuie sur l'utilisation de colonnes contenant une résine qui adsorbe les ions NO_3^- lors de la percolation d'un échantillon liquide. Les ions adsorbés sont ensuite récupérés par élution. La solution récupérée lors de l'élution est séparée en aliquotes destinées à subir divers traitements de préparation avant la mesure des compositions isotopiques (Silva et al., 2000).

Pour $\delta^{15}N - NH_3$, trois méthodes principales sont utilisées (Smirnoff et al., 2012) :

- Velinski et al. (1989) suggèrent la méthode de distillation de Kjeldahl avec digestion ultérieure pour assurer la conversion du NH_4^+ en N_2. Ensuite, le N_2 sera analysé par spectrométrie de masse.
- La méthode de micro-diffusion s'appuie sur l'utilisation de filtres qui récupèrent l'ammoniaque diffusant sous forme gazeuse ($NH_{3\,(g)}$). Le gaz ainsi récupéré est issu de l'échantillon et est produit par la transformation des ions ammonium (NH_4^+) par augmentation du pH (> 9) (Sebilo et al., 2004).
- Une méthode proposée par l'université de Massachusetts qui se base sur l'oxydation des ions NH_4^+ en NO_2^- puis leur réduction en N_2O avec une solution d'azoture de sodium.

Parmi les exemples d'application concluants, une approche isotopique a notamment été utilisée afin de tracer les sources d'azote et de définir les processus de transformation des composés azotés dans une mine de charbon de Colombie-Britannique, au Canada (Hendry et al., 2018). La méthode de traçage employée ciblait la composition isotopique de l'azote ($\delta^{15}N$) des nitrates (NO_3^-).

[2] http://www.ucalgary.ca/uofcisl/techniques

L'approche a permis de quantifier les effets des réactions de nitrification et de dénitrification sur la composition isotopique des nitrates et de mieux comprendre la transformation des composés azotés à l'échelle du site étudié. Les compositions isotopiques ($\delta^{15}N$) mesurées dans les eaux issues des stériles miniers ont également permis de conclure que l'azote présent sous forme de nitrate provenait des opérations de dynamitage. La figure 2.4 illustre, de façon conceptuelle, le résultat des processus engendrant un fractionnement isotopique sur les nitrates.

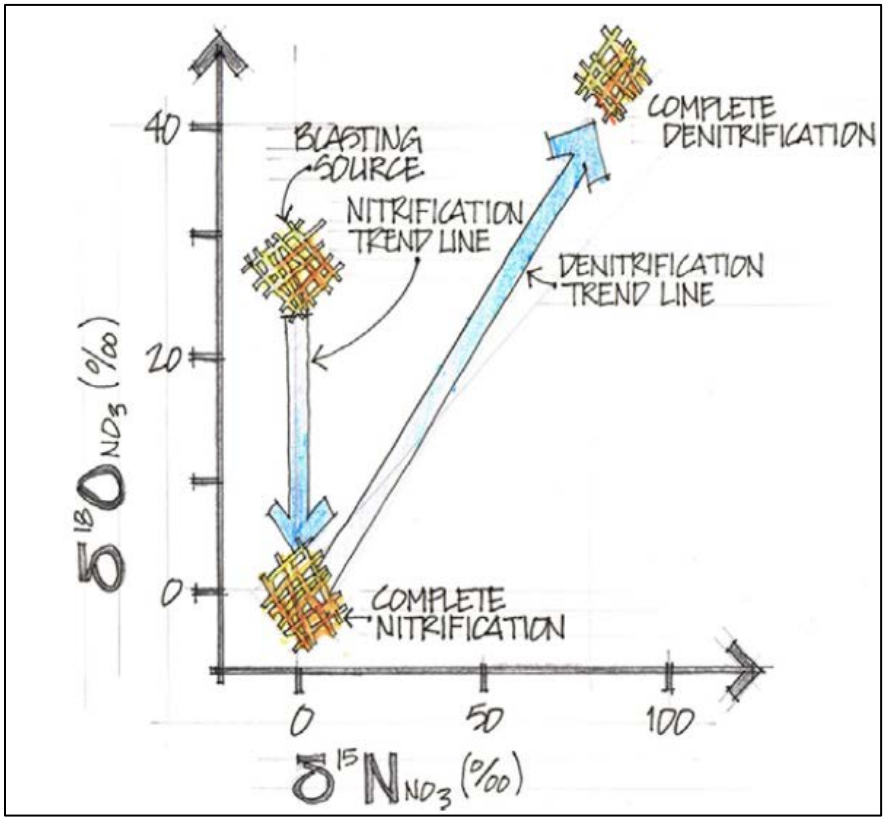


Figure 2.4 : Schéma récapitulatif du traçage des sources d'azote et des processus de transformation des composés azotés dans un site minier au Canada (Hendry et al., 2018)

L'approche de traçage isotopique de l'azote a aussi été employée sur un site minier en Suède (Nilsson et Winderlund, 2017). À cet endroit, les compositions isotopiques de l'azote des nitrates et de l'azote ammoniacal ont été mesurées ($\delta^{15}N - NO_3^-$; $\delta^{15}N - NH_4^+$) dans le but de discriminer la contribution relative des principales sources d'azote (Figure 2.5). Les calculs proposés par les auteurs suggèrent quatre sources potentielles des composés azotés :

- Explosifs non détonnés;
- Nitrates provenant des eaux souterraines;
- Nitrification (à partir des explosifs non détonnés);
- Composés azotés provenant du lixiviat des stériles, contenant de l'azote provenant d'explosifs non détonnés. La contribution majeure des composés azotés (principalement les nitrates) dans la mine provient de cette source.

Les résultats suggèrent que l'eau de dénoyage de la mine en référence contient du NO_3^- qui s'est infiltré vers les eaux souterraines sur le site minier. L'eau lixiviée des stériles présente une source potentielle d'azote.

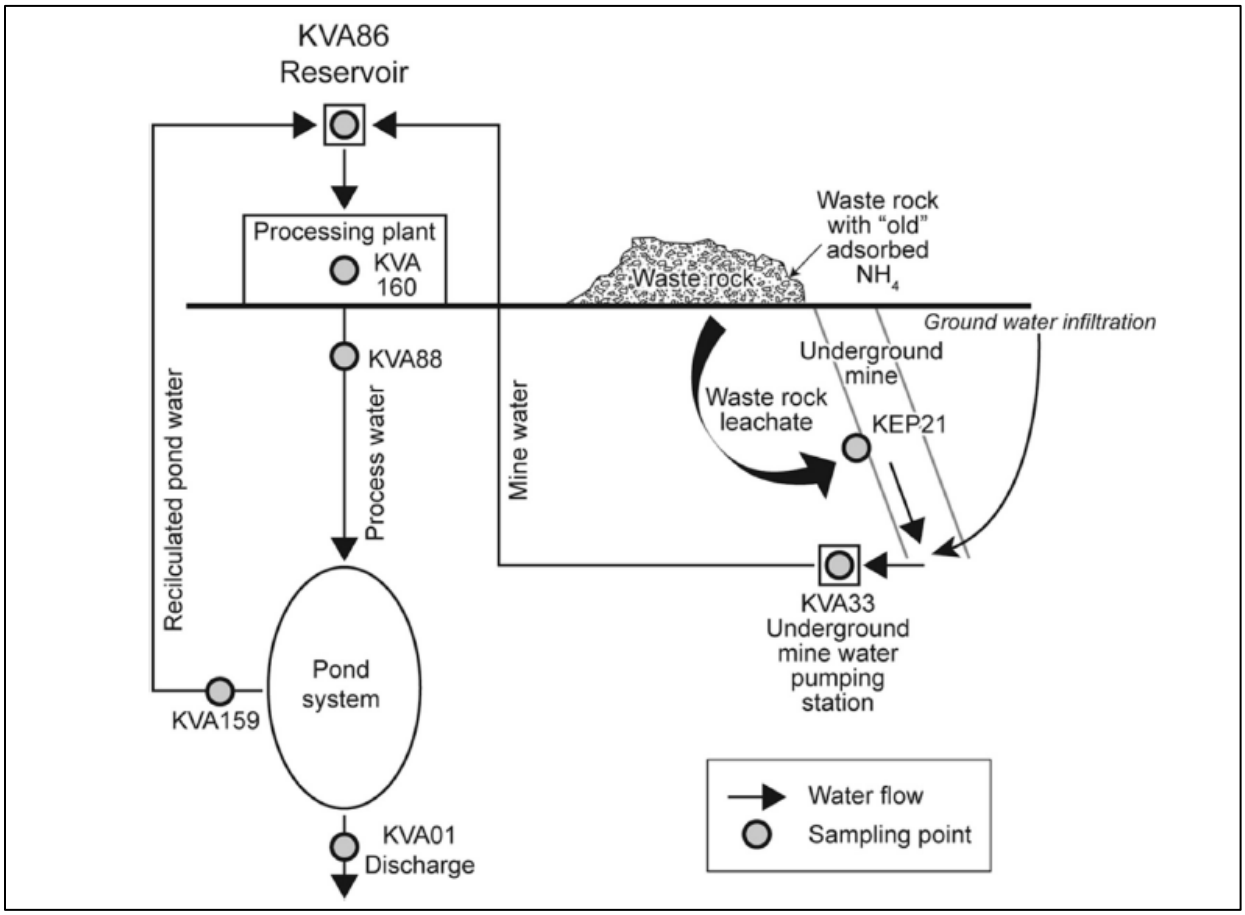


Figure 2.5 : Schéma simplifié des eaux circulant dans le site minier (Nilsson et Widerlund, 2017)

CHAPITRE 3 ZONE D'ÉTUDE

Le présent chapitre fournit une description sommaire de la zone d'étude. Il propose une synthèse du contexte géologique et hydrogéologique de la zone d'étude.

3.1 Localisation de la région d'étude

La zone d'étude couvre une superficie d'environ 65 000 km² et se situe dans le nord-ouest du Québec, dans la région administrative de l'Abitibi-Témiscamingue (Figure 3.1). L'Abitibi-Témiscamingue est limitée au Nord par le Nord-du-Québec, au Sud par les Outaouais, à l'Est par la Mauricie et à l'Ouest par la province Ontario. Elle se caractérise par une diversité géologique importante et une saisonnalité marquée.

Figure 3.1 : Localisation du secteur d'étude

3.2 Contexte géologique

Le Bouclier canadien est subdivisé en sept provinces géologiques. La région de l'Abitibi-Témiscamingue recoupe deux d'entre elles, soit la Province du Grenville (à la limite sud de la région) et la province du Supérieur, plus au nord (Veillette et al., 2004). La province du Supérieur est connue par sa richesse en termes de minéralisations (Au^{2+}, Ag^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Li^{2+}) (Lucas et St-Onge, 1998). À échelle régionale, la Province du Supérieur est subdivisée en deux sous-provinces séparées par la faille de Cadillac-Larder Lake (Figure 3.2):

- La sous-province du Pontiac. Il s'agit d'un domaine de gneiss métasédimentaires et de granitoïdes du Néoarchéen situé au sud de la ceinture de roches vertes de 1'Abitibi, le long de la bordure Sud-Est de la Province du lac Supérieur au Québec (Piette-Lauzière, 2017). La sous-province du Pontiac est limitée au sud par le front de Grenville et constitue une région tectonique d'ampleur importante. À la limite nord du Pontiac, la faille Cadillac-Larder Lake sépare la sous-province du Pontiac de la sous-province de l'Abitibi. Les roches sédimentaires du Supergroupe de Huronian (Paléoprotérozoïque) et les strates de l'Ordovicien-Silurien du graben du lac Témiscamingue surmontent, en discordance, les roches du Pontiac à la limite ouest de la région d'étude. Du point de vue lithologique, la sous-province du Pontiac est constituée principalement par : (1) une dominance des roches sédimentaires turbiditiques au nord du Groupe Pontiac montrant des traces du métamorphisme d'intensité faible à moyenne; (2) un ensemble d'intrusions granitiques, d'unités pegmatitiques et de paragneiss appelé « batholite de Decelles » et (3) des roches volcaniques et sédimentaires faiblement métamorphisées de la ceinture de roches vertes de Belleterre- Angliers au Sud. La sous-province du Pontiac comporte des gîtes d'or primaires, des gîtes de sulfures de nickel et des pegmatites à métaux rares (Piette-Lauzière et al., 2019).

- La sous-province de l'Abitibi. Il s'agit d'un domaine dominé par des roches granitiques et des roches vertes du Néoarchéen (Legault et Lalonde, 2009). Il s'agit de l'une des plus vastes ceintures de roches volcano-sédimentaires de l'Archéen, et l'une des principales régions minières à l'échelle mondiale (Mueller et Donaldson, 1992; Thurston et al., 2008; Mueller et al., 2009). Ses roches Archéennes sont également parmi les plus vieilles du monde. La zone tectonique de Kapuskasing, une zone intracratonique de chevauchement et

une zone de coulissage du Néoarchéen-Paléoprotérozoïque, limite la sous-province de l'Abitibi à l'Ouest. Au sud-est, des contacts tectoniques divisent la sous-province de l'Abitibi des roches néoarchéennes de la sous-province du Pontiac et des gneiss de la province de Grenville. Du côté Sud, les séquences de rift-marge passives surmontent, en discordance, les roches de la sous-province de l'Abitibi. Au nord, la sous-province de l'Abitibi est limitée par les gneiss et les roches plutoniques archéennes de la ceinture plutonique d'Opatica (Guay, 2018).

- La province de Grenville. Il s'agit d'une province géologique située au sud de la sous-province du Pontiac. Âgée du précambrien, elle se distingue du reste du Bouclier canadien principalement par une succession de roches métamorphiques, de marbres et d'autres roches métasédimentaires selon un vaste assemblage géologique d'orientation NE-SO (Rivers et al., 2012; Turlin et al., 2019).

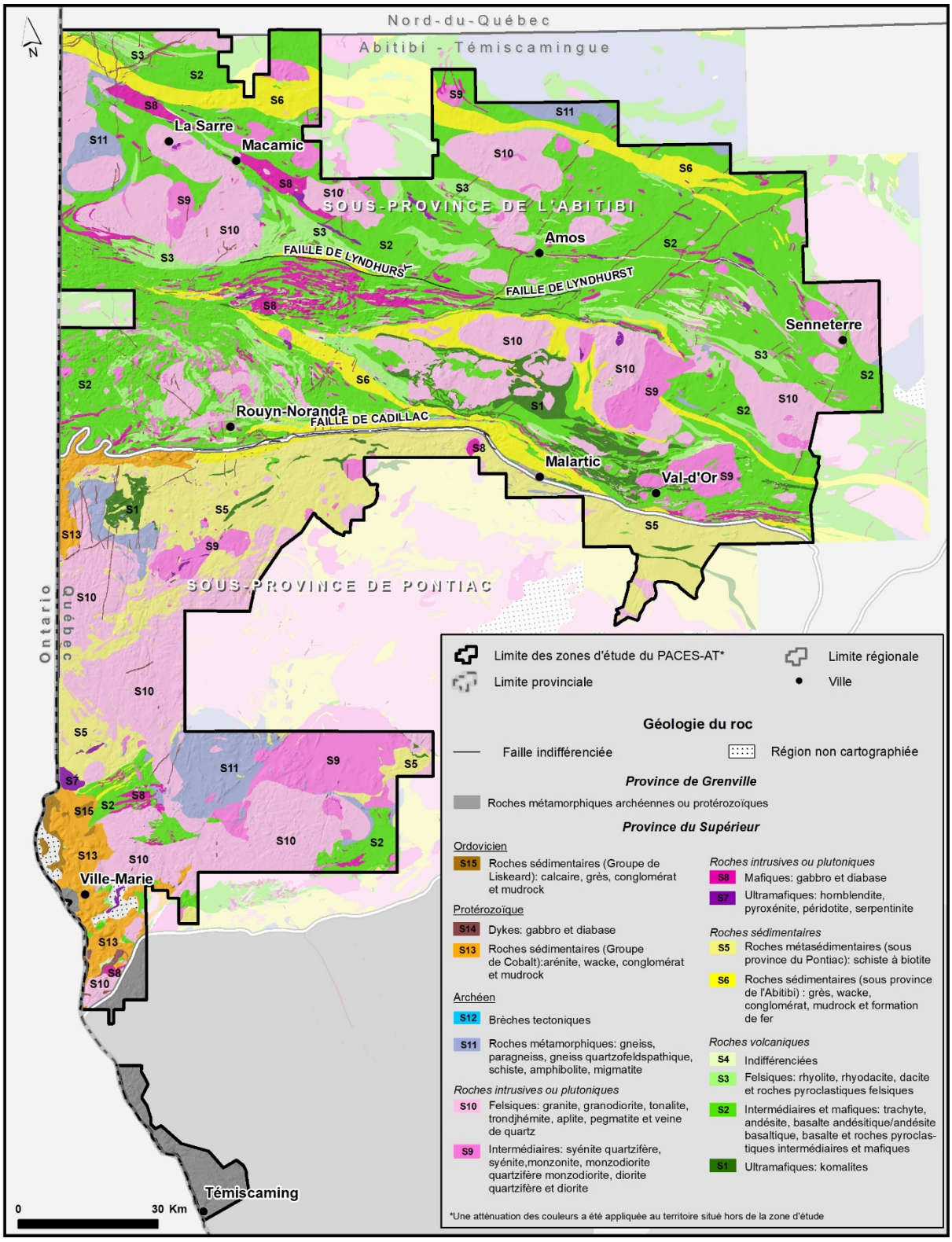


Figure 3.2 : Géologie du roc de la zone d'étude

3.3 Géologie de surface

Le socle rocheux précambrien de la région est masqué en grande partie par les dépôts meubles issus du cycle de glaciation-déglaciation initié au Wisconsinien. La figure 3.3 illustre la colonne stratigraphique synthèse de la région d'étude (Veillette, 1996). L'unité de dépôt meuble la plus ancienne de la région consiste en un till à matrice de sable et de silt (Cloutier et al., 2015). Cette unité mise en place à la base de l'islandais Laurentidien affleure principalement en marge des affleurements rocheux constituant les principales collines de la région. Le till se retrouve aussi par endroits enfoui sous des dépôts plus récents (Roy et al., 2015). De façon générale, le till présente une composition minéralogique dont les variations spatiales sont héritées de la composition du socle rocheux proximal et du transport glaciaire. Les dépôts fluvioglaciaires (eskers et moraines) de la région se sont déposés principalement en milieu aquatique. Lors du retrait des glaces, des eaux de fonte s'infiltraient au sein de tunnels intra et sous-glaciaires pour faire émergence au front du glacier en retrait, au sein d'un lac proglaciaire (Dyke, 2004). La pression forte hydrostatique au sein des tunnels intra- et sous-glaciaires permettait le transport de particules grossières (sables et gravier) et de blocs hétérométriques. À l'émergence des tunnels sous-glaciaires en milieu aquatique, la perte d'énergie résultant de la réduction de pression hydrostatique engendrait le dépôt de blocs rocheux au sein d'une matrice des sables et graviers grossiers et hétérogènes alors que les particules plus fines demeuraient en suspension dans les eaux proglaciaires. Le retrait des glaces s'effectuant généralement selon un axe d'orientation (approximative) sud-nord au sein de la région, le processus de dépôt des sédiments fluvioglaciaires a résulté en la formation de vastes cordons de sables et graviers d'orientation sud-nord formant des crêtes topographiques (Dyke, 2004). La présence du lac préglaciaire Barlow-Ojibway au front glaciaire a subséquemment engendré le dépôt de sédiments glaciolacustres d'eau profonde sur une vaste proportion de la région. Ces dépôts sont en partie composés de varves centimétriques de silt et d'argile. Avec la progression du processus de déglaciation et le rebond isostatique associé, le lac proglaciaire Barlow-Ojibway s'est d'abord scindé en deux (lac Barlow au sud; lac Ojibway au nord), jusqu'au drainage de ces deux entités lacustres vers des exutoires libérés de glace au niveau du fleuve Saint-Laurent et de la Baie James. Le retrait des eaux glaciolacustres ayant permis l'exondation des terres, l'action du vent a formé des dunes qui furent subséquemment stabilisées par la végétation. Les conditions humides et froides prévalant suite à la déglaciation furent ensuite favorables au développement de vastes

complexes tourbeux qui occupent aujourd'hui le sommet de la colonne stratigraphique régionale (Veillette, 1994).

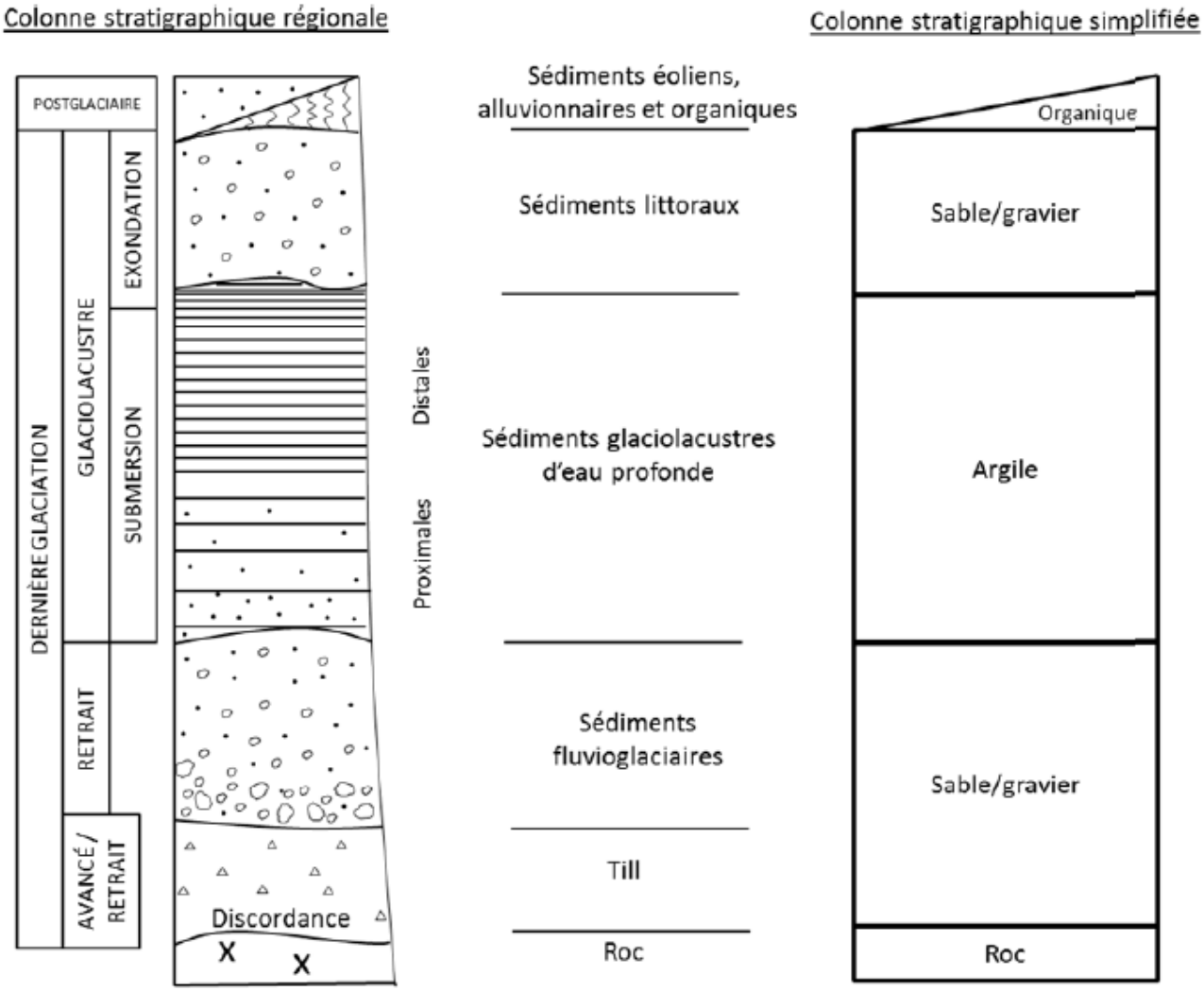


Figure 3.3 : Colonne stratigraphique synthèse de la région d'étude (adaptée de Veillette, 1996)

3.4 Contexte hydrogéologique

L'Abitibi-Témiscamingue est une région qui se caractérise par l'étendue de son réseau hydrographique. De nombreuses rivières, cours d'eau et lacs couvrent environ 7500 km² de la région (Observatoire de l'Abitibi-Témiscamingue, 2007). La figure 3.4 présente le réseau hydrographique de la région ainsi que les limites des bassins versants de niveau 1. Les trois bassins versants de la région sont ceux des rivières Harricana, Moose et des Outaouais (Cloutier et al., 2016). Le bassin versant de la rivière Harricana est parmi les plus importants de la région. Il

couvre une superficie d'environ 17 000 km² prenant source dans les lacs Mouriers pour se jeter dans la Baie James (OBVAJ, 2014). Le bassin versant des Outaouais supérieur s'écoule pour sa part en direction du Saint-Laurent et occupe environ 64% de la zone d'étude (Cloutier et al., 2016). Plusieurs ouvrages et travaux hydrauliques existent dans la région, dont 119 barrages. Le bassin versant de la rivière Moose recueille les eaux de plusieurs rivières. Il se déverse dans la Baie James. Les bassins versants des rivières Moose et des Outaouais sont partagés entre les provinces du Québec et de l'Ontario. La question de la protection des ressources hydriques de la région constitue un enjeu majeur, notamment en lien avec le développement d'activités d'extraction de ressources naturelles (Nadeau et al., 2015; Cloutier et al., 2016).

En plus des eaux de surface, l'eau souterraine constitue en région une ressource d'importance critique, approvisionnant en eau potable près de 70% de la population régionale. Quatre principaux types d'aquifères sont observés sur le territoire (Cloutier et al., 2016; Nadeau et al., 2018; Rey et al., 2018):

- Les aquifères granulaires à nappe libre, principalement constitués de dépôts fluvioglaciaires (eskers, moraines);
- Les aquifères granulaires à nappe captive, principalement constitués de dépôts fluvioglaciaires et de till sous-jacents à une couche de dépôts glaciolacustres à grains fins;
- Les aquifères de roc fracturé à nappe libre, principalement observés au niveau de collines rocheuses;
- Les aquifères de roc fracturé à nappe captive, sous-jacents à une couche de dépôts glaciolacustres à grains fins.

Les formations fluvioglaciaires (eskers et moraines) représentent les meilleurs aquifères de la région (Nadeau et al., 2015, 2018). Ces formations sont principalement constituées de sable et gravier présentant une conductivité hydraulique élevée. Lorsque des dépôts fins sont présents à la marge des dépôts fluvioglaciaires, les conditions sont favorables au développement d'aquifères à fort potentiel (Nadeau et al., 2015). Les eskers représentent donc une importante source d'eau potable en Abitibi-Témiscamingue (Veillette et al., 2004). Les contextes hydrogéologiques de la région peuvent être représentés dans un modèle conceptuel 3D (Figure 3.5). Cette représentation illustre notamment les écoulements de l'eau dans les différentes unités hydrogéologiques et résume les caractéristiques des aquifères précités.

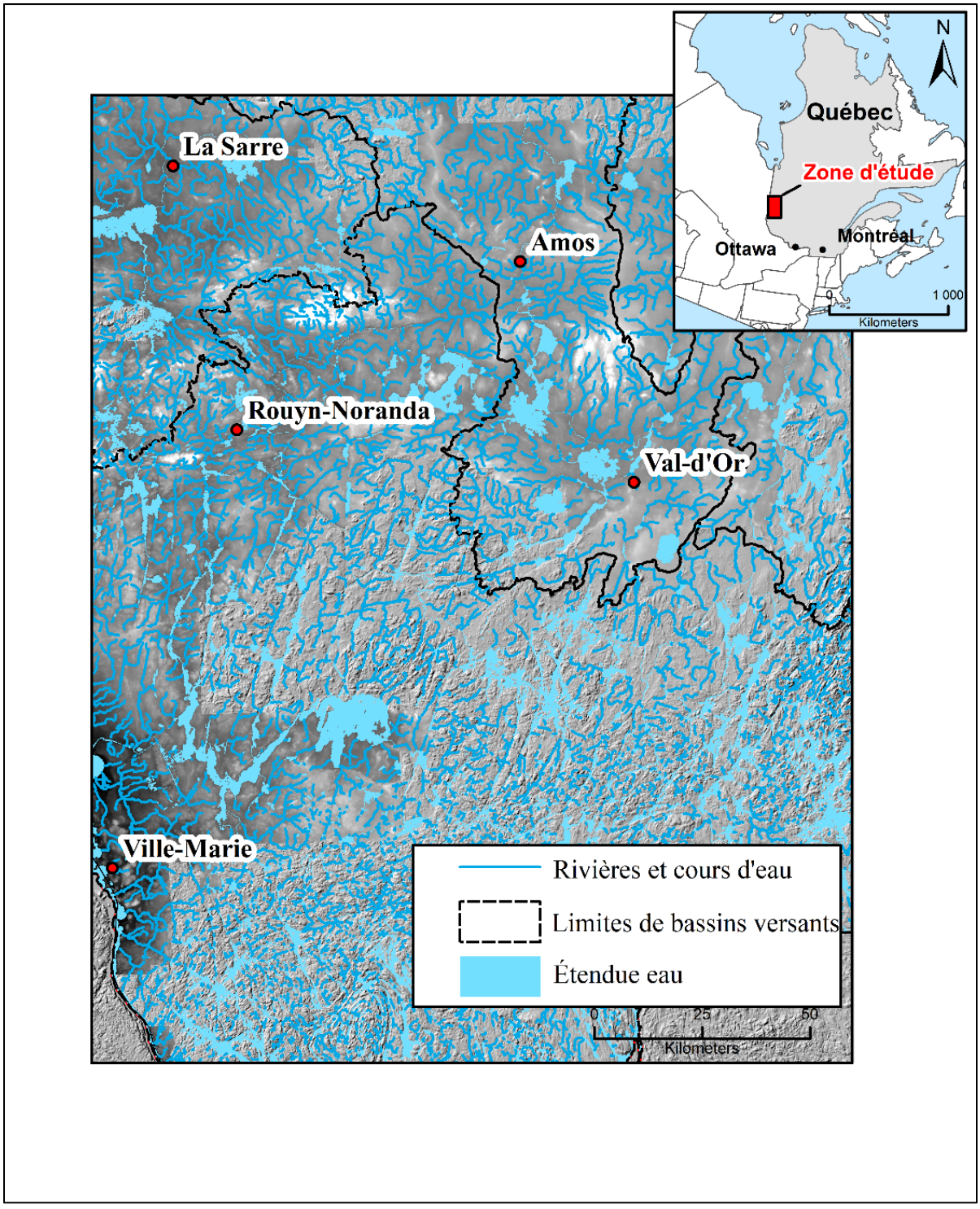
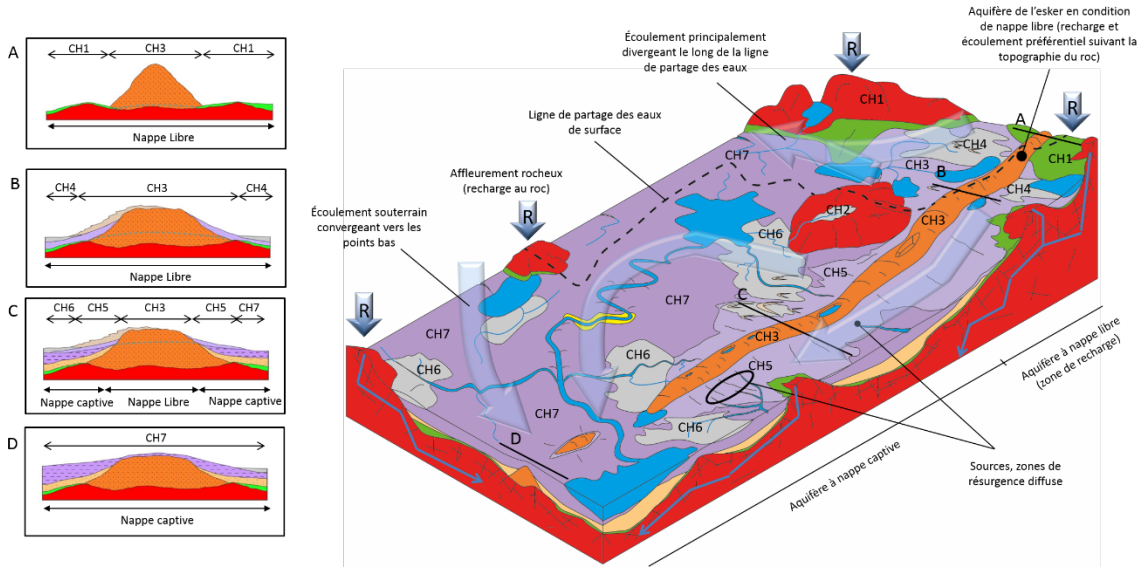


Figure 3.4 : Réseau hydrographique de la zone d'étude



Aquifères à nappe libre

CH 1: Affleurements rocheux et till**;** CH2: Tourbières sur roc**;** CH3: Formations granulaires**;** CH4: Tourbières sur granulaire

Aquifères à nappe captive

CH5: Flancs d'esker Environnements de transition; CH6: Tourbières sur argile; CH7 : Plaine argileuse

Figure 3.5 : Modèle conceptuel des écoulements de l'eau dans les différentes unités hydrogéologiques (Cloutier et al., 2016)

3.5 Contexte hydrogéochimique

Les travaux de Cloutier et al. (2013, 2015, 2016) et de Rey et al. (2018) permettent de présenter un portrait de la composition géochimique de l'eau de surface et de l'eau souterraine des différents aquifères de la région de l'Abitibi-Témiscamingue. Ci-dessous, l'emphase est mise principalement sur la charge en matière dissoute totale (salinité), la teneur en espèces azotées et la composition isotopique des eaux de surface et souterraines naturelles. Pour fins de comparaison, les données associées à certains effluents miniers de la région sont aussi présentées.

Les travaux de Rey et al. (2018) permettent de brosser un portrait de la composition isotopique des eaux naturelles de l'Abitibi-Témiscamingue. Les données disponibles en région suggèrent que la composition isotopique de l'eau des précipitations est comprise entre −217,9‰ et −29,9‰ pour $\delta\,^{2}H$ et -28,4‰ et entre -4,8‰ pour $\delta^{18}O$. Les données définissent une droite des eaux météoriques locale s'exprimant selon (Rey et al., 2018):

$$\delta\,^{2}H = 7{,}84\,\delta^{18}O + 9{,}2\ ‰\ ;\ [n = 195,\ r^2 = 0.99] \qquad \textbf{(3.1)}$$

Ces intervalles de valeurs témoignent de l'effet de la saisonnalité sur la composition isotopique des précipitations, avec des valeurs minimales mesurées lors de la période hivernale et des valeurs maximales mesurées lors de la période estivale. Les eaux de surface de la région définissent pour leur part une droite évaporatoire locale, avec des compositions isotopiques comprises entre −100,8‰ et −68,9‰ pour δ^2H et entre –13,7‰ et -7,6‰ pour δ^{18}O (Rey et al., 2018) :

$$\delta\ ^2H = 3{,}8\ \delta^{18}O - 40{,}22\ ‰\ ;\ [n = 99,\ r^2 = 0.65] \qquad \textbf{(3.2)}$$

En se basant sur le modèle de Craig et Gordon (1965), les auteurs ont estimé des taux d'évaporation/réalimentation (*evaporation over inflow*, E/I) variant entre 0% et 36% pour ces eaux de surface. Les eaux souterraines de la région présentent quant à elles des valeurs comprises entre −107,8‰ et −71,9‰ pour $\delta\ ^2H$ et entre –15,2‰ et -9,4‰ pour $\delta^{18}O$, avec une moyenne régionale de -93,4‰ pour $\delta\ ^2H$ et de -13,3‰ pour $\delta^{18}O$. Ces données révèlent que les eaux souterraines sont distribuées le long de la droite des eaux météoriques, et qu'elles ne présentent généralement pas d'enrichissement en isotopes lourds résultant de l'évaporation, contrairement à ce qui est observé pour les eaux de surface.

Le tableau 3.1, adapté des travaux de Cloutier et al. (2016), présente un sommaire des données relatives à la composition chimique des eaux souterraines en Abitibi-Témiscamingue. Les données disponibles concernant les ions majeurs montrent une prédominance des Cations Ca^{2+} et $Na^+ + K^+$ et une prédominance des anions HCO_3^-, Cl^- et SO_4^{2-} (Cloutier et al., 2016). La figure 3.6 présente les résultats associés aux ions majeurs dans un diagramme de Piper pour les échantillons d'eau de surface.

Tableau 3.1 : Sommaire des données géochimiques relatives aux eaux de surface et souterraines de l'Abitibi-Témiscamingue pour les quatre principaux types d'aquifères

	Aquifères granulaires à nappe libre*			**Aquifères de roc fracturé à nappe libre***			**Aquifères granulaires à nappe captive***			**Aquifères de roc fracturé à nappe captive***			**Eaux de surface****		
	Min.	Med.	Max.	Min.	Med.	Max.	Min.	Med.	Max.	Min.	Med.	Max.	Min.	Med.	Max.
Conductivité électrique (mS/cm)	0,014	0,149	1,102	0,045	0,328	1,451	0,038	0,245	1,487	0,039	0,42	1,844	ND	ND	ND
pH	2,52	7,29	9,15	5,06	7,44	8,52	4,92	7,64	9,38	4,02	7,56	8,76	3,7	6,8	8,5
Alcalinité (mg/L $CaCO_3$)	5	56	380	11	130	460	11	110	490	11	190	540	ND	ND	ND
Dureté (mg/L $CaCO_3$)	0,6	56,5	379,7	1	138,7	525,9	0,6	113,4	468,7	0,3	187,5	914,3	ND	ND	ND
TDS (mg/L)	19	121	772	35	276	942	41	220	822	42	376	1433	0,05	100	500
Ca^{2+} (mg/L)	0,15	17,2	96	0,32	44	130	0,15	34	130	0,084	54	320	0,05	18	77
Cl^- (mg/L)	0,11	0,8	190	0,15	4,85	330	0,14	1,3	380	0,05	2,6	400	0,05	1	22
K^+ (mg/L)	0,05	1,1	15	0,13	1,9	11	0,05	1,6	6,4	0,05	2,1	18	0,05	0,9	3
Mg^{2+} (mg/L)	0,05	3,4	34	0,05	7	61	0,05	6,6	48	0,005	14	49	0,05	3	20
Na^+ (mg/L)	0,6	2,5	120	1	11	300	1,3	5	180	1,5	12	220	0,05	3	20
NO_2^- /NO_3^- (mg/L N)	0,01	0,05	3,1	0,01	0,04	5,7	0,01	0,05	1,8	0,01	0,02	6,2	ND	ND	ND
N-NH_3 (mg/L N)	0,01	0,01	0,74	0,01	0,04	0,54	0,01	0,03	0,58	0,01	0,08	2,9	ND	ND	ND
SO_4^{2-} (mg/L)	0,25	7,1	78	0,25	12	250	0,05	7,7	35	0,05	7,9	870	0,05	4	21

* Cloutier et al. (2016)
** Rey et al. (2020)
ND : non disponible

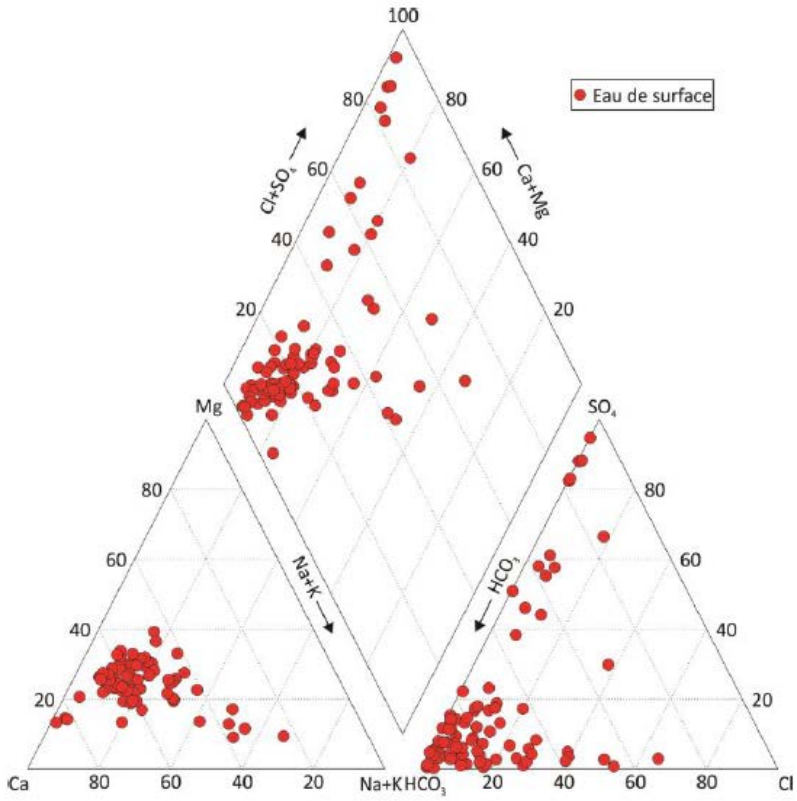


Figure 3.6 : Diagramme de Piper présentant la répartition des échantillons d'eau de surface de l'Abitibi-Témiscamingue (Cloutier et al., 2016)

Le Québec est un territoire qui est marqué non seulement par une multitude des systèmes aquatiques naturels (lacs, rivières, fleuves) se trouvant au sein d'environnements géologiques variés, mais aussi par un climat à forte saisonnalité susceptible d'influencer la géochimie de ces eaux. C'est dans ce contexte que le ministère de l'Environnement du Québec a développé des réseaux de suivi environnementaux, afin de suivre l'état des différents systèmes aquatiques sur toute la superficie de la province. Le tableau 3.2 montre les concentrations d'espèces dissoutes ciblées dans certaines eaux naturelles de l'Abitibi-Témiscamingue. Les valeurs minimales et maximales y étant rapportées permettent d'illustrer les changements induits par la saisonnalité sur la composition chimique des cours d'eau. Le tableau présente aussi des données de concentrations en espèces azotées pour trois effluents issus de mines situées dans la région de Abitibi-Témiscamingue. Ces composés ne sont pas directement réglementés par la D019. Le Règlement sur la qualité de l'eau potable indique néanmoins une limite de 10 mg/L sur les concentrations en

NO_2^- et NO_3^- (MDDELCC, s.d.c). Les concentrations en NO_2^- et NO_3^- rapportées au tableau 3.2 suggèrent des valeurs allant de 0,13 et 0,22 mg/L. Les concentrations en azote ammoniacal sont pour leur part comprises entre 0,01 et 0,03 mg/L. Ces données suggèrent que les composés azotés sont présents dans les eaux naturelles de la région à des concentrations très faibles par rapport aux effluents miniers rapportés.

Tableau 3.2 : Concentrations (mg/L) des ions majeurs et des composés azotés dans les eaux naturelles du Bouclier canadien et les effluents miniers (E1, E2, E3) de la région de l'Abitibi-Témiscamingue

Station	08A10010	08A10011	08010064	04300002	-	-	-
Site	Dagenais[a]	La Sarre[a]	Harricana[a]	Kinojévis[a]	E1[b]	E2[b]	E3[c]
CS*	ND	ND	136	71	ND	ND	ND
pH	ND	ND	7,2	7	7,5 ± 1	7,9 ± 0,04	7,7
Dureté	ND	ND	58,1	28,2	ND	ND	ND
$\boldsymbol{Ca^{2+}}$	ND	ND	18	8	ND	ND	ND
$\boldsymbol{Cl^-}$	ND	ND	4,25	3,25	ND	ND	36
$\boldsymbol{K^+}$	ND	ND	1	1	ND	ND	ND
$\boldsymbol{Mg^{2+}}$	ND	ND	3,1	2	ND	ND	ND
$\boldsymbol{Na^+}$	ND	ND	6	3,35	ND	ND	ND
$\boldsymbol{NO_2^-/NO_3^-}$	0,13	0,1	0,14	0,22	67 ± 14	37 ± 10	39 ± 10
$\boldsymbol{N-NH_3}$	0,03	0,03	0,01	0,01	62 ± 18	22 ± 3	20 ± 3
$\boldsymbol{SO_4^{2-}}$	ND	ND	ND	ND	2334 ± 185	1013 ± 54	1012 ± 54

[a] http://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/Atlas_interactif/donnees_recentes/donnees_nh3.asp#onglets

[b] Gonzalez-Merchan et al. (2016)

[c] Gonzalez-Merchan et al. (2018)

* CS : conductivité spécifique

CHAPITRE 4 MATÉRIELS ET MÉTHODES

Ce chapitre présente la stratégie suivie pour le choix des sites d'échantillonnage des eaux naturelles et détaille la réalisation des travaux sur le terrain. Le matériel qui a permis la réalisation des différentes campagnes d'échantillonnage est également présenté. De plus, le volet laboratoire détaillant les étapes de préparation des échantillons pour les analyses isotopiques est décrit. Sur un autre plan, l'approche suivie pour la modélisation des mélanges des eaux naturelles et des eaux minières est détaillée dans ce chapitre. La méthodologie suivie pour réaliser ce projet est illustrée de façon simplifiée à la figure 4.1.

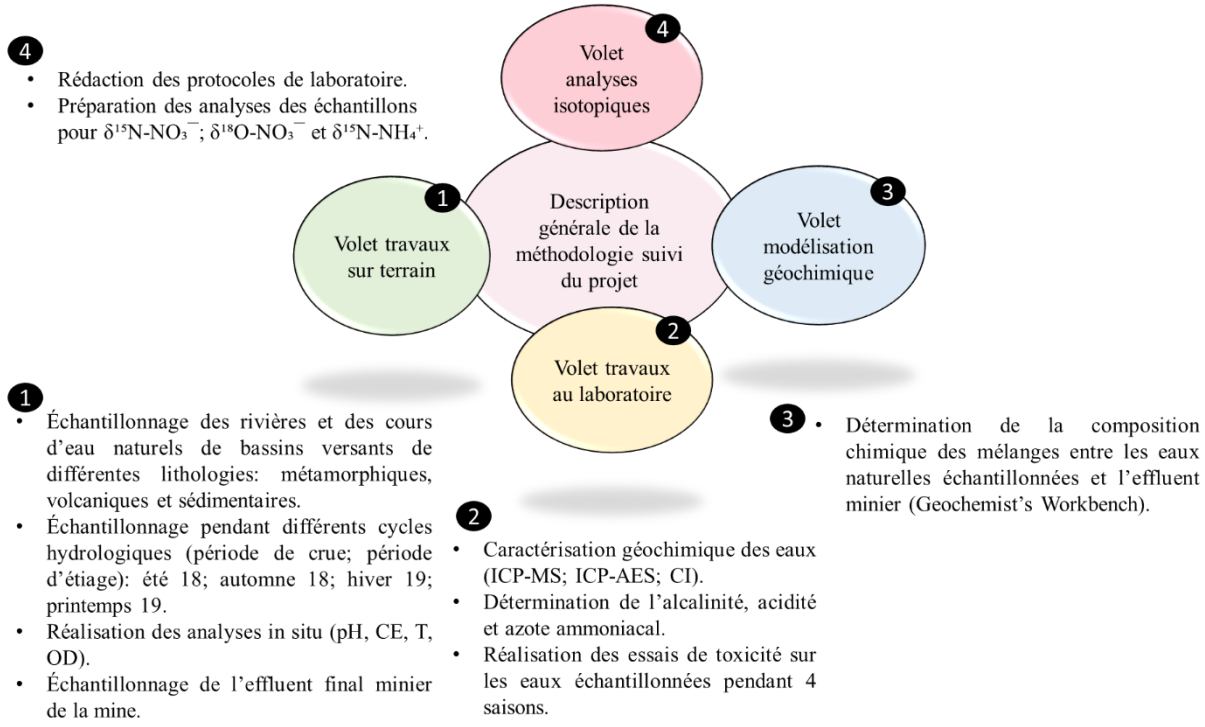


Figure 4.1 : Méthodologie suivie pour le projet

4.1 Échantillonnage des eaux naturelles

4.1.1 Critères de sélection des sites d'échantillonnage

Le choix des sites d'échantillonnage a été fait de façon à garantir le prélèvement d'échantillons d'eaux naturelles représentatives de différents contextes géologiques de l'Abitibi-Témiscamingue.

Le schéma décisionnel retenu pour la sélection des sites d'échantillonnage est présenté à la figure 4.2, alors que les principaux critères sont discutés ci-dessous.

La lithologie constitue un paramètre clé pour la sélection des BV à échantillonner. Tel que discuté à la section 2.1.1, la lithologie des BV influence significativement la composition chimique des cours d'eau. Par conséquent, ce paramètre pourrait avoir une influence non négligeable sur le pouvoir de dilution et la sensibilité des milieux aquatiques récepteurs face au rejet d'effluents salins. L'évaluation de la lithologie des BV de la région a été réalisée en adoptant une approche appuyée sur les SIG (systèmes d'informations géographiques), à partir des données recensées par Cloutier et al. (2016). L'analyse a permis d'identifier des cours d'eau drainant des bassins versants se caractérisant par une dominance lithologique granitique, volcanique et métasédimentaire. Ces lithologies présentent les principales composantes du socle rocheux de la région. Pour évaluer plus spécifiquement l'influence de la lithologie sur la composition chimique des eaux, certains sous-BV (de faible superficie) ont été retenus. Ces derniers permettent de cibler des cours d'eau drainant des secteurs plus homogènes en termes d'environnement géologique, en comparaison aux BV plus vastes, qui drainent généralement des environnements géologiques variés.

Les activités humaines sont également susceptibles d'influencer significativement la composition chimique de l'eau des ruisseaux et rivières. En ce sens, la sensibilité d'un milieu récepteur face au rejet d'un effluent peut être significativement influencée par l'effet cumulé de la pollution issue d'autres sources. Afin de limiter l'impact de cet effet sur les analyses réalisées dans le cadre du projet, les cours d'eau drainant des BV où les activités anthropiques sont limitées ont été privilégiés.

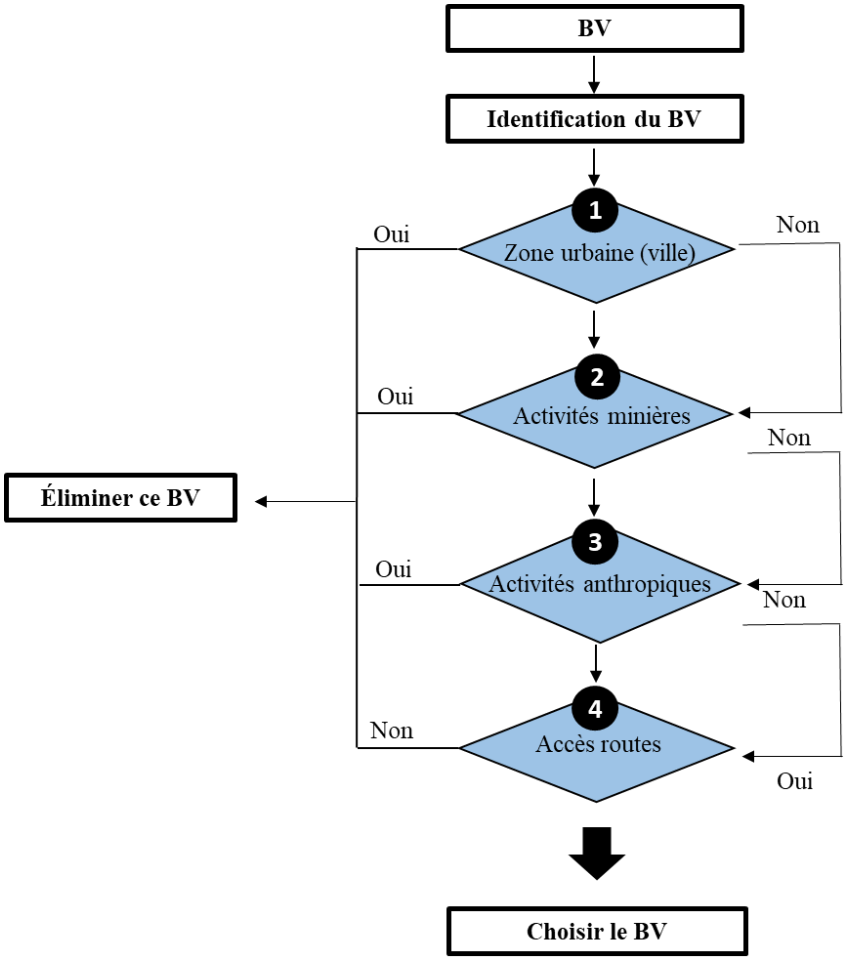


Figure 4.2 : Critères de choix des bassins versants

La stratégie de sélection des BV a permis d'éliminer les sites se caractérisant par :

1. L'urbanisme : ces zones sont susceptibles de présenter des concentrations plus élevées en différentes espèces dissoutes en comparaison aux sites naturels, dont Cl^-, NO_2^-, NO_3^-, PO_4^{3-} qui sont souvent associés aux activités anthropiques.
2. L'activité industrielle : l'Abitibi-Témiscamingue se caractérise par une activité minière importante. L'exploitation minière engendre le déversement des effluents miniers dans les cours d'eau naturels. Bien que ces effluents soient traités et conformes aux normes réglementaires, ils ont pour effet de modifier les milieux aquatiques récepteurs.

3. L’activité agricole : les effets de l’agriculture peuvent se traduire par des teneurs accrues en éléments issus de l’utilisation des pesticides et des engrais chimiques. Les cours d’eau récepteurs sont donc susceptibles d’être affectés.
4. Les eaux stagnantes : les étangs stagnants propices à la formation d’algues ont été évités afin de privilégier l’échantillonnage de cours d’eau dynamiques plus représentatifs des environnements aquatiques susceptibles de recevoir des effluents miniers.
5. Les eaux impactées par des aménagements : les cours d’eau significativement affectés par des ouvrages de régulation (barrages) ou d’autres impacts physiques ont été évités, afin d’assurer le prélèvement d’échantillons témoignant du cycle hydrologique naturel de la région.

Pour les sites répondant aux critères énoncés ci-dessus, seuls ceux étant accessibles par la route ou par des chemins forestiers ont été considérés afin de faciliter la logistique des travaux et de limiter les coûts associés aux travaux d’échantillonnage. Il est à noter également que le bassin versant de la rivière Harricana a été ciblé pour la collecte d’échantillons. Bien que vaste, diversifié du point de vue géologique et affecté par des activités humaines multiples, il a été jugé que la collecte d’échantillons dans la rivière Harricana fournirait une base de comparaison utile pour documenter les différences observées par rapport aux petits bassins non impactés. En se basant sur les critères précités, 21 sites ont été choisis pour une campagne d’échantillonnage préliminaire. Parmi ces sites, 3 n’ont pu être échantillonnés en raison de contraintes logistiques (en couleur bleue). Le tableau 4.1 présente les coordonnées géographiques des sites choisis ainsi que leurs lithologies dominantes respectives.

Tableau 4.1 : Coordonnées GPS des sites choisis au NW du Québec en se basant sur les critères de sélection

Site	Latitude	Longitude	Lithologie dominante
1	48°22'16,44"N	78°42'57,45" W	Roches sédimentaires
2	48°31'34,59"N	78°37'21,34" W	Roches volcaniques intermédiaires et mafiques
3	48°33'54,24"N	78°39'53,85" W	Roches sédimentaires
4	48°34'57,37"N	78°39'52,42" W	Roches volcaniques (felsiques)
5	48°53'6,79"N	78°32'47,51" W	Roches sédimentaires
6	48°49'23,11"N	78° 6'3,70"W	Roches sédimentaires
7	47°55'11,61"N	78°39'22,86"W	Roches intrusives felsiques
8	48° 8'18,77"N	78°53'22,84"W	Roches métasédimentaires
9	49° 9'14,34"N	79°18'10,55" W	Roches intrusives
10	49°35'30,99"N	78°57'53,03" W	ND
11	48°13'44,57"N	77°54'16,30"W	Roches volcaniques intermédiaires
12	48°13'41,56"N	77°58'54,59"W	Roches volcaniques intermédiaires
13	48°22'43,68"N	78° 4'34,78"W	Roches volcaniques intermédiaires
14	48°28'20,91"N	78° 7'48,29"W	Roches volcaniques intermédiaires
15	48°31'44,93"N	78° 6'51,45"W	Roches volcaniques intermédiaires
16	48°38'36,57"N	78° 0'14,64"W	Roches volcaniques intermédiaires
17	48°42'49,69"N	77°59'43,59"W	Roches volcaniques intermédiaires
18	48°47'44,16"N	78° 0'55,41"W	Roches intrusives intermédiaires
19	48°9’54,882" N	79°9’2,409" W	Roches sédimentaires
20	48°10’25,125" N	79°20’47,444"W	Roches sédimentaires
21	48°9’4,529" N	79°26’36,494"W	Roches sédimentaires

ND : non disponible

4.1.2 Fréquence d'échantillonnage

La saisonnalité imposée par les conditions hydro-climatiques influence significativement la composition géochimique des eaux naturelles (Fashola et al., 2016). En ce sens, la sensibilité des milieux aquatiques récepteurs face au rejet d'effluents miniers est susceptible de varier dans le temps. Afin de documenter cet aspect, un suivi saisonnier a été effectué sur certains sites. Le choix des dates d'échantillonnage a été réalisé en fonction des variations saisonnières observées dans les débits des cours d'eau, en assumant que les concentrations des espèces dissoutes seront en partie dictées par le tamponnage imposé par l'abondance des eaux de dilution naturelles. Les travaux de terrains ont été réalisés lors de quatre périodes de l'année, soit l'étiage estival (août 2018), les hautes eaux automnales (novembre 2018), l'étiage hivernal (mars 2019) et la crue printanière (mai 2019).

Les données issues de la campagne d'échantillonnage de l'été 2018 ont été consultées afin de procéder à la sélection des sites retenus pour un suivi saisonnier. Les cibles retenues correspondent aux sites 2, 3, 4, 9, 12, 13, 14, 15, 16 et 18 identifiés dans le tableau 4.1. Dans tout le mémoire, la référence à ces sites sera faite selon les noms suivants, respectivement : S#1, S#2. S#3, S#4, S#5, S#6, S#7, S#8, S#9 et S#10 (Tableau 4.2; Tableau 4.3 et Figure 4.3).

Tableau 4.2 : Coordonnées géographiques des sites échantillonnés au NW du Québec

Site	Latitude	Longitude	Lithologie dominante
S#1	48°31'34,59"N	78°37'21,34" W	Roches volcaniques intermédiaires et mafiques
S#2	48°33'54,24"N	78°39'53,85" W	Roches sédimentaires
S#3	48°34'57,37"N	78°39'52,42" W	Roches volcaniques (felsiques)
S#4	49° 9'14,34"N	79°18'10,55" W	Roches intrusives
S#5	48°13'41,56"N	77°58'54,59"W	Roches volcaniques intermédiaires
S#6	48°22'43,68"N	78° 4'34,78"W	Roches volcaniques intermédiaires
S#7	48°28'20,91"N	78° 7'48,29"W	Roches volcaniques intermédiaires
S#8	48°31'44,93"N	78° 6'51,45"W	Roches volcaniques intermédiaires
S#9	48°38'36,57"N	78° 0'14,64"W	Roches volcaniques intermédiaires
S#10	48°47'44,16"N	78° 0'55,41"W	Roches intrusives intermédiaires

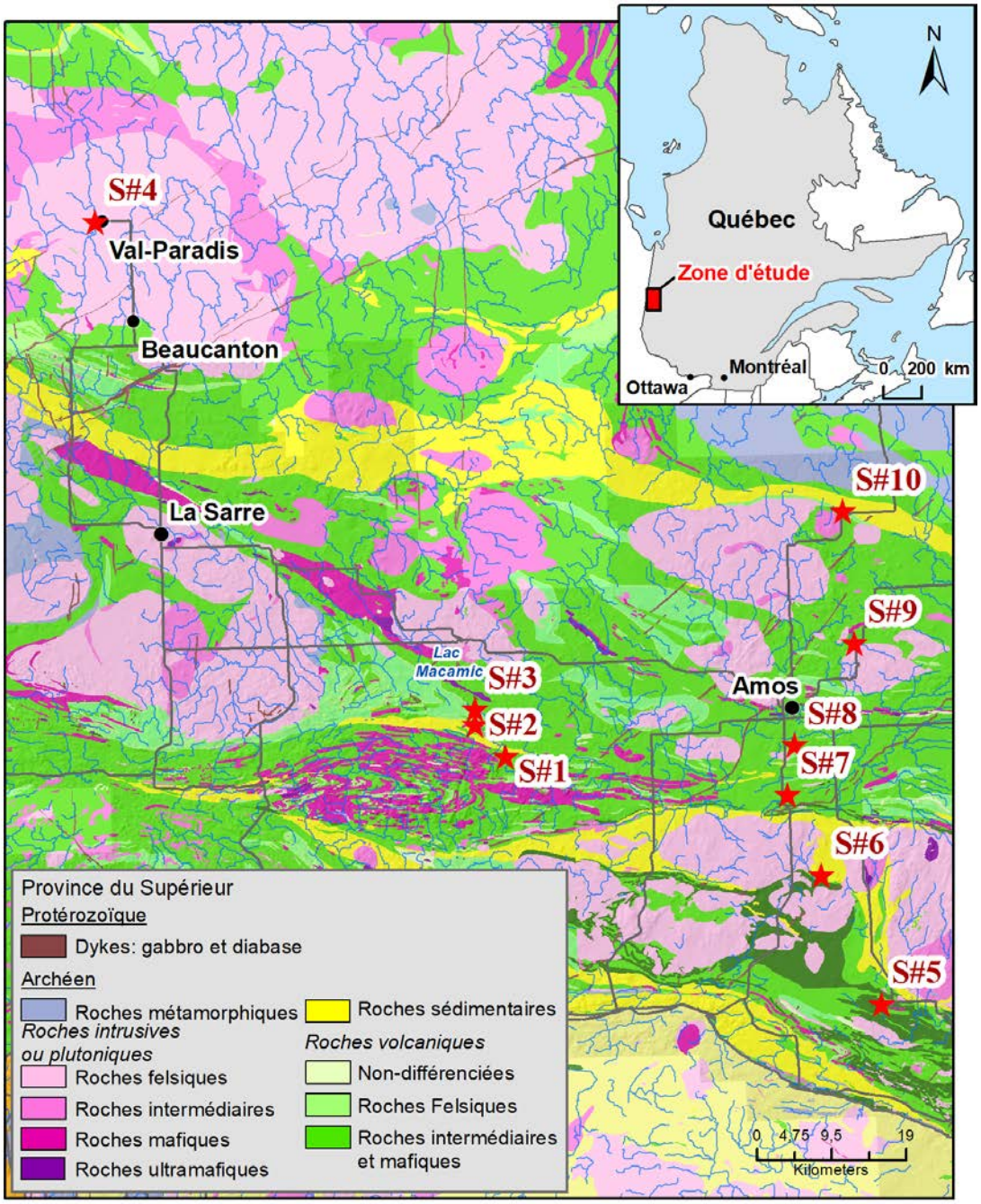


Figure 4.3 : Localisation des points de prélèvement

Tableau 4.3 : Photos de quelques sites en fonction de la saisonnalité

	Été 2018	Automne 2018	Hiver 2019	Printemps 2019
Site 1 (S#1)				
	S#1 (été 2018)	S#1 (automne 2018)	S#1 (hiver 2019)	S#1 (printemps 2019)
Site 2 (S#2)				
	S#2 (été 2018)	S#2 (automne 2018)	S#2 (hiver 2019)	S#2 (printemps 2019)

Tableau 4.3 : Photos de quelques sites en fonction de la saisonnalité (suite)

	Été 2018	Automne 2018	Hiver 2019	Printemps 2019
Site 3 (S#3)				
	S#3 (été 2018)	S#3 (automne 2018)	S#3 (hiver 2019)	S#3 (printemps 2019)
Site 4 (S#4)				ND
	S#4 (été 2018)	S#4 (automne 2018)	S#4 (hiver 2019)	S#4 (printemps 2019)

ND : Non disponible

4.1.3 Prélèvement, stockage et analyse des échantillons

Les paramètres *in situ* (pH, CE, T, OD et POR) ont été mesurés lors de chaque prélèvement en utilisant une sonde multiparamètres *YSI 556 Professional Plus*. La concentration en Fe^{2+} et SO_4^{2-} était déterminée sur le terrain en utilisant un kit calorimétrique portable de type *Hach DR/890* (APHA, 2012, méthode 8051).

Selon le site ciblé, les échantillons étaient prélevés soit en utilisant une perche d'échantillonnage munie d'une bouteille HPDE d'un litre, soit à partir d'un pont en utilisant une écope à bille, soit depuis une embarcation à moteur, en utilisant une pompe submersible. Pour les échantillons prélevés depuis une embarcation à moteur, des précautions additionnelles étaient prises afin d'assurer le prélèvement d'échantillons représentatifs du milieu. Pour y arriver, les sites d'échantillonnage ont été approchés depuis l'aval vers l'amont, en diminuant la vitesse du moteur de l'embarcation pour éviter la perturbation des eaux de la rivière échantillonnée. Suite à l'arrêt du moteur, l'échantillonnage était réalisé à l'aide d'un porte-bouteille ou d'une pompe submersible à faible débit, du côté de la proue (pour éviter toute contamination liée au moteur du bateau). L'embarcation était aménagée de façon à permettre certaines mesures et procédures de stockage directement sur le terrain (Figure 4.4). Lors de la période d'étiage hivernal, l'accès aux sites était réalisé en utilisant une motoneige. Une tarière à glace manuelle était utilisée pour creuser un trou dans la neige et la glace afin de pouvoir récupérer l'eau (Figure 4.5).

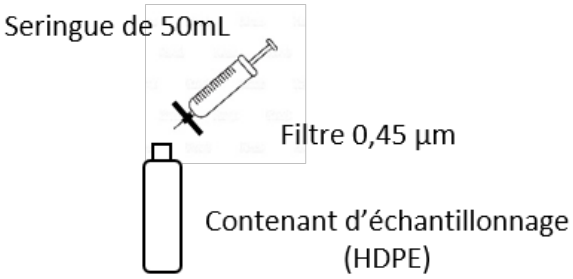
Figure 4.4 : Exemple d'échantillonnage en période estivale

Tarière à glace manuelle	Échantillonnage sous la glace

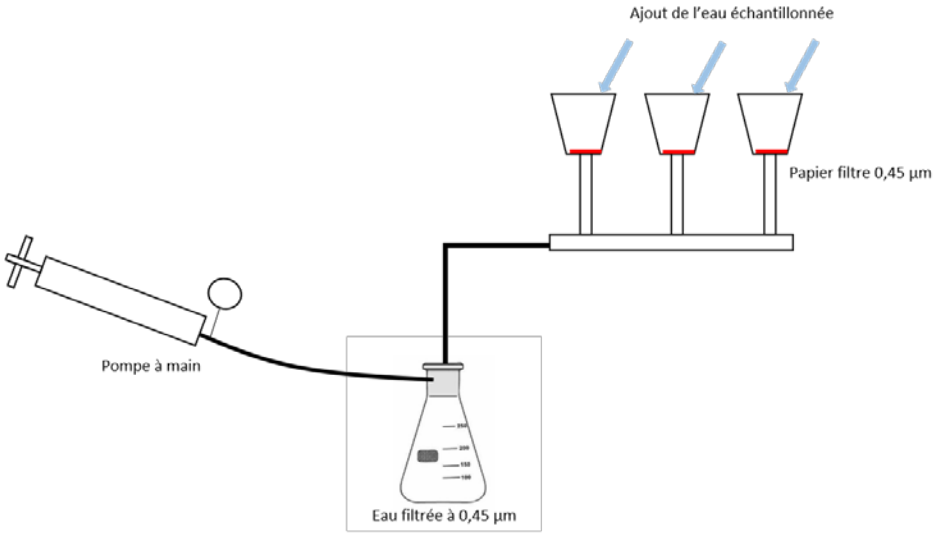
Figure 4.5 : Matériel utilisé pour l'échantillonnage en période hivernale

Pour chaque échantillonnage, la première étape consistait à rincer abondamment certaines composantes du matériel avec l'eau de rivière. Cette démarche a pour objectif de limiter les risques de contamination croisée entre les sites d'échantillonnage (p. ex. : perche d'échantillonnage, pompe submersible, composantes réutilisables des systèmes de filtration). Suivant l'étape de rinçage, si les conditions de terrain le permettaient, les eaux prélevées étaient immédiatement filtrées sur le terrain, soit à l'aide d'un filtre (0,45 μm) de 22 mm de diamètre adapté à une seringue (Figure 4.6a), soit à l'aide d'un système de filtration (0,45 μm) constitué de trois filtres de 45 mm (Figure 4.6b). Lorsque les conditions de terrain ne permettaient pas la filtration sur place, par exemple lorsque la température extérieure était sous le point de congélation ou que les conditions de navigation étaient trop difficiles, les échantillons étaient transportés au laboratoire et filtrés le jour même en utilisant un support à filtre de 142 mm et acier inoxydable (Figure 4.6c). Suivant les démarches de filtration, les échantillons divisés en aliquotes destinés à différentes analyses ont été systématiquement conservés à 4°C. La filtration ainsi que les agents de conservation utilisés pour les différents types d'analyses sont présentés au tableau 4.4.

a. Filtration sous pression à l'aide de seringues et filtres jetables de 22 mm



b. Filtration sous vide à l'aide d'un système de filtres de 45mm



c. Filtration sous pression à l'aide d'un système porte-filtre de 142 mm

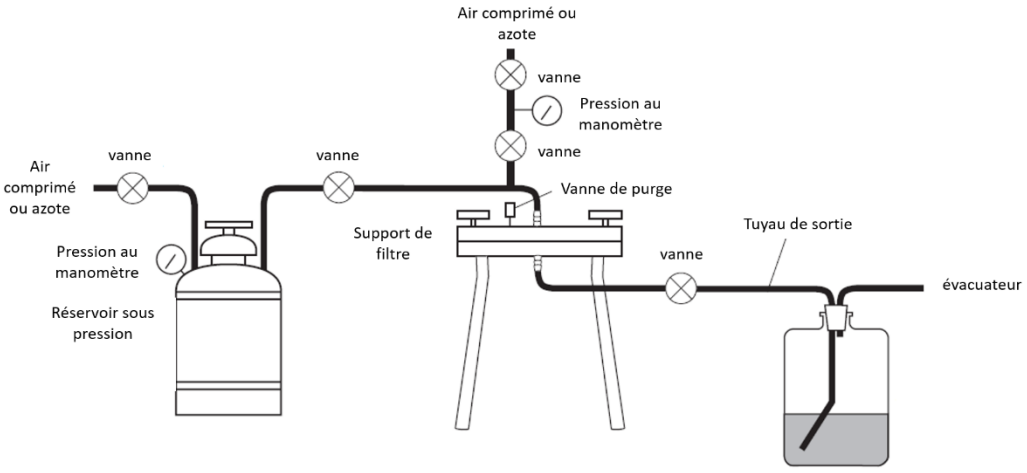


Figure 4.6 : Méthodes utilisées pour la filtration des échantillons de terrain

Les échantillons filtrés destinés à l'analyse des métaux ont été acidifiés avec de l'acide nitrique (HNO_3^-) à 2% (v/v). La concentration des métaux a été déterminée en utilisant la méthode de spectrométrie à émission atomique (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES*; *Perkin Elmer Optima 3100 RL*, avec une précision relative de 5%) et la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (*Inductively Coupled Plasma-Atomic Mass Spectrometry, ICP-MS*; *Agilent 7700X ICP-MS*). Les mesures d'acidité et d'alcalinité ont été réalisées par titrage sur des échantillons non filtrés en utilisant un appareil *Metrohm Binkmann 716 DMS Titrino titrator* (avec une précision de 1 mg $CaCO_3$/L). L'analyse du COD a été réalisée dans un laboratoire externe, au Centre Technologique des Résidus Industriels (CTRI), sur des échantillons filtrés, acidifiés avec de l'acide chlorhydrique (HCl) par la méthode MA-COT-1.0, en utilisant l'analyseur de COT *Shimadzu TOC 5000A*®. La détermination de la concentration en différents anions a été effectuée sur des échantillons filtrés par chromatographie ionique (*Methrom 881 Compact IC Pro*) à l'aide d'un dispositif couplé à un échantillonneur automatique *compact 863* et équipé d'une colonne de séparation *Metrohm 6.1006.520*. L'analyse de l'azote ammoniacal a été réalisée sur des échantillons filtrés et acidifiés (par l'ajout d'acide sulfurique H_2SO_4) en utilisant la sonde *Thermo Scientific, Orion 9512HPBNWP*. Le tableau 4.4 résume les méthodes d'analyses effectuées pour la caractérisation géochimique des échantillons.

Tableau 4.4 : Liste des paramètres physico-chimiques déterminés pour les eaux échantillonnées

Catégorie d'analyse	**Agent de conservation**	**Filtration**	**Méthode**
Mesures in situ	Aucun	Non	Sonde multiparamètres (*YSI 556 MPS*)
Anions	Aucun	Oui; 0,45 µm	MA. 300 – Ions 1.3
Azote ammoniacal	Acide sulfurique (H_2SO_4)	Oui; 0,45 µm	MA.300-N 1.1
$\boldsymbol{COD}$	Acide chlorhydrique (HCl)	Oui; 0,45 µm	MA-COT-1.0
Métaux	Acide nitrique (HNO_3)	Oui; 0,45µm	MA.200-Met 1.2 (ICP-MS)

4.2 Échantillonnage des eaux minières

Deux sites miniers (M1 et M2) ont été ciblés pour le prélèvement d'échantillons destinés à la réalisation d'essais de toxicité et d'analyses isotopiques ($\delta\ ^2H - \delta^{18}O$; $\delta^{15}N$). Il s'agit de deux mines d'or actives où les principales sources d'espèces azotées sont les cyanures (et leurs dérivés) et les explosifs non détonnés. Au total, 20 échantillons ont été prélevés sur ces deux sites. Les points d'échantillonnage ont été choisis pour suivre l'évolution physico-chimique de l'eau depuis les puits de pompage utilisés pour le dénoyage des mines jusqu'aux effluents finaux rejetés dans l'environnement. Les paramètres physicochimiques (pH, CE, T, OD et POR) ont été mesurés lors de chaque prélèvement en utilisant une sonde multiparamètres *YSI 556 Professional Plus*. Les échantillons destinés à l'analyse des métaux dissous ont été filtrés sur le terrain à l'aide de membranes de 0,45 µm et acidifiés à pH < 2 (HNO_3 2% v/v), puis analysés par *ICP-AES* (*Perkin Elmer Optima 3100 RL*, précision relative de 5%) et par *ICP-MS* (*Agilent 7700X ICP-MS*).

Les échantillons destinés aux analyses d'anions ont été filtrés sur place à l'aide de membranes 0,45 µm et analysés par chromatographie ionique (*Methrom 881 Compact IC Pro*) à l'aide d'un dispositif couplé à un échantillonneur automatique *compact 863* et équipé d'une colonne de séparation *Metrohm 6.1006.520*. Les concentrations de l'azote ammoniacal ont été déterminées sur des échantillons filtrés avec une sonde sélective *Orion 9512HPBNWP*, selon la méthode standard (APHA, 2012). Parmi les 20 points échantillonnés, 12 sites sont situés à la mine 1 (M1) et 8 sites à la mine 2 (M2). Dans ce projet, les 12 points échantillonnés du site M1 sont utilisés dans le traçage isotopique des composés azotés. Un seul effluent du site minier M2 est utilisé pour les essais de toxicité. La figure 4.7 présente les points de prélèvement au site M1.

Les détails des points échantillonnés sont expliqués ci-dessous :

1. (M1#1) : ce point d'échantillonnage représente l'eau souterraine pompée du sous-sol vers la surface afin de dénoyer la mine et de maintenir les équipements au sec. Il provient d'environ 3 km de profondeur.
2. (M1#2) : ce point d'échantillonnage représente aussi de l'eau souterraine pompée pour le dénoyage de la mine.
3. (M1#3) : ce point d'échantillonnage correspond à un bassin de résidus (B#1). Il consiste en un mélange d'eau traitée au moyen du procédé des boues à haute densité (*high density*

sludge, HDS) et d'eau issue des usines de traitement du minerai. Il est à noter qu'il s'agit d'eau non traitée.

4. (M1#4) : ce point d'échantillonnage est situé dans l'usine de traitement chimique des eaux, entre les bassins B#1 et B#2. Il représente l'eau du bassin de résidus ayant été traitée chimiquement avec du peroxyde d'hydrogène-silicate pour la destruction des cyanures CN^-. Environ 90 % de cette eau est recyclée pour être utilisée dans l'usine de traitement du minerai et le reste passe à l'usine de traitement biologique.
5. (M1#5) : ce point d'échantillonnage est situé dans l'usine de traitement biologique. Il représente les eaux à la sortie de l'usine, après le traitement des thiocyanates et de l'azote ammoniacal par des procédés de nitrification-dénitrification.
6. (M1#6) : ce point d'échantillonnage est localisé à la sortie du bassin de clarification. Il représente les eaux traitées au HDS.
7. (M1#7) : ce point d'échantillonnage correspond à un bassin situé dans la mine. Il est utilisé pour évaporer une partie de l'eau avant de la pomper vers le prochain bassin pour qu'il soit rejeté dans l'environnement. Depuis plusieurs mois, la mine n'exploite plus ce bassin.
8. (M1#8) : ce point d'échantillonnage correspond à l'effluent final qui est traité et déversé dans les eaux réceptrices naturelles.
9. (M1#9) : ce point d'échantillonnage se situe au niveau d'un ruisseau représentant la première eau réceptrice naturelle de l'effluent final.
10. (M1#10) : ce point d'échantillonnage se situe dans une rivière, après son mélange avec l'effluent final. Il est relié au ruisseau (M1#9) et représente la deuxième eau réceptrice naturelle de l'effluent final.
11. (M1#11) : ce point d'échantillonnage est situé dans la rivière (M1#10) en amont de son mélange avec l'effluent final.
12. (M1#12) : ce point d'échantillonnage représente l'eau brute provenant du lac pour l'alimentation de la mine en eau potable.

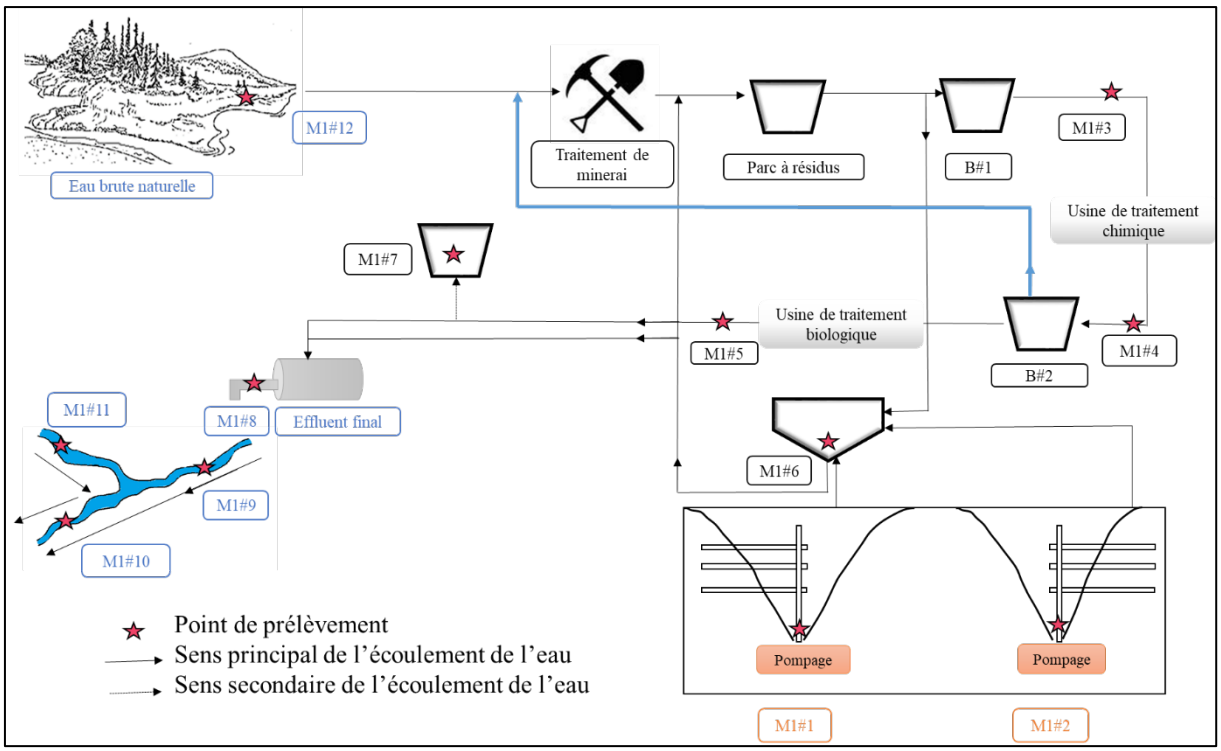


Figure 4.7 : Schéma illustrant l'écoulement de l'eau au site de la mine M1 et les points de prélèvement

4.2.1 Analyses isotopiques

Pour la détermination de $\delta^{15}N - NH_3$, les échantillons d'eau ont été filtrés à 0,45 µm et acidifiés à un pH < 2 en utilisant le H_2SO_4 à 1 % v/v. Le principe du protocole de laboratoire consiste à convertir le NH_4^+ en gaz NH_3 puis à le piéger sous forme de sulfate d'ammonium $[(NH_4)_2SO_4]$ sur des filtres en fibre de verre. Les filtres ont été préparés à l'aide de gants, de ciseaux et de feuilles d'aluminium qui ont été pré-nettoyés à l'aide d'éthanol. Trois gouttes de solution H_2SO_4 (8N) ont été ajoutées aux filtres en fibre de verre. Ces derniers ont ensuite été enveloppés d'un filtre hydrophobe en PTFE. Un tel assemblage est utilisé pour chaque échantillon. Le paquet de filtres est placé dans des bouteilles hermétiques contenant les échantillons d'eau. L'ajout de $NaOH$ (5N) aux échantillons a permis l'augmentation du pH à une valeur > 9. Les solutions ainsi stockées dans des contenants hermétiques ont été mises en agitation continue pendant 7 jours pour favoriser la conversion NH_4^+ en NH_3 (gaz). La démarche résulte en la formation de $[(NH_4)_2SO_4]$ sur les filtres à fibres de verre acidifiées (Sebilo et al., 2004). Suite à cette étape de préparation, les analyses

isotopiques étaient effectuées par le laboratoire GEOTOP[3]. Les échantillons y étaient pesés afin d'obtenir la même quantité de N_2 pour tous les échantillons et les matériaux de référence. Les échantillons étaient ensuite analysés à l'aide d'un spectromètre de masse à ratio isotopique *Micromass Isoprime 100* couplé à un analyseur élémentaire de marque *Elementar Vario MicroCube* en mode « flux continu ». Deux matériaux de référence interne ont été utilisés pour normaliser les résultats sur l'échelle AIR (IAEA-N1, IAEA-N2 & IAEA-N3). Un troisième matériel de référence est utilisé pour vérifier la précision de la normalisation. Les résultats sont exprimés en unité delta (δ), en ‰ vs AIR. L'incertitude analytique totale (1σ) est inférieure à ±0.2‰. La figure 4.8 présente les différentes étapes de préparation des échantillons.

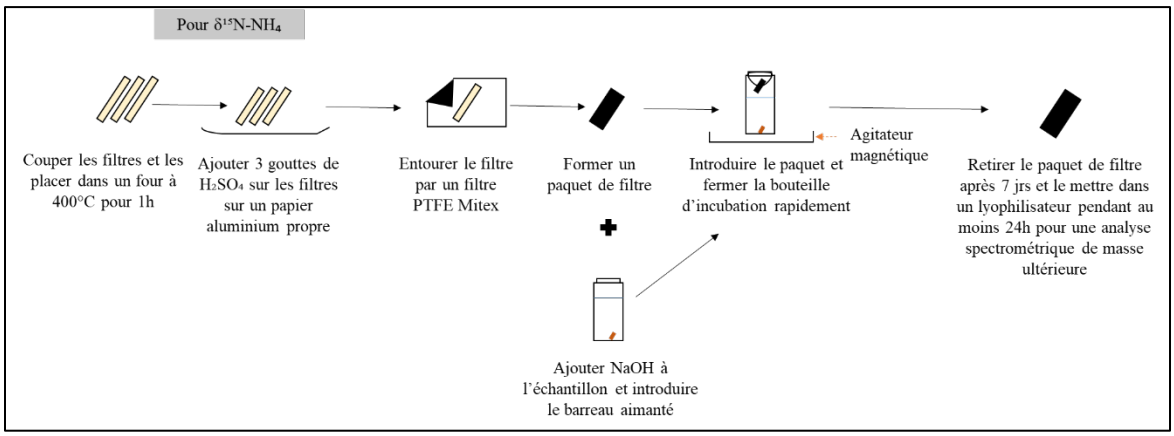


Figure 4.8 : Méthode d'analyse isotopique du ^{15}N dans les molécules de l'azote ammoniacal (NH_3/NH_4^+)

Une méthode adaptée de Silva et al. (2000) a été utilisée pour la préparation des échantillons destinés à la détermination de $\delta^{15}N - NO_3^-$ et $\delta^{18}O - NO_3^-$. Suivant cette approche, le nitrate est immobilisé à l'aide de colonnes échangeuses d'ions éluées avec de l'acide chlorhydrique (HCl; 3M). Un total de 6,5 g d'oxyde d'argent (Ag_2O) prétraité a été ajouté aux lixiviats pour former du nitrate d'argent ($AgNO_3$) et du chlorure d'argent ($AgCl$). Le chlorure d'argent a ensuite été récupéré par filtration (Figure 4.9). Le liquide résiduel contenant du $AgNO_3$ a été acheminé au GEOTOP

[3] https://www.geotop.ca/en/laboratoires

pour la réalisation des analyses par spectrométrie de masse, suivant l'approche préalablement décrite.

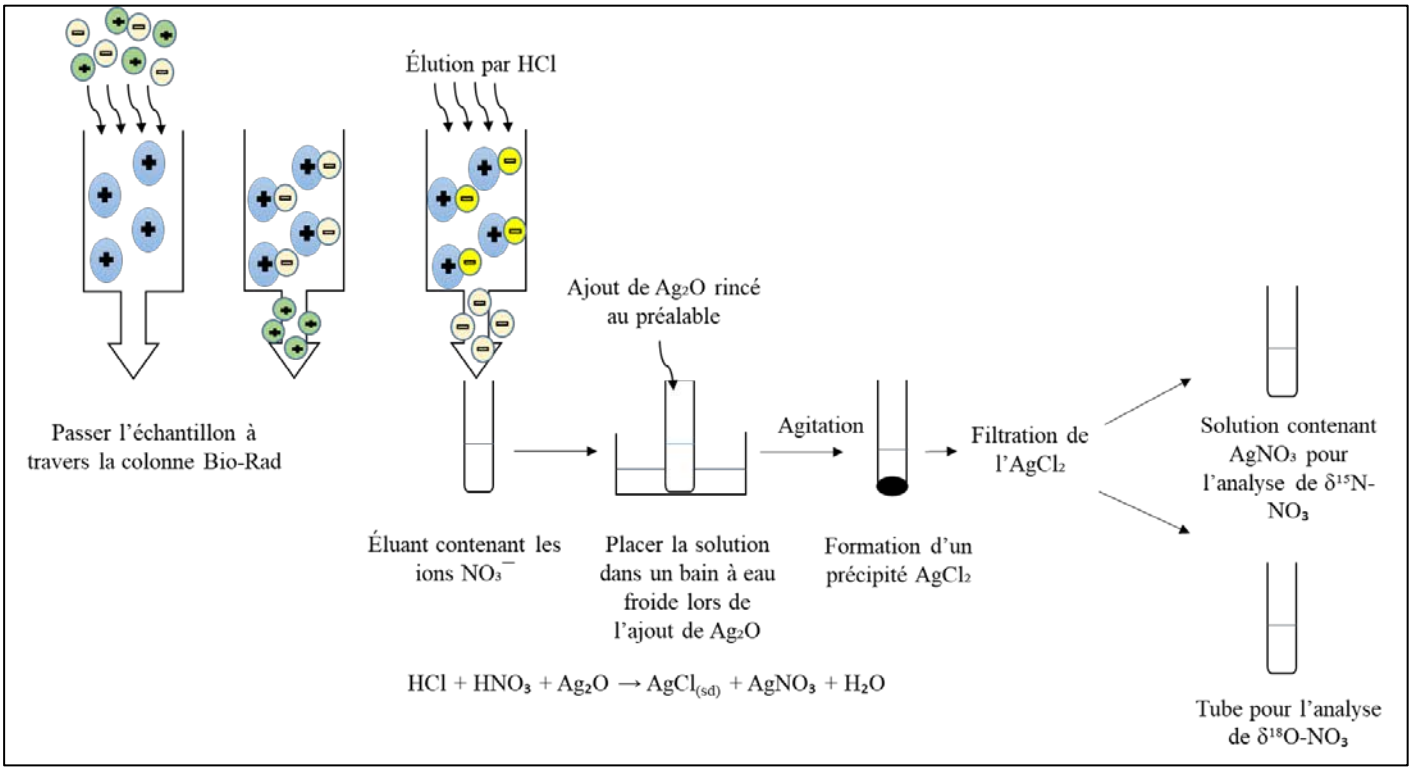


Figure 4.9 : Illustration des étapes de préparation des échantillons liquides pour l'analyse $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ de l'ion NO_3^-

Les échantillons prélevés pour l'analyse des isotopes de la molécule d'eau $\delta\ ^2H - \delta^{18}O$ ont été stockés dans des bouteilles HDPE de 60 mL et analysés au laboratoire GEOTOP. Pour l'analyse, 1 mL d'échantillon est transféré dans un vial hermétique de 2 mL avec septum. Les échantillons sont analysés à l'aide d'un spectroscope de masse de type *Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy (OA-ICOS) T-LWIA-45-EP* de *Los Gatos Research* (LGR). Chaque échantillon est injecté (1 µL) et mesuré 10 fois. Les 2 premières injections sont rejetées pour limiter les effets mémoires. Les données isotopiques ainsi mesurées servent pour l'évaluation du taux d'évaporation, selon le modèle de Craig et Gordon (1965), et pour identifier plus précisément les sources et le devenir des composés azotés à l'échelle des sites étudiés à l'aide de bilans massiques des isotopes de l'eau.

4.3 Essais de toxicité

Au Québec, les essais de toxicité aiguë sur la *D. magna* sont réalisés principalement suivant la méthode d'analyse (MA. 500– D. mag 1.1) du Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (CEAEQ, 2016). Les essais sont généralement réalisés en mélangeant un effluent avec une eau de dilution de laboratoire. L'avantage d'une telle approche est qu'elle fournit une procédure standardisée, hautement reproductible. Néanmoins, pour ce qui est du contexte minier de l'Abitibi-Témiscamingue, certaines questions méritent d'être soulevées. Notamment, les essais de toxicité sont réalisés sur un microorganisme ne se trouvant pas naturellement en région, en utilisant une eau de dilution significativement différente des eaux naturelles de la région. En ce qui concerne le choix de l'organisme, une étude récente a toutefois montré la sensibilité plus importante de la daphnie rencontrée dans cette région (*D. pulex*) par rapport à *D. magna* (Foudhaili et al., 2020). Il semble donc approprié de travailler au développement d'approches qui permettraient de complémenter les essais de toxicité standards pour mieux représenter les conditions terrain réelles. C'est dans ce contexte que les tests développés dans cette étude ont été élaborés.

Des essais de toxicité ont été réalisés afin de comparer les résultats obtenus en utilisant des eaux de dilution naturelles vs de l'eau de laboratoire déchlorée. Les essais réalisés sur *D. magna* permettent aussi de comparer les résultats des essais de toxicité réalisés avec des eaux naturelles échantillonnées au sein de cours d'eau drainant différentes lithologies, pour différentes saisons. Les échantillons ont été testés suivant la méthode d'analyse MA. 500– D. mag 1.1 du CEAEQ (CEAEQ, 2016), avec pour seule différence que des eaux naturelles soient utilisées pour la dilution requise lors de certains essais. Les échantillons d'eau naturelle prélevés aux sites S#2, S#3 et S#4 ont été utilisées (Tableau 4.2). Ces eaux permettent de comparer des bassins versants présentant différentes dominances lithologiques (roches sédimentaires *vs* volcaniques *vs* intrusives). Elles permettent également de comparer des eaux de dilution prélevées en période de crue et en période d'étiage. Les résultats des essais de toxicité réalisés sur les échantillons collectés à l'été 2018 ont été publiés antérieurement (Foudhaili et al., 2020). Les démarches réalisées ici permettent donc de complémenter les travaux réalisés précédemment.

Les échantillons prélevés en milieu naturel ont été maintenus congelés jusqu'à la réalisation des essais de toxicité. Avant de commencer les essais, les eaux ont été décongelées et laissées en

laboratoire jusqu'à l'atteinte de la température ambiante. Elles ont ensuite été homogénéisées puis subdivisées en aliquotes de 500 mL. Les organismes requis pour les essais (*D. magna*) ont été obtenus de la compagnie *Aquatics Research Organisms* (Hampton, NH, USA). Les microorganismes ont été élevés au laboratoire du CEAEQ, dans de l'eau à dureté ajutée (comprise entre 160 et 180 mg/L $CaCO_3$). L'effluent minier (EM2) testé est l'effluent final prélevé au site minier (M2). L'objectif de la manipulation est de comparer les résultats des essais de toxicité réalisés avec différentes eaux de dilution. Il n'y avait pas d'ajustement de dureté dans les eaux naturelles de dilution.

Des essais ont également été réalisés afin de tester l'effet de la salinité de l'effluent sur la toxicité mesurée. Pour ce faire, la salinité de l'effluent réel a été augmentée par l'ajout de chlorure de sodium ($NaCl$) et de chlorure de calcium ($CaCl_2.2H_2O$) à raison de 1,58 g/L et 4,1 g/L, respectivement. L'effluent ainsi modifié en vue d'augmenter sa salinité a été dilué avec les eaux naturelles des sites S#2, S#3 et S#4 prélevées à l'étiage de l'hiver 2019. L'objectif de ces essais était de comparer la toxicité de l'effluent réel avant et après l'ajout de salinité. Les sels choisis afin d'augmenter la salinité ont été retenus en vue de produire une salinité qui pourrait représenter des conditions réelles. En période hivernale, l'ajout des agents de déglaçage est nécessaire dans les mines des régions à climat nordique, dans le but d'éviter le gel des différentes installations et équipements (Udd et Keen, 1998; Kaushal et al., 2005). Le $CaCl_2$ est très souvent utilisé pour empêcher le gel des eaux dans les conduites (Udd et Keen, 1998; Kaushal et al., 2005). Selon Mount et al. (1997), le seuil de la toxicité pour la *D. magna* a été fixé d'environ 3250 mg/L de $CaCl_2$. Le $NaCl$ a aussi été ajouté, notamment parce que ce sel est susceptible de se retrouver dans certains agents de déglaçage ainsi que dans les eaux salines de régions côtières.

4.4 Modélisation géochimique

La modélisation géochimique est un outil largement utilisé en géosciences. Cette approche contribue notamment à l'interprétation des résultats issus des analyses chimiques et isotopiques. Dans ce projet, le logiciel utilisé est *The Geochemist's Workbench version 8* (*RockWare*).

L'objectif principal de leur utilisation est :

1- D'évaluer la composition chimique résultant de mélanges entre les eaux naturelles l'effluent minier, pour différentes proportions et différentes salinités (organigramme de la figure 4.10);

2- De déterminer la spéciation des éléments après le mélange entre les eaux naturelles l'effluent minier, pour différentes proportions et différentes salinités.

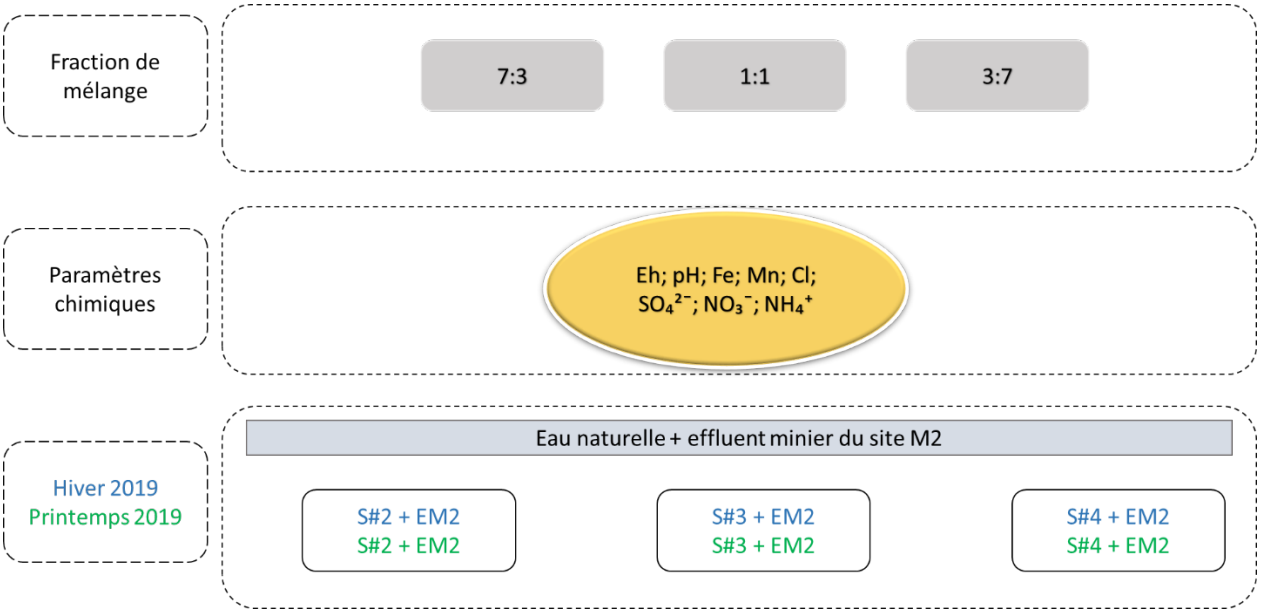


Figure 4.10 : Schéma illustrant le concept de mélange entre les eaux naturelles et l'effluent minier EM2

4.5 Bilans isotopiques

Les éléments du tableau périodique sont définis sur la base de leur nombre de protons. La structure nucléaire d'un élément (É) peut s'exprimer selon son nombre de protons (Z), son nombre de neutrons (N) et son nombre de masse ($A = Z + N$), selon la notation ${}^{A}_{Z}\text{É}_{N}$. L'abondance relative des isotopes d'un élément n'est généralement pas homogène dans l'environnement. Ainsi, par exemple, deux masses d'eau ayant des provenances différentes (p.ex. : bassin de rétention en surface vs eau souterraine) sont susceptibles de présenter des compositions isotopiques significativement différentes. Une situation similaire s'applique à la plupart des éléments du tableau périodique. À titre d'exemple, l'azote possède huit isotopes, dont deux sont stables (${}^{14}_{7}N$; ${}^{15}_{7}N$) (Faure et Mensing, 2005). Une molécule d'azote ammoniacal ($N - NH_3$) formée à partir de résidus d'explosifs non détonnés est donc susceptible de présenter une composition

isotopique significativement différente d'une molécule d'azote ammoniacal ($N-NH_3$) formée à partir de cyanures (Nilsson et Winderlund, 2017). Du point de vue analytique, il est possible de quantifier l'abondance relative des isotopes de plusieurs éléments présents dans différentes molécules. Ainsi, la mesure de l'abondance relative des isotopes d'un élément dans différentes molécules permet de discriminer sa provenance. Les réactions physiques, biologiques et chimiques peuvent, quant à elles, engendrer des fractionnements isotopiques (Urey, 1947). Dans le cas des isotopes légers, cette différence de masse confère aux isotopes d'un élément un comportement hydrogéochimique différent. Lors du processus d'évaporation, les molécules d'eau contenant des isotopes lourds tendent à se concentrer préférentiellement dans la phase liquide résiduelle, alors que les molécules d'eau contenant des isotopes légers tendent à se concentrer préférentiellement dans la phase vapeur (Figure 4.11). Des réactions chimiques peuvent aussi engendrer un déséquilibre dans le partage des isotopes entre différentes molécules. Les processus de nitrification et de dénitrification peuvent engendrer un fractionnement isotopique des atomes d'azote et d'oxygène (Hendry et al., 2018). Il s'agit, pour les deux exemples précités, de processus dits de fractionnement isotopique. Lorsque les processus qui engendrent le fractionnement isotopique sont connus, et que la composition isotopique des molécules d'intérêt peut être mesurée, il est possible d'utiliser le traçage isotopique afin de quantifier l'ampleur de processus physiques (p. ex. : évaporation) et chimiques (p. ex. : nitrification et dénitrification) à différentes échelles**.**

La composition isotopique d'un échantillon s'exprime en unités de pourmille (‰) par rapport à standard de référence. La notation delta (δ) est couramment employée afin de rapporter la composition isotopique des isotopes stables et légers tels l'hydrogène, l'azote et l'oxygène présents dans différentes substances. Dans le cas des isotopes stables de la molécule d'eau, le standard de référence international est le VSMOW:

$$\delta_{échantillon} = \left(\frac{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O}\right)_{échantillon}}{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O}\right)_{standard}} - 1 \right) \times 1000‰\ vsmow \qquad \textbf{(4.1)}$$

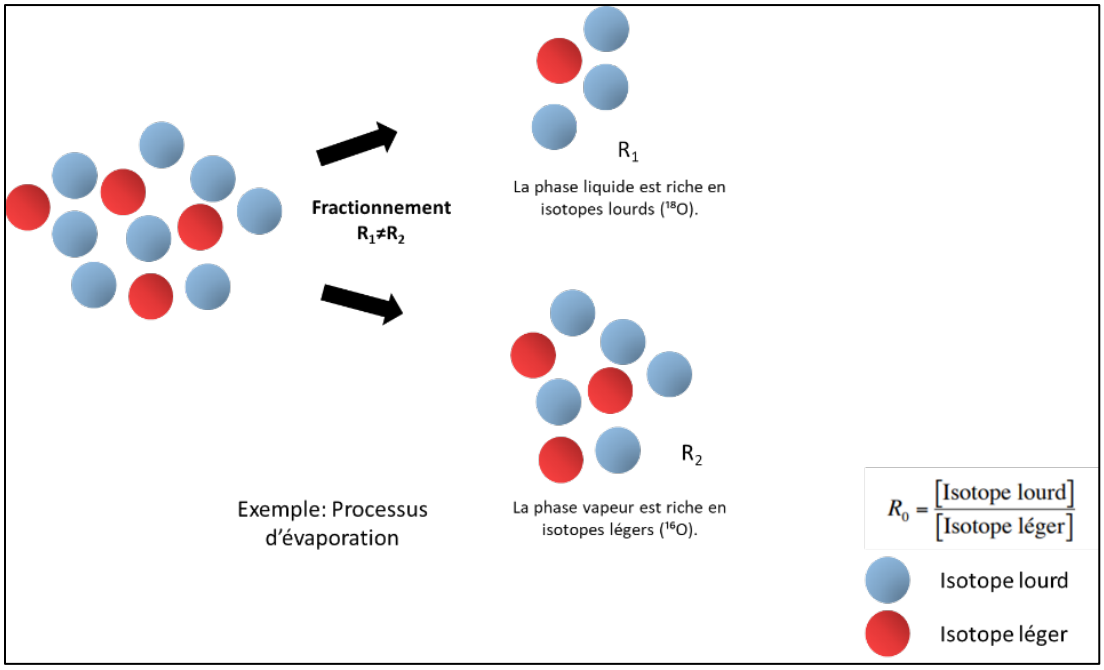


Figure 4.11 : Phénomène de fractionnement isotopique lors du processus de l'évaporation

Le traçage isotopique de la molécule d'eau permet d'étudier quantitativement cette problématique (Douglas et al., 2000). De plus, l'application du traçage isotopique de la molécule d'eau ($\delta\,^{2}H$, $\delta^{18}O$) peut fournir des informations importantes sur l'origine des eaux, les phénomènes de mélange et les taux d'évaporation (Larkins et al., 2018). L'approche de traçage isotopique de l'eau a notamment été appliquée sur un site minier finlandais afin d'identifier la source et le devenir d'une fuite d'eaux minières acides chargées en métaux. L'utilisation des isotopes stables de la molécule de l'eau s'avère également un outil efficace pour déterminer les mélanges hydriques et déceler les connexions entre les eaux de surface et les eaux souterraines (Kittilä, 2015).

De plus, l'évaporation est une composante importante du bilan hydrique à l'échelle des sites miniers. La quantification des taux d'évaporation s'avère notamment critique afin d'évaluer les volumes et débits d'effluents qui devront être gérés. Or, les approches physiques permettant de quantifier l'évaporation sont souvent approximatives et onéreuses. En ce sens, l'utilisation de bilans isotopiques peut constituer une approche complémentaire permettant de mieux évaluer les taux d'évaporation. Une telle approche présente un fort potentiel d'application en contexte minier. Dans le cas d'un bassin subissant de l'évaporation (Figure 4.12), l'eau liquide résiduelle sera soumise à un enrichissement progressif en isotopes lourds (Craig et Gordon, 1965). Or,

l'enrichissement progressif en isotopes lourds, tel que mesuré dans l'eau résiduelle, est proportionnel au taux d'évaporation normalisé au taux de réalimentation (communément représenté par la notation E/I dans la littérature, pour « *evaporation over inflow* »). Les approches de bilans isotopiques permettent de quantifier le taux d'évaporation normalisé au taux de recharge du bassin, par les relations suivantes (Gibson et Edwards, 2002):

$$I_B = Q_B + E_B \quad \textbf{(4.2)}$$

$$I_B\delta_I = Q_B\delta_B + E_L\delta_E \quad \textbf{(4.3)}$$

$$\frac{E_B}{I_B} = \frac{\delta_I - \delta_B}{\delta_P - \delta_B} \quad \textbf{(4.4)}$$

où Q_B est le débit sortant du bassin étudié, δ_B est la composition isotopique du bassin, I_B est le débit alimentant le bassin, δ_I est la composition isotopique du débit alimentant le bassin, E_B est le flux d'évaporation depuis le bassin et δ_E est la composition isotopique de la vapeur formée. Les débits prennent des unités de [L^3/T] alors que les compositions isotopiques sont exprimées en pourmille (‰) par rapport au standard de référence (VSMOW; *Vienna Standard Mean Ocean Water*).

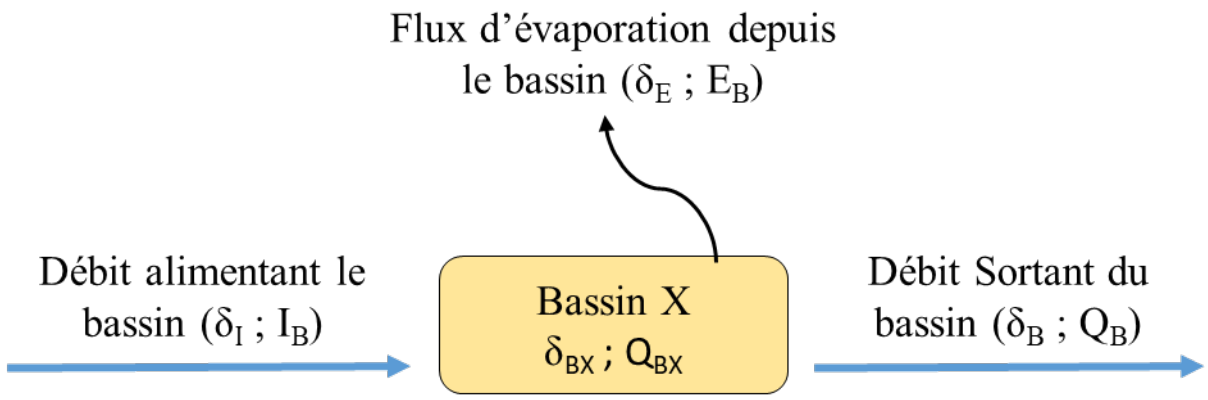


Figure 4.12 : Exemple de l'évaluation du taux d'évaporation par bilan isotopique

La composition isotopique ($\delta^{18}O - \delta\ ^2H$) d'une eau constituée d'un mélange de deux sources ayant des compositions isotopiques connues et distinctes peut être utilisée afin d'évaluer la contribution relative de ces sources au débit (X) issu du mélange. Le concept est illustré à la figure 4.13. Dans cette figure, l'eau E1 est caractérisée par une composition isotopique δ_{E1} et un débit X_{E1}. Cette eau est issue d'un mélange des eaux provenant de deux sources (#1 et #2). Si les

compositions isotopiques δ_{E1}, δ_1 et δ_2 sont connues, il est possible de calculer la contribution relative des eaux issues des sources #1 et #2 au mélange que constitue l'eau E1, sans avoir à quantifier les débits (X). L'approche algébrique simple se résout comme suit (Clark et Fritz, 1997):

$$X_{E1} = 1 = X_1 + X_2 \quad \textbf{(4.5)}$$

$$\delta_1 X_1 + \delta_2 X_2 = \delta_{E1} X_{E1} = \delta_{E1} \quad \textbf{(4.6)}$$

$$X_1 = X_{E1}\left(\frac{\delta_{E1} - \delta_2}{\delta_1 - \delta_2}\right) \quad \textbf{(4.7)}$$

$$X_2 = 1 - X_1 \quad \textbf{(4.8)}$$

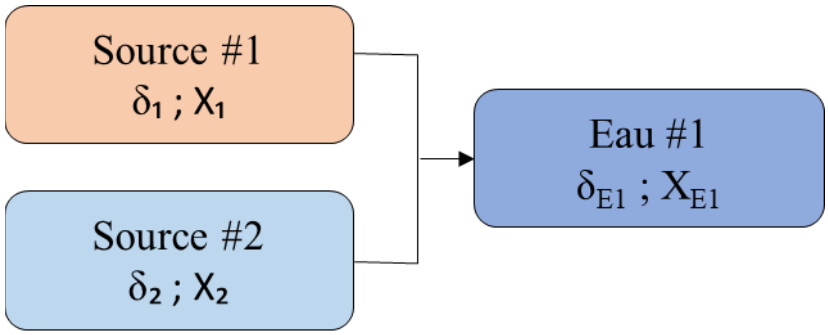


Figure 4.13 : Exemple de l'évaluation de la contribution de deux sources à un mélange

CHAPITRE 5 RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

Les résultats présentés ici visent à approfondir les connaissances relatives aux impacts potentiels des effluents miniers sur les eaux naturelles. Les variations spatiotemporelles dans la qualité des eaux naturelles sont d'abord discutées. La question des effluents miniers est subséquemment traitée, avec une emphase sur la salinité et les composés azotés. Les approches de traçage isotopique et de modélisation géochimique sont finalement abordées dans le but de documenter la source et le devenir des substances dissoutes avant et après le mélange d'effluents miniers avec des eaux naturelles.

5.1 Géochimie des eaux naturelles

5.1.1 Données hydrogéochimiques

Le tableau 5.1 dresse un sommaire des statistiques descriptives pour les échantillons prélevés durant différentes périodes du cycle hydrologique, y compris les analyses *in situ* (pH, CE, T, OD et POR), la dureté totale, l'alcalinité, l'acidité et le COD. Le traitement des données est effectué à l'aide de composante *XLSTAT* de *Microsoft Excel*. La dureté totale dans les échantillons prélevés est calculée selon (Hounslow, 1995) :

$$La\ dureté\ totale\ (mg/L) = Ca\left(\frac{mg}{L}\right) * \frac{poids\ moléculaire\ (CaCO_3)}{poids\ moléculaire\ (Ca)} + Mg\left(\frac{mg}{L}\right) * \frac{poids\ moléculaire\ (CaCO_3)}{poids\ moléculaire\ (Mg)} \quad \textbf{(5.1)}$$

$$La\ dureté\ totale\ (\frac{mg}{L}) = Ca\left(\frac{mg}{L}\right) * 2{,}5 + Mg\left(\frac{mg}{L}\right) * 4{,}1 \quad \textbf{(5.2)}$$

La dureté totale calculée dans les eaux naturelles échantillonnées est inférieure à 70 mg/L. Le COD présente pour sa part une concentration moyenne de 13,3 mg/L. Les TDS ont été calculés par la sommation de tous les ions inorganiques et de la silice dissoute sous la forme SiO_2 :

$$TDS = Somme\ de\ tous\ les\ ions + SiO_2 \quad \textbf{(5.3)}$$

La teneur en TDS dans les eaux naturelles échantillonnées ne dépasse pas 80 mg/L.

Tableau 5.1 : Statistiques descriptives des paramètres géochimiques analysés pour les échantillons d'eau naturelle prélevés de Juillet 2018 à Mai 2019

Paramètres *	**N**	**Moyenne**	**Écart-type**	**Min.**	**25%**	**Méd.**	**75%**	**Max.**
pH	40	6,63	6,62	6,01	7,15	6,85	6,48	7,86
T (°C)	40	8,6	9,5	0	0,1	4,5	16,7	27
O_2	40	11,5	11,5	5,4	8,1	10	11,5	81,1
Saturation (%)	40	100,1	115,9	34,2	69,7	88,9	93,6	806,5
Eh (mV)	40	470,3	196,1	-50,2	388,7	440,6	585,7	1076,6
CE (µS/cm)	40	72,8	37,3	18	53	68,8	82,4	213,8
Alcalinité (mg $CaCO_3$/eq)	30	22,6	19,5	6,6	14,2	16	20,8	99,4
Acidité (mg $CaCO_3$/eq)	30	7	6,1	2,4	4	5,1	6,3	33,8
COD	40	13,3	4,3	4,2	11,8	12,9	14,3	27,4
Dureté totale (mg/L $CaCO_3$)	40	27,4	10,4	7,3	19,8	27,8	33,4	63,4
TDS	40	39,3	19,9	6,2	19,1	42,8	57,3	78,9

N : Nombre d'échantillons
Min. : minimum/ Méd. : médiane/ Max. : maximum
*Tous les paramètres sont exprimés en mg/L sauf où indiqué.

Le tableau 5.2 présente les statistiques descriptives calculées pour les échantillons prélevés durant différentes périodes du cycle hydrologique, pour les éléments majeurs et traces analysés. Les calculs sont effectués à l'aide de la composante XLSTAT (Microsoft Excel). Pour les résultats sous la limite de détection (< LD), la valeur considérée est la moitié de la LD (LD/2) (Cloutier et al., 2015). À titre d'exemple, la LD pour l'As est 0,06 mg/L. Tous les échantillons d'eau naturelle prélevés présentent des concentrations inférieures à cette LD. Dans ce cas, la valeur de 0,03 mg/L est attribuée pour la réalisation des statistiques descriptives. En ce sens, les calculs statistiques du tableau 5.2 doivent être considérés à titre indicatif lorsque ces derniers impliquent des valeurs < LD. On remarque quelques dépassements des critères de qualité de l'eau de surface pour les métaux[4] dans la concentration de certains éléments (tel que le Fe^{2+}, le Mn^{2+}) qui seront discutés plus tard dans ce chapitre.

[4] http://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/criteres_eau/index.asp

Tableau 5.2 : Statistiques descriptives des paramètres géochimiques analysés pour les échantillons d'eau naturelle prélevés de Juillet 2018 à Mai 2019

Paramètres*	N	LD	Moyenne	Écart-type	Min.	25%	Méd.	75%	Max.	Critères**
Al	40	0,01	0,346	0,185	0,024	0,243	0,339	0,452	0,834	ND
As	40	0,06	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,01
Ba	40	0,001	0,014	0,011	0,001	0,005	0,013	0,022	0,052	1
Be	40	0,001	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,004
Bi	40	0,02	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	ND
Br	40	0,7	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	ND
Ca	40	0,03	8,124	2,866	2,73	5,998	8,685	9,623	17,1	ND
Cd	40	0,03	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,005
Cl	40	0,7	2,145	1,863	0,35	0,35	1,985	4	6	ND
Co	40	0,004	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,005	ND
Cr	40	0,003	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,004	0,05
Cu	40	0,003	0,004	0,004	0,002	0,002	0,002	0,005	0,016	1
F	40	0,2	0,1	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	ND
Fe	40	0,006	0,545	0,269	0,066	0,344	0,575	0,755	1,06	0,3
K	40	ND	0,748	0,416	0,051	0,358	0,759	1,098	1,39	ND
Li	40	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,013	0,72
Mg	40	0,001	1,725	0,887	0,118	1,075	1,875	2,06	5,02	ND
Mn	40	0,002	0,045	0,067	0,004	0,02	0,028	0,038	0,408	0,05
Mo	40	0,009	0,005	0,001	0,005	0,005	0,005	0,005	0,012	0,04
Na	40	ND	2,554	1,502	0,482	1,034	2,705	3,448	5,94	ND
$\boldsymbol{NH_4^+}$	40	0,001	0,061	0,095	0,004	0,026	0,038	0,05	0,55	ND
Ni	40	0,004	0,003	0,005	0,002	0,002	0,002	0,002	0,033	0,07
$\boldsymbol{NO_2}$	40	0,7	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	ND
$\boldsymbol{NO_3}$	40	0,7	4,004	3,288	0,35	0,35	6,454	6,757	8,862	ND
Pb	40	0,02	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,01
$\boldsymbol{PO_4^{3-}}$	40	0,9	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	ND
S	40	0,09	3,556	2,366	0,409	1,548	3,265	4,63	11,1	ND
$\boldsymbol{SO_4^{2-}}$	40	1	10,988	7,149	0,5	6,152	10,71	18	29	ND
Se	40	0,1	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,01
Si	40	0,02	3,329	0,901	0,918	2,838	3,23	3,978	5,12	ND
Sr	40	ND	0,053	0,037	0,004	0,022	0,052	0,061	0,148	4
Te	40	ND	0,003	0,005	0	0	0,001	0,005	0,019	ND
Ti	40	0,002	0,008	0,008	0,001	0,001	0,004	0,014	0,029	ND
Zn	40	0,005	0,048	0,081	0,003	0,013	0,018	0,048	0,442	5

ND : Non disponible
N : Nombre d'échantillons
Min. : minimum/ Méd. : médiane/ Max. : maximum
* Tous les paramètres sont exprimés en mg/L
** Critères: Critères de qualité de l'eau de surface pour les métaux
Les nombres soulignés représentent des valeurs statistiques impliquant des résultats <LD

5.1.2 Suivi temporel des paramètres physico-chimiques *in situ*

Les variations saisonnières mesurées dans les paramètres physico-chimiques *in situ* (pH, Eh, O_2 dissous, T, CE) sont rapportées aux figures 5.1 à 5.5. Les valeurs du POR ont été reportées sous la forme de Eh. La conversion a été réalisée en tenant en compte que la sonde multi-paramètres utilisée dispose d'une électrode de référence Ag / $AgCl$ partagée avec le système de mesure du pH. La conversion des mesures de POR en valeurs Eh est obtenue en additionnant 204 mV à l'ORP (Nordstrom et Wilde, 2005 ; USGS, 2013). Les valeurs de pH mesurées sont comprises entre 6,01 et 7,86 et les données révèlent que ce paramètre tend à augmenter en période d'étiage (été et hiver) et à diminuer lors des périodes de hautes eaux (printemps et automne). Ce patron temporel semble indiquer un tamponnage (i.e. augmentation du pH par rapport aux précipitations) plus important en période d'étiage, en réponse aux processus d'altération chimique ayant pour effet de consommer des protons, et une dilution plus marquée lors des périodes des hautes eaux, en réponse à l'apport accru d'eaux météoriques (pluie, neige) à faible pH. Dans les eaux naturelles, les valeurs de la CE sont généralement indicatrices de la TDS car ce sont les solides dissous qui dictent la CE de l'eau (Hounslow, 1955). En ce sens, les variations temporelles de CE peuvent être interprétées comme une indication indirecte de la variation des TDS. Les valeurs rapportées à la figure 5.4 révèlent que la CE fluctue entre 18 µS/cm et 214 µS/cm dans les échantillons prélevés. Les valeurs les plus élevées sont observées durant l'étiage hivernal, alors que les valeurs les plus faibles sont mesurées en période de crue printanière. Ce constat est cohérent avec les variations de pH préalablement discutées, lesquelles suggèrent un effet plus marqué de l'altération chimique des bassins versants en période d'étiage, et une dilution résultant de l'apport d'eaux météoriques à faible pH (et peu chargées en éléments dissous) en période de crue. Dans les deux cas précités, les variations observées pourraient également refléter une contribution relative plus importante de l'eau souterraine en condition d'étiage.

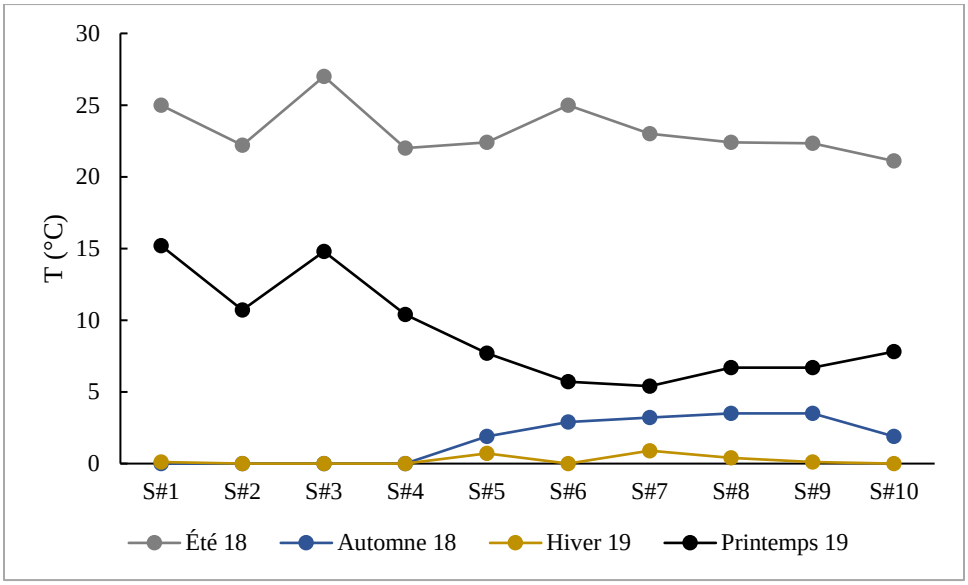


Figure 5.1 : Variation de la température des eaux naturelles échantillonnées en fonction de la saisonnalité

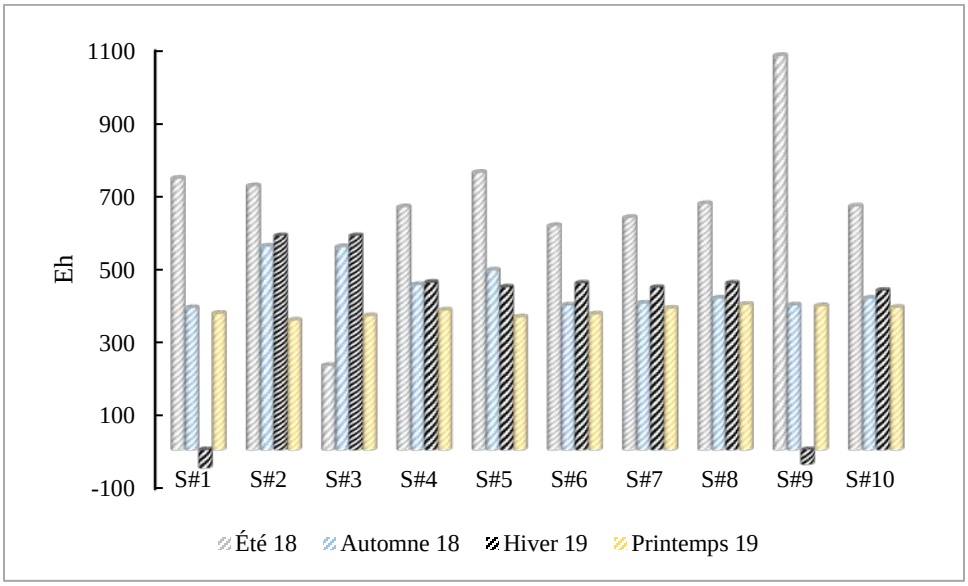


Figure 5.2 : Variation du Eh des eaux naturelles échantillonnées en fonction de la saisonnalité

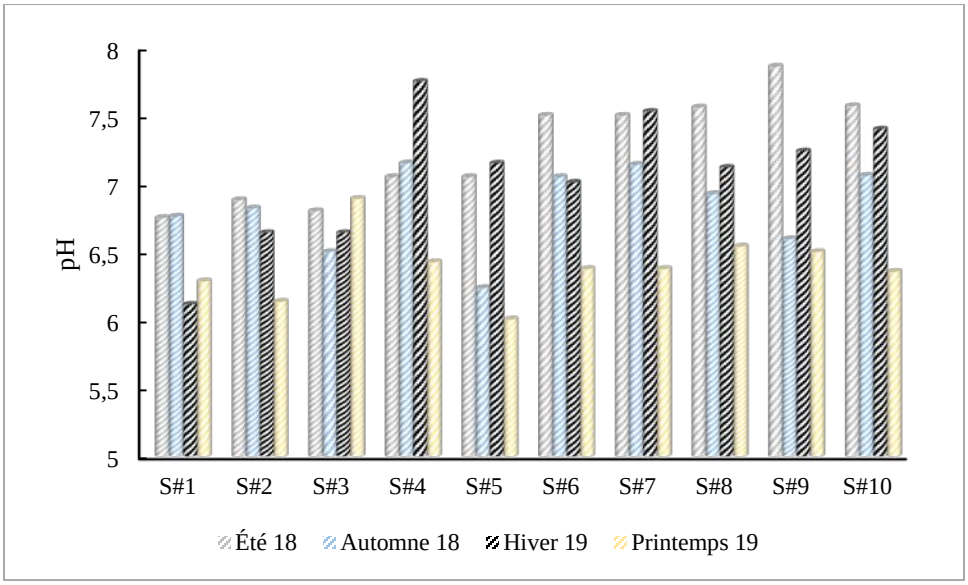


Figure 5.3 : Variation du pH des eaux naturelles échantillonnées en fonction de la saisonnalité

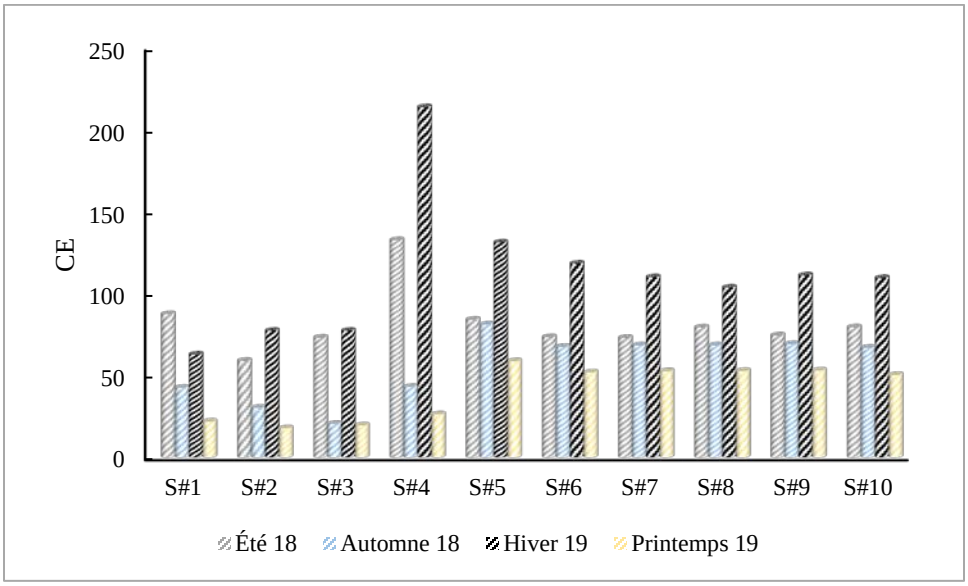


Figure 5.4 : La variation de la conductivité électrique des eaux naturelles échantillonnées en fonction de la saisonnalité

L'OD est un paramètre thermo-dépendant et les résultats disponibles révèlent de fortes variations saisonnières (figure 5.5). Les valeurs les plus élevées sont mesurées surtout lors des périodes de hautes eaux (printemps et automne) alors que les valeurs les plus faibles sont généralement

mesurées en hiver. Ces observations sont cohérentes avec un brassage accru engendrant une oxygénation des eaux lors des périodes de hautes eaux, et une réduction des teneurs en OD lors de la période hivernale, en réponse aux processus biogéochimiques consommant l'oxygène alors que le contact avec l'atmosphère est limité en raison du couvert de glace. Les valeurs mesurées indiquent néanmoins des conditions oxydantes dans tous les cours d'eau naturels échantillonnés, de telles conditions étant généralement propices à la vie aquatique.

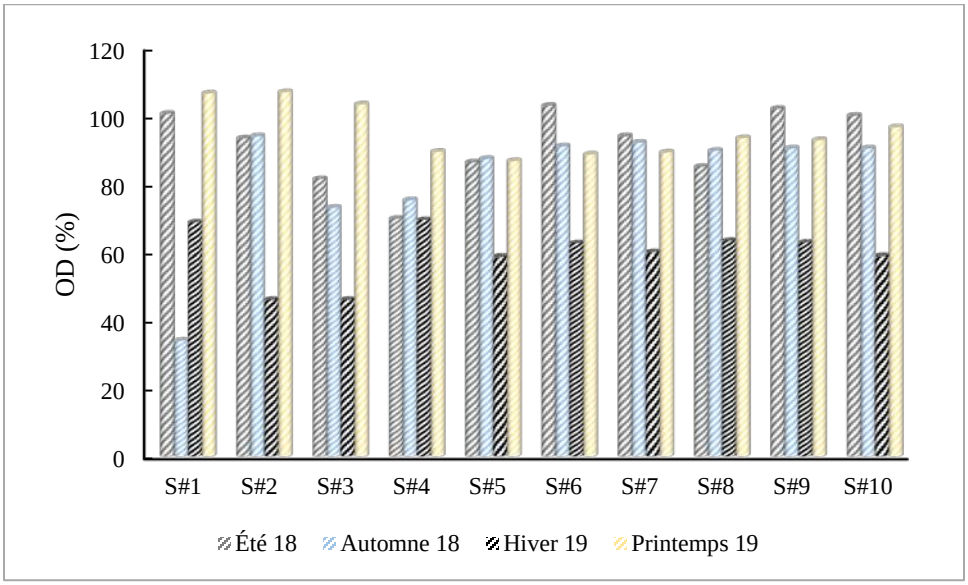


Figure 5.5 : La variation de l'oxygène dissous (OD) des eaux naturelles échantillonnées en fonction de la saisonnalité

5.1.3 Suivi temporel de l'alcalinité et du COD

L'alcalinité des cours d'eau échantillonnés fluctue entre 6,64 et 99,36 mg $CaCO_3$/eq. Les valeurs les plus élevées de l'alcalinité ont été remarquées surtout durant l'hiver alors que les valeurs les plus faibles sont mesurées à l'automne et au printemps (figure 5.6). L'analyse de l'alcalinité n'a pas été réalisée à la campagne d'échantillonnage de l'été 2018.

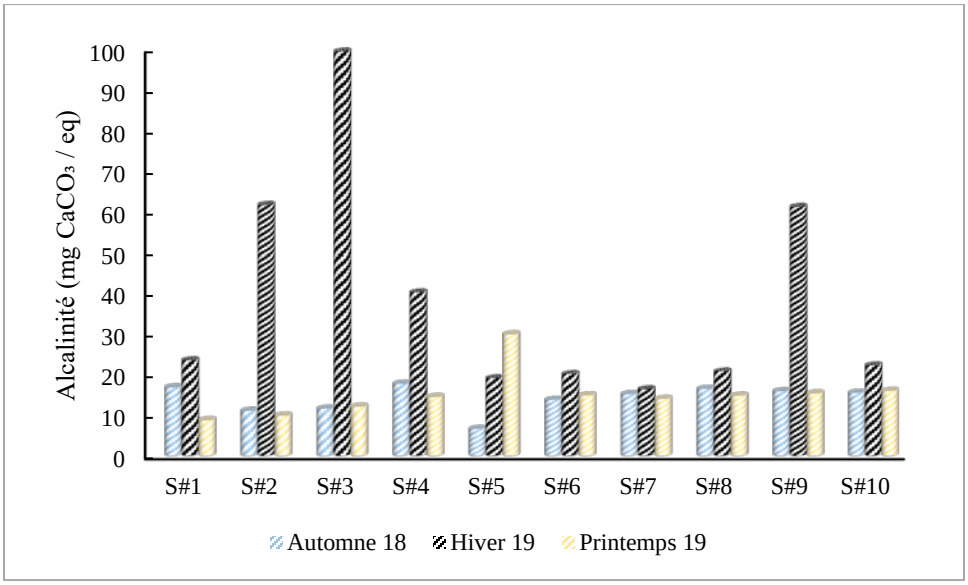


Figure 5.6 : La variation de l'alcalinité des eaux naturelles échantillonnées en fonction de la saisonnalité

Les valeurs de COD varient significativement en fonction des sites, avec des valeurs allant de 4,16 mg/L à 27,4 mg/L. Généralement, les concentrations les plus élevées ont été mesurées durant l'automne alors que les concentrations sont plus faibles lors de l'été et de l'hiver (Figure 5.7). Cela suggère que les périodes de hautes eaux sont propices à la mobilisation du carbone organique dans les bassins versants étudiés.

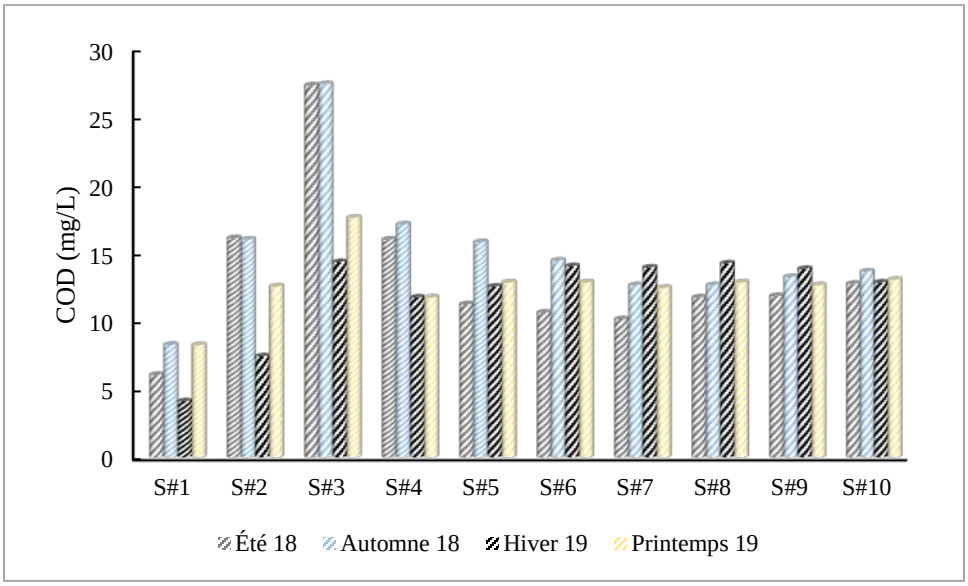


Figure 5.7 : La variation du carbone organique dissous (COD) des eaux naturelles échantillonnées en fonction de la saisonnalité

5.1.4 Constituants majeurs (salinité)

Les ions considérés ici comme étant les principaux contributeurs de la salinité des eaux naturelles sont les cations majeurs (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}) et les anions majeurs (SO_4^{2-}, Cl^{-}, HCO_3^{-}). Les cartes fournies en annexes illustrent les variations spatiotemporelles dans ces ions. Les concentrations en Ca^{2+}et Mg^{2+} présentent des variations marquées pendant les périodes hydrologiques de l'année. Les valeurs sont respectivement d'une médiane de 8,7 mg/L et de 1,88 mg/L et d'un maximum de 17,1 mg/L et de 5,02 mg/L (annexes A et B). Les concentrations mesurées au printemps et à l'automne sont plus faibles que les concentrations mesurées à l'été et à l'hiver (Figures 5.8 et 5.9). Les données suggèrent une dilution en période de crue printanière due aux apports hydriques importants résultant de la fonte des neiges. Cette dilution est responsable de la diminution des concentrations des éléments pendant le printemps. À titre comparatif, les données de la *Banque de données sur la qualité du milieu aquatique* (BQMA) du ministère de l'Environnement suggèrent des concentrations de Ca^{2+} allant de 4 mg/L à 7,9 mg/L et des concentrations de Mg^{2+} allant de 1,1 mg/L à 1,8 mg/L pour une période allant de mai à octobre 2012 à la station de la rivière Bousquet au pont-route de la 117 à l'est de Rouyn-Noranda (station N°04300452). Ces concentrations sont significativement inférieures aux teneurs mesurées dans les eaux souterraines de l'Abitibi-Témiscamingue. Les données issues de Cloutier et al. (2016) révèlent des concentrations médianes de Ca^{2+} allant de 17,2 mg/L pour les aquifères granulaires à nappe libre à 54 mg/L pour les aquifères de roc à nappe captive. Les mêmes auteurs rapportent des teneurs en Mg^{2+} allant de 3,4 mg/L pour les aquifères granulaires à nappe libre à 14 mg/L pour les aquifères de roc à nappe captive. En termes de TDS (Figure 5.10), les résultats obtenus lors de l'échantillonnage montrent une variation dépendante du cycle hydrologique et de l'emplacement des sites échantillonnés. De manière générale, les concentrations sont plus faibles pendant le printemps (médiane de 16,8 mg/L) en comparaison avec l'hiver où les teneurs les plus élevées sont enregistrées (médiane d'environ 58 mg/L). Les données obtenues suggèrent que la diminution des concentrations au printemps est due à l'augmentation des débits résultant de la fonte des neiges et engendrant un effet de dilution.

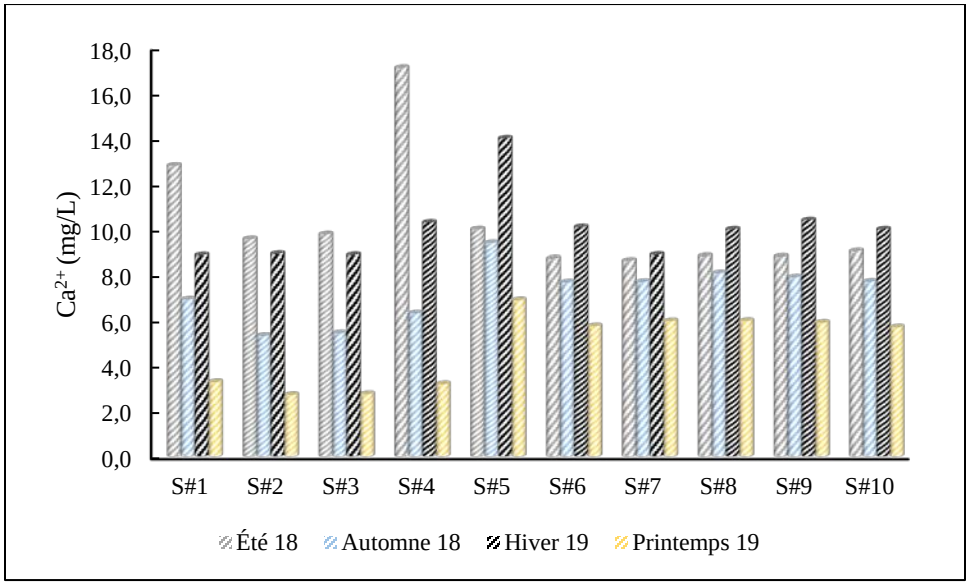


Figure 5.8 : Évolution des teneurs en Ca^{2+} des sites échantillonnés en fonction de la saisonnalité

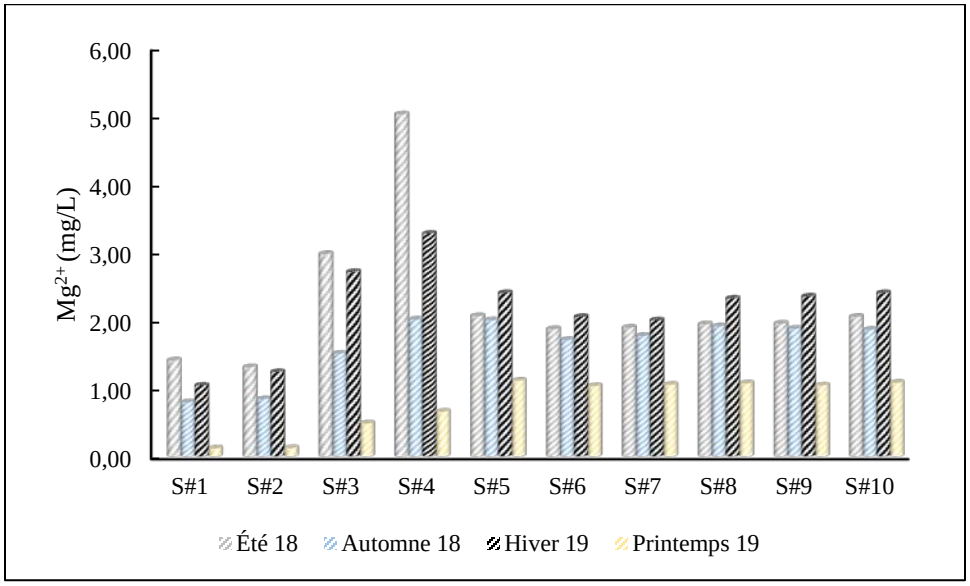


Figure 5.9 : Évolution des teneurs en Mg^{2+} des sites échantillonnés en fonction de la saisonnalité

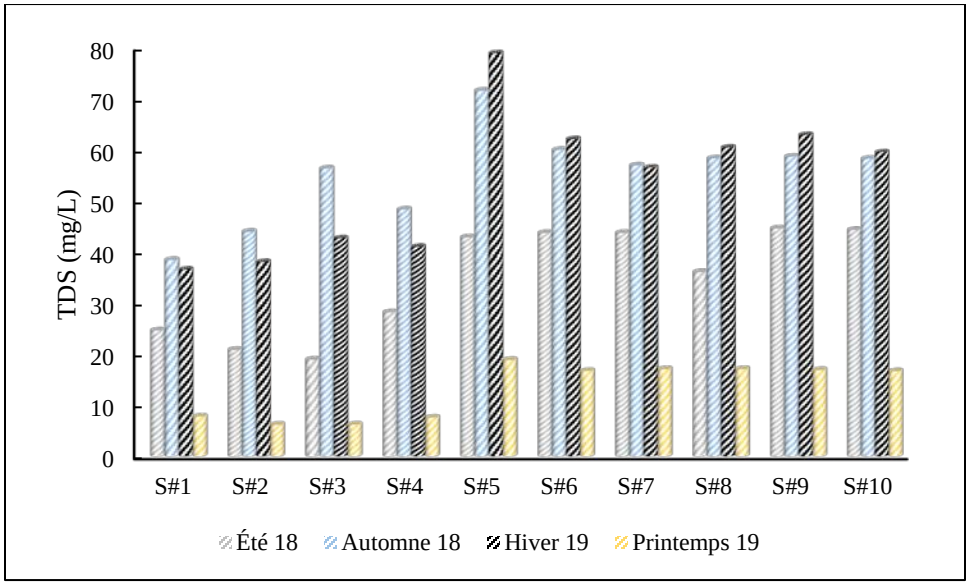


Figure 5.10 : Évolution des teneurs des TDS des sites échantillonnés en fonction de la saisonnalité

Le diagramme de piper (Piper, 1944) constitue un outil de représentation graphique pour la détermination des faciès hydrogéochimiques dans un système. Il permet la représentation de l'abondance relative (en termes d'équivalents de charge, exprimés en eq/L) des espèces dominantes dans l'eau (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, SO_4^{2-}, Cl^{-}, HCO_3^{-}). La figure 5.11 (a) présente le diagramme de Piper des échantillons prélevés à l'échelle de la zone d'étude en fonction de la saisonnalité. Le diagramme révèle que les eaux échantillonnées sont distribuées dans la partie supérieure du losange, principalement au niveau du faciès $Ca - Mg - HCO_3$. La dominance de ces pôles suggère la dissolution de carbonates tels la calcite et la dolomite. Ces observations sont cohérentes avec les observations réalisées au niveau des eaux souterraines de la région, lesquelles se caractérisent par une prédominance des pôles Ca et $Na - K$ pour les cations et HCO_3^{-} pour les anions (Cloutier et al., 2016). Le diagramme suggère également que la saisonnalité puisse avoir une influence sur le faciès géochimique des eaux, avec une plus grande abondance relative des ions Ca^{2+} et HCO_3^{-} en période de crue printanière par rapport à l'automne et à l'hiver. La figure 5.11 (b) présente la distribution des eaux naturelles échantillonnées en fonction de la dominance lithologique des bassins drainés. Les données associées aux cations suggèrent une différence entre les cours d'eau drainant une dominance de roches sédimentaires vs les cours d'eau drainant une dominance de roches intrusives. De façon générale, les cours d'eau drainant des roches sédimentaires semblent plus enrichis en calcium. Pour leur part, les cours d'eau drainant des bassins dominés par des roches

volcaniques tendent à présenter une plus grande dispersion dans le diagramme, ce qui suggère une plus grande diversité géologique pour ce type de bassin.

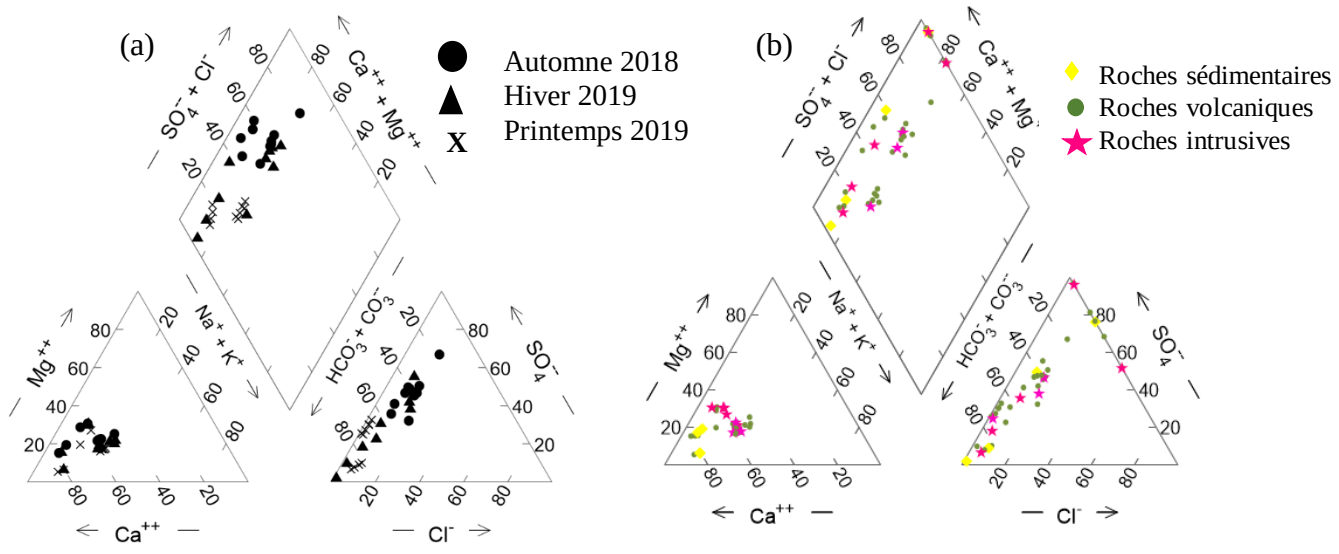


Figure 5.11 : Le diagramme de Piper illustrant (a) le faciès géochimique des eaux échantillonnées en fonction de la saisonnalité (b) et en fonction des lithologies des bassins versants

Le diagramme de Gibbs est un outil largement utilisé pour l'évaluation des processus hydrogéochimiques dictant la composition des eaux de surfaces et souterraines (Marandi et Shand, 2018). Selon l'approche de Gibbs (1970), les principaux processus et paramètres contrôlant la géochimie des eaux de surfaces incluent l'évaporation, les apports des précipitations ainsi que les interactions eau-roche. La présentation graphique consiste en deux diagrammes permettant d'illustrer les TDS en fonction des cations $[(Na^+)/(Na^+ + Ca^{2+})]$ et des anions $[Cl^-/(Cl^- + HCO_3^-)]$. La projection des données acquises dans le cadre de l'étude suggère que la composition chimique des eaux de surface est en grande partie contrôlée par les apports issus des précipitations (Figure 5.12). Cette observation est cohérente avec une région boréale de bouclier, où les taux d'altération sont limités à la fois par la lithologie résistante à l'altération (roches silicatées archéennes) et par les températures faibles (White et al., 1999; Millot et al., 2002). À titre de comparaison, Millot et al. (2002) ont déduit que dans un climat froid semblable à celui des territoires du NW (température moyenne est de -4°C), le taux de dénudation chimique est très

faible, surtout pour les roches silicatées (0,13 – 4,33 t/km²/an pour les roches silicatées; 2,4 – 58 tons/km²/an pour les roches carbonatées). Cependant, Louvat et Allègre (1997) ont montré que le climat océanique et tropical favorise un taux d'altération chimique nettement plus élevé, notamment pour des roches basaltiques (63 – 170 t/km²/an).

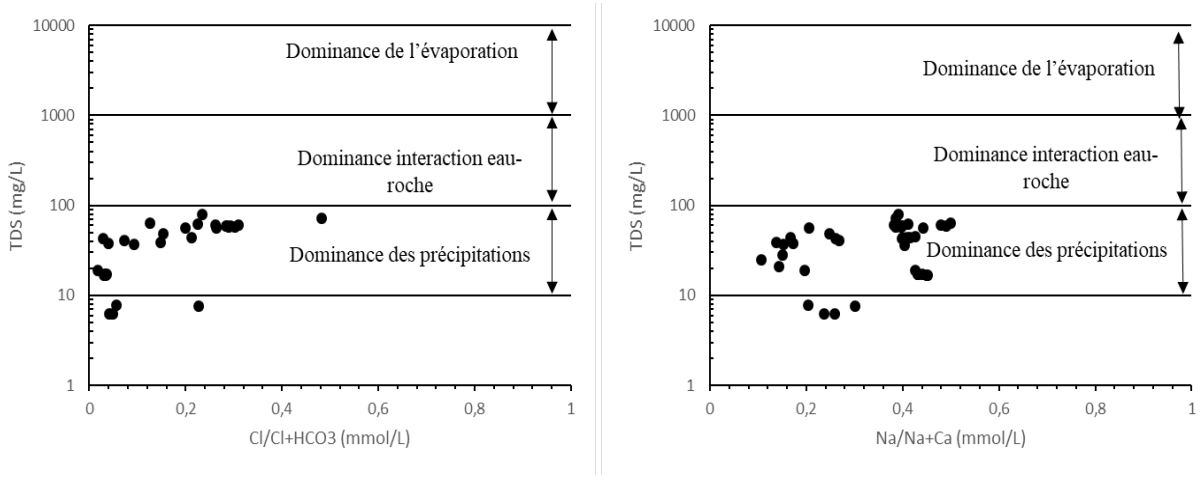


Figure 5.12 : Le diagramme de Gibbs pour les échantillons des eaux naturelles

5.1.5 Constituants mineurs

La moyenne des concentrations en Fe^{2+} est de 0,5 mg/L dans les eaux échantillonnées avec un maximum de 1,06 mg/L (annexe E). Les critères de qualité de l'eau de surface pour les métaux exigent une concentration maximale acceptable en Fe^{2+} de 0,3 mg/L. La majorité des sites échantillonnés présente un dépassement de cette norme. La moyenne des concentrations de Fe^{2+} au printemps 2019 est moins élevée (0,28 mg/L) en comparaison aux autres périodes de l'année (0,67 – 0,55 mg/L). Cette différence est vraisemblablement expliquée par l'effet de dilution des eaux pendant la crue printanière (Figure 5.13). Les résultats obtenus pour le Mn^{2+} lors de l'échantillonnage des eaux naturelles montrent des concentrations ne dépassant pas 0,05 mg/L pour la majorité des sites, avec une médiane de 0,028 mg/L (Figure 5.14). La variation des teneurs en Mn^{2+} est due principalement à des variations temporelles et est en fonction du contexte hydrogéologique du bassin versant échantillonné. À titre comparatif, la concentration en Mn^{2+} est d'environ 6,28 µg/L pour le fleuve St Laurent et 14,86 µg/L pour la rivière des Outaouais (Gaillardet et al., 2003). La concentration moyenne globale de Mn^{2+} dans les rivières est estimée

à 34 µg/L (Gaillardet et al., 2003). Une étude récente montre aussi que les concentrations en Mn^{2+} présentent une moyenne de 0,11 µg/L avec une valeur médiane environ inférieure à 0,05 µg/L dans les eaux embouteillées utilisées comme proxy des eaux souterraines (Flem et al., 2018).

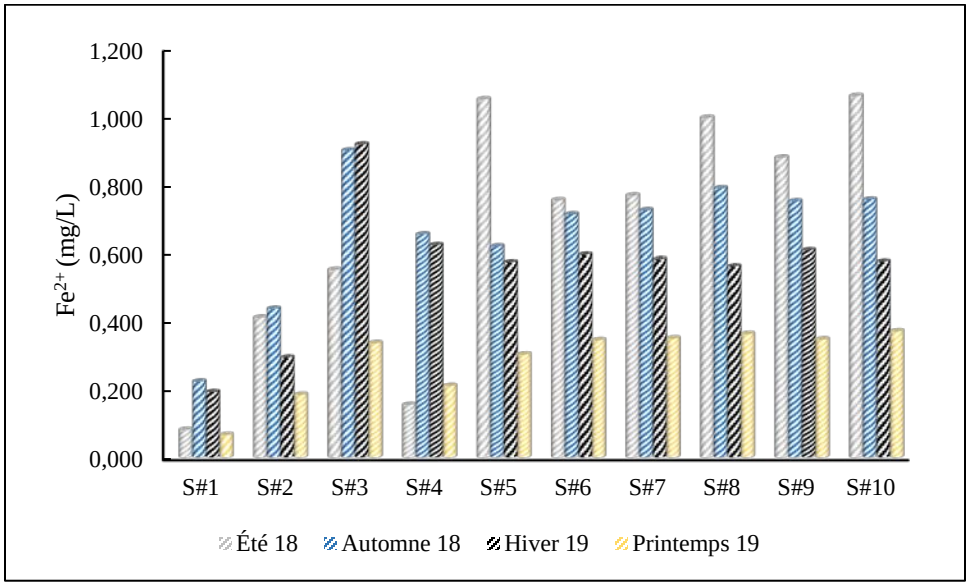


Figure 5.13 : Évolution des teneurs en Fe^{2+} des sites échantillonnés en fonction de la saisonnalité

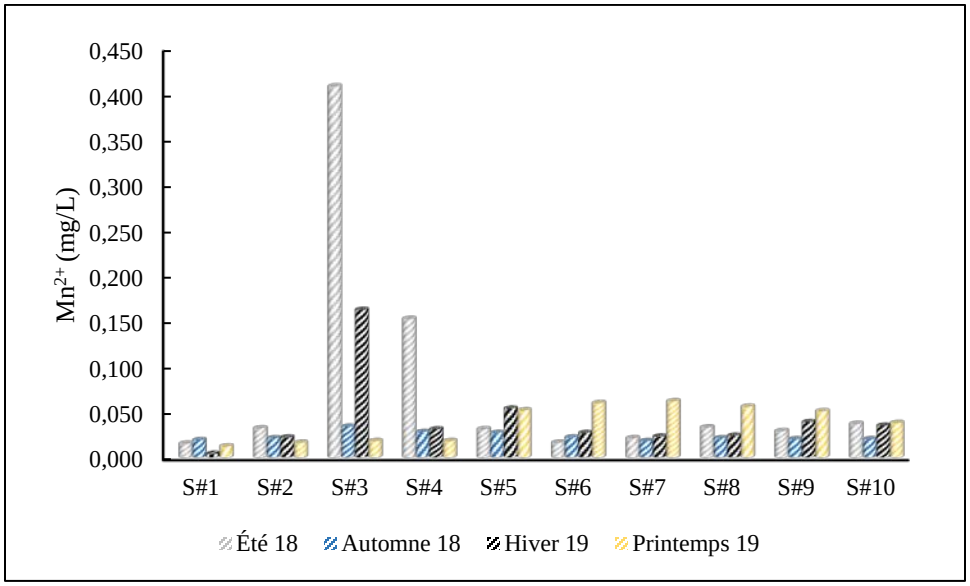


Figure 5.14 : Évolution des teneurs des Mn^{2+} des sites échantillonnés en fonction de la saisonnalité

5.1.6 Composés azotés

Les concentrations en NH_4^+ dans les eaux naturelles échantillonnées sont relativement faibles, avec une moyenne de 0,06 mg/L et un maximum de 0,55 mg/L (annexe D). Ces concentrations sont nettement inférieures aux concentrations mesurées dans les effluents miniers, lesquels peuvent atteindre des teneurs entre 48 et 188 mg/L (Nieto et al., 2013). Les données révèlent que les concentrations les plus basses sont généralement observées lors de la crue printanière (Figure 5.15). Les concentrations en NO_3^- sont également relativement faibles, la valeur maximale étant de 9 mg/L (Tableau 5.2). Les données suggèrent des concentrations plus élevées durant l'automne 2018 et l'hiver 2019, avec une dilution lors de la crue printanière (valeurs < LD).

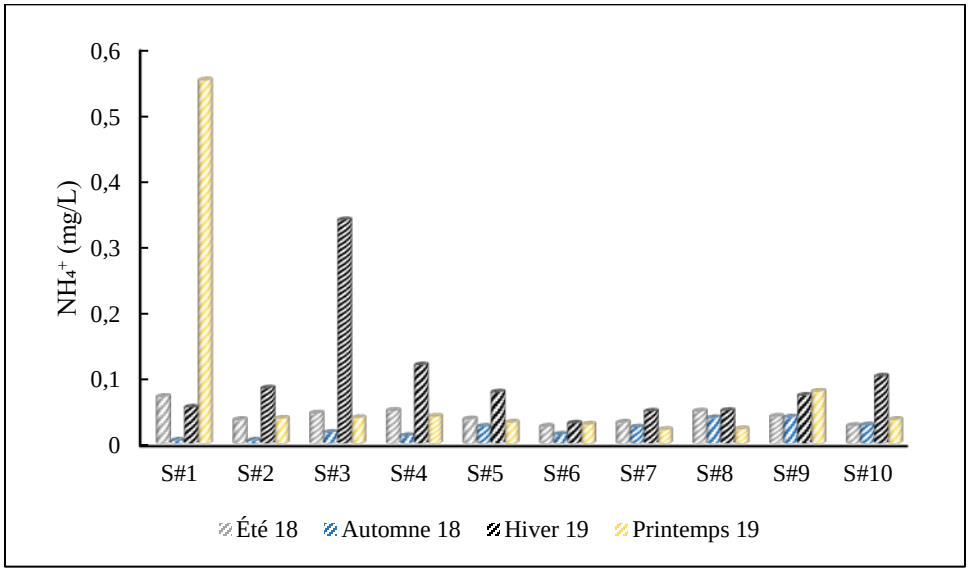


Figure 5.15 : Évolution des teneurs de NH_4^+ des sites échantillonnés en fonction de la saisonnalité

5.2 Géochimie des eaux du site de la mine 1 (M1)

Le tableau 5.3 présente le sommaire des données obtenues pour le site M1. Les sous-sections qui suivent présentent les principaux constats découlant des mesures isotopiques et géochimiques réalisées sur ce site.

Tableau 5.3 : Statistiques descriptives des paramètres *in-situ* et géochimiques analysés pour les échantillons d'eau minière du site M1

Paramètres *	N	LD	Moyenne	Écart-type	Min.	25%	Méd.	75%	Max.
pH	12	ND	7,56	1,2	5,6	6,9	7,7	8,1	9,9
T (°C)	12	ND	13,82	7,1	5,5	8,9	12,5	18,5	25
O_2	12	ND	9,38	2,4	5,8	7,6	9,9	11,1	12,4
Saturation (%)	12	ND	88,92	14,6	63,4	80	90,8	96,2	112
Eh (mV)	12	ND	408,3	137,3	243,2	328,5	361,7	462,7	640,1
CE (µS/cm)	12	ND	2296,7	1827,1	36,6	552,3	2427,5	3533	5556
Alcalinité (mg $CaCO_3$/eq)	12	ND	57,8	44,7	6,9	22,2	40,7	95,9	149,2
Acidité (mg $CaCO_3$/eq)	12	ND	28,1	52,5	0	3,1	11,9	17	185
Al	12	0,01	0,239	0,234	0,032	0,049	0,134	0,391	0,674
As	12	0,06	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Ba	12	0,001	0,027	0,018	0,001	0,018	0,024	0,030	0,070
Be	12	0,001	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Bi	12	0,02	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Br	12	0,7	3,3	4,6	0,35	0,35	2,61	3,19	16,6
Ca	12	0,03	360,2	274,3	3,4	59,6	471,5	533,3	771
Cd	12	0,03	0,02	0,043	0,002	0,006	0,01	0,01	0,16
Cl	12	0,7	74,7	95,4	0,35	12,27	42,6	106,7	344,9
Co	12	0,004	0,025	0,025	0,002	0,002	0,02	0,04	0,08
Cr	12	0,003	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,005
Cu	12	0,003	1,26	4,14	0,002	0,012	0,027	0,1	14,4
F	12	0,2	0,1	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Fe	12	0,006	0,88	2,28	0,012	0,024	0,054	0,608	8,05
K	12	ND	28,91	25,61	0,38	6,47	20,2	51,03	67
Li	12	0,003	0,033	0,035	0,002	0,009	0,021	0,04	0,16
Mg	12	0,001	26,61	28,15	1,09	3,85	18,3	33,08	81,2
Mn	12	0,002	1,49	2,86	0,003	0,034	0,15	0,85	8,46
Mo	12	0,009	0,011	0,010	0,005	0,005	0,005	0,013	0,032
Na	12	ND	284,43	296,28	2,96	59,8	176,85	554	877
NH_4^+	12	0,001	14,01	19,49	0,01	0,06	6,93	16,6	58,97
Ni	12	0,004	0,05	0,087	0,002	0,006	0,012	0,02	0,27
NO_2	12	0,7	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
NO_3	12	0,7	116,34	154,67	0,35	0,84	54,25	168,9	498
Pb	12	0,02	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
PO_4	12	0,9	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
S	12	0,09	523,62	393,59	1,08	103,8	653	866,3	950
SO_4	12	1	1365,7	1011,45	2,2	295,1	1708,4	2164	2718
Se	12	0,1	0,065	0,038	0,05	0,05	0,05	0,05	0,169
Si	12	0,02	2,763	2,404	0,288	1,205	1,73	3,78	7,48
Sr	12	ND	1,24	1,04	0,02	0,44	1,51	1,68	3,56
Te	12	ND	0,008	0,008	0	0	0,008	0,017	0,02
Ti	12	0,002	0,003	0,004	0,001	0,001	0,001	0,002	0,011
Zn	12	0,005	5,89	18,29	0,003	0,022	0,09	0,7	63,8

ND : Non disponible

N : Nombre d'échantillons

Min. : minimum/ Méd. : médiane/ Max. : maximum

* Tous les paramètres sont exprimés en mg/L

5.2.1 Isotopes stables de la molécule d'eau (δ^2H-δ^{18}O)

La composition isotopique de l'eau ($\delta\ ^2H - \delta^{18}O$) issue des échantillons de la mine M1 est illustrée dans la figure 5.16. La droite des eaux météoriques locale (DEML; $\delta\ ^2H = 7{,}84\ \delta^{18}O + 9{,}2$) y étant rapportée (figure 5.16b) est issue de travaux récents réalisés en Abitibi-Témiscamingue (Rey et al., 2018).

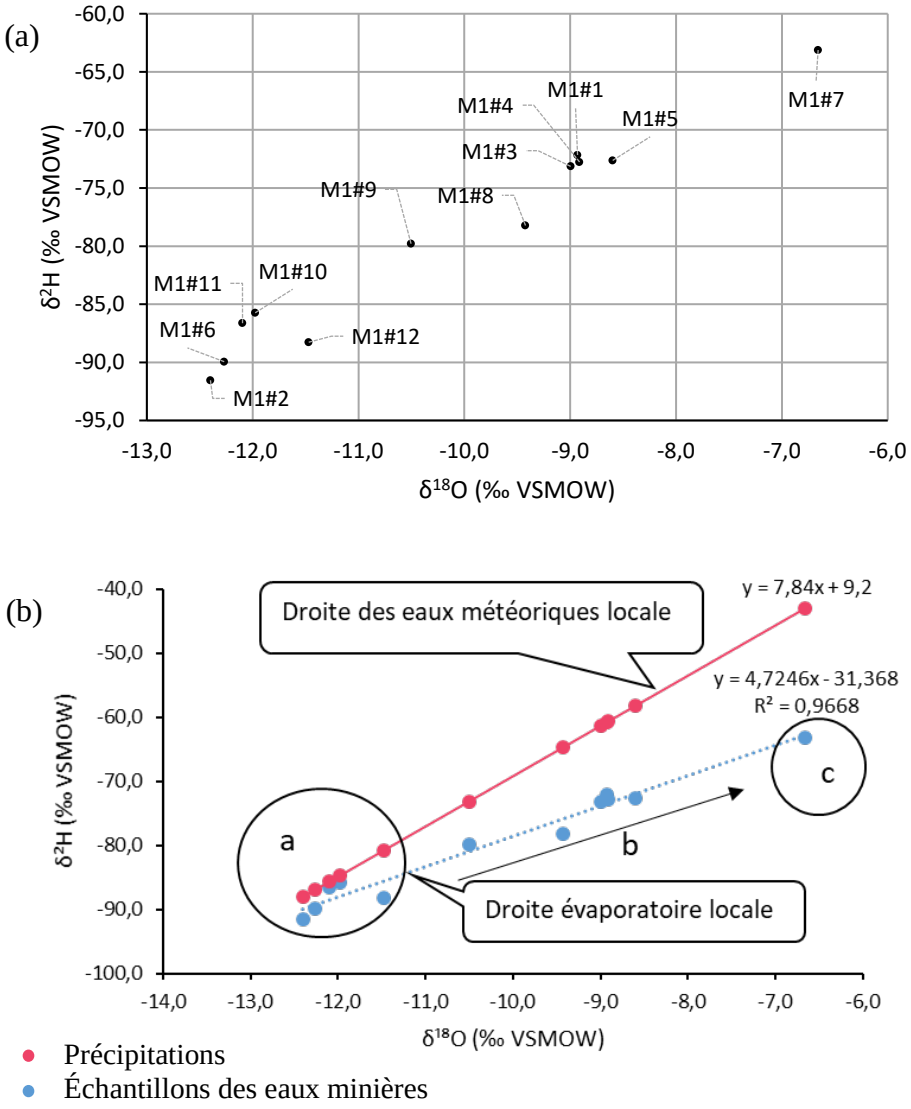


Figure 5.16 : (a) Distribution des compositions isotopiques en fonction des sites de prélèvement (b) Relation δ^{18}O-δ^2H montrant la droite météorique locale (selon Rey et al, 2018) et la droite évaporatoire associée

Les données révèlent que les échantillons d'eau prélevés s'alignent sous la DEML et définissent une droite dont la pente est inférieure à la DEML ($\delta\,^{2}H = 4{,}75\,\delta^{18}O - 31{,}37$). Cette droite correspond selon toute vraisemblance à une droite évaporatoire locale (DEL), et la position des points le long de cette dernière dépend du rapport entre le flux d'évaporation et les flux entrants, communément appelé « *evaporation over inflow ratio* » et identifié par la notation E/I (Craig et Gordon, 1965; Gibson et Edwards, 2002; Skrzypek et al., 2015). En termes simple, plus un point est décalé vers la droite le long de la DEL, plus son ratio E/I est élevé. Il est estimé ici que l'intersection entre la DEML et la DEL ($\delta\,^{2}H$= -92,88 ‰VSMOW; $\delta^{18}O$= -13,02 ‰VSMOW) correspond à la composition isotopique moyenne des flux entrants, avant l'effet évaporatoire (Rosa et al., 2016). Cette distribution des points le long de la DEL résulte du fait que lors du processus d'évaporation, les isotopes légers de l'hydrogène et de l'oxygène (^{1}H et ^{16}O) ont une plus grande propension à passer en phase vapeur que les isotopes lourds de ces mêmes éléments (^{2}H et ^{18}O). Il en résulte un enrichissement progressif en isotopes lourds au sein de l'eau (liquide) résiduelle subissant l'évaporation. Gibson et Edward (2002) présentent un système d'équations permettant d'étudier le processus d'évaporation sur la base de relations mathématiques appuyées sur la composition isotopique de l'eau. Leur approche s'appuie directement sur le modèle de Craig et Gordon (1965). L'évaluation de ce phénomène se base sur les effets combinés de l'enrichissement en isotopes lourds lors de l'évaporation et de la dilution par les eaux entrantes. La démarche est reprise par Skrzypek et al. (2015), ces derniers ayant développé l'application *Hydrocalculator* permettant d'évaluer le ratio E/I selon :

$$\frac{E}{I} = \left[\frac{(\delta_B - \delta_P)}{(\delta^* - \delta_B)\times m}\right] \qquad \textbf{(5.4)}$$

où δ_B corresponds à la composition isotopique de l'échantillon considéré, δ_P corresponds à la composition isotopique moyenne des précipitations qui alimentent le système (*inflow*), δ^* est le facteur limitant de l'enrichissement isotopique (ce paramètre est calculé dans l'application *Hydrocalculator* en fonction de l'humidité de l'air *h*, de la composition isotopique de l'humidité δ_A et du facteur d'enrichissement total). Le terme m représente la pente d'enrichissement évaporatoire, il dépend de l'humidité de l'air (h) et du fractionnement cinétique des isotopes. Le paramètre δ_A peut être calculé en assumant un équilibre avec la composition isotopique des précipitations. Les paramètres décrits ci-dessus sont présentés sur la figure 5.17.

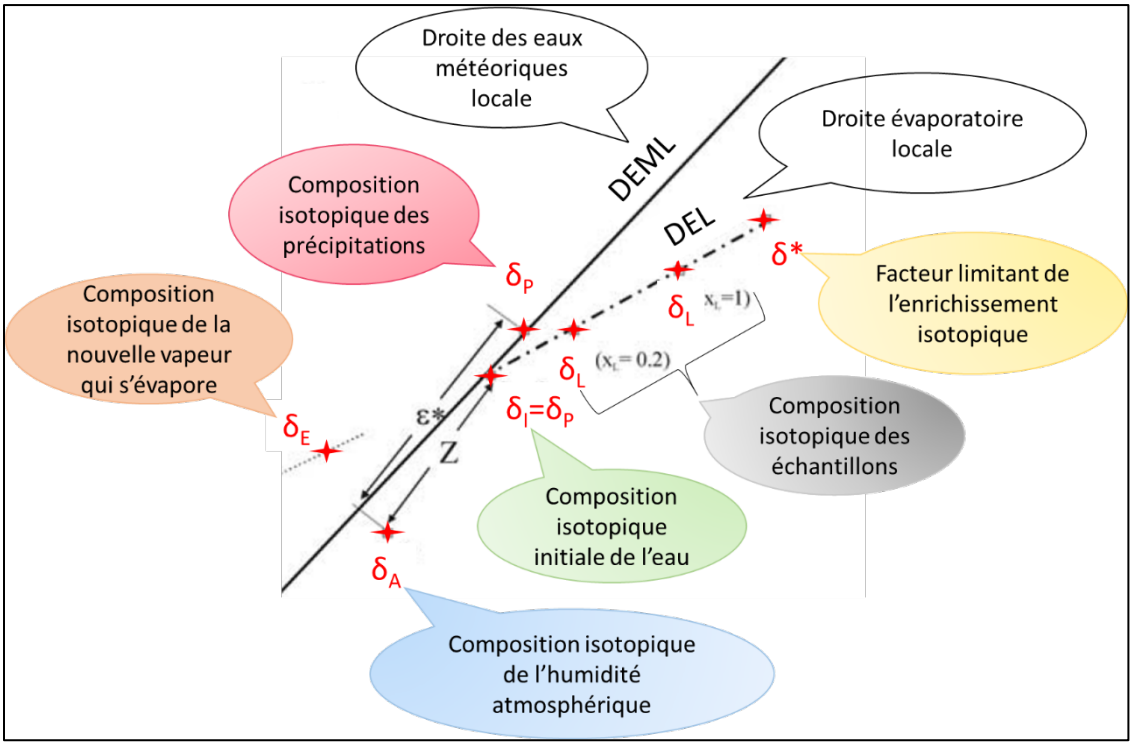


Figure 5.17 : Relations schématiques entre les compositions isotopiques des systèmes hydriques de surface (Gibson et Edward, 2002, modifiée)

En plus de la mesure de la composition isotopique des échantillons étudiés, l'application *Hydrocalculator* s'appuie sur des données de température et d'humidité relative moyenne (%) de l'air. Ces données ont été calculées à partir des données climatiques de la station de Rouyn (#7086716) (Environnement et ressources naturelles)[5] pour la période allant de mai à septembre 2019, inclusivement. La composition isotopique des précipitations (δ_P) entre mai et septembre a été estimée à partir des données de Rey et al. (2018). Le modèle est appliqué ici en régime permanent, les scénarios modélisés se basent essentiellement sur les données de températures mensuelles, de l'humidité relative moyenne, de la composition isotopique des précipitations pour chaque mois et de la composition isotopique de l'humidité atmosphérique relative calculée. La

5 https://climat.meteo.gc.ca/climate_data/generate_chart_f.html?StationID=10849&month=3&day=25&timeframe=1&StartYear=1840&EndYear=2020&type=line&MeasTypeID=relhum&Year=2019&Month=5&Day=1#

figure 5.18 présente l'évaluation du ratio E/I selon le calcul par bilan isotopique, pour un système en régime permanent. Les taux d'évaporation calculés sont présentés, respectivement de gauche à droite, en fonction des valeurs de température et humidité minimales, moyennes et maximales. Pour un tel modèle, l'incertitude liée à l'estimation des taux de l'évaporation dépend de l'incertitude des données d'entrée (Skrzypek et al., 2015). Ici, trois scénarios sont proposés et ces derniers suggèrent un intervalle de taux d'évaporation probable pour chacun des échantillons. Chaque scénario utilise des données minimales, moyennes et maximales de la température et de l'humidité pour la période entre mai et septembre inclusivement.

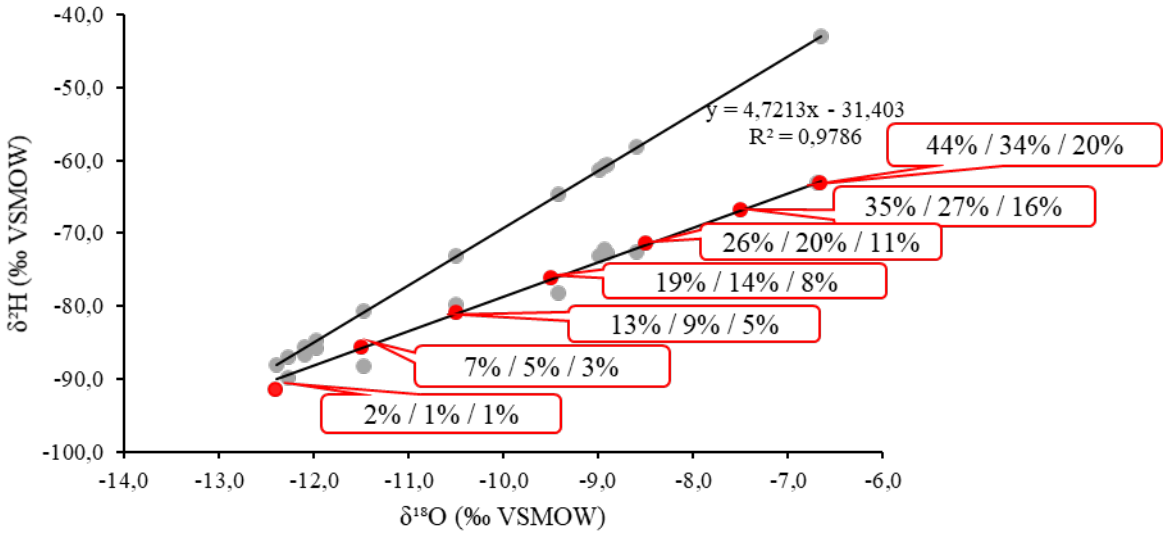


Figure 5.18 : Présentation des rapports (E/I) sur la droite d'évaporation locale

La droite théorique illustrée à la figure 5.18 permet de rapporter des ratios E/I calculés avec l'application *Hydrocalculator* (Skrzypek et al., 2015) pour différentes compositions isotopiques le long d'une DEL représentative des données. Les résultats suggèrent des ratios E/I allant de 1% à 44% pour les échantillons étudiés. Parmi les eaux échantillonnées au site M1, l'échantillon M1#7 est celui présentant le plus d'enrichissement en isotopes lourds (figure 5.16b, zone c). Selon les calculs réalisés, cet échantillon serait caractérisé par un ratio E/I d'environ 34%. Il s'agit d'un échantillon prélevé à l'exutoire d'un bassin utilisé spécifiquement pour l'évaporation (bien que ce dernier n'était pas activement exploité au moment de l'échantillonnage), ce qui confirme la probabilité d'y observer un ratio E/I élevé. À titre de comparaison, les compositions isotopiques

des eaux souterraines (M1#2) ainsi que celles des échantillons d'eaux naturelles de surface (M1#9 à M1#12) sont significativement moins enrichies en isotopes lourds en comparaison aux autres échantillons (Figure 5.16b, zone a). La tendance évaporatoire pour l'ensemble des échantillons est illustrée par une flèche (Figure 5.16 b). Les compositions isotopiques des eaux M1#1, M1#3, M1#4 et M1#5 sont proches (Figure 5.16 b). Ceci suggère probablement que les eaux souterraines associées au site M1#1 sont en partie réalimentées par des eaux évaporées en surface. Les eaux utilisées pour le traitement du minerai sont comparables à M1#1, suggérant qu'il s'agit d'un apport d'eau dominant. À titre comparatif, une étude récente menée dans 15 fosses minières du Nevada, aux É.U, a permis d'estimer l'évaporation à l'échelle de sites miniers en utilisant l'application *Hydrocalculator* (Newman et al., 2020). Le taux d'évaporation ainsi calculé dans les fosses minières se sont avérés plus importants que les taux d'évaporation affectant les eaux naturelles des lacs et aquifères de la région. Cette observation est cohérente avec les différences marquées dans les deux contextes climatiques (Abitibi *vs* Nevada).

5.2.2 Paramètres physico-chimiques *in situ*

Le pH des eaux échantillonnées sur le site minier M1 varie entre 5,60 et 9,85 (Figure 5.19 a). L'effluent final (M1#8) présente un pH égal à 7,07 respectant ainsi la D019. Les points M1#3 et M1#4, présentant des pH basiques (8 et 9,85, respectivement), correspondent aux prélèvements effectués, respectivement, dans le parc à résidus et dans l'usine de traitement chimique. Le site M1#6 présente un pH de 8,4, cette valeur est mesurée en aval des sites d'ajout de la chaux pour le traitement par la HDS. La figure (5.19 c) présente la variation de l'OD en fonction des points de prélèvement. L'OD montre des conditions oxydantes dans la plupart des points de prélèvement sur le site minier (médiane de 90,75 %). L'eau de dénoyage M1#2 présente la valeur minimale de l'OD (63,4%) en comparant avec l'eau de dénoyage M1#1, ce qui pourrait être expliqué par le pompage non régulier de M1#2. L'OD dans les eaux naturelles (M1#9 – M1#12) fluctue entre 70 et 95% environ. Ceci dépend des conditions naturelles et morphologiques du cours d'eau prélevé (p.ex. le débit, la turbulence de l'eau, la forme des méandres de cours d'eau). La figure (5.19 d) présente la variation de Eh en fonction des sites de prélèvement. D'une façon générale, les eaux naturelles prélevées se caractérisent par des conditions plus oxydantes (entre 600 et 640 mV) que les eaux minières (ne dépassent pas 400 mV). Les sites M1#3 et M1#4 présentent les plus faibles Eh (270 et 240 mV, respectivement) et des valeurs relativement élevées de pH (8 et 9,85, respectivement).

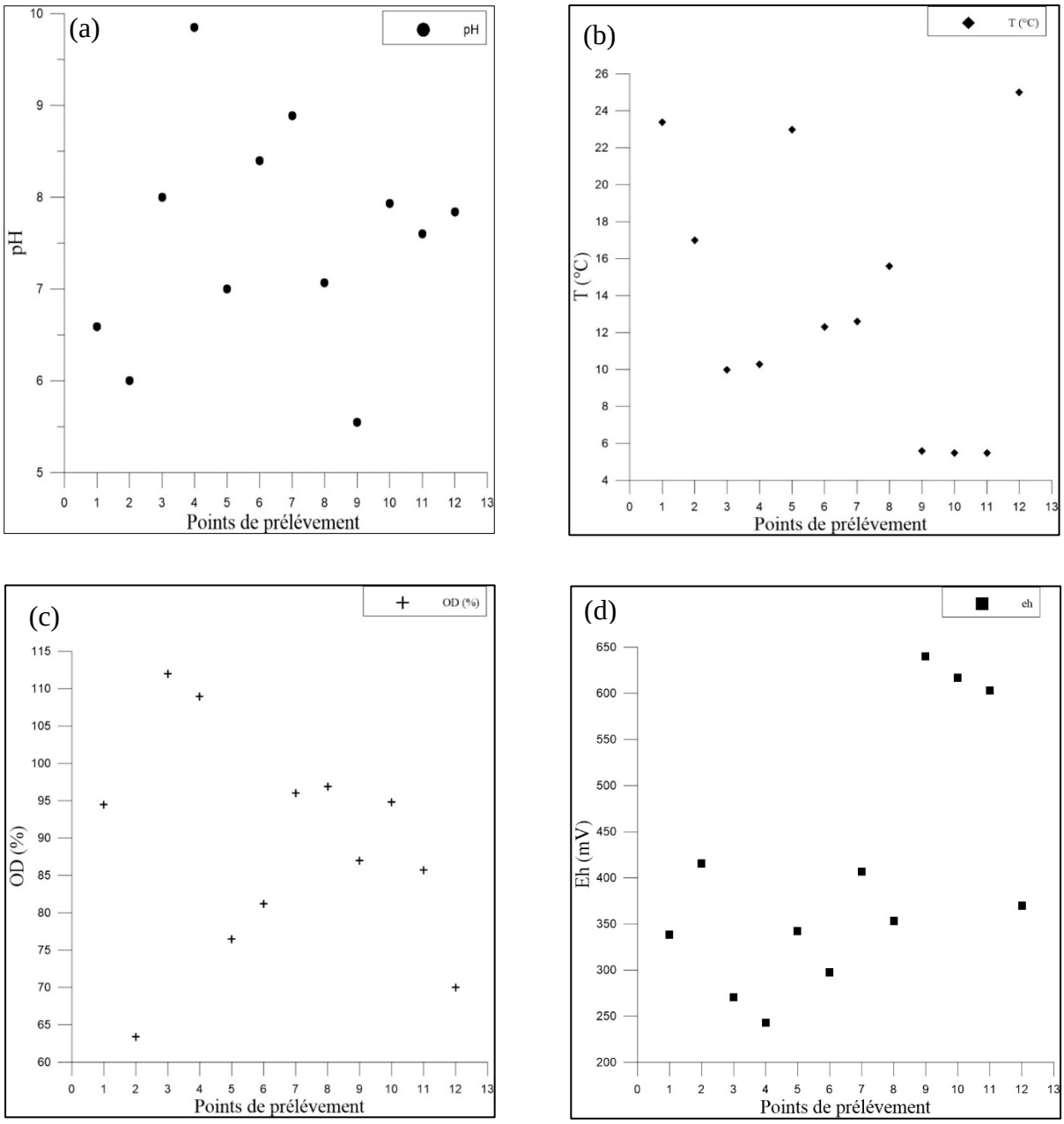


Figure 5.19 : Les paramètres physico-chimiques in situ en fonction des points de prélèvement du site minier M1; (a) pH; (b) T; (c) OD; (d) Eh

5.2.3 Constituants majeurs (salinité)

La composition géochimique des eaux associées à la mine 1 (M1) présente une forte variabilité spatiale. Les eaux échantillonnées présentent des teneurs élevées en TDS (Figure 5.20), (médiane de 4575 mg/L et maximum 5740 mg/L). Une diminution graduelle des teneurs en TDS s'observe depuis l'effluent final M1#8 (4750 mg/L environ) vers les eaux réceptrices naturelles M1#9 et M1#10 (2160 et 208 mg/L, respectivement).

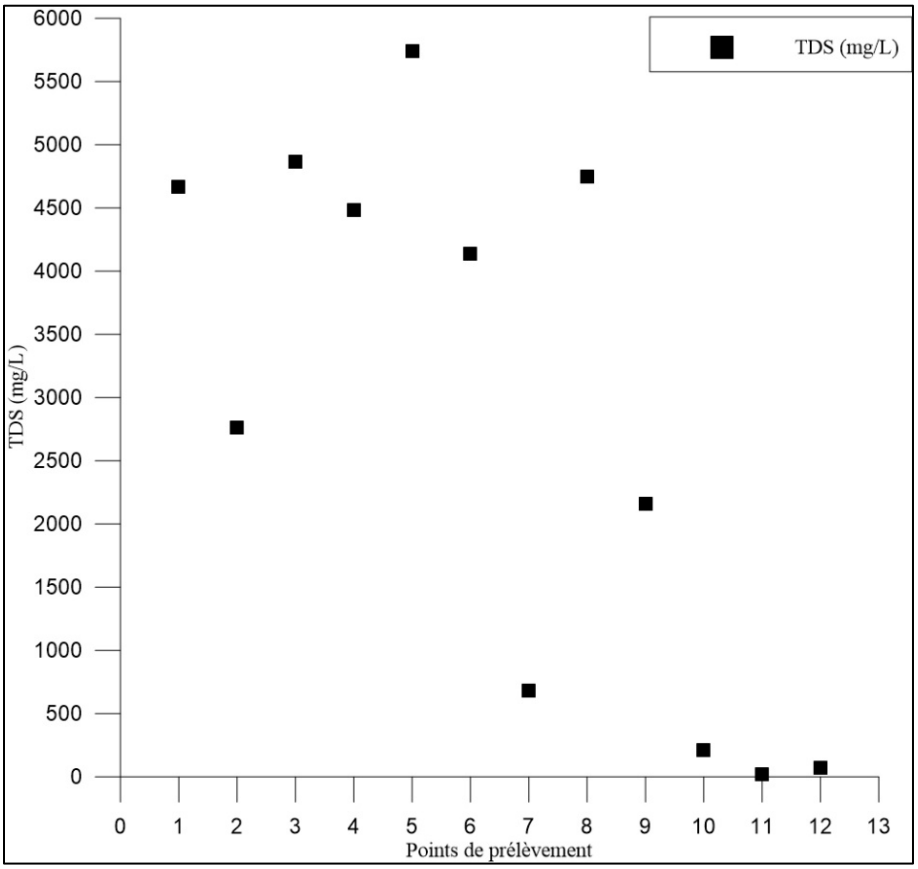


Figure 5.20 : Variation des TDS en fonction des points de prélèvement sur le site minier M1

Les concentrations en SO_4^{2-} sur le site minier sont présentées sur la figure 5.21. Les teneurs en sulfates sont relativement élevées sur tous les points de prélèvement localisés sur le site minier, avec des valeurs allant de 366 à 2718 mg/L. La concentration des sulfates diminue graduellement depuis l'effluent final (2254 mg/L) au ruisseau (1039 mg/L) puis à la rivière (83 mg/L) réceptrice de l'effluent final. La rivière, en amont du point de mélange avec le ruisseau, avait 2 mg/L de SO_4^{2-}.

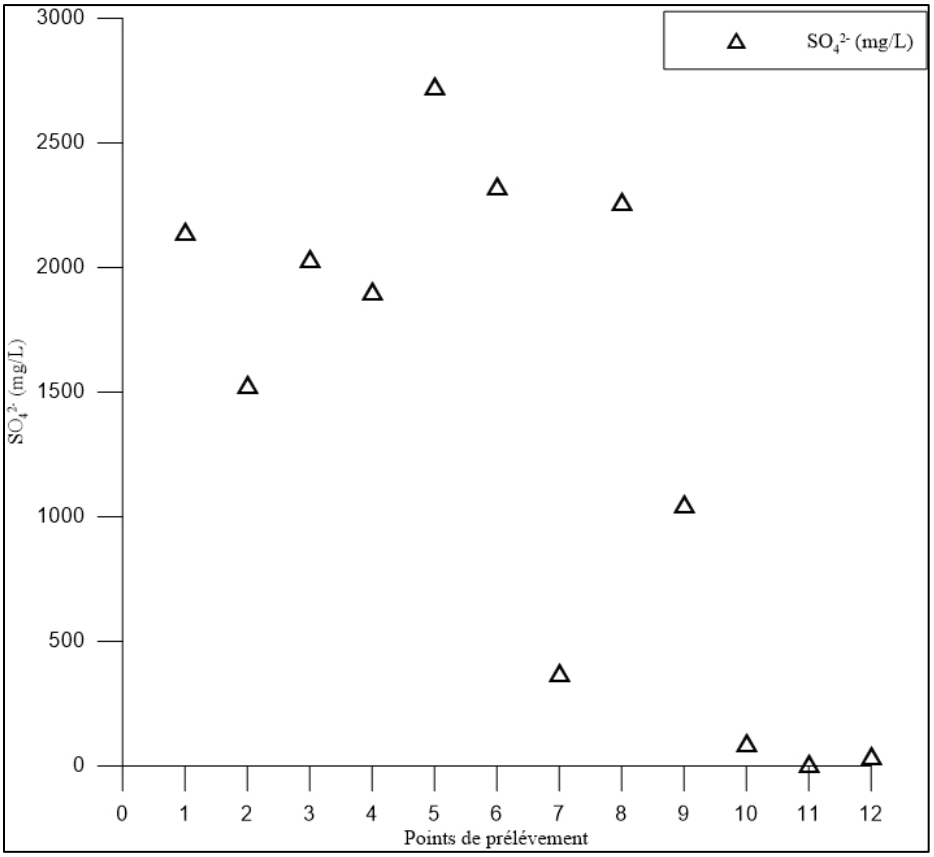


Figure 5.21 : Variation des sulfates en fonction des points de prélèvement sur le site minier M1

La figure 5.22 illustre l'évolution des concentrations en chlorures en fonction des points de prélèvement. Les concentrations tendent généralement à diminuer des eaux minières vers les eaux naturelles réceptrices. L'eau de dénoyage M1#1 présente la teneur la plus élevée des chlorures (345 mg/L) en comparant avec les autres points échantillonnés sur le site minier. Les valeurs continuent à diminuer graduellement jusqu'au déversement final des eaux dans le milieu aquatique naturel.

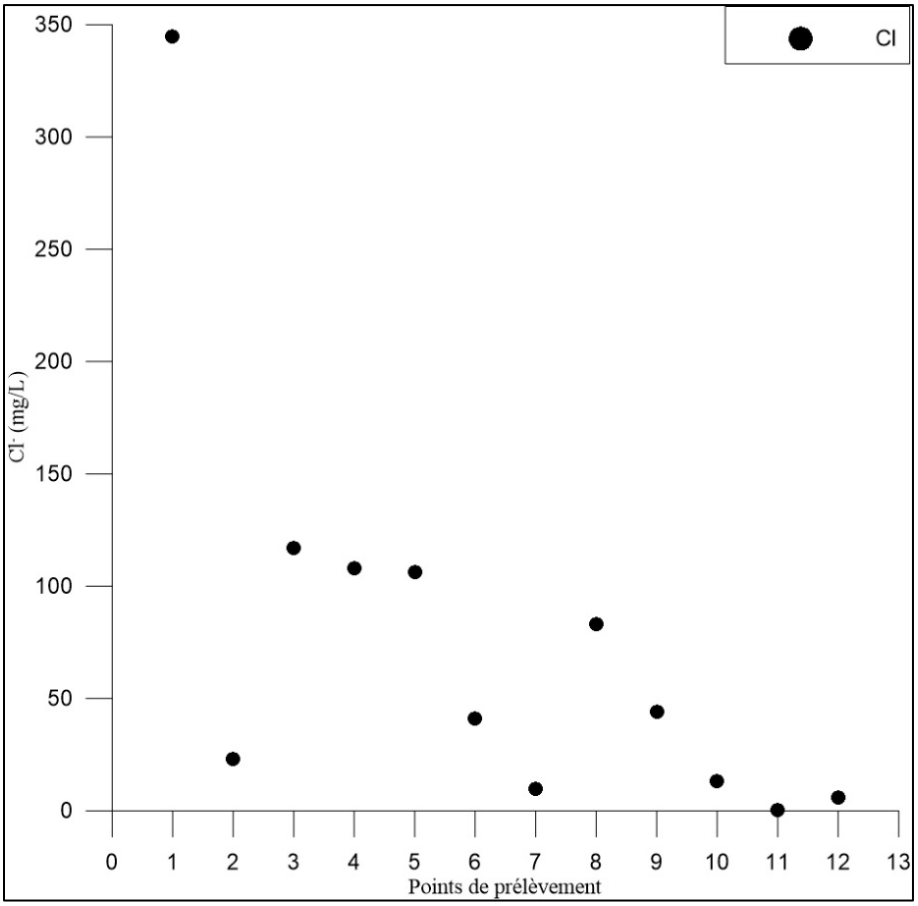


Figure 5.22 : Variation des chlorures en fonction des points de prélèvement sur le site minier M1

5.2.4 Constituants mineurs

Le tableau 5.4 présente les concentrations des éléments mineurs en fonction des points de prélèvement sur le site minier M1. Tous les éléments sont majoritairement présents sous forme de traces dans tous les points de prélèvement. Les teneurs en As et Pb sont inférieures à la LD dans toutes les eaux échantillonnées. Le Cr , Co , Cd et Ni sont quasi-absents ou présents en concentrations faibles (des valeurs médianes respectives de 0,005 mg/L, 0,038 mg/L, 0,009 mg/L et 0,014 mg/L). Pour le Zn, les teneurs sont significatives pour les des eaux de dénoyage M1#1 et M1#2 (63,8 et 4,7 mg/L, respectivement). Pour les autres points de prélèvement, les concentrations en Zn sont relativement faibles (une valeur médiane de 0,07 mg/L).

Tableau 5.4 : Constituants mineurs en fonction des points de prélèvement du site minier M1

Élément*	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
LD	0,06	0,003	0,004	0,003	0,003	0,004	0,02	0,005
M1#1	< LD	0,155	0,050	0,004	0,061	0,191	< LD	63,8
M1#2	< LD	0,019	0,038	0,005	0,057	0,034	< LD	4,70
M1#3	< LD	0,010	0,077	< LD	14,4	0,266	< LD	0,508
M1#4	< LD	0,009	0,042	< LD	0,233	0,010	< LD	0,009
M1#5	< LD	0,008	0,039	< LD	0,016	0,015	< LD	0,022
M1#6	< LD	0,010	< LD	< LD	0,006	0,007	< LD	0,020
M1#7	< LD	0,003	< LD	< LD	< LD	0,004	< LD	< LD
M1#8	< LD	0,009	0,028	< LD	0,018	0,016	< LD	0,052
M1#9	< LD	0,007	0,010	< LD	0,014	0,013	< LD	0,165
M1#10	< LD	0,008	< LD	< LD	0,036	0,006	< LD	1,27
M1#11	< LD	< LD	< LD	< LD	0,004	< LD	< LD	0,088
M1#12	< LD	< LD	< LD	< LD	0,274	< LD	< LD	0,092

LD : limite de détection

* : Toutes les concentrations des éléments sont exprimées en mg/L

5.2.5 Composés azotés

Les concentrations de nitrates étaient relativement faibles (0,7 - 1 mg/L) dans les échantillons prélevés dans les eaux naturelles en amont et en aval du point de rejet final des effluents miniers (Figure 5.23 A). Toutefois, les échantillons prélevés sur le site de la mine présentaient des concentrations de nitrates nettement plus élevées (49 - 498 mg/L) (Figure 5.23 B). La concentration la plus élevée en NO_3^- a été détectée à la sortie de l'usine de traitement biologique (Figure 5.23 C) et dans les eaux de dénoyage pompées par les puits pour assécher la mine (Figure 5.23 D). La concentration élevée de NO_3^- mesurée à la sortie de l'usine de traitement biologique résulte vraisemblablement du processus de nitrification biologique (utilisant les technologies du réacteur à biofilm à lit mobile (*Moving Bed Biofilm Reactor*, MBBR) et à l'effet du contacteur biologique rotatif (*Rotating Biological Contactor*, RBC). Ce processus se produit dans des conditions aérobies et engendre la transformation du SCN^- et du NH_3 en NO_3^- (Villemur et al., 2015 ; Tanabene et al., 2018 ; Mulligan, 2019 ; Neculita et al., 2019 ; Saborimanesh et al., 2019). Les concentrations de NH_4^+ ont atteint un maximum dans le bassin #1 (Figure 5.24 (b) A) et dans les eaux de dénoyage (figure 5.24 (b) B) (58,97 et 43,13 mg/L, respectivement). La concentration élevée de NH_4^+ dans les eaux de dénoyage est vraisemblablement associée à la présence d'explosifs non détonés. Les

concentrations d'ammonium dans l'eau naturelle en amont et en aval du rejet des effluents de la mine étaient plus faibles (0,01 - 0,2 mg/L) (Figure 5.24 (b) C). Dans une autre étude documentant les sources et le devenir de l'azote sur un site minier, les plus fortes concentrations de NH_4^+ ont été signalées dans les eaux souterraines pompées (Nilsson et Widerlund, 2017). Néanmoins, les auteurs de cette étude ont signalé de faibles concentrations de NO_3^- dans ces mêmes eaux et ont provisoirement expliqué leurs observations en suggérant que le NH_4^+ n'était pas oxydé en NO_3^-. Dans la présente étude, les concentrations de NO_3^- dans les échantillons d'eaux souterraines provenant de dénoyage de la mine sont relativement élevées, probablement parce que l'oxydation du NH_4^+ en NO_3^- se fait efficacement. Il est à noter que le bassin #1 (Figure 5.24 (b) A) reçoit toutes les eaux issues de l'usine de traitement du minerai ainsi que du bassin de HDS, ce qui pourrait expliquer les concentrations élevées de NH_4^+.

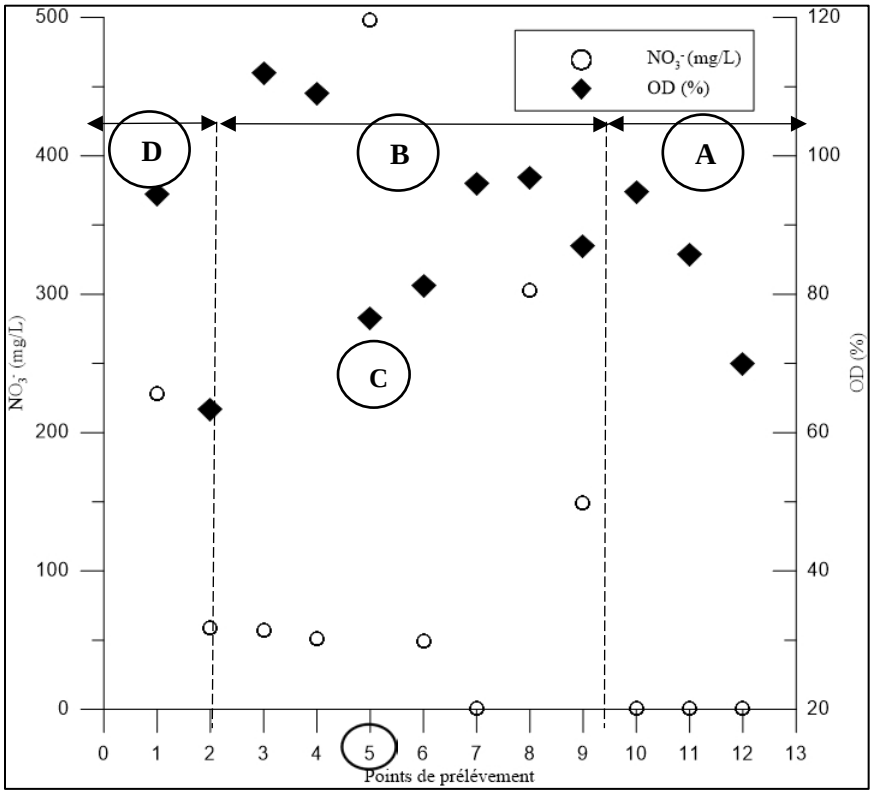


Figure 5.23 : Concentrations de NO_3^- et de OD dans les points de prélèvement du site minier M1

La figure 5.24 (a) présente les données isotopiques de $\delta^{15}N - NH_3$ ainsi que la concentration de NH_4^+ en fonction des différents points d'échantillonnage du site minier M1. Les échantillons montrent une variation significative dans la composition isotopique de l'azote (-10,4 à 7,5 ‰). La concentration en NH_4^+ dans certains points de prélèvement a été très faible (< 0,05 mg/L) ce qui

n'a pas permis la détermination de $\delta^{15}N$ à ces endroits. Deux points de prélèvement des eaux naturelles présentent des valeurs de $\delta^{15}N$ appauvries en isotopes lourds (-4‰ et -10‰, respectivement). La faible concentration en azote ammoniacal des deux autres sites d'eau naturelle ne permettait pas la détermination de la composition isotopique de $\delta^{15}N - NH_3$. Les eaux minières ont présenté des compositions isotopiques variables. Les eaux de dénoyage présentaient des compositions isotopiques comparables (-2,4‰ et -3,4‰ aux sites M1#1 et M1#2, respectivement). De façon générale, la composition isotopique $\delta^{15}N$ dans les eaux minières présente un enrichissement en isotopes lourds dans les zones de dénoyage puis un appauvrissement progressif en isotopes lourds en passant par les eaux de procédés, jusqu'à l'effluent final. À l'exception de quelques sites, cette diminution suit la concentration de NH_4^+ à travers l'écoulement de l'eau dans la mine jusqu'au déversement de l'effluent final dans le milieu naturel. L'échantillon M1#4 est celui présentant la valeur $\delta^{15}N$ la plus élevée. L'augmentation de la valeur $\delta^{15}N$ associée à la baisse simultanée de la concentration de NH_4^+ peuvent renseigner sur la transformation de l'azote dans le chemin d'écoulement de l'eau, soit par nitrification ou par volatilisation. La nitrification et la volatilisation impliquent des réactions souvent associées au fractionnement isotopique de l'azote (Kendall, 1998). Par ailleurs, le processus de nitrification biologique utilisé dans le traitement de l'eau tend à appuyer cette interprétation. Dans une autre étude documentant les sources et le devenir de l'azote sur un site minier, la diminution des concentrations de l'azote ammoniacal avec l'augmentation de $\delta^{15}N$ a été expliquée soit par la nitrification et/ou la volatilisation de l'azote ammoniacal (Nilsson et Widerlund, 2017). En outre, les eaux échantillonnées sont très chargées par les particules en suspension. La diminution de la concentration de NH_4^+ avec la diminution des valeurs de $\delta^{15}N$, à partir du point de prélèvement M1#3, pourrait être expliquée par l'adsorption de l'azote ammoniacal sur la surface des particules en suspension. C'est notamment ce qui fut suggéré par Nilsson et Widerlund (2017), qui ont postulé que les matières en suspension abondantes (20 – 30 g/L) peuvent expliquer la diminution simultanée des valeurs $\delta^{15}N$ et de la concentration en NH_4^+. Les auteurs ont expliqué que les particules en suspension sont responsables d'adsorber les molécules de l'azote ammoniacal sur leur surface, et que cela engendre un fractionnement isotopique. Un tel processus pourrait s'observer au site d'étude.

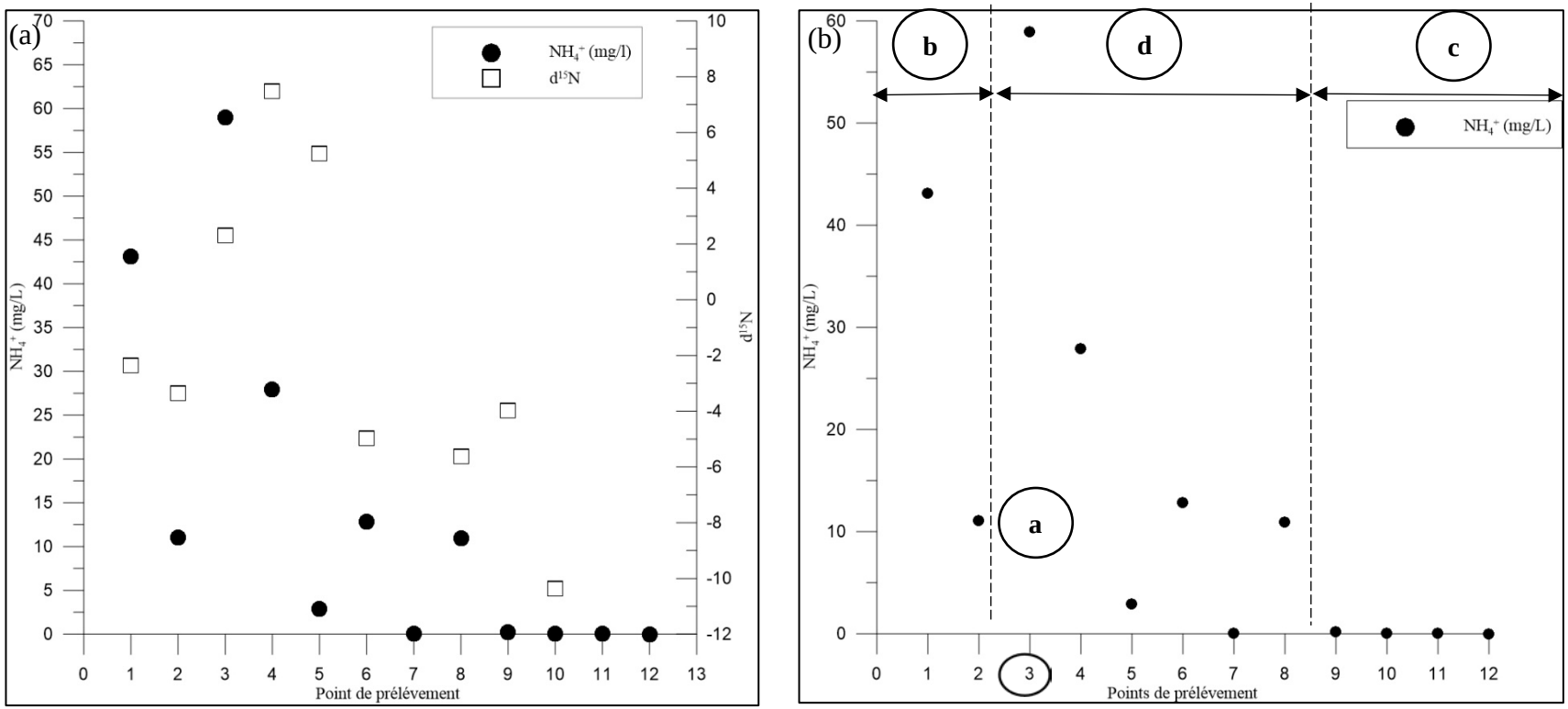


Figure 5.24 : (a) Concentration de l'azote ammoniacal (axe de gauche) et la signature isotopique ^{15}N (axe de droite) en fonction des points de prélèvement sur le site minier M1; (b) Concentrations de NH_4^+ dans les points de prélèvement du site minier n°1

5.3 Bilans isotopiques

La discrimination des sources des composés azotés et de salinité à l'échelle du site minier représente un enjeu en vue d'optimiser la gestion et le traitement des effluents. Les approches de traçage isotopique constituent des outils éprouvés afin de résoudre ce problème. La figure 5.25 illustre les compositions isotopiques de l'azote dans l'azote ammoniacal et la composition isotopique de l'oxygène de la molécule d'eau au niveau du site M1. Ici, ce seront les données relatives à la composition isotopique de la molécule d'eau qui seront utilisées afin d'établir des équations de mélange (par bilan isotopique).

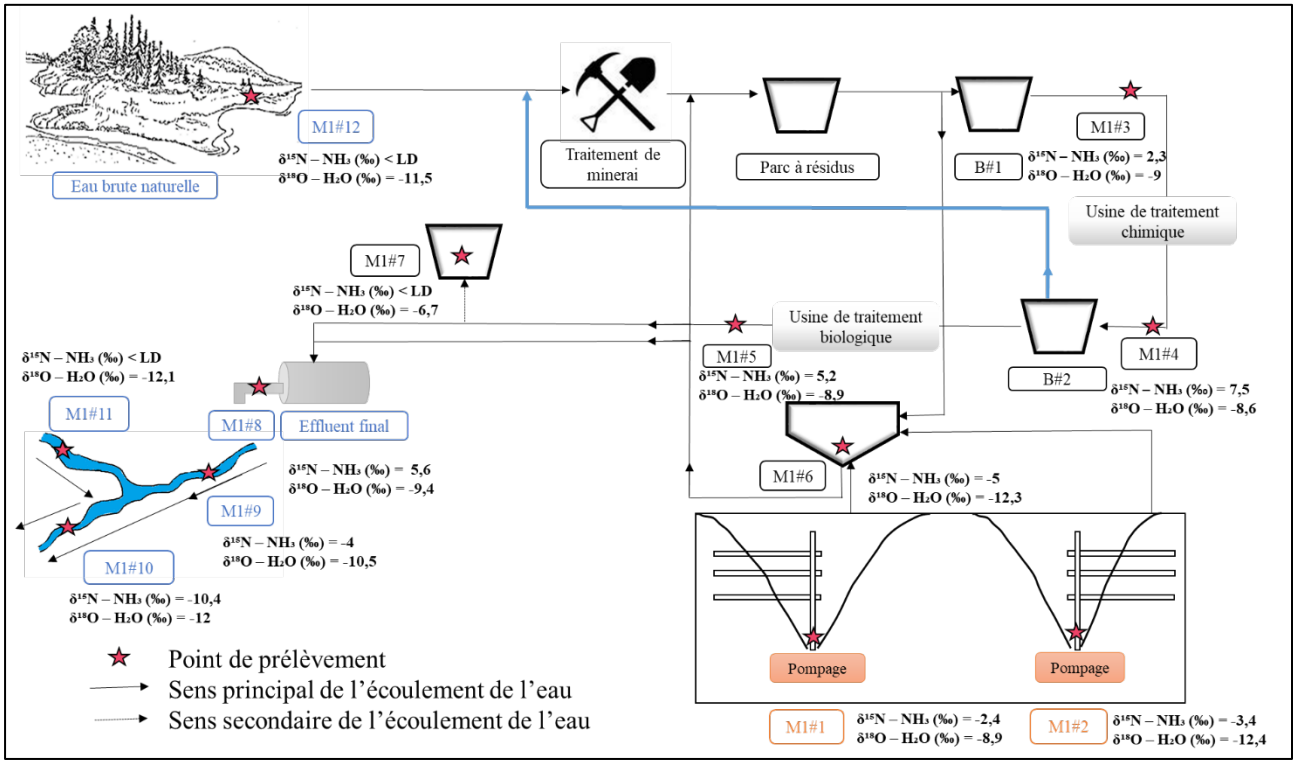


Figure 5.25 : Illustration des résultats isotopiques sur le site minier M1

Les isotopes stables de la molécule d'eau sont fréquemment utilisés pour établir des bilans de mélanges. Ici, l'approche a été appliquée sur deux cas de mélange possibles pour le site M1, tels qu'illustrés à la figure 5.26. Les fractions de contribution de chacune des sources ont été déterminées en utilisant les équations mathématiques 5.5 et 5.6. Pour le premier cas illustré, $\delta^{18}O_9$, $\delta^{18}O_{11}$ et $\delta^{18}O_{10}$ correspondent à la composition isotopique de l'oxygène dans la molécule d'eau dans les points échantillonnés M1#9, M1#11 et M1#10, respectivement. La contribution relative

de chacune de ces sources au mélange qu'elles génèrent est présentée par X_9 et X_{11}, respectivement, pour les points M1#9 et M1#11, sachant que M1#10 consiste en un mélange des composantes précitées :

$$\delta^{18}O_9 X_9 + \delta^{18}O_{11} X_{11} = \delta^{18}O_{10}(X_9 + X_{11}) \quad \textbf{(5.5)}$$

$$X_9 + X_{11} = 1 \quad \textbf{(5.6)}$$

Les équations 5.5 et 5.6 ci-dessus sont développées pour $\delta^{18}O$, mais elles peuvent être appliquées de la même manière pour $\delta\ ^2H$. En termes simples, les équations précitées représentent un bilan isotopique : un mélange de deux eaux ayant des compositions isotopiques ($\delta\ ^2H - \delta^{18}O$) distinctes engendrera une eau de composition isotopique intermédiaire, selon les proportions de mélange. Dans la présente étude, les calculs de bilans sont appliqués systématiquement (et indépendamment) pour δ^2H et $\delta^{18}O$ et les valeurs moyennes des contributions ainsi calculées sont retenues. Les résultats suggèrent que l'erreur relative sur l'approche de calcul est de l'ordre de 10%. Cette valeur est obtenue en comparant les bilans réalisés avec δ^2H à ceux réalisés avec $\delta^{18}O$ et en réalisant des calculs de valeurs extrêmes en considérant l'écart-type sur les valeurs de compositions isotopiques.

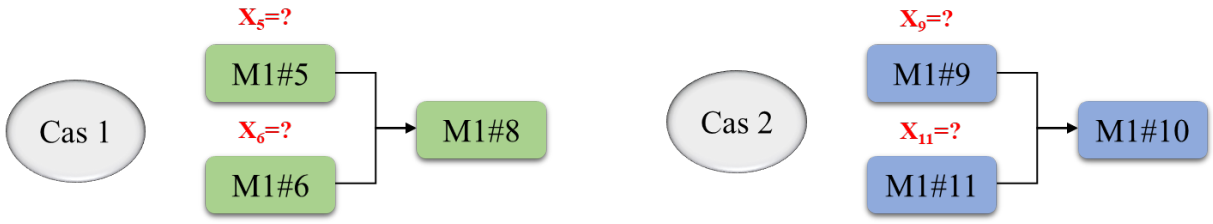


Figure 5.26 : Illustration des cas choisis et de l'approche de bilan isotopique utilisée au site minier M1

La figure 5.27 présente les résultats des bilans isotopiques renseignant sur la contribution relative de chacune des sources. Le premier cas montre que la contribution du M1#5 est environ 4 fois plus importante que celle du M1#6. Cela suggère que l'effluent final est principalement alimenté en eau par l'eau issue de l'UTFE, alors que l'exutoire du HDS contribue dans une proportion moindre. Par analogie aux débits enregistrés sur le site minier, le site M1#5 présente un débit plus important par rapport au site M1#6 (366 m^3/h vs 110 m^3/h). Ces observations tendent à corroborer les calculs de bilans isotopiques $\delta\ ^2H - \delta^{18}O$. Le second cas renseigne sur la contribution importante du débit de la rivière naturelle au point M1#11 (90% environ) en comparant avec le ruisseau au point M1#9 (10% environ). Pour les conditions étudiées, le ruisseau impacté par l'effluent final de la mine M1 représente donc environ 10% du débit de la rivière dans laquelle il se déverse. De même, les mesures de débits sur le terrain suggèrent que la contribution de la rivière au point M1#11 est plus importante que celle su ruisseau au point M1#9 (0,1 m^3/h vs 0,9 m^3/h). Les débits enregistrés sur le terrain cadrent bien avec l'approche théorique qui se base sur l'utilisation des isotopes stables de la molécule d'eau.

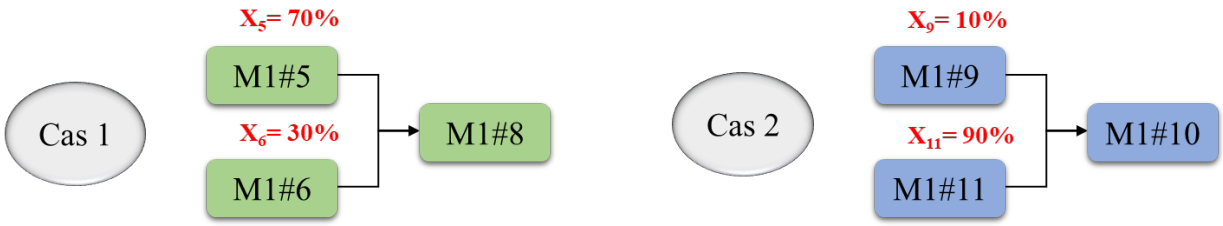


Figure 5.27 : Résultats des fractions de contribution en utilisant les bilans isotopiques par la molécule de l'eau

Des bilans isotopiques (fondés sur les isotopes de la molécule d'eau) peuvent aussi être appliqués afin de documenter la provenance et les réactions de transformation des composés azotés, des ions majeurs et de l'ensemble des espèces dissoutes. À titre d'exemple, les composés azotés dans l'eau peuvent subir des transformations chimiques diverses selon les conditions d'oxydo-réduction et les réactions biologiques (p. ex. nitrification/dénitrification, volatilisation). L'utilisation couplée des approches isotopiques et des concentrations des espèces azotées permet d'estimer si des réactions chimiques transformant les composés azotés ont lieu lors des processus de mélange.

Pour ce faire, les contributions relatives des sources composant des mélanges obtenus par les bilans isotopiques (Figure 5.27) sont utilisées conjointement avec les concentrations des espèces azotées :

$$NH_4^+{}_a X_a + NH_4^+{}_b X_b = NH_4^+{}_c \qquad \textbf{(5.7)}$$

où *a* représente la première source d'eau du mélange, *b* représente la deuxième source et *c* représente la concentration théorique calculée pour le mélange des deux sources. L'exemple illustré à l'équation 5.7 peut aussi s'appliquer aux autres espèces dissoutes mesurées dans le cadre de la présente étude. Lorsque la concentration théorique (calculée) résultant du mélange (terme de droite de l'équation 5.7) diffère de la concentration réelle (mesurée), les données suggèrent que l'espèce impliquée dans le mélange subit une transformation résultant de réactions chimiques (précipitation, remobilisation, changement de phase, interaction avec les matières en suspension), il y a alors soit une perte ou un gain de l'espèce considérée. L'approche préalablement discutée a été appliquée pour toutes les espèces chimiques analysées au site M1. Les résultats sont rapportés en annexe L. Dans tous les cas, il est assumé que des différences de concentrations calculées (par bilan isotopique) et mesurées (en laboratoire) inférieures à 10% indiquent une cohérence entre les valeurs mesurées et calculées. Le seuil de 10% s'appuie sur l'erreur attribuable aux bilans isotopiques, telle que décrite plus haut. Dans les tableaux de l'annexe L, les données en bleu correspondent aux mélanges considérés comme cohérents, les données en vert correspondent aux paramètres pour lesquels les concentrations calculées sont inférieures aux concentrations mesurées, alors que les données en rouge correspondent aux paramètres pour lesquels les concentrations calculées sont supérieures aux concentrations mesurées.

Les données associées au cas #1 (M1#5 + M1#6 = M1#8) révèlent une TDS calculée de 12% supérieure à la TDS mesurée, ce qui tend à indiquer une légère perte de masse dissoute lors du processus de mélange. Les paramètres qui s'avèrent adopter un comportement conservateur lors du mélange (valeurs calculées à ± 10% de la valeur mesurée) incluent Ba, Ca, Cd, Co, Li, Mg, S, Sr, ainsi que les chlorures et les bromures. Les paramètres pour lesquels les valeurs calculées sont de plus de 10% supérieures aux valeurs mesurées incluent la conductivité, Al, Fe, K, Mo, Na, Te ainsi que les nitrates et le sulfate. Les paramètres pour lesquels les valeurs calculées sont de plus de 10%

inférieures aux valeurs mesurées incluent l'oxygène dissous, l'alcalinité, Cu, Mn, Si, Zn ainsi que l'azote ammoniacal.

Les données associées au cas #2 (M1#9 + M1#11 = M1#10) révèlent une TDS calculée de 16% supérieure à la TDS mesurée, ce qui tend à indiquer une perte de masse dissoute lors du processus de mélange. Les paramètres qui s'avèrent adopter un comportement conservateur lors du mélange (valeurs calculées à ± 10% de la valeur mesurée) incluent la température, l'oxygène dissous, le Ca, Cr, Mg, et l'azote ammoniacal. Les paramètres pour lesquels les valeurs calculées sont de plus de 10% supérieures aux valeurs mesurées incluent Al, Ba, Co, Fe, K, Na, S, Si, Sr, Ti ainsi que les nitrates et le sulfate. Les paramètres pour lesquels les valeurs calculées sont de plus de 10% inférieures aux valeurs mesurées incluent la conductivité, l'alcalinité, Cd, Cu, Li, Mn, Ni, Zn ainsi que les chlorures et bromures.

Une évaluation détaillée des réactions chimiques expliquant les bilans précités excéderait largement le cadre de la présente étude, notamment parce qu'une telle évaluation devrait s'appuyer sur des modélisations chimiques impliquant à la fois les équilibres thermodynamiques, la cinétique des réactions, les réactions et les échanges entre les phases dissoutes colloïdale et particulaire de même que les processus physiques de mélange et de transport. Les données issues de la présente étude suggèrent néanmoins que l'approche par bilan isotopique fournit une approche pertinente à la documentation des processus de mélange.

5.4 Essais de toxicité

Les essais de toxicité aiguë ont été réalisés sur la *D. magna*. L'effluent minier testé a été prélevé du site minier M2 (EM2). Les eaux de dilution utilisées sont les eaux naturelles prélevées durant les périodes de crue (printemps 2019) et de l'étiage (hiver 2019). Les eaux choisies pour la dilution sont les échantillons d'eaux naturelles S#2, S#3 et S#4. Dans le cadre des travaux de Foudhaili et al. (2020), d'autres essais ont été réalisés en utilisant des eaux de dilution prélevées aux mêmes sites, mais à l'été 2018. L'effluent minier EM2 se caractérise par un pH neutre, respectant ainsi la D019, et une concentration importante en sulfates (928 mg/L). Les concentrations en Fe^{2+}, Ni^{2+} et en Zn^{2+} respectent les normes fixées par la D019 (0,049, 0,059 et 0,018 mg/L, respectivement). La dureté de cette eau est significativement plus élevée (865 mg $CaCO_3$/L) que celle des eaux de dilution naturelles. Le tableau 5.6 présente les caractéristiques physicochimiques de l'effluent testé par rapport aux normes de la D019.

Tableau 5.5 : Caractéristiques physico-chimiques de l'effluent minier utilisé dans les essais de toxicité

Paramètres *	**D019**	**S#2 (H19)**	**S#2 (P19)**	**S#3 (H19)**	**S#3 (P19)**	**S#4 (H19)**	**S#4 (P19)**	**EM2**
pH	6 – 9,5	6,51	6,14	6,64	6,14	7,75	6,43	7,16
POR (mV)	ND	-327,9	103	316,6	103	189,6	129,9	172,7
CE (µS/cm)	ND	64	18	77,9	19,7	213,8	26,6	1175
Ca	ND	8,93	2,73	8,88	2,77	10,3	3,65	266
Fe	3	0,3	0,19	0,92	0,34	0,62	0,31	0,049
K	ND	0,33	0,06	0,74	0,22	0,78	0,37	44,3
Mg	ND	1,25	0,12	2,72	0,49	3,27	1,02	48,1
Mn	ND	0,02	0,02	0,16	0,02	0,03	0,02	0,38
Na	ND	1,07	0,49	1,79	2,16	2,16	0,9	100
Ni	0,5	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,06
SO_4	ND	10,11	0,5	9,51	0,5	8,51	0,5	928
Zn	0,5	0,06	0,003	0,048	0,003	0,048	0,003	0,02
Dureté (mg/ L $\boldsymbol{CaCO_3}$)	ND	27,45	7,32	33,38	8,93	39,19	13,31	865,43

ND : Non disponible
*Tous les paramètres sont exprimés en mg/L sauf où indiqué.
H 19 : Hiver 2019; P 19 : Printemps 2019

Les résultats des essais de la toxicité aiguë sont présentés dans le tableau 5.7. Les tests ont montré qu'il n'y a pas de mortalité ou d'immobilité chez la *D. magna*. Les eaux de dilution naturelles ont donné les mêmes résultats que les eaux de laboratoire, suggérant la non-toxicité de l'effluent minier EM2 pour les conditions prévalant au sein de cours d'eau naturels, indépendamment de la saison. Ce résultat s'avérait prévisible puisque l'effluent minier testé respectait les normes environnementales concernant le rejet à l'environnement.

Tableau 5.6 : Résultats des essais de toxicité

Eau de dilution	Période de prélèvement	Mortalité CL 50-48h	Immobilité CE 50-48h	Références
S#2	Été 2018	Non létale	Sans effet	Foudhaili et al., 2020
S#2	Hiver 2019	Non létale	Sans effet	La présente étude
S#2	Printemps 2019	Non létale	Sans effet	La présente étude
S#3	Été 2018	Non létale	Sans effet	Foudhaili et al., 2020
S#3	Hiver 2019	Non létale	Sans effet	La présente étude
S#3	Printemps 2019	Non létale	Sans effet	La présente étude
S#4	Été 2018	Non létale	Sans effet	Foudhaili et al., 2020
S#4	Hiver 2019	Non létale	Sans effet	La présente étude
S#4	Printemps 2019	Non létale	Sans effet	La présente étude
Eaux CEAEQ	-	Non létale	Sans effet	La présente étude

Dans le but de déterminer le seuil à partir duquel la salinité est susceptible d'engendrer la toxicité au sein du mélange d'effluent et d'eau naturelle, l'effluent final EM2 a été modifié par l'ajout de $NaCl$ et $CaCl_2.2H_2O$ à raison de 1,58 g/L et 4,1 g/L, respectivement. Les résultats obtenus lors des essais réalisés avec l'effluent à salinité augmentée sont illustrés aux figures 5.28 et 5.29. Les données montrent l'évolution de l'immobilité et de mortalité chez la *D. magna* pour l'EM2 après ajustements en fonction des eaux de dilution. L'effet de toxicité a été significatif en utilisant l'eau de dilution du site S#2 (85% d'immobilité pour l'eau non diluée de concentration 100% (v/v) et 25% pour une concentration 56% (v/v)) (Figure 5.28 (a)). Pour S#3, l'effet de toxicité chez la *D. magna* n'a pas dépassé 15% de mortalité et d'immobilité (pour une concentration de 56% (v/v)) (Figure 5.28b). En utilisant l'eau de dilution S#4, on remarque un taux d'immobilité de la *D. magna* de 35% pour 100% de EM2 et de 20% pour une concentration 56% v/v (Figure 5.29). Le taux de mortalité est donc non significatif. Les fiches signalétiques des produits chimiques $NaCl$ et $CaCl_2$ peuvent donner des idées sur leur toxicité chez la *D.magna*[6]. Pour le chlorure de sodium, la LC50 est de 4 571 mg/L et pour le chlorure de calcium, l'intervalle de LC50 est entre 759 et 3 005 mg/L.

Les effluents à salinité élevée, une fois mélangés avec les eaux naturelles, peuvent s'averer problématiques pour les espèces aquatiques (Goodfellow et al., 2000). La toxicité liée à la salinité

[6] https://www.horizonpoolsupply.com/_uls/resources/SDS_-_Calcium_Chloride_Hardness_Increaser.pdf

de l'effluent provoque un désequilibre ionique chez les espèces vivant dans le mileu aquatique récepteur (Goodfellow et al., 2000). Elphick et al. (2011.b) suggèrent que la toxicité liée aux ions SO_4^{2-} varient en fonction de la dureté des eaux. À faible dureté (10 – 40 mg/L $CaCO_3$), les auteurs de cette étude rapportent qu'environ 10% des espèces de la *C. dubia* sont affectées.

Dans les eaux d'une dureté modérée (80 – 100 mg/L $CaCO_3$), 15% des espèces de daphnie presentent une intolérance pour les ions de sulfates. En comparaison, environ 50% des espèces de daphnie sont sensibles aux SO_4^{2-} dans les eaux dures (150 – 250 mg/L $CaCO_3$). Les données issues des essais de toxicité chronique en utilisant les chlorures ont montré une variation de la sensibilité des espèces en fonction de la concentration utilisée (Elphic et al., 2011a). Les auteurs de cette étude trouvaient que 15% de la *D. magna* étaient affectés par la toxicité des chlorures pour une concentration de 300 mg/L.

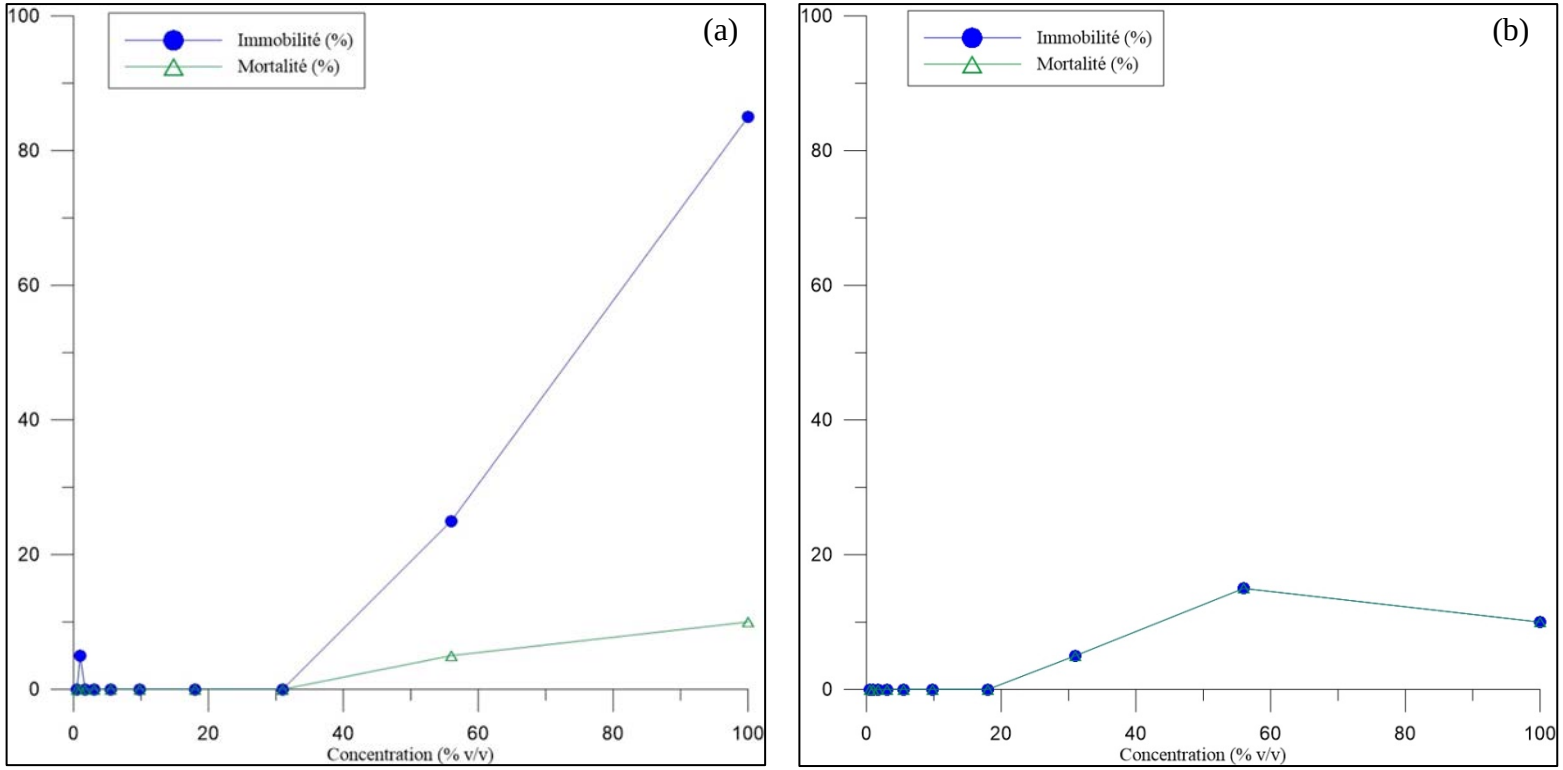


Figure 5.28 : a) Immobilité et Mortalité chez la *D. magna* en utilisant l'eau de dilution S#2 et EM2 avec des ajouts dosés b) Immobilité et Mortalité chez la *D. magna* en utilisant l'eau de dilution S#3 et EM2 avec des ajouts dosés

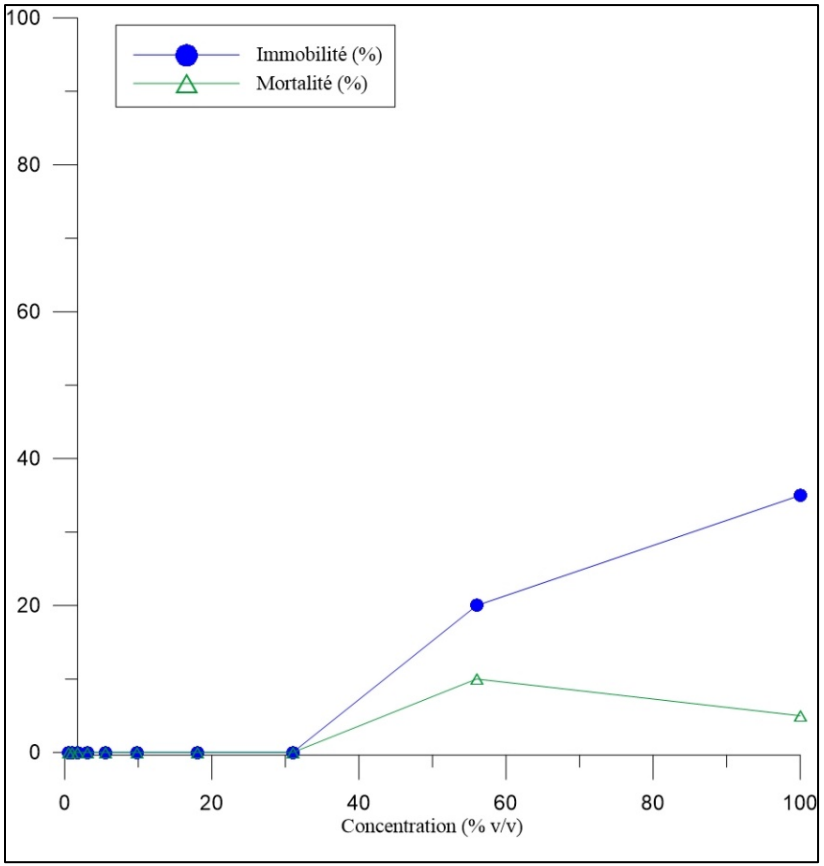


Figure 5.29 : Immobilité et Mortalité chez la *D. magna* en utilisant l'eau de dilution S#4 et EM2 avec des ajouts dosés

5.5 Modélisation du mélange eau naturelle – effluent minier

Dans le but de déterminer la concentration de certains ions, en fonction de la saisonnalité, et après le mélange des eaux naturelles avec l'eau minière EM2, le logiciel GWB a été utilisé pour modéliser différents scénarios.

Les éléments d'importance sélectionnés comme intrants sont rapportés ci-dessous:

1 Fe^{2+} : il représente un contaminant majeur du drainage minier ferrifère généré par les activités minières (USEPA, 2014). De plus, la concentration de Fe^{2+} est normée par la D019.

2 Mn^{2+} : c'est un élément qui est souvent présent à forte concentration dans les effluents miniers, mais qui présente des concentrations significativement plus faibles dans les eaux de surface naturelles. Ce contraste de concentration a des impacts importants sur les milieux récepteurs (Neculita et Rosa, 2019). Il est considéré comme un contaminant émergent en raison des contraintes réglementaires récemment modifiées en ce qui a trait aux critères de qualité de l'eau potable.

3 SO_4^{2-} et Cl^- : les sulfates présentent une problématique pour l'industrie minière 1) en raison de leur concentration qui est très élevée dans les eaux minières; 2) en raison de leur contribution à l'augmentation de la salinité des effluents miniers et 3) parce qu'il n'y a actuellement pas une norme de rejet pour les sulfates. Les chlorures contribuent à la salinité de l'effluent minier.

4 NH_4^+, NO_3^- : ces composés sont fréquents dans les effluents miniers avec des concentrations élevées en raison des opérations de dynamitage utilisées par les activités minières et de la cyanuration dans les mines d'or. Leurs concentrations dans les eaux naturelles du Bouclier canadien sont comparativement faibles. Ce contraste de concentration suggère que le rejet des eaux minières aura des impacts dans le milieu naturel récepteur.

Après le rejet des effluents miniers dans l'environnement récepteur, les espèces chimiques ont tendance soit à être diluées dans les eaux naturelles, ce qui réduit leurs concentrations, soit à changer de spéciation selon les conditions physicochimiques *in situ*. La modélisation des mélanges entre les eaux naturelles et l'effluent minier permet de suivre la concentration des différents éléments et leur devenir. Le logiciel GWB permet de représenter les données issues de chaque mélange entre l'effluent minier et les eaux naturelles prélevées pendant l'hiver et le printemps. La fonction Smart Mix de GWB permet de mélanger les eaux en différentes proportions (1:1 ; 3:7 et

7:3). Les compositions géochimiques des eaux prélevées (naturelles et minières) sont illustrées dans le tableau 5.8. À l'exception de la concentration en Fe^{2+}, les concentrations en ions dans l'effluent minier excèdent celles dans les eaux naturelles en période d'étiage et de crue. Les teneurs en SO_4^{2-} sont de 100 à 2000 fois plus faibles dans les eaux naturelles que dans l'eau minière. Les chlorures sont environ 20 fois plus élevés dans l'effluent minier. Les composés azotés sont de 100 à environ 500 fois plus élevés dans les eaux minières. La teneur en Fe^{2+} dans l'effluent minier, respectant la D019, est d'une valeur de 0,05 mg/L.

Tableau 5.7 : Concentrations des espèces chimiques dans les eaux naturelles et l'effluent minier EM2

Point de prélèvement	Fe^{2+}	Mn^{2+}	NH_4^+	NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	**pH**	**Eh**
S#2 (hiver 19)	0,3	0,02	0,08	8	2	10,11	6,57	586
S#2 (printemps 19)	0,19	0,02	0,04	0,35	0,35	0,5	6,14	355
S#3 (hiver 19)	0,92	0,16	0,34	9	2	9,51	6,64	586
S#3 (printemps 19)	0,34	0,02	0,04	0,35	0,35	0,5	6,89	368
S#4 (hiver 19)	0,62	0,03	0,01	7	2	8,51	7,75	459
S#4 (printemps 19)	0,31	0,02	0,04	0,35	2,89	0,5	6,43	382
EM2	0,05	0,376	5,63	54	38	928	7,16	437

Toutes les concentrations, sauf le pH, sont exprimées en mg/L; Eh est exprimé en mV.

Le tableau 5.9 présente les résultats issus de la modélisation des mélanges de l'effluent minier avec les eaux naturelles en fonction de la saisonnalité et des proportions de mélange. En fonction des fractions des mélanges, la simulation a montré une dilution de l'effluent minier. La teneur en Fe^{2+} a légèrement augmenté par rapport à la teneur initiale dans l'eau minière.

Cependant, en comparant avec les eaux naturelles, la concentration a faiblement augmenté. De plus, les concentrations issues de la modélisation réalisée pour les eaux naturelles du printemps sont inférieures à celles à l'hiver. En fonction des proportions de mélanges de l'effluent minier avec les eaux naturelles, la fraction 7:3 présente les concentrations les plus basses en comparant avec les proportions égales et 3:7. Par l'effet de dilution, les teneurs de presque tous les éléments ont diminué d'environ un tiers des concentrations initiales; notamment le Mn^{2+} (0,38 mg/L à une valeur moyenne d'environ à 0,17 mg/L), le NH_4^+ (5,63 mg/L à une valeur moyenne d'environ 2

mg/L), les nitrates (54 mg/L à une valeur moyenne d'environ 23 mg/L), les chlorures (38 mg/L à une valeur moyenne d'environ 16 mg/L) et les sulfates (928 mg/L à une valeur moyenne d'environ 343 mg/L). Les concentrations du Fe^{2+} ont présenté une diminution par rapport aux valeurs initiales dans les eaux naturelles. Cependant, cette diminution présentait une légère augmentation par rapport à la concentration initiale de l'effluent minier. Pour les mélanges modélisés en proportions égales, les valeurs des concentrations initiales dans l'effluent minier ont diminué d'environ 50%. Les données issues des mélanges avec les fractions 3:7 ont présenté les concentrations les plus élevées en comparant avec les autres fractions de mélange. À l'exception du Fe^{2+}, les concentrations initiales des espèces ont montré une diminution d'environ 30% par rapport aux teneurs initiales. Les mélanges simulés entre l'effluent minier et les eaux naturelles prélevées au printemps ont montré des concentrations plus faibles que celle à l'hiver. Cette différence peut être expliquée par les apports importants en eau suite à la fonte des neiges durant la crue printanière. À titre comparatif, l'approche de modélisation des mélanges a été discutée par la comparaison de trois modèles (PHREEQC, Visual MINTEQ et ELCOM-CAEDYM) (Mosley et al., 2015). Le mélange entre l'eau de drainage minier acide avec les eaux naturelles des rivières a permis la prédiction de la concentration et la spéciation des métaux (Fe^{2+}, Al^{3+}, Mn^{2+}), ainsi que le pH. Une étude plus récente utilisait la fonction « *Smart Mix* » de GWB pour estimer les fractions de mélange possibles des eaux souterraines entre les couches des roches (Eang et al., 2018). Dans le but de suivre le changement induit dans le faciès hydrogéochimique des eaux naturelles après le rejet de l'effluent EM2, les données issues de la modélisation des mélanges par GWB ont été projetées dans le diagramme de Piper (Figure 5.30). Le diagramme montre que les mélanges simulés sont concentrés principalement dans la partie supérieure du losange $Ca - Mg - HCO_3$. On remarque également une légère tendance de migration vers le pôle SO_4^{2-}. En comparant avec le faciès hydrogéochimique des eaux naturelles, avant le mélange avec l'effluent minier (Figure 5.11), on remarque une différence dans la distribution des échantillons. Cette différence peut être expliquée au changement de la composition géochimique des eaux après le mélange qui a induit un changement de faciès hydrogéochimique. Les eaux sont de plus en plus chargées en éléments SO_4^{2-} et Cl^- reflétant une augmentation relative de la salinité des eaux. L'influence des différentes fractions de mélanges est non significative sur le changement du faciès hydrogéochimique. Les mélanges eaux naturelles – EM2 ont provoqué un changement de faciès hydrogéochimique des eaux indépendamment de la fraction de mélange.

Tableau 5.8 : Compositions chimiques des eaux issues de la modélisation des mélanges des eaux naturelles et l'effluent minier EM2

Mix	Fe^{2+}	Mn^{2+}	NH_4^+	NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	**pH**	**Eh**
EM2	0,05	0,38	5,63	54	38	928	7,16	437
			1:1					
S#2_EM2 (hiver 19)	0,1175	0,199	2,856	31	19,17	464,2	7,063	281
S#2_EM2 (printemps 19)	0,1175	0,196	2,833	27,17	19,17	464,2	7,061	250
S#3_EM2 (hiver 19)	0,484	0,2695	2,984	31,5	12,8	468,8	6,888	333
S#3_EM2 (printemps 19)	0,1935	0,197	2,835	27,17	19,17	464,2	7,151	295
S#4_EM2 (hiver 19)	0,3365	0,2035	2,874	30,5	20	468,3	7,264	267
S#4_EM2 (printemps 19)	0,1175	0,197	2,835	27,17	20,44	464,2	7,07	249
			3:7					
S#2_EM2 (hiver 19)	0,0905	0,2698	3,966	40,2	26,7	649,7	7,116	299
S#2_EM2 (printemps 19)	0,1445	0,124	1,715	16,44	11,64	278,7	6,958	250,6
S#3_EM2 (hiver 19)	0,3104	0,3121	4,042	40,5	27,2	652,5	6,992	654
S#3_EM2 (printemps 19)	0,1361	0,2686	3,953	37,9	26,7	649,7	7,158	645
S#4_EM2 (hiver 19)	0,2219	0,2725	3,976	39,9	27,2	652,2	7,21	320
S#4_EM2 (printemps 19)	0,0905	0,2686	3,953	37,9	27,47	649,7	7,118	270
			7:3					
S#2_EM2 (hiver 19)	0,1445	0,1282	1,747	21,8	11,64	278,7	6,956	667
S#2_EM2 (printemps 19)	0,0905	0,268	3,952	37,9	26,7	649,7	7,117	239
S#3_EM2 (hiver 19)	0,6576	0,2269	1,926	22,5	20	285,1	6,785	681
S#3_EM2 (printemps 19)	0,2509	0,1254	1,717	16,44	11,64	278,7	7,127	325
S#4_EM2 (hiver 19)	0,4511	0,1254	1,772	21,1	12,8	284,4	7,347	640
S#4_EM2 (printemps 19)	0,1445	0,1254	1,717	16,44	13,42	278,7	6,973	317

Toutes les concentrations, sauf le pH, sont exprimées en mg/L; Eh est exprimé en mV.

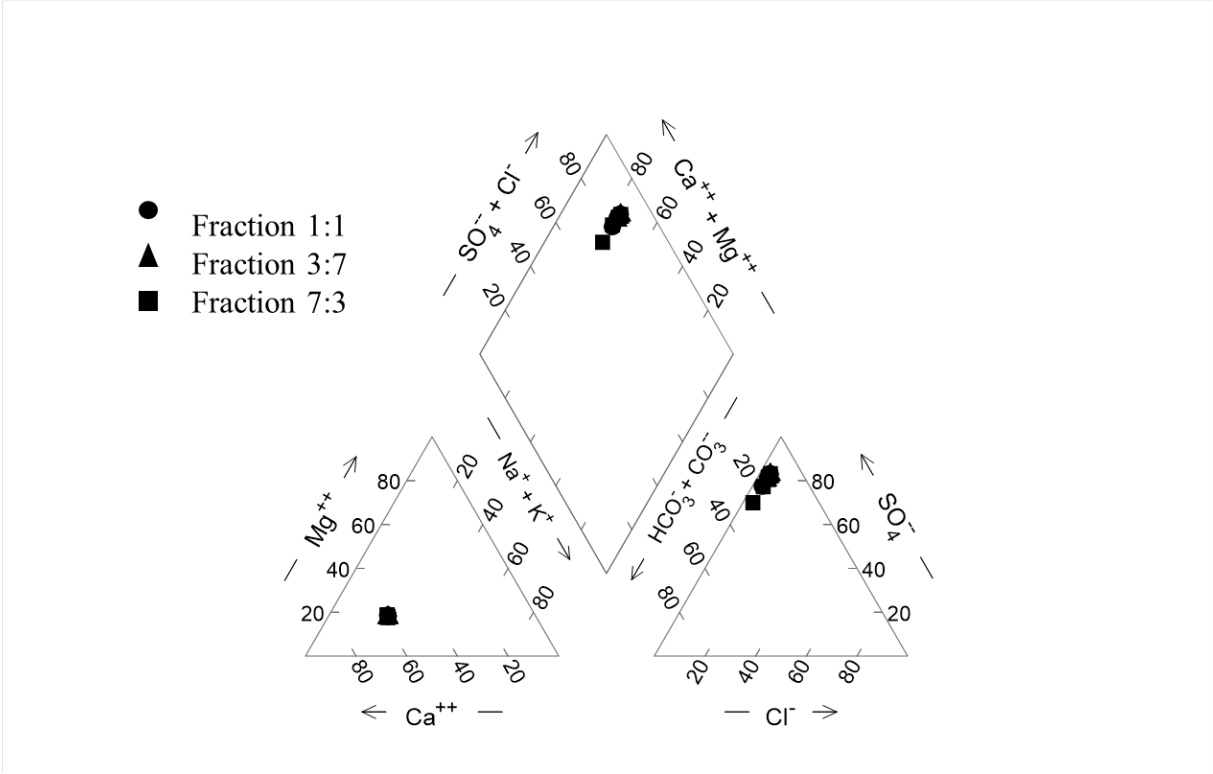


Figure 5.30 : Diagramme de Piper illustrant le faciès hydrogéochimique des eaux naturelles après mélange avec EM2 en fonction des différentes fractions de mélange

CHAPITRE 6 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

La salinité et certains composés azotés ne sont pas normés par la législation minière au Canada. Néanmoins, ces paramètres peuvent avoir un impact sur la toxicité aquatique, qui est normée, avant le rejet d'effluents miniers à l'environnement. Ce projet vise la discrimination de leur source et l'évaluation de leur toxicité.

Les principales conclusions tirées de ce projet sont les suivantes:

1. **Géochimie des eaux naturelles**

- Dans les échantillons prélevés des cours d'eau naturelle, les concentrations en éléments majeurs et traces n'enregistrent aucun dépassement des Critères de qualité de l'eau de surface pour les métaux.
- Les concentrations de certains éléments dans les eaux minières (p. ex. NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{2-}, Ca^{2+}, K^+, Mg^{2+}, Cl^-) sont élevées en comparaison avec les concentrations faibles trouvées dans les eaux naturelles. Ainsi, les concentrations maximales en SO_4^{2-}, NH_4^+ et NO_3^- dans les eaux minières échantillonnées dans le cadre de la présente étude sont de 2718 mg/L, 59 mg/L et 498 mg/L, respectivement. Cependant, pour les eaux naturelles échantillonnées en Abitibi-Témiscamingue, les concentrations maximales en SO_4^{2-}, NH_4^+ et NO_3^- sont de 29 mg/L, 0,55 mg/L et 8,86 mg/L, respectivement.
- Le suivi temporel a été réalisé par quatre campagnes d'échantillonnage. Les résultats obtenus montrent une variation des concentrations des espèces dissoutes dans l'eau en fonction de la saisonnalité, avec une dilution marquée en période de crue et une augmentation des concentrations en ions majeurs lors des périodes d'étiage d'été et d'hiver.
- En termes de TDS, les concentrations les plus élevées ont été mesurées durant la période hivernale (d'une médiane environ 58 mg/L). Les concentrations sont plus faibles suite à la crue printanière (d'une médiane environ 16,8 mg/L).
- L'effet de dilution joue un rôle important dans la diminution des concentrations en période de crue printanière suite à la fonte des neiges et des apports importants en eau. Lors de la période hivernale, les concentrations sont relativement plus élevées en raison des faibles débits.

Les besoins en recherche et les recommandations de cet axe de recherche peuvent être formulés comme suit :

- Il serait souhaitable de réaliser un échantillonnage des eaux souterraines pendant différentes périodes du cycle hydrologique pour assurer un suivi temporel de la qualité de l'eau et évaluer le potentiel de dilution vis-à-vis des eaux minières.
- Lors de l'échantillonnage hivernal, il serait intéressant d'observer et d'analyser les échantillons prélevés au sein et en périphérie des sites miniers. En effet, il peut y avoir des précipités noirs ressemblant à des précipités de sulfures de fer ainsi qu'une odeur semblable à celle du H_2S. Ces observations sur le terrain peuvent renseigner sur le phénomène de la sulfato-réduction en périphérie des sites miniers.
- Une attention additionnelle pourrait être accordée à la géologie des bassins versants, à la documentation des processus d'interaction eau-roche et à la spéciation des espèces dissoutes en conditions naturelles afin de mieux prédire les impacts des mélanges avec les effluents miniers.

2. Isotopes stables de la molécule d'eau et de l'azote

- Les isotopes stables de la molécule d'eau ont permis d'établir une droite évaporatoire locale (DEL) pour les échantillons prélevés dans le site minier M1.

- La composition des isotopes stables ($\delta\ ^2H - \delta^{18}O$) présente une gamme de valeurs entre -91,5 ‰ et -63,1 ‰ VSMOW pour $\delta\ ^2H$ et entre -12,4 ‰ et -6,7 ‰ VSMOW pour $\delta^{18}O$. Les enrichissements en isotopes lourds le long de la DEL suggèrent des taux d'évaporation atteignant jusqu'à 44% pour les eaux échantillonnées.

- Les isotopes stables de la molécule d'eau se sont révélés utiles pour quantifier la contribution des sources dans le circuit d'écoulement d'eau sur le site minier M1. L'établissement des bilans isotopiques permet la détermination des pourcentages de contribution de chacune des sources dans le contexte des mélanges.

- Les résultats des isotopes de l'azote ($\delta^{15}N - NH_4^+$) pour les échantillons prélevés sur la mine M1 ont montré une large gamme de valeurs (entre 7,5‰ et -10,4 ‰ vs AIR). Les sites les plus enrichis en isotope lourd sont M1#3, M1#4 et M1#5, avec des valeurs respectives 2,3 ‰, 7,5 ‰, et 5,2 ‰ vs AIR. Les sites M1#7, M1#11 et M1#12 ont présenté des teneurs

en nitrates trop faibles pour l'analyse isotopique. L'appauvrissement graduel en isotopes lourds mesuré en parallèle avec une diminution des concentrations de NH_4^+ suggère l'effet de processus de nitrification et/ou la volatilisation de l'azote ammoniacal. La diminution de la concentration de NH_4^+ avec la diminution des valeurs de $\delta^{15}N$ pourrait aussi être expliquée par l'adsorption de l'azote ammoniacal sur la surface des particules en suspension.

Les besoins en recherche et les recommandations de cet axe de recherche peuvent être formulés comme suit :

- Cette étude met en évidence plusieurs applicabilités des isotopes stables de la molécule d'eau et de l'azote. Des études supplémentaires devraient se poursuivre en utilisant ces approches dans d'autres sites miniers. Un suivi saisonnier des compositions isotopiques ainsi que la mesure des isotopes de l'azote et de l'oxygène des nitrates permettraient de complémenter la présente étude.
- Trois processus sont évoqués pour expliquer les variations mesurées dans la composition isotopique $\delta^{15}N - NH_4^+$. Des travaux plus poussés seront requis afin de mieux identifier la prévalence des processus identifiés.
- L'utilisation des isotopes des composés azotés s'est avérée complémentaire aux approches chimiques s'appuyant sur des mesures de concentrations. Des travaux additionnels sont recommandés afin de tester l'applicabilité du traçage isotopique de l'azote sur des composés cyanurés.
- Quelques défis ont été rencontrés au laboratoire et qui ont nécessité une certaine adaptation des protocoles aux conditions opératoires. Parmi lesquels, on cite : la sensibilité du produit manipulé à la lumière; des imprévus concernant le matériel utilisé; le colmatage des colonnes échangeuses d'anions suite à la précipitation secondaire dans l'échantillons.

3. Essais de toxicité

- Les essais de toxicité aiguë ont été réalisés sur la *D. magna* en utilisant l'effluent final EM2 prélevé du site minier M2. Les essais ont été réalisés en mélangeant EM2 avec les eaux de dilution naturelles échantillonnées des cours d'eau de la région de l'Abitibi-Témiscamingue (sites S#2, S#3 et S#4) pendant l'hiver et l'automne 2019. Les résultats montrent que la mortalité et l'immobilité sont quasi absentes pour toutes les eaux de dilution utilisées.
- Dans le but de déterminer le seuil à partir duquel la salinité est susceptible d'engendrer la toxicité au sein du mélange d'effluent et d'eau naturelle, l'effluent final EM2 a été modifié par l'ajout de $NaCl$ et $CaCl_2.2H_2O$ à raison de 1,58 g/L et 4,1 g/L, respectivement. Cet effluent a été mélangé avec trois eaux de dilution naturelles, soit les eaux S#2, S#3 et S#4 ayant été prélevées au sein de bassins versants à dominance sédimentaire, volcanique et intrusive, respectivement. Les résultats obtenus lors des essais réalisés avec l'effluent à salinité augmentée montrent que l'effet sur la toxicité a été significatif seulement en utilisant l'eau de dilution du site S#2. Cela suggère que la sensibilité des eaux naturelles face aux effluents salins pourrait être dépendante de leur composition initiale.
- La salinité liée aux ajouts de $NaCl$ et de $CaCl_2.2H_2O$ entrainent la mortalité et l'immobilité de la *D. magna* pour les concentrations respectives de 1,58 g/L et 4,1 g/L. La dilution par l'ajout de l'eau lors des essais de toxicité démontre que la toxicité des composés est à environ 50 % de la concentration initiale.

Les besoins en recherche et les recommandations de cet axe de recherche peuvent être formulés comme suit :

- Des essais de toxicité aiguë avec ajouts dosés ont été réalisés au cours de la présente étude afin d'évaluer l'impact potentiel de la salinité sur la toxicité. Comme indiqué auparavant, la salinité et les composés azotés sont des paramètres non normés d'une façon directe par la D019. Dans ce contexte, des investigations supplémentaires pourront être effectuées par la réalisation des essais de toxicité avec des ajouts dosés des composés azotés.

- Des essais de toxicité pourraient être réalisés dans le but de tester la toxicité liée à l'effet synergique de la salinité et des composés azotés dans les effluents et évaluer leur effet sur les milieux récepteurs.
- Des essais de toxicité aiguë peuvent également être réalisés sur la truite arc-en-ciel pour documenter sa sensibilité par rapport aux composés azotés. Il sera intéressant de comparer leur comportement avec celui de la *D.magna* par rapport à la toxicité des composés azotés.

4. Modélisation des mélanges

- Suite au mélange des eaux minières avec les eaux naturelles, la concentration des éléments dissous dans l'eau est susceptible de montrer des variations en fonction de la saisonnalité et des ratios de mélange. De ce fait, les mélanges de l'effluent minier et des eaux naturelles prélevées à l'hiver et au printemps ont été modélisés à l'aide du logiciel *The Geochemist's Workbench* en utilisant les fractions de mélanges 7:3, 1:1 et 3:7.
- Les résultats issus de la modélisation des mélanges montrent une diminution des concentrations par rapport aux concentrations initiales des eaux minières, sauf pour la teneur en Fe^{2+} qui a légèrement augmenté par rapport la teneur initiale dans l'eau minière.
- En fonction de la saisonnalité, les données issues de la modélisation réalisée avec une eau de dilution représentative du printemps présentent des concentrations inférieures à celles réalisées pour l'hiver. Cette différence peut être expliquée par les apports importants en eau de dilution suite à la fonte des neiges durant la crue printanière.
- L'effet de dilution joue un rôle important pour la diminution des teneurs initiales présentes dans les eaux minières. Les valeurs de presque tous les ions considérés ont diminué d'environ un tiers des concentrations initiales. Par exemple le NH_4^+ a passé d'une valeur de 5,63 mg/L à une valeur moyenne d'environ 2 mg/L, les nitrates de 54 mg/L à une valeur moyenne d'environ 23 mg/L, les chlorures de 38 mg/L à une valeur moyenne d'environ 16 mg/L et les sulfates de 928 mg/L à une valeur moyenne d'environ 343 mg/L.
- Pour les mélanges modélisés en proportions égales, les valeurs des concentrations initiales dans l'effluent minier ont diminué d'environ 50%.

Les besoins en recherche et les recommandations de cet axe de recherche peuvent être formulés comme suit :

- La modélisation a permis l'estimation des concentrations des éléments ciblés suite aux mélanges en fonction de trois différentes fractions. Il sera essentiel d'étudier la spéciation des constituants majeurs et mineurs en fonction de scénarios de mélange afin de mieux comprendre le devenir des espèces dissoutes issues des effluents miniers déversés dans les eaux naturelles.

Ce projet de recherche a permis d'améliorer les connaissances relatives à certains axes de recherche propres au contexte minier. L'utilisation des approches isotopiques en contexte minier s'est avérée un outil pertinent pour quantifier les fractions de contribution des sources et les transformations des espèces azotées lors de mélanges ainsi que pour discriminer leur provenance sur le site. Les essais de toxicité aiguë réalisés sur la *D. magna* avec les eaux de dilution naturelles et les ajouts dosés de $NaCl$ et $CaCl_2$ sur l'effluent minier ont mis en évidence la sensibilité des milieux récepteurs aquatiques vis-à-vis la salinité. La modélisation des mélanges des eaux naturelles avec l'effluent minier final a permis de mettre en évidence l'importance de la saisonnalité sur la composition géochimique des eaux et leur pouvoir de dilution.

RÉFÉRENCES

Allison, J.D., Brown, D.S., Novo-Gradac, K.J., 1990. MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: version 3.0 user's manual. Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia, 106 p.

APHA (American Public Health Association), 2012. Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water, 22nd Ed. Washington, DC, USA.

Bailey, B.L., Smith, L.J., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Smith, L., Sego, D.C., 2012. The Diavik Waste Rock Project: Persistence of contaminants from blasting agents in waste rock effluent. App. Geochem. 36, 256–270.

Baker, J.A., Gilron, G., Chalmers, B.A., Elphick, J. R., 2017. Evaluation of the effect of water type on the toxicity of nitrate to aquatic organisms. Chemosphere 168, 435–440.

Bastien, C., Martel, L., Triffault–Bouchet, G., 2006. Les essais toxicologiques en gestion environnementale : application et fiabilité. Colloque de l'ACFAS : Gestion de l'eau par bassin versant : mesure de qualité et qualité des données, Université McGill 15–19 Mai.

Banks, D., Younger, P.L., Arnesen, R.T., Iversen, E.R., Banks, S.B., 1997. Mine–water chemistry: the good, the bad and the ugly. Environ. Geol. 32(3), 157–174.

Besser, J., Cleveland, D., Ivey, C., Blake, L., 2019. Toxicity of aluminum to Ceriodaphnia dubia in low-hardness waters as affected by natural dissolved organic matter. Environ. Toxicol. Chem. 38(10), 2121–2127.

Bethke, C.M., 1996. Geochemical reaction modeling: Concepts and applications. Oxford University Press, New York.

Bethke, C.M., Farrel, B., Sharifi, M., 2020. GWB Essentials Guide. The Geochemist's WorkBench® release 14. Aqueous Solutions, LLC Champaign, Illinois.

Bisone, S., Chatain, V., Blanc, D., Gautier, M., Bayard, R., Sanchez, F., Gourdon, R., 2016. Geochemical characterization and modeling of arsenic behavior in a highly contaminated mining soil. Environ. Earth. Sci. 75(4), 306.

Bondu, R., Cloutier, V., Rosa, E., Benzaazoua, M., 2017. Mobility and speciation of geogenic arsenic in bedrock groundwater from the Canadian Shield in western Quebec, Canada. Sci. Total Environ. 574, 509–519.

Bordeleau, G., Savard, M. M., Martel, R., Ampleman, G., Thiboutot, S., 2008. Determination of the origin of groundwater nitrate at an air weapons range using the dual isotope approach. J. Contam. Hydrol. 98(3–4), 97–105.

Bowell, R.J., 2004. A review of sulfate removal options for mine waters. In: Proc. Of the 2nd International Mine Water Association (IMWA), Newcastle, 75–91.

Camargo, J.A., Alonso, A., Salamanca, A., 2005. Nitrate toxicity to aquatic animals: A review with new data for freshwater invertebrates. Chemosphere 58(9), 1255–1267.

CEAEQ (Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec), 2016. Méthode d'analyse. MA. 500 – D.mag 1.1. Détermination de la toxicité létale CL50 48h. Daphnia magna. http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA500Dmag11.pdf (dernier accès: 4 Avril 2020).

CEAEQ, 2014. Méthode d'analyse. MA. 300 – Ions 1.3. Détermination des anions : méthode par chromatographie ionique, 18 p. http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA300Ions13.pdf (dernier accès: 07 Avril 2020).

CEAEQ, 2010. Méthode d'analyse. MA. 300 – N 1.1. Détermination de l'azote ammoniacal : méthode colorimétrique automatisée avec le salicylate de sodium, 14 p. http://collections.banq.qc.ca/ark:/52327/bs2226625 (dernier accès: 07 Avril 2020).

CEAEQ, 2016. Méthode d'analyse. MA. 300 – C 1.0. Détermination du carbone inorganique dissous, du carbone organique dissous et du carbone organique total : méthode par détection infrarouge, 10 p. http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA300C10.pdf (dernier accès : 07 Avril 2020)

CEAEQ, 2014. Méthode d'analyse. MA. 200 – C 1.2. Détermination des métaux : méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon, 36 p. http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA200Met12.pdf (dernier accès : 07 Avril 2020)

Chapman, P.M., Bailey, H., Canaria, E., 2000. Toxicity of total dissolved solids associated with two mine effluents to chironomid larvae and early life stages of rainbow trout. Environ. Toxicol. Chem. 19(1), 210–214.

Charlton, S.R., Parkhurst, D.L., 2002. PHREEQCI – A Graphical User Interface to the Geochemical Model PHREEQC. (No. 031–02).

Clark I., Fritz P., 1997. Environmental isotopes in Hydrogeology. Lewis Publishers, 328 p.

Cloutier, V., Lefebvre, R., Savard, M.M., Bourque, É., Therrien, R., 2006. Hydrogeochemistry and groundwater origin of the Basses-Laurentides sedimentary rock aquifer system, St. Lawrence Lowlands, Québec, Canada. Hydrogeol. J. 14(4), 573–590.

Cloutier, V., Blanchette, D., Dallaire, P.L., Nadeau, S., Rosa, E., Roy, M., 2013. Projet d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines de l'Abitibi–Témiscamingue (PACES – AT) (partie 1). Rapport final déposé au Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs (MDDEFP) dans le cadre du Programme d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines du Québec (PACES – Qc). Rapport de recherche P001, Groupe de recherche sur l'eau souterraine (GRES) et Institut de recherche en mines et en environnement (IRME), Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT).

Cloutier, V., Rosa, E., Nadeau, S., Dallaire, P.L., Blanchette, D., Roy, M., 2015. PACES – AT (partie 2). Rapport final déposé au Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (MDDELCC) dans le cadre du PACES – Qc. Rapport de recherche P002.R3. GRES, IRME, UQAT, 313 p., 15 annexes, 24 cartes thématiques (1:100 000).

Cloutier, V., Rosa, E., Roy, M., Nadeau, S., Blanchette, D., Dallaire, P.L., Derrien, G., Veillette, J., 2016. Atlas hydrogéologique de l'Abitibi-Témiscamingue. (p. 77). Presses de l'Université du Québec.

Chlot, S., 2013. Nitrogen and phosphorus interactions and transformations in cold-climate mine water recipients. Thèse de doctorat, Université de Technologie à Lulea, département des Géosciences et de génie Environnemental, Lulea, Suède, 156 p.

Craig, H., Gordon, L.I., 1965. Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and marine atmosphere, in Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures, edited by E. Tongiorgi, pp. 9– 130, Lab. Geologia Nucleare, Pisa, Italy.

De Schamphelaere, K.A., Janssen, C.R., 2004. Effects of dissolved organic carbon concentration and source, pH, and water hardness on chronic toxicity of copper to Daphnia magna. Environ. Toxicol. Chem. 23(5), 1115–1122.

Degnan, J.R., Böhlke, J.K., Pelham, R., Langlais, D.M., Walsh, G.J., 2015. Identification of groundwater nitrate contamination fromexplosives used in road construction: isotopic, chemical, and hydrologic evidence. Environ. Sci. Technol. 50:593–603.

Douglas M., Clark I.D., Raven K., Bottomley D., 2000. Groundwater mixing at a Canadian Shield Mine. J. Hydrol. 235: 88–103.

Drapeau, C., 2018. Mesure et modélisation de la mobilité et de la spéciation des éléments majeurs et traces métalliques au sein de matrices complexes polluées en fonction du pH: application aux sédiments urbains et déchets miniers. Thèse de doctorat, Université de Lyon, France, 227 p.

Dyke, A.S., 2004. An outline of North American deglaciation with emphasis on central and northern Canada, in: Ehlers, J., Gibbard, P.L., eds., Developments in Quaternary Sciences, v. 2, Part B, Elsevier, p. 373–424

Eang, K. E., Igarashi, T., Kondo, M., Nakatani, T., Tabelin, C.B., Fujinaga, R., 2018. Groundwater monitoring of an open–pit limestone quarry: Water–rock interaction and mixing estimation within the rock layers by geochemical and statistical analyses. Int. J. Mining Sci. Technol. 28(6), 849–857.

Edmunds, W., Andrews, J., Burgess, W., Kay, R., Lee, D., 1984. The evolution of saline and thermal groundwaters in the Carnmenellis granite. Mineral. Mag. 48(348), 407–424.

Edmunds, W.M., Kay, R.L.F., McCartney, R.A., 1985. Origin of saline groundwaters in the Carnmenellis granite (Cornwall, England): natural processes and reaction during hot dry rock reservoir circulation. Chem. Geol. 49(1–3), 287–301.

Elgharably, A., Marschner, P., Rengasamy, P., 2010. Wheat growth in a saline sandy loam soil as affected by N form and application rate. Plant Soil. 328(1–2), 303–312.

Elphick, J.R., Bergh, K.D., Bailey, H.C., 2011a. Chronic toxicity of chloride to freshwater species: effects of hardness and implications for water quality guidelines. Environ. Toxicol. Chem. 30(1), 239–246.

Elphick, J.R., Davies, M., Gilron, G., Canaria, E.C., Lo, B., Bailey, H.C., 2011b. An aquatic toxicological evaluation of sulfate: the case for considering hardness as a modifying factor in setting water quality guidelines. Environ. Toxicol. Chem. 30(1), 247–253.

Environnement Canada, 2002. Guide pour l'étude du suivi des effets sur l'environnement aquatique par les mines de métaux. Ministère de l'environnement du Canada, 638 p.

Fashola, M.O., Ngole–Jeme, V.M., Babalola, O.O., 2016. Heavy metal pollution from gold mines: environmental effects and bacterial strategies for resistance. Int. J. Environ. Res. Pub. He., 13(11), 1047.

Faure, G., Mensing, T.M., 2005. Isotopes: Principles and Applications, third ed. John Wiley and Sons Inc., Hoboken, New Jersey.

Foudhaili, T., Jaidi, R., Neculita, C. M., Rosa, E., Triffault–Bouchet, G., Veilleux, É., Coudert, L., Lefebvre, O., 2020. Effect of the electrocoagulation process on the toxicity of gold mine effluents: A comparative assessment of *Daphnia magna* and *Daphnia pulex*. Sci. Total Environ. 708, 134739.

Frandsen, S., Widerlund, A., Herbert, R., Öhlander, B., 2009. Nitrogen effluents from mine sites in northern Sweden: environmental effects and removal of nitrogen in recipients. In: Proc. of Securing the Future & ICARD, Skelleftea, Suède, 23–26 Juin.

Flem, B. Reimann, C., Fabian, K., Birke, M., Filzmoser, P., Banks, D., 2018. Graphical statistics to explore the natural and anthropogenic processes influencing the inorganic quality of drinking water, ground water and surface water. Appl. Geochem. 88, 133–148.

Gaillardet, J., Dupre, B., Allègre, C.J., Négrel, P., 1997. Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. Chem. Geol. 142(3–4), 141–173.

Gaillardet, J., Dupre, B., Louvat, P., Allègre, C.J., 1999. Global silicate weathering of silicates estimated from large river geochemistry. Chem. Geol. 7(159), 3–30.

Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B., 2003. Trace Elements in River Waters, in: Turekian, H.D.H.K. (Ed.), Treatise on Geochemistry. Pergamon, Oxford, pp. 225–272.

Gibb, N.P., Dynes, J.J., Chang, W., 2017. Synergistic desalination of potash brineimpacted groundwater using a dual adsorbent. Sci. Total Environ. 593–594, 99–108.

Gibbs, R. J., 1970. Mechanisms controlling world water chemistry. Sci. 170(3962), 1088–1090.

Gibson, J.J., Edwards, T.W.D., 2002. Regional surface water balance and evaporation – transpiration partitioning from a stable isotope survey of lakes in northern Canada. Global Biogeochem. Cycles 16 (2), 1-14.

Gillis, P.L., 2011. Assessing the toxicity of sodium chloride to the glochidia of freshwater mussels: Implications for salinization of surface waters. Environ. Pollut. 159(6), 1702–1708.

Goodfellow, W.L., Ausley, L.W., Burton, D.T., Denton, D.L., Dorn, P.B., Grothe, D.R., Heber, M.A., Norberg-King, T.J., Rodgers, J.H., 2000. Major ion toxicity in effluents: A review with permitting recommendations. Environ. Toxicol. Chem. 19(1), 175–182.

Gonzalez–Merchan, C., Genty, T., Paquin, M., Gervais, M., Bussiere, B., Potvin, R., Neculita, C.M., 2018. Influence of ferric iron source on ferrate's performance and residual contamination during the treatment of gold mine effluents. Miner. Eng. 127, 61–66.

Gonzalez–Merchan, C., Genty, T., Bussière, B., Potvin, R., Paquin, M., Benhammadi, M., Neculita, C.M., 2016. Ferrates performance in thiocyanates and ammonia degradation in gold mine effluents. Miner. Eng. 95, 124–130.

Gude, V.G., 2016. Desalination and sustainability – an appraisal and current perspective. Water Res. 89, 87–106.

Guay, F., 2018. Minéralisation aurifère et déformation de l'indice aurifère «rive du lac Malartic», Sous-province de l'Abitibi. Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Chicoutimi, Québec, Canada, 146 p.

Halim, C.E., Short, S.A., Scott, J.A., Amal, R., Low, G., 2005 Modelling the leaching of Pb, Cd, As and Cr from cementitious waste using PHREEQC. J. Hazard. Mater. 125(1–3), 45–61.

Hébert, S., Légaré, S., 2000. Suivi de la qualité des rivières et petits cours d'eau. Québec, Direction du suivi de l'état de l'environnement, ministère de l'Environnement, Envirodoq n°ENV–2001–0141, rapport n° QE–123, 24p. et, 3 annexes.

Hendry, M.J., Wassenaar, L.I., Barbour, S.L., Schabert, M.S., Birkham, T.K., Fedec, T., Schmeling, E.E., 2018. Assessing the fate of explosives derived nitrate in mine waste rock dumps using the stable isotopes of oxygen and nitrogen. Sci. Tot. Environ. 640, 127–137.

Heynike, J.J.C., McCullough, S.F., 1982. The impact on an Urban and Industrial complex of mineral pollution in the water supply. Water Sci. Techol. 14, 381–395.

Hounslow, A.W., 1995. Water quality data: analysis and interpretation. CRC Lewis Publisher, New York, USA, 396 p.

Jarvie, H., Haygarth, P., Neal, C., Butler, P., Smith, B., Naden, P.S., Joynes, A., Neal, M., Wickham, H., Armstrong, L., Harman, S., Palmer–Felgate, E.J., 2008. Stream water chemistry and quality along an upland–lowland rural land–use continuum, South West England. J. Hydrol. 350(3–4), 215–231.

Jermakka, J., Wendling, L., Sohlberg, E., Heinonen, H., Vikman, M., 2015. Potential technologies for the removal and recovery of nitrogen compounds from mine and quarry waters in subarctic conditions. Crit. Rev. Environ. Sci. Techol. 45(7), 703–748.

Kaushal, S.S., Groffman, P.M., Likens, G.E., Belt, K.T., Stack, W.P., Kelly, V.R., Band, L.E., Fisher, G.T., 2005. Increased salinization of fresh water in the northeastern United States. Proc. Natl. Acad. Sci. 102(38), 13517–13520.

Kendall, C., 1998. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments. In: Kendall, C., McDonnel, J.J. (Eds.), Isotope Tracers in Catchment Hydrology, Chap. 16. Elsevier, Amsterdam, pp. 519–576, 839 pp.

Kennedy, A., Cherry, D., Currie, R., 2003. Field and laboratory assessment of a coal processing effluent in the Leading Creek Watershed, Meigs County, Ohio. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 44(3), 0324–0331.

Kennedy, A., Cherry, D., Zipper, C., 2005. Evaluation of ionic contribution to the toxicity of a coal–mine effluent using Ceriodaphnia dubia. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 49(2), 155–162.

Kittilä, A. 2015. Groundwater flow paths in the bedrock fracture zones revealed by using the stable isotopes of oxygen and hydrogen in the Talvivaara mine gypsum pond area, Northeastern Finland. Mémoire de Maitrise, Université de Helsinki, départment des Géosciences et Géographie, Finlande, 60 p.

Kloppmann, W., 2003. Etude isotopique de la pollution azotée de la nappe d'Alsace entre Sierentz et Ottmarsheim. Rapport Final. BRGM/RP52331–FR.

Kurilko, A., Khokholov, Y.A., Drozdov, A., Solovev, D., 2017. Permafrost, mine, temperature regime, geothermal monitoring, pile foundation, headframe, vertical shaft, ground freezing system. Earth 21(5), 69–75.

Larkins, C.J., Papp, D.C., Baciu, C., Turunen, K., Hendriksson, N., Mänttäri, I., Lahtinen, T., Nieminen, S., 2018. Applications of geochemical and isotope methods in mine environment studies. Rapport ERA–MIN–SUSMIN–Milestone 5.1, 91 p.

Lasier, P.J., Winger, P.V., Hardin, I.R., 2006. Effects of hardness and alkalinity in culture and test waters on reproduction of Ceriodaphnia dubia. Environ. Toxicol. Chem. 25(10), 2781–2786.

Legault, M.I., Lalonde, A.E., 2009. RP 2009–04 Discrimination des syénites associées aux gisements aurifères de la Sous-province de l'Abitibi, Québec, Canada. Ministère des Ressources Naturelles et de la Faune du Québec, 10 p.

Long, K.E., Van Genderen, E.J., Klaine, S.J., 2004. The effects of low hardness and pH on copper toxicity to Daphnia magna. Environ. Toxicol. Chem. 23(1), 72–75.

Louvat, P., Allègre, C.J., 1997. Present denudation rates on the island of Reunion determined by river geochemistry: basalt weathering and mass budget between chemical and mechanical erosions. Geochem. Cosmochim. Act. 61(17), 3645–3669.

Lucas, S.B., St-Onge, M.R., 1998. Geology of the precambrian Superior and Grenville Provinces and precambian fossils in North America. Natural Resources Canada, 394p. Lien (dernier accès : 6 Avril 2020) : https://geoscan.nrcan.gc.ca/starweb/geoscan/servlet.starweb?path=geoscan/downloade.web&search1=R=210100

Mabrook, B., 1994. Environmental impact of waste brine disposal of desalination plants, Red Sea, Egypt. Desalination 97(1–3), 453–465.

Mackenzie, F.T., Garrels, R., 1971. Evolution of sedimentary rocks. New York: Norton, 397 p.

Marandi, A., Shand, P., 2018. Groundwater chemistry and the Gibbs Diagram. App. Geochem. 97, 209–212.

McIlvin, M.R., Altabet, M.A., 2005. Chemical conversion of nitrate and nitrite to nitrous oxide for nitrogen and oxygen isotopic analysis in freshwater and seawater. Anal. Chem. 77(17), 5589–5595.

MDDEP (Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs), 2012. Directive 019 sur l'industrie minière. Direction des politiques de l'eau, Service des eaux industrielles. Envirodoq: ENV/2005/0120. Dépôt Légal - Bibliothèque et Archives nationales du Québec, QC, Canada, 105 p.

MDDELCC (Ministère du Développement durable, Environnement et Lutte contre les changements climatiques), Gouvernement du Québec. s.d.c. Règlement sur la qualité de l'eau potable. Lien (Dernier accés : 6 Avril 2020) : http://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/potable/brochure/parties-1-2-3.htm#12

Meeussen, J.C.L., 2003. ORCHESTRA: An object-oriented framework for implementing chemical equilibrium models. Environ. Sci. Technol. 37(6), 1175–1182.

Meldrum, J., Jamieson, H., Dyke, L., 2001. Oxidation of mine tailings from Rankin Inlet, Nunavut, at subzero temperatures. Can. Geotech. J. 38(5), 957–966.

Meybeck, M., 1986. Composition chimique des ruisseaux non pollués en France. Sci. Géol. Bull. 39(1), 3–77.

Meybeck, M., 1987. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. Am. J. Sci. 287(5), 401–428.

Meybeck, M., 2003. Global occurrence of major elements in rivers. In: Holland, H.D., Turekian,K.K. (Eds.), Treatise on Geochemistry. : Elsevier, 5. Pergamon, Amsterdam, pp.207–223.

Millot, R., Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C.J., 2002. The global control of silicate weathering rates and the coupling with physical erosion: new insights from rivers of the Canadian Shield. Earth. Planet. Sci. Lett. 196(1–2), 83–98.

Ministre de la Justice, Règlement sur les effluents des mines de métaux et des mines de diamants (REMMMD), 2019. Loi sur les pêches. DORS/2002–222.

Moran, C., Moore, A., 2005. Salinity and experience constraints to water reuse in coal mining. In: Proc. of the 9th IMWA, Asturias, Espagne, 5–7 Septembre.

Mount, D.R., Gulley, D.D., Hockett, J.R., Garrison, T.D., Evans, J.M., 1997. Statistical models to predict the toxicity of major ions to *Ceriodaphnia dubia*, *Daphnia magna* and *Pimephales promelas* (fathead minnows). Environ. Toxicol. Chem. 16(10), 2009–2019.

Mosley, L.M., Daly, R., Palmer, D., Yeates, P., Dallimore, C., Biswas, T., Simpson, S.L., 2015. Predictive modelling of pH and dissolved metal concentrations and speciation following mixing of acid drainage with river water. App. Geochem. 59, 1–10.

Mosley, L.M., Liss, P.S., 2020. Particle aggregation, pH changes and metal behaviour during estuarine mixing: review and integration. Mar. Freshwater Res. 71(3), 300–310.

Mueller, W., Donaldson, J.A., 1992. A felsic feeder dyke swarm formed under the sea: the Archean Hunter Mine Group, south-central Abitibi belt, Quebec, Canada. Bull. Volcanol. 54, 602–610.

Mueller, W.U., Stix, J., Corcoran, P.L., Daigneault, R., 2009. Subaqueous calderas in the Archean Abitibi greenstone belt: An overview and new ideas. Ore Geol. Rev. 35(1), 4–46.

Mulligan, C.N., 2019. Sustainable water treatment: Case study on the treatment of mining wastewater. In: Sustainable Engineering, Principles and Implementation. CRC Press, 135–141.

N'guessan, Y.M., Wango, T.E., Adopo, K.L., Probst, J.L., Probst, A., 2015. Caractéristiques géochimiques des eaux de surface dans un environnement agricole: cas des bassins versants de la Gascogne (Région Midi Pyrénées, SW de la France). Int. J. Innov. Appl. Stud. 17(2), 394–406.

Nadeau, S., Rosa, E., Cloutier, V., 2018. Stratigraphic sequence map for groundwater assessment and protection of unconsolidated aquifers: A case example in the Abitibi–Témiscamingue region, Québec, Canada. Can. Water Resour. J. 43(2), 113–135.

Nadeau, S., Rosa, E., Cloutier, V., Daigneault, R.A., Veillette, J., 2015. A GIS-based approach for supporting groundwater protection in eskers: Application to sand and gravel extraction activities in Abitibi–Témiscamingue, Quebec, Canada. J Hydrol. 4, 535–549.

Neculita, C.M., Rosa, E., 2019. A review of the implications and challenges of manganese removal from mine drainage. Chemosphere 214, 491–510.

Neculita, C.M., Coudert, L., Rosa, E., 2019. Challenges and opportunities in mine water treatment in cold climate. In: proc. of 17th International Environmental Specialty Conference, Concordia University, Montreal, QC, Canada, 30–31 Mai.

Newman, C.P., Poulson, S.R., Hanna, B., 2020. Regional isotopic investigation of evaporation and water-rock interaction in mine pit lakes in Nevada, USA. J. Geochem. Explor. 210, 106445.

Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Canovas, C.R., Olias, M., Ayora, C., 2013. Acid mine drainage in the Iberian Belt Pyrite: Hydrochemical characteristics and pollutant load of the Tinto and Odiel rivers. Environ. Sci. Pollut. Res. 20, 7509–7519.

Nilsson, L., Widerlund, A., 2017. Tracing nitrogen cycling in mining waters using stable nitrogen isotope analysis. App. Geochem. 84, 41–51.

Nhantumbo, C., Larsson, R., Larson, M., Juízo, D., Persson, K., 2016. Modelling pH and alkalinity in rivers impacted by acid mine drainage. In: proc. of IMWA, Freiberg, Germany, 11–15 Juillet.

Nhantumbo, C., Larsson, R., Larson, M., Juízo, D., Persson, K.M., 2018. A Simplified Model to Simulate pH and Alkalinity in the Mixing Zone Downstream of an Acidic Discharge. Mine Water Environ. 37(3), 552–564.

Nordstrom, D.K., Wilde, F.D., 2005. Chapter A6. Section 6.5. Reduction-Oxidation Potential (Electrode Method) (No. 09–A6. 5). US Geological Survey, 22 p.

Observatoire de l'Abitibi–Témiscamingue, 2007. Portrait des ressources hydriques, Rouyn–Noranda, Observatoire de l'Abitibi–Témiscamingue, 47 p.

OBVAJ (Organisme de bassin versant Abitibi-Jamésie), 2014. Première partie – Portrait général du territoire de gestion Abitibi–Jamésie. Plan directeur de l'eau. 2e édition, Val–d'Or, Québec, 34 p.

Ouhmidou, M., Chahlaoui, A., Kharroubi, A., Chahboune, M., 2014. Étude de la qualité physico–chimique et bactériologique des eaux du barrage Hassan Addakhil d'Errachidia (Maroc). J. Mater. Environ. Sci. 6(6), 1663–1671.

Palmer, M.A., Bernhardt, E.S., Schlesinger, W.H., Eshleman, K.N., Foufoula-Georgiou, E., Hendryx, M.S., Lemly, A.D., Likens, G.E., Loucks, O.L., Power, M.E., White, P.S., Wilcock, P.R., 2010. Mountaintop mining consequences. Sci. 327(5962), 148–149.

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-resources investigations report, 99(4259), 312.

Piette–Lauzière, N., 2017. Métamorphisme régional du nord-est de la Sous–province de Pontiac, Abitibi, Québec. Mémoire de maitrise, Université Laval, 280 p.

Piette–Lauzière, N., Guilmette, C., Bouvier, A., Perrouty, S., Pilote, P., Gaillard, N., Lypaczewski, P., Linnen, R.L., Olivo, G.R., 2019. The timing of prograde metamorphism in the Pontiac Subprovince, Superior craton; implications for Archean geodynamics and gold mineralization. Precambrian Res. 320, 111–136.

Pinto, P.X., Al–Abed, S.R., Balz, D.A., Butler, B.A., Landy, R.B., Smith, S.J., 2016. Bench–scale and pilot–scale treatment technologies for the removal of total dissolved solids from coal mine water: a review. Mine Water. Environ. 35(1), 94–112.

Piper, A.M., 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses: American Geophysical Union Transactions, v. 25.

Pope, J., Christenson, H., Gordon, K., Newman N., Trumm, D., 2018. Decrease in acid mine drainage release rate from mine pit walls in Brunner Coal Measures, New Zealand J. Geol. 61(2), 195–206.

Probst, J.L., Probst, A., 2015. Composition chimique des eaux et variabilité naturelle. In: L'Eau à découvert. (A découvert). CNRS Editions, France, pp. 206–207.

Puigdomenech, I., 2017. Hydra–Medusa software. KTH, Sweden.

Ramade, F., 1987. Ecotoxicologie: Wiley, New York, NewYork, USA.

Rey N, Rosa E, Cloutier V, Lefebvre R., 2018. Using water stable isotopes for tracing surface and groundwater flow systems in the Barlow–Ojibway Clay Belt, Quebec, Canada. Can. Water Res. J. 43(2), 173–194.

Rey N., 2020. Traçage hydrogéochimque des systèmes aquifères-aquitards de la ceinture argileuse Barlow-Ojibway. these de doctorat, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Québec, Canada, 200 p.

Rivers, T., Culshaw, N., Hynes, A., Indares, A., Jamieson, R., Martignole, J. 2012. The Grenville Orogen-A post-LITHOPROBE perspective. In Tectonic Styles in Canada: The LITHOPROBE Perspective. 97–236 p.

Rollin, A., 2013. Présentation du bassin de décantation à étanchéité pvc sur le site minier du salar de atacama au chili. In : Proc. of the 9ème Rencontres Géosynthétiques, Dijon, France, 9–11 Avril.

Rosa, E., Hillaire–Marcel, C., Ghaleb, B., Dick, T.A., 2012. Environmental and seasonal controls on riverine dissolved uranium in the Hudson, James, and Ungava bays region, Canada. Can. J. Earth Sci. 49(6), 758–771.

Rosa, E., Hillaire–Marcel, C., Hélie, J.F., Myre, A., 2016. Processes governing the stable isotope composition of water in the St. Lawrence river system, Canada. Isot. Environ. Healt. S. 52(4–5), 370–379.

Rouleau, A., Guha, J., Archambault, G., Benlahcen, A., 1999. Aperçu de l'hydrogéologie en socle précambrien au Québec et des problématiques minières. Hydrogéologie 4, 23–31.

Roy, M., Veillette, J.J., Daubois, V., Ménard, M., 2015. Late-stage phases of glacial Lake Ojibway in the central Abitibi region, eastern Canada. Geomorphology, 248, 14–23.

Ryan, A.C., Tomasso, J.R., Klaine, S.J., 2009. Influence of pH, hardness, dissolved organic carbon concentration, and dissolved organic matter source on the acute toxicity of copper to Daphnia magna in soft waters: implications for the biotic ligand model. Environ. Toxicol. Chem. 28(8), 1663–1670.

Ryskie, S., Gonzalez–Merchan, C., Neculita, C.M., Genty, T., 2020. Efficiency of ozone microbubbles for ammonia removal from mine effluents. Miner. Eng. 145, 106071.

Saborimanesh, N., Genty, T., Mulligan, C.N., Neculita, C.M., Yerushalmi, L., 2019. Pilot–scale investigation of ammonium removal from gold mine wastewater by partial nitrification and anaerobic ammonium oxidation processes at 25°C. CSCE (Canadian Society for Civil Engineering) Annual Conference, Laval, QC, 12–15 Juin.

Savard, M.M., Paradis, D., Somers, G., Liao, S., Van Bochove, E., 2007. Winter nitrification contributes to excess NO_3^- in groundwater of an agricultural region: a dual isotope study. Water Resour. Res. 43, W06422 10 pp.

Sebilo, M., Mayer, B., Grably, M., Billiou, D., Mariotti, A., 2004. The use of the 'ammonium diffusion'method for $\delta^{15}N - NH_4^+$ and $\delta^{15}N - NO_3^-$ measurements: comparison with other techniques. Environ. Chem. 1(2), 99–103.

Silva, S.R., Kendall, C., Wilkison, D.H., Ziegler, A.C., Chang, C.C., Avanzino, R.J., 2000. A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios. J. Hydrol. 228(1–2), 22–36.

Simmons, J.A., 2012. Toxicity of major cations and anions (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Cl^- and SO_4^{2-}) to a macrophyte and an alga. Environ. Toxicol. Chem. 31(6), 1370–1374.

Simler, R., 2007. Diagrammes: logiciel d'hydrochimie multilangage en distribution libre, version 4.0 [Diagrammes: hydrochemistry software, 4.0 version]. Université d'Avignon, France.

Spence, J., Telmer, K., 2005. The role of sulfur in chemical weathering and atmospheric CO2 fluxes: evidence from major ions, $\delta^{13}C$DIC, and $\delta^{34}SSO_4$ in rivers of the Canadian Cordillera. Geochim. Cosmochim. Acta, 69(23), 5441–5458.

Skrzypek, G., Mydłowski, A., Dogramaci, S., Hedley, P., Gibson, J.J., Grierson, P.F., 2005. Estimation of evaporative loss based on the stable isotope composition of water using Hydrocalculator. J. Hydrol. 523 : 781–789.

Tanabene, R., Genty, T., Gonzalez-Merchan, C., Bussière, B., Potvin, R., Neculita, C.M., 2018. Nitrification–denitrification of thiocyanate, ammonia, and nitrates in highly contaminated gold mine effluents using methanol as energy source. J. Environ. Eng. 144(5), 05018002–10.

Tardif–Drolet, M., Li, L., Pabst, T., Zagury, G.J., Mermillod-Blondin, R., Genty, T., 2020. Revue de la réglementation sur la valorisation des résidus miniers hors site au Québec. Dossier Environnement 28(1), 32–44.

Thurston, P.C., Ayer, J.A., Goutier, J., Hamilton, M.A., 2008. Depositional gaps in Abitibi greenstone belt stratigraphy: A key to exploration for syngenetic mineralization. Econ. Geol. 103(6), 1097–1134.

Tiruta–Barna, L., 2008. Using PHREEQC for modelling and simulation of dynamic leaching tests and scenarios. J. Hazard. Mater. 157:525–533.

Tremblay, C., 2017. Conditions édaphiques optimales pour l'implantation d'un verger de camerisiers: la gestion du pH et de la fertilisation azotée. Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Chicoutimi, Québec, Canada, 112 p.

Turlin, F., Vanderhaeghe, O., Gervais, F., André–Mayer, A.S., Moukhsil, A., Zeh, A., Solgadi, F., 2019. Petrogenesis of LREE–rich pegmatitic granite dykes in the central Grenville Province by partial melting of Paleoproterozoic–Archean metasedimentary rocks: Evidence from zircon $U-\mathrm{Pb}-\mathrm{Hf}-\mathrm{O}$ isotope and trace element analyses. Precambrian Res. 327, 327–360.

Udd, J.E., Keen, A.J., 1998. Mining in the Arctic. In: Proc. of 5th international symposium on mining in the arctic, A.A. Balkema, Lisse, Netherlands, 14–18 Juin.

Urey H.C., 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. J. Chem. Societ. 562–581.

USEPA (United States Environmental Protection Agency), 2014. Reference guide to treatment technologies for mining-influenced water. Office of Superfund Remediation and Technology Innovation (EPA 542–R–14–001), Washington, DC, 94 p.

USGS. (2013). Field Measurement of Oxidation-Reduction Potential (ORP). SESDPROC–113–R0, Original Issue, August 7, 2009, 22 p.

Valencia–Castañeda, G., Frías–Espericueta, M.G., Vanegas–Pérez, R.C., Pérez–Ramírez, J.A., Chávez–Sánchez, M.C., Páez–Osuna, F., 2018. Acute toxicity of ammonia, nitrite and nitrate to shrimp Litopenaeus vannamei postlarvae in low-salinity water. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 101(2), 229–234.

Van Dam, R.A., Harford, A.J., Lunn, S.A., Gagnon, M.M., 2014. Identifying the cause of toxicity of a saline mine water. PlosOne, 9(9), e106857.

Veillette, J.J., 1994. Evolution and paleohydrology of glacial Lakes Barlow and Ojibway: Quaternary Science Reviews, v. 13, no. 9–10, p. 945–971.

Veillette, J.J., 1996. Géomorphologie et géologie du quaternaire du Témiscamingue, Québec et Ontario, Ottawa, Commission géologique du Canada, Natural Resources Canada / Ressources naturelles Canada, Bulletin 476, 269 p.

Veillette, J., Maqsoud, A., De Corta, H., Bois, D., 2004. Hydrogéologie des eskers de la MRC d'Abitibi, Québec. In : Proc. Of the 5th Joint CGS/IAH–CNC Groundwater Conference, Québec, 24–27 Octobre.

Velinsky, D.J., Pennock, J.R., Sharp, J.H., Cifuentes, L.A., Fogel, M.L., 1989. Determination of the isotopic composition of ammonium-nitrogen at the natural abundance level from estuarine waters. Mar. Chem. 26(4), 351–361.

Villemur, R., Juteau, P., Bougie, V., Ménard, J., Déziel, E., 2015. Development of four–stage moving bed biofilm reactor train with a pre–denitrification configuration for the removal of thiocyanates and cyanates. Bioresour. Technol. 181, 254–262.

Wetzel, R.G., 2001. Limnology, 3rd ed. Academic Press, New York.

White, A.F., Blum, A.E., Bullen, T.D., Vivit, D.V., Schulz, M., Fitzpatrick, J., 1999. The effect of temperature on experimental and natural chemical weathering rates of granitoid rocks. Geochim. Cosmochim. Act. 63(19–20), 3277–3291.

Widory, D., Minet, J.J., Barbe–Leborgne, M., 2009. Sourcing explosives: a multi–isotope approach. Sci. Justice. 49, 62–72.

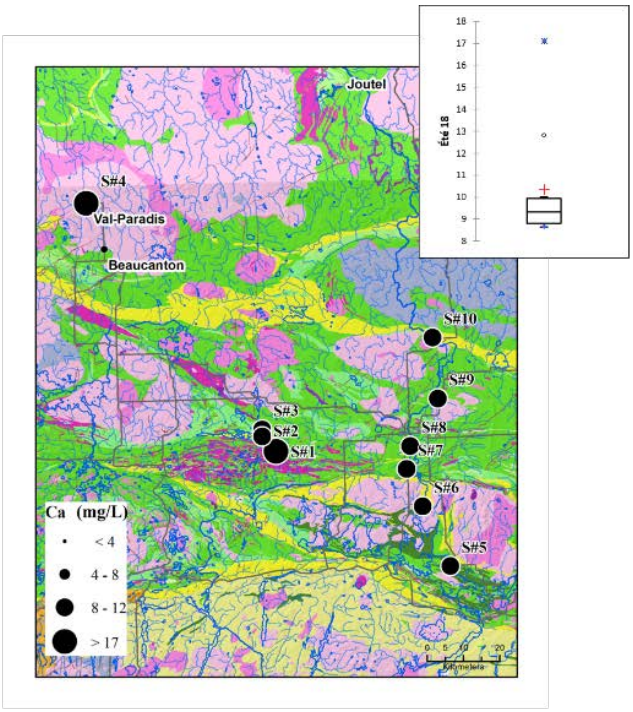
Winner, R.W., 1985. Bioaccumulation and toxicity of copper as affected by interactions between humic acid and water hardness. Water Res. 19(4), 449–455.

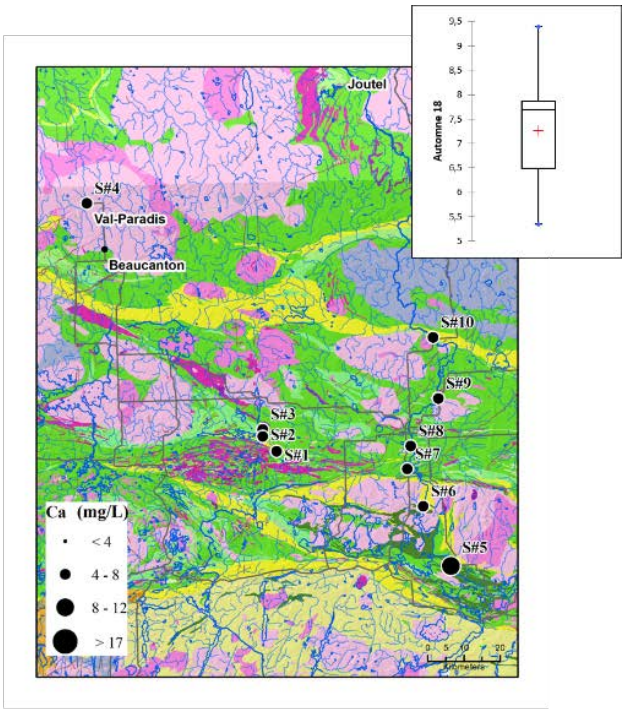
Zhang, Y., Chen, J., Wang, L., Zhao, Y., Ou, P., Shi, W., 2018. Establishing a method to assess comprehensive effect of gradient variation human health risk to metal speciation in groundwater. Environ. Pollut. 241, 887–899.

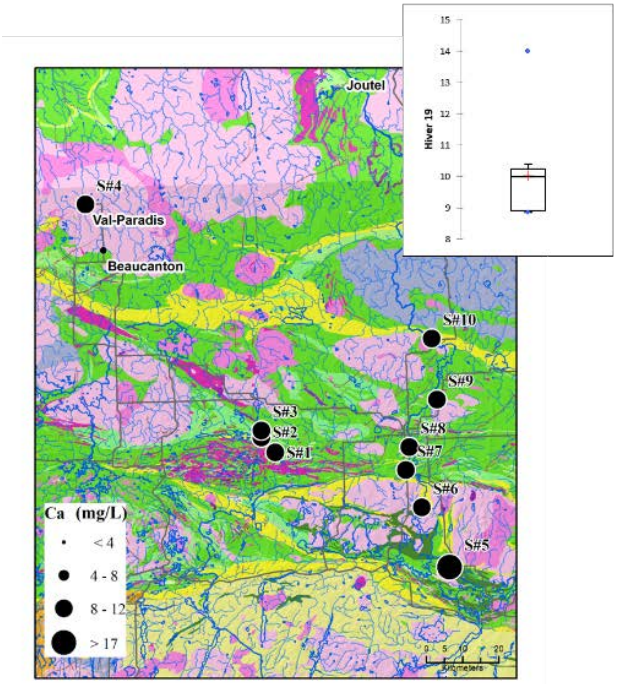
Zou, Q., Li, D.A., Jiang, J., Aihemaiti, A., Gao, Y., Liu, N., Liu, J., 2019. Geochemical simulation of the stabilization process of vanadium-contaminated soil remediated with calcium oxide and ferrous sulfate. Ecotox. Environ. Safe. 174, 498–505.

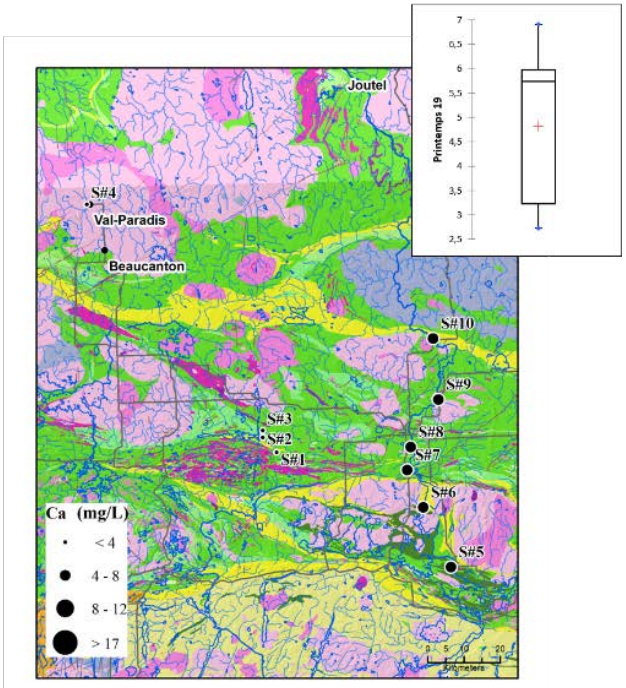
Zuttah, Y., 1999. Destruction de l'ammoniac dans les effluents miniers. Mémoire de maîtrise, département de mine et métallurgie, Faculté des sciences et de génie, Université Laval, Québec, Canada, 121 p.

ANNEXE A DISTRIBUTION RÉGIONALE DU Ca^{2+} DANS LES EAUX NATURELLES EN FONCTION DE LA SAISONNALITÉ

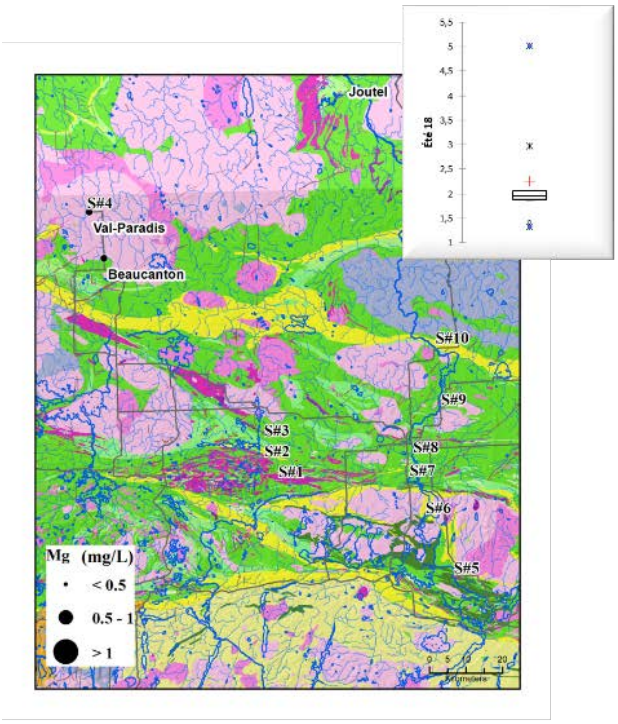


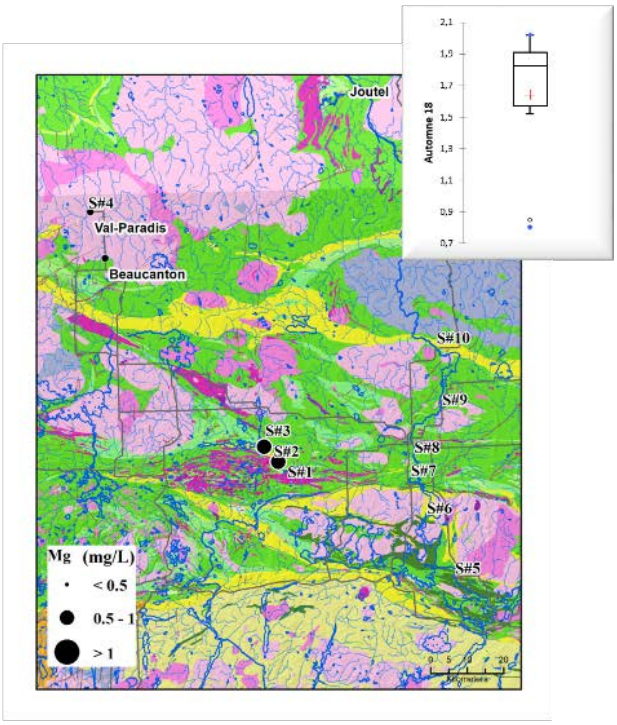


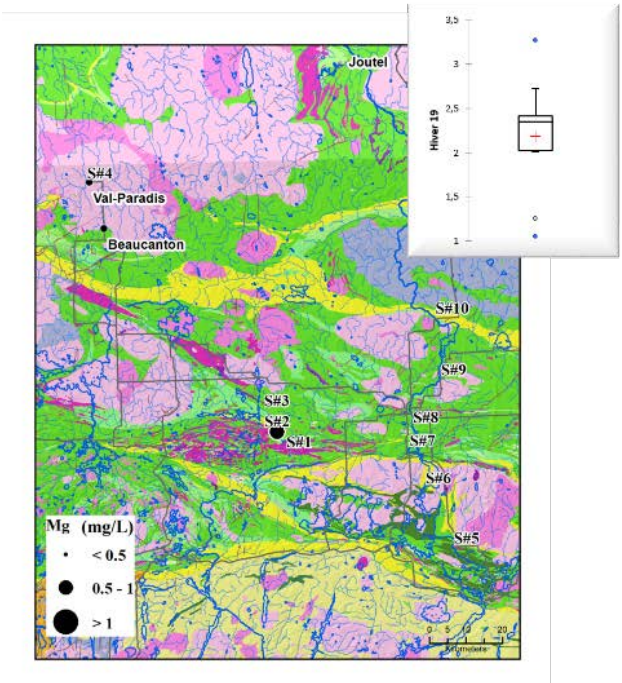


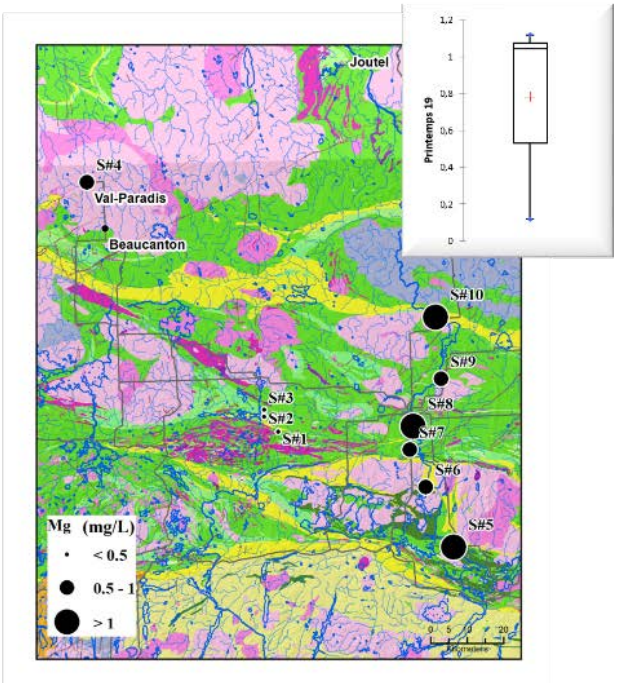


ANNEXE B DISTRIBUTION RÉGIONALE DU Mg^{2+} DANS LES EAUX NATURELLES EN FONCTION DE LA SAISONNALITÉ

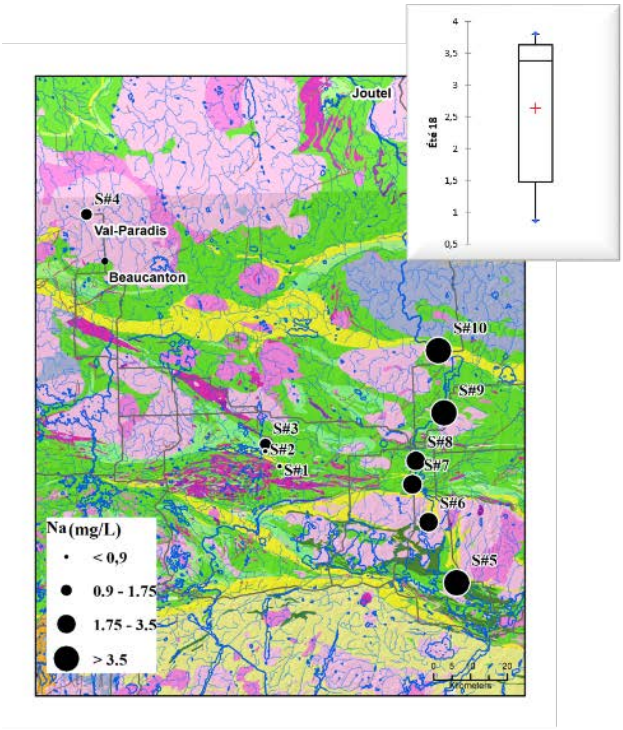


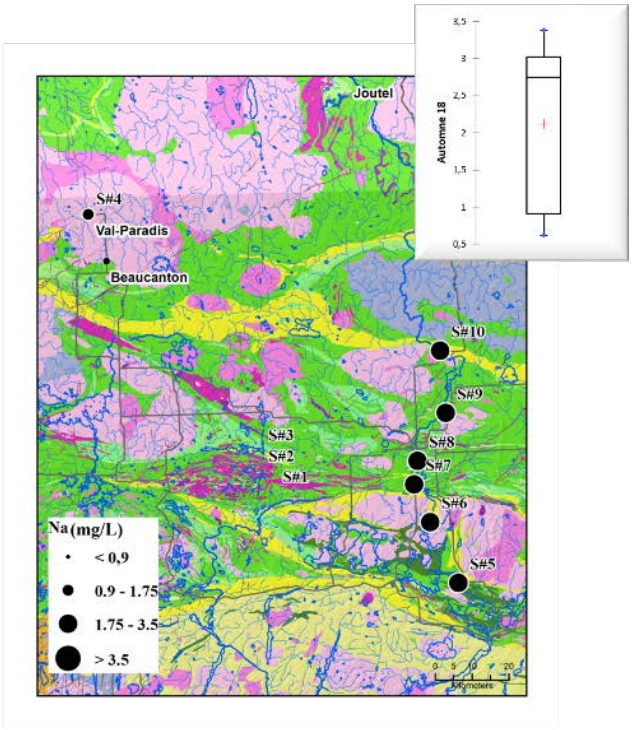


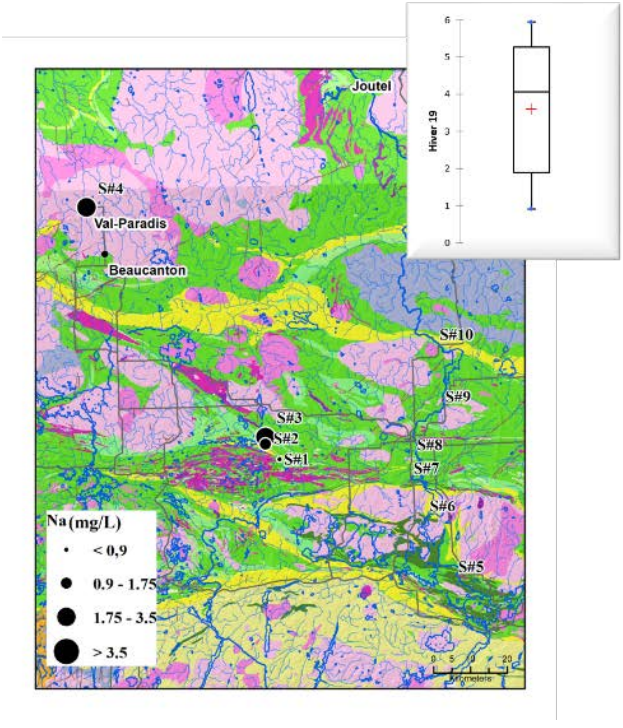


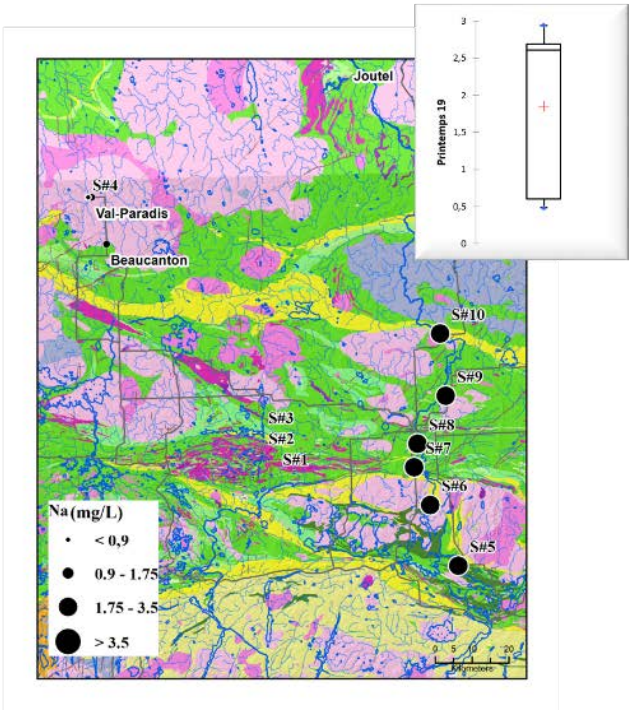


ANNEXE C DISTRIBUTION RÉGIONALE DU Na^+ DANS LES EAUX NATURELLES EN FONCTION DE LA SAISONNALITÉ

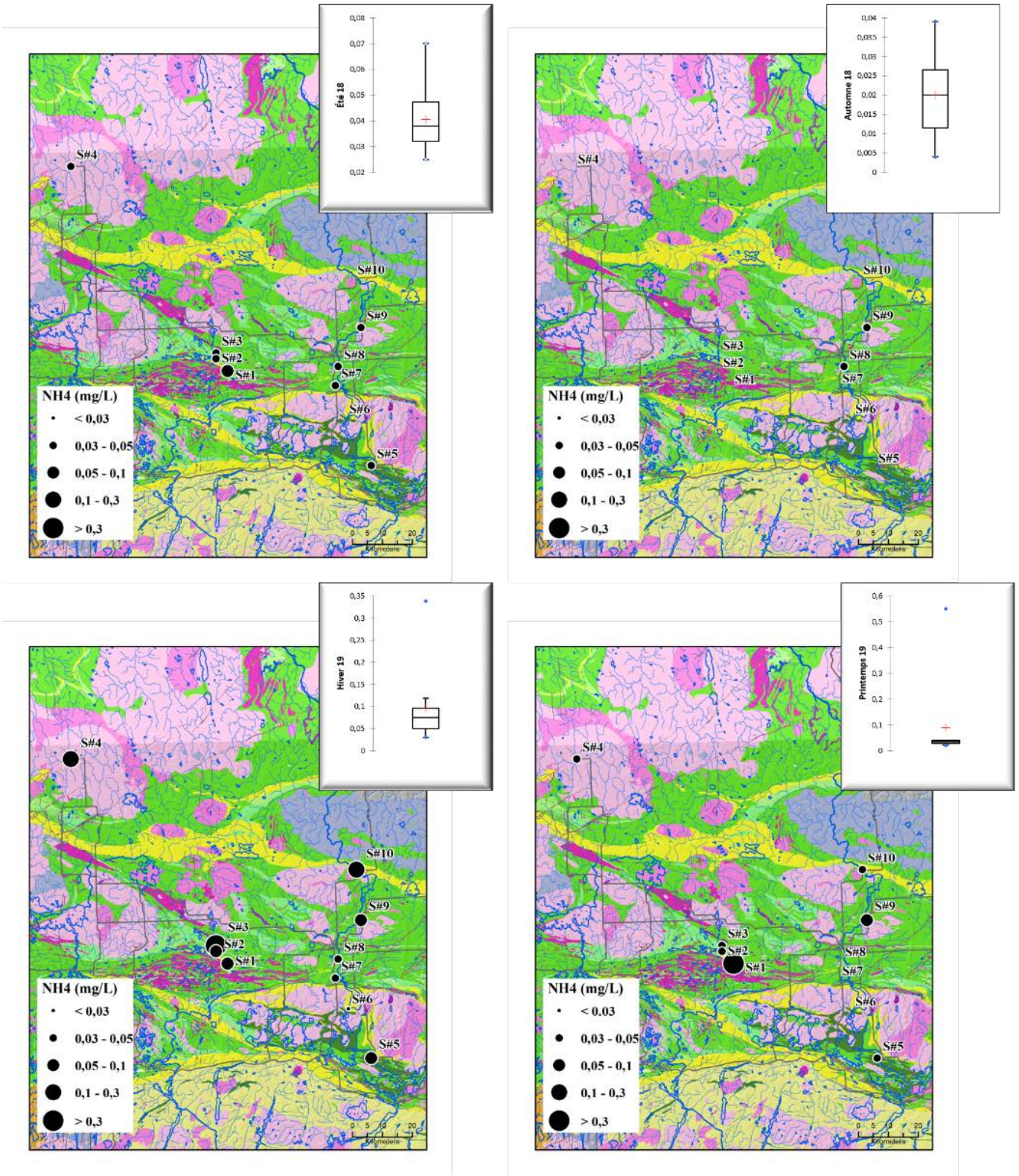




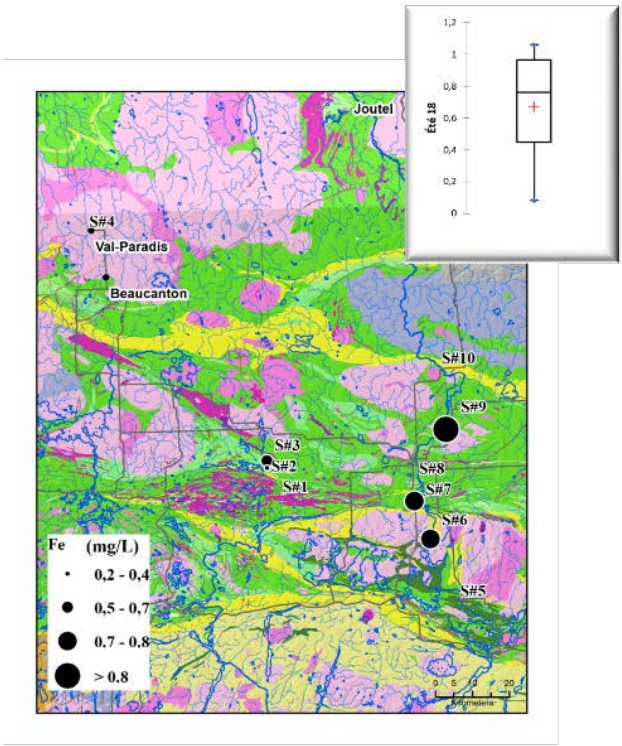


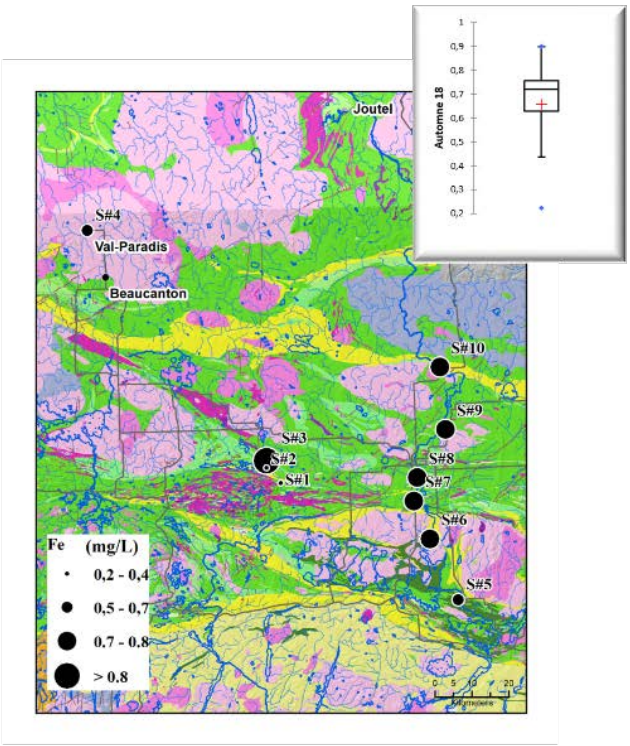


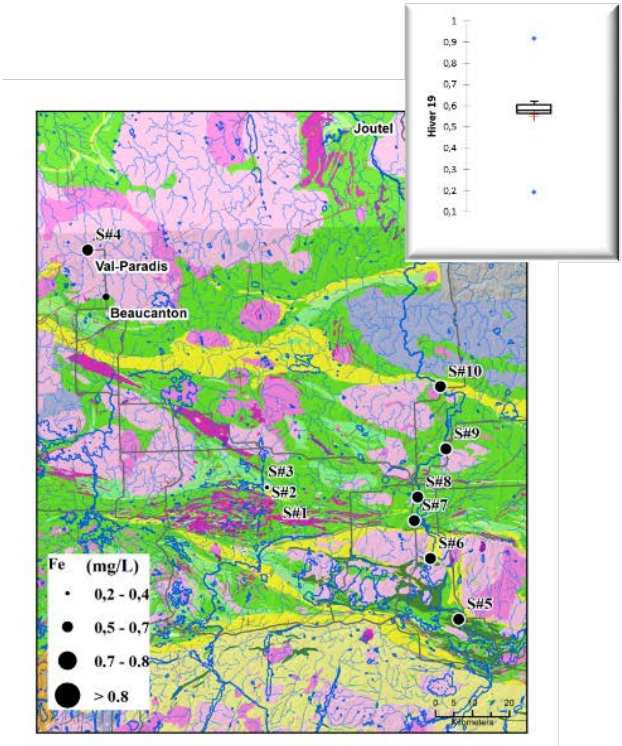
ANNEXE D DISTRIBUTION RÉGIONALE DU NH_4^+ DANS LES EAUX NATURELLES EN FONCTION DE LA SAISONNALITÉ

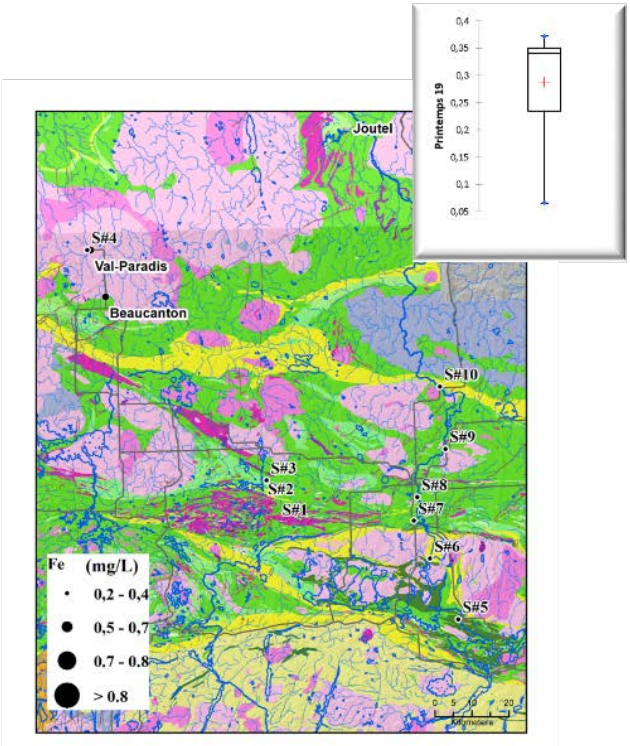


ANNEXE E DISTRIBUTION RÉGIONALE DU Fe^{2+} DANS LES EAUX NATURELLES EN FONCTION DE LA SAISONNALITÉ

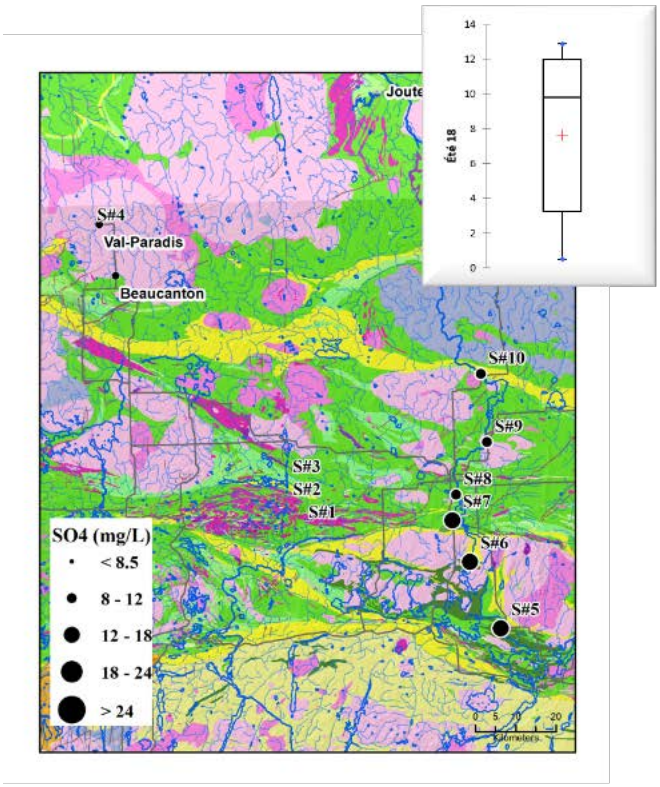


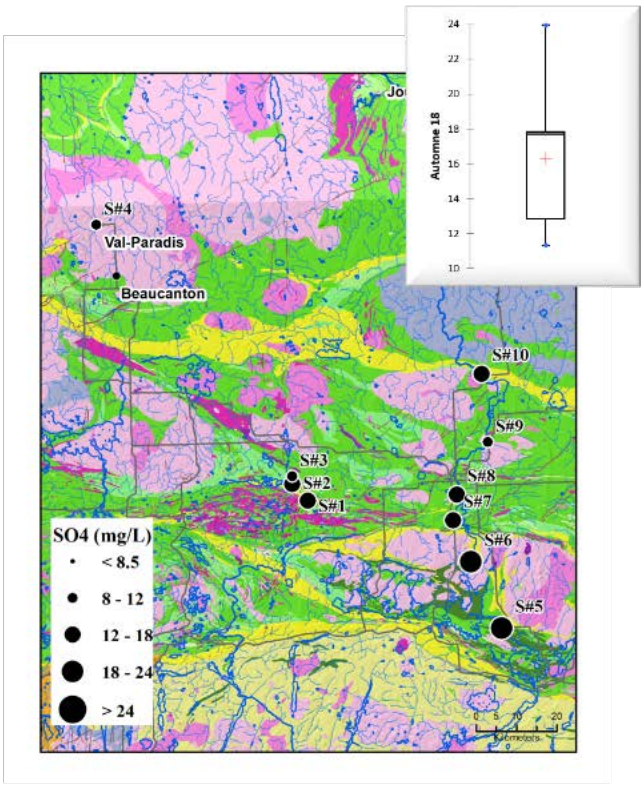


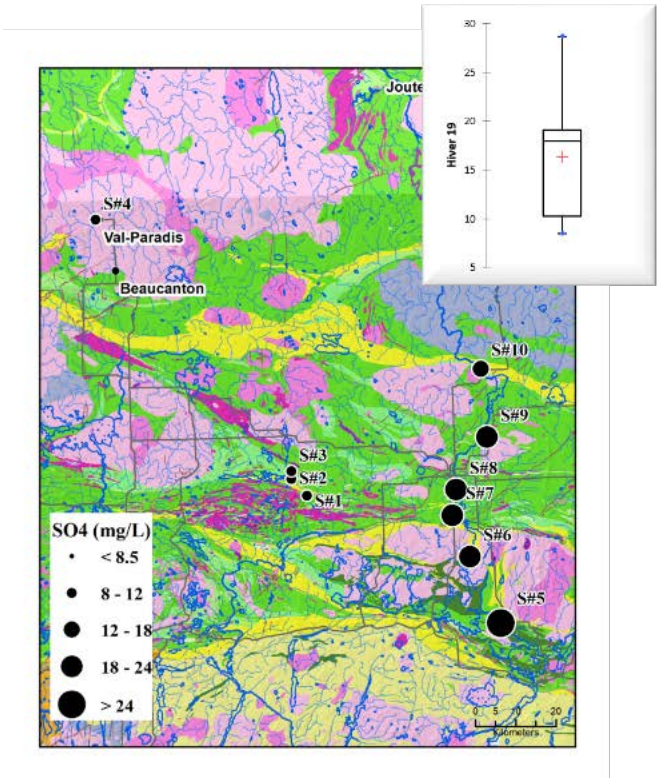


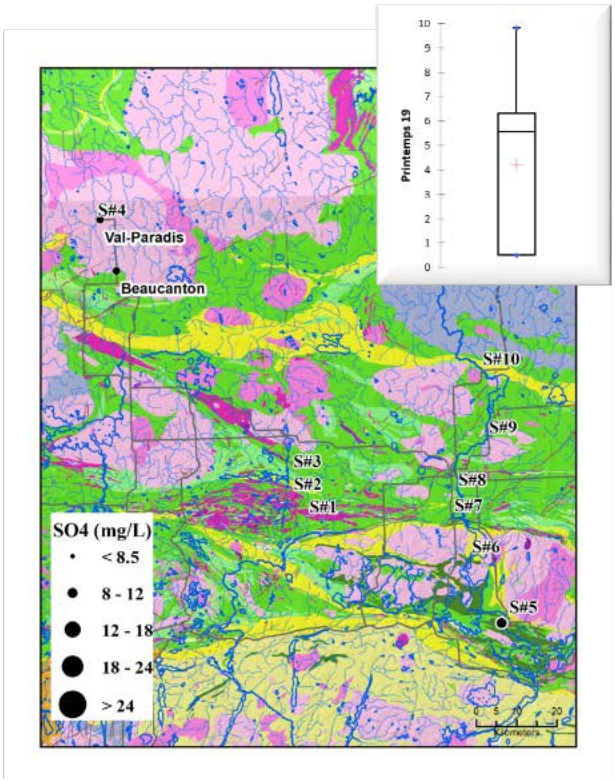


ANNEXE F DISTRIBUTION RÉGIONALE DU SO_4^{2-} DANS LES EAUX NATURELLES EN FONCTION DE LA SAISONNALITÉ

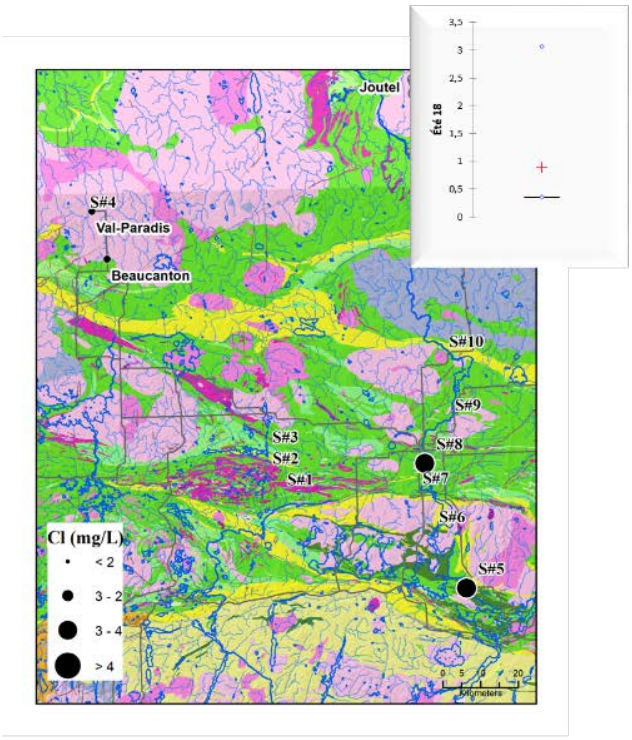


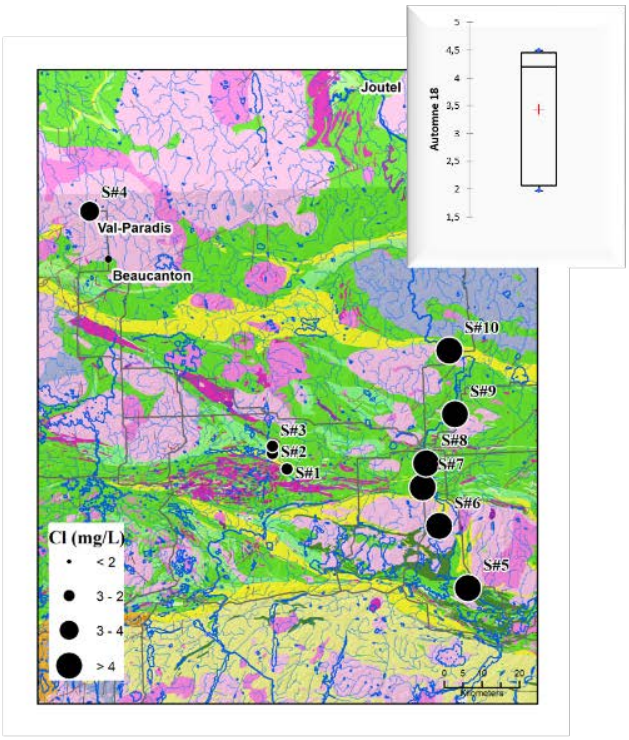


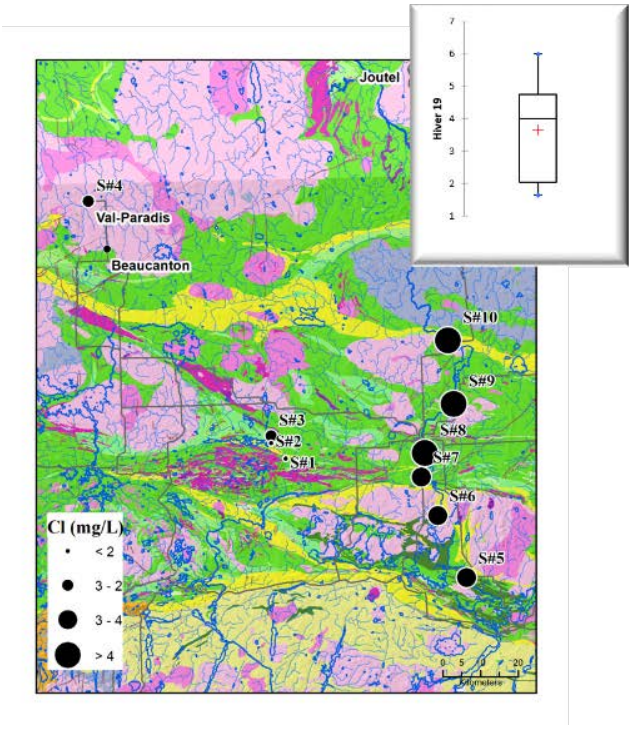


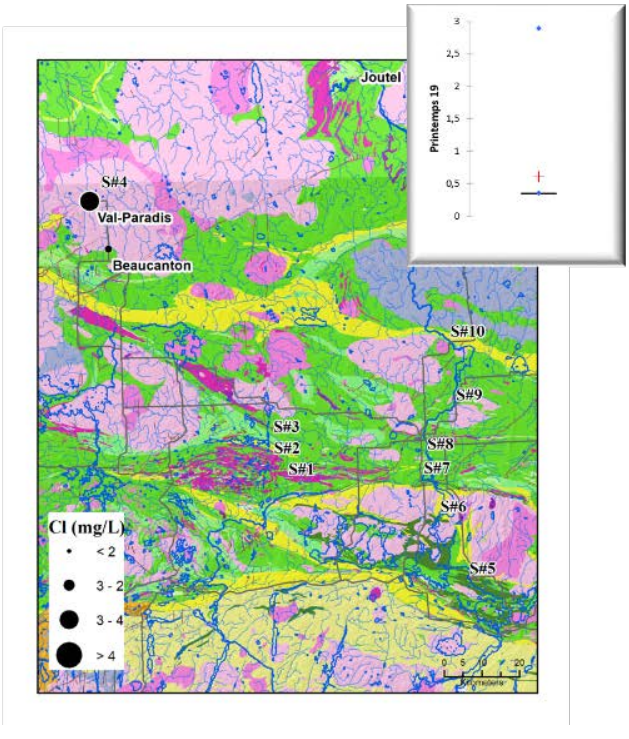


ANNEXE G DISTRIBUTION RÉGIONALE DU Cl^- DANS LES EAUX NATURELLES EN FONCTION DE LA SAISONNALITÉ

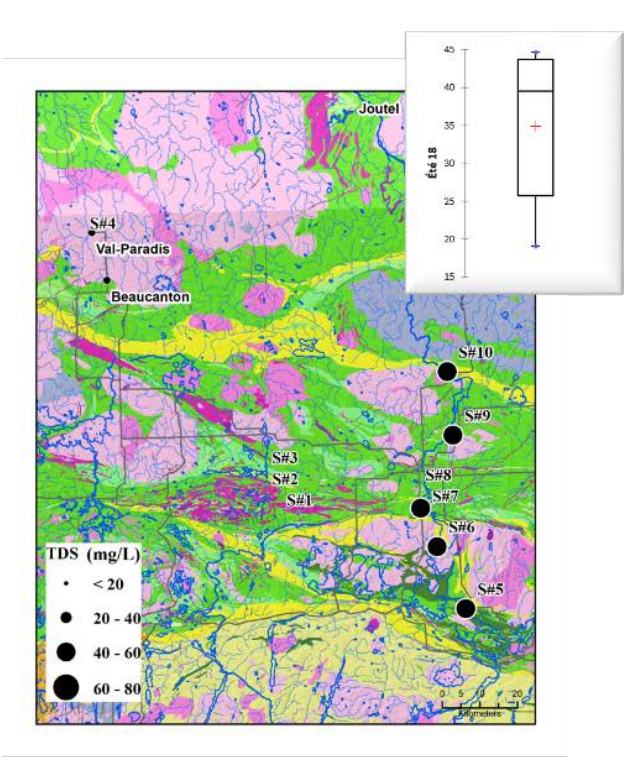


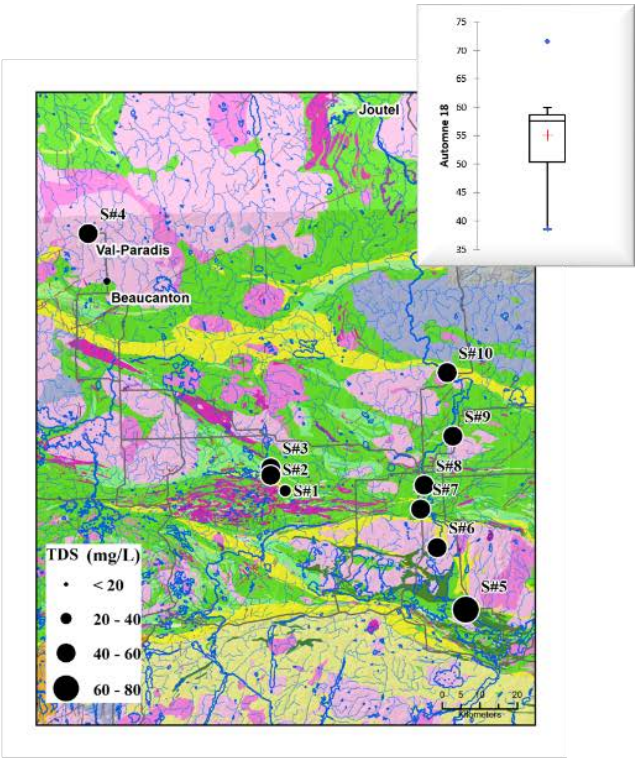


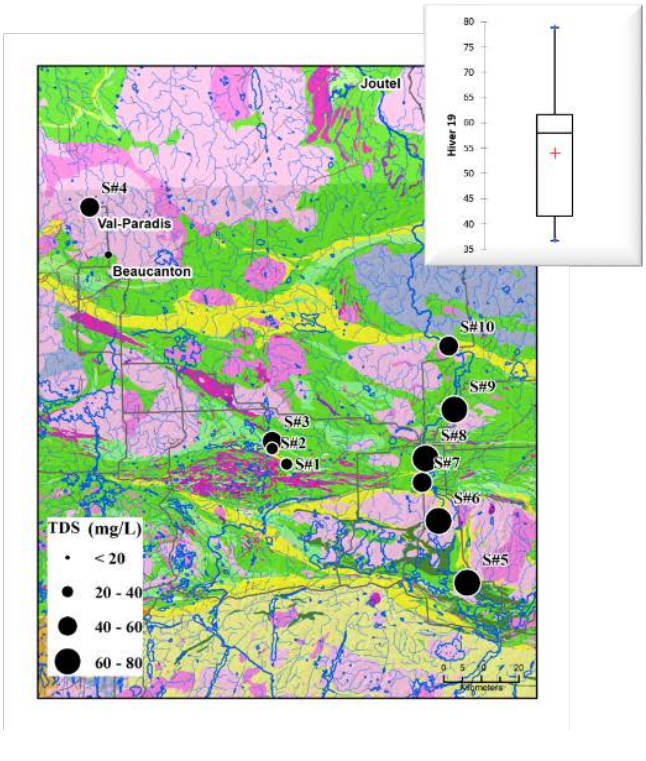


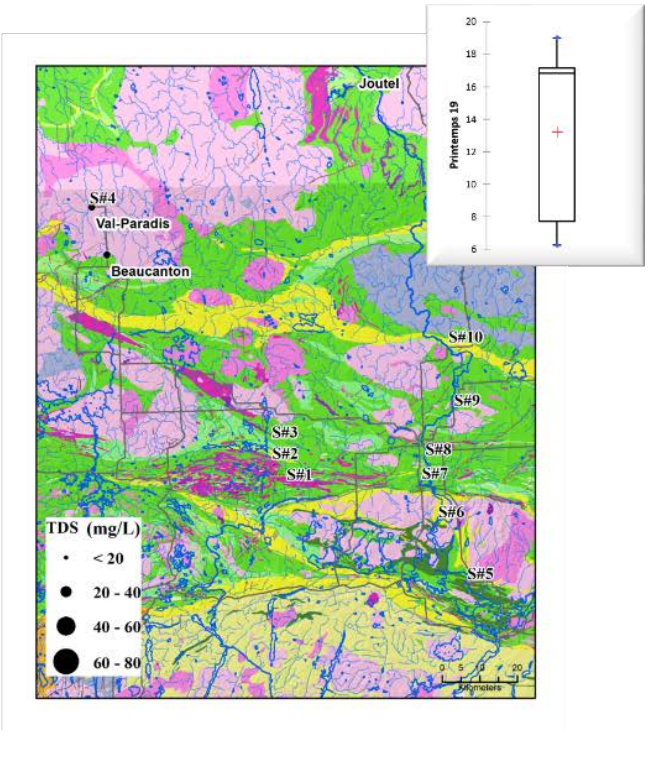


ANNEXE H DISTRIBUTION RÉGIONALE DES TDS DANS LES EAUX NATURELLES EN FONCTION DE LA SAISONNALITÉ

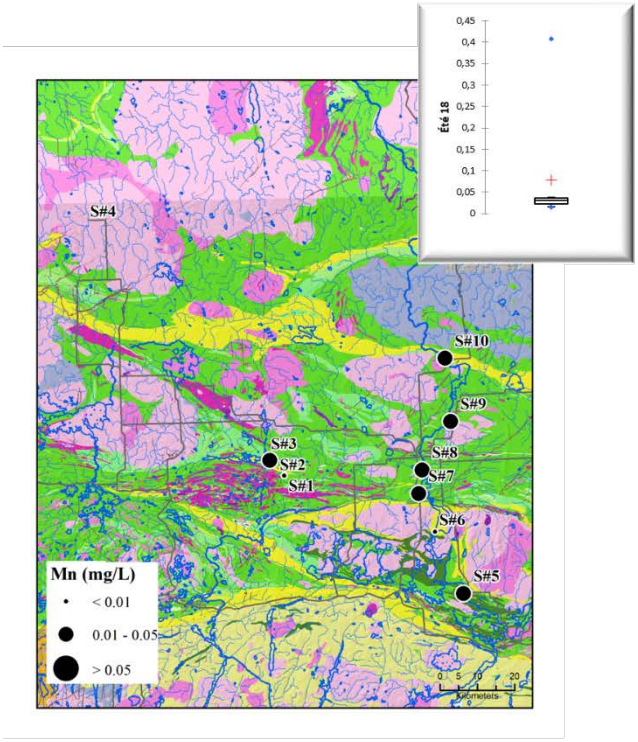


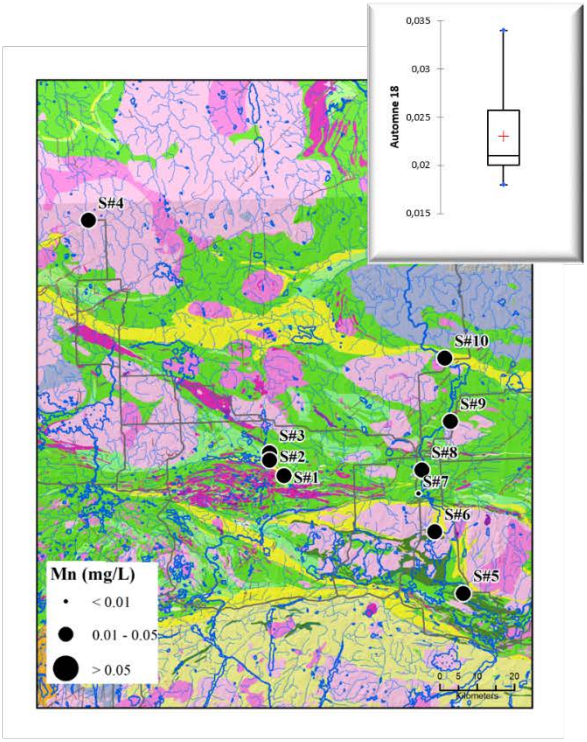


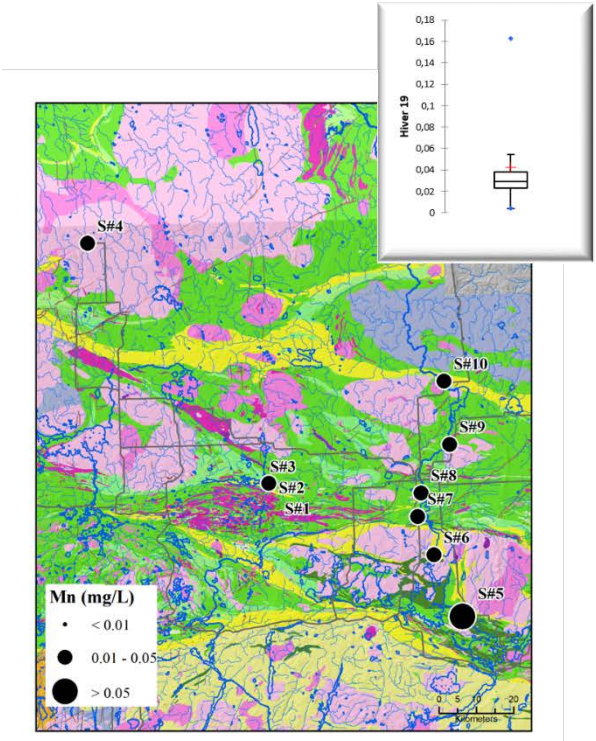


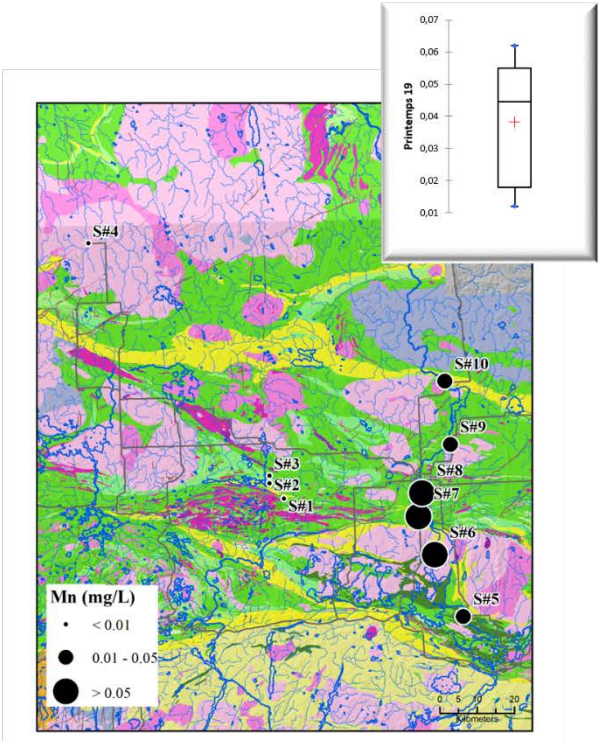


ANNEXE I DISTRIBUTION RÉGIONALE DU Mn^{2+} DANS LES EAUX NATURELLES EN FONCTION DE LA SAISONNALITÉ

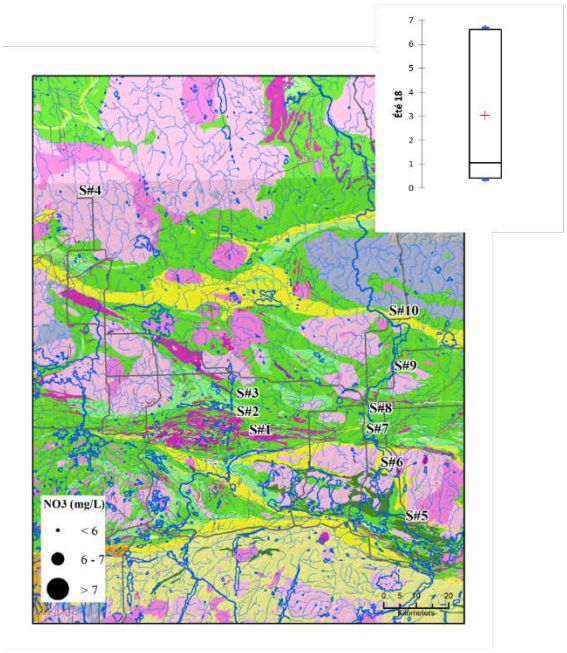


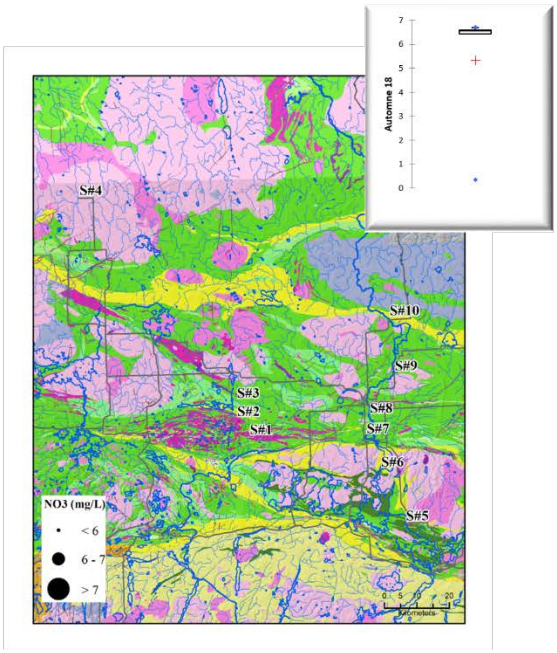


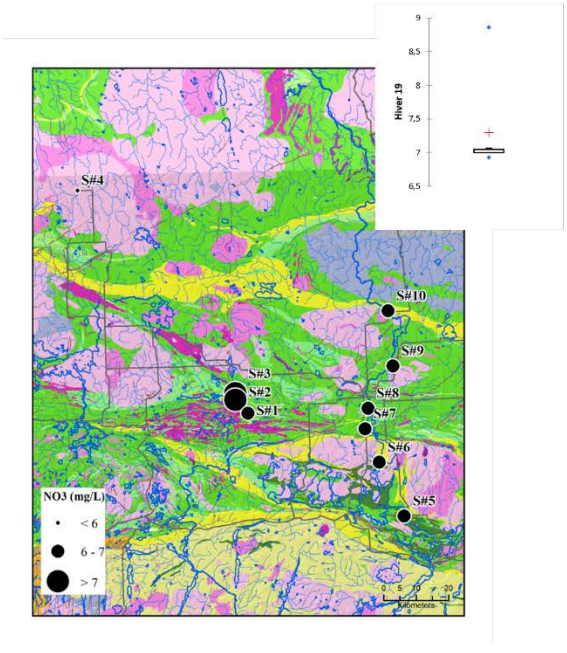


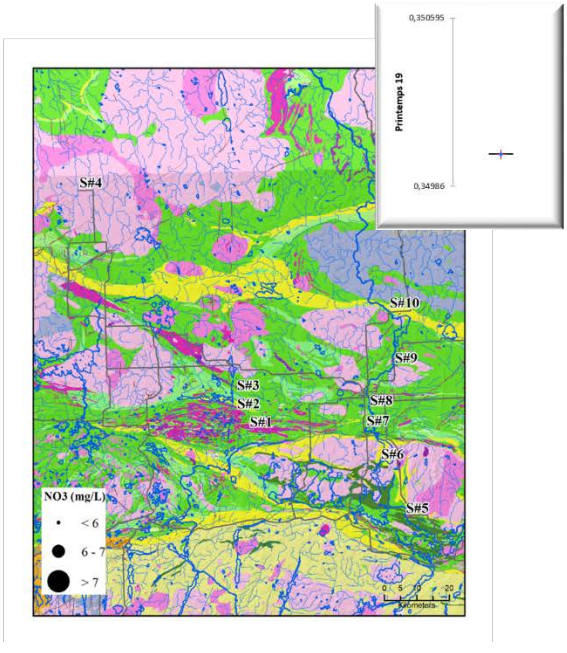


ANNEXE J DISTRIBUTION RÉGIONALE DU NO_3^- DANS LES EAUX NATURELLES EN FONCTION DE LA SAISONNALITÉ









ANNEXE K DONNÉES GÉOCHIMIQUES ET ISOTOPIQUES DES SITES ÉCHANTILLONNÉS

Données campagne été 2018 :

Échantillon*	S#1	S#2	S#3	S#4	S#5	S#6	S#7	S#8	S#9	S#10
Al	0,024	0,093	0,094	0,031	0,623	0,506	0,563	0,760	0,656	0,834
Ba	0,004	0,004	0,005	0,011	0,052	0,015	0,016	0,023	0,025	0,040
Ca	12,8	9,57	9,78	17,1	10,00	8,73	8,64	8,83	8,81	9,04
Cl	0,35	0,35	0,35	0,35	2,972	0,35	0,35	3,073	0,35	0,35
Fe	0,081	0,412	0,552	0,155	1,05	0,754	0,768	0,996	0,879	1,06
K	0,072	0,143	0,548	0,652	1,14	1,08	1,07	1,09	1,12	1,13
Mg	1,42	1,32	2,97	5,02	2,07	1,88	1,90	1,95	1,96	2,06
Mn	0,015	0,032	0,408	0,153	0,031	0,016	0,021	0,033	0,029	0,037
Na	0,869	0,924	1,38	1,75	3,80	3,47	3,32	3,44	3,74	3,69
Ni	0,008	0,002	0,015	0,033	0,004	0,002	0,002	0,002	0,004	0,002
NH_4^+	0,07	0,035	0,045	0,049	0,036	0,025	0,031	0,048	0,04	0,026
NO_3^-	0,683	0,35	0,35	0,35	0,954	6,66	6,68	1,176	6,7	6,47
S	2,11	1,57	0,671	0,781	6,14	4,75	4,59	4,37	4,50	4,05
Si	2,21	3,77	2,43	2,64	3,97	3,77	4,00	4,66	4,40	4,91
Sr	0,018	0,018	0,030	0,053	0,083	0,061	0,058	0,055	0,055	0,053
SO_4^{2-}	4,177	2,95	0,5	0,5	12,864	12,09	12,17	8,785	11,69	10,82
Zn	0,007	0,072	0,021	0,018	0,029	0,012	0,015	0,022	0,015	0,022
TDS	24,806	21,006	19,089	28,343	42,885	43,736	43,757	36,222	44,633	44,343
pH	6,75	6,88	6,8	7,05	7,05	7,5	7,5	7,56	7,86	7,57
O_2	7,94	7,76	6,2	5,82	7,16	8,1	7,75	7,44	8,96	8,56
Saturation (%)	100,56	93,33	81,38	69,73	86,3	102,9	94	85	102	100
POR (mV)	513	488	5,9	430	525	384	403	440	843,4	431
CE (µS/cm)	88	59,6	73,7	132,7	84,6	74	73,5	79,9	75	80

* Tous les paramètres sont exprimés en mg/L sauf où indiqué.

Données campagne automne 2018 :

Échantillon*	S#1	S#2	S#3	S#4	S#5	S#6	S#7	S#8	S#9	S#10
Al	0,184	0,268	0,508	0,485	0,293	0,343	0,383	0,457	0,468	0,450
Ba	0,006	0,005	0,009	0,011	0,011	0,012	0,013	0,014	0,013	0,013
Ca	6,94	5,34	5,46	6,33	9,40	7,69	7,71	8,00	7,95	7,72
Cu	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015
Cl	2,009	2,031	1,971	2,185	4,2	4,2	4,5	4,5	4,5	4,3
Fe	0,224	0,438	0,900	0,654	0,619	0,713	0,725	0,782	0,777	0,756
K	0,098	0,107	0,304	0,568	1,26	0,853	0,918	1,01	1,09	0,98
Mg	0,801	0,846	1,52	2,02	2,01	1,72	1,78	1,91	1,92	1,87
Mn	0,019	0,021	0,034	0,028	0,027	0,022	0,018	0,021	0,020	0,020
Na	0,633	0,615	0,811	1,20	3,38	2,72	2,77	3,04	3,03	2,92
NH_4^+	0,004	0,004	0,016	0,011	0,025	0,013	0,024	0,038	0,047	0,028
NO_3^-	0,35	0,35	6,4	6,4	6,7	6,5	6,6	6,6	6,6	6,7
S	1,80	1,48	1,34	1,29	7,71	4,84	4,51	4,35	4,32	4,09
Si	4,45	4,06	4,04	5,12	3,11	3,24	3,22	3,60	3,64	3,63
Sr	0,009	0,010	0,017	0,018	0,124	0,061	0,059	0,058	0,056	0,054
SO_4^{2-}	13,063	12,735	11,991	11,298	24	19	18	18	10	18
Zn	0,013	0,009	0,013	0,0025	0,016	0,031	0,026	0,024	0,015	0,015
TDS	38,583	43,969	56,334	48,318	71,574	59,982	56,946	58,31	58,6665	58,249
pH	6,76	6,82	6,5	7,15	6,24	7,05	7,14	6,72	6,18	7,06
O_2	5,37	13,74	10,6	11	15,82	12,29	12,33	11,92	12,09	12,54
Saturation (%)	34,2	94	73	75,2	87,3	91	92,1	89,7	91,6	91,7
POR (mV)	120	287,5	286	183	225,5	131,7	137,7	151,5	132,8	148,7
Alcalinité (mg $CaCO_3$/eq)	16,96	11,12	11,68	17,84	6,64	13,84	15,28	16,56	16	15,6
Acidité (mg $CaCO_3$/eq)	5,76	6,29	10,96	7,84	5,32	3,52	2,44	3,76	3,44	5,24
CE (µS/cm)	43	30,6	20,7	43,5	81,7	68,1	68,1	68,6	69	67,5

* Tous les paramètres sont exprimés en mg/L sauf où indiqué.

Données campagne hiver 2019 :

Échantillon*	S#1	S#2	S#3	S#4	S#5	S#6	S#7	S#8	S#9	S#10
Al	0,080	0,108	0,329	0,249	0,287	0,367	0,382	0,367	0,403	0,372
Ba	0,018	0,017	0,021	0,021	0,028	0,023	0,023	0,024	0,025	0,024
Ca	8,87	8,93	8,88	10,3	14,00	10,10	8,89	10,00	10,40	10,00
Cl	2	2	2	2	4	4	4	5	6	6
Fe	0,193	0,295	0,918	0,623	0,57	0,595	0,582	0,562	0,608	0,58
K	0,249	0,330	0,736	0,778	1,29	1,21	1,12	1,24	1,39	1,36
Mg	1,05	1,25	2,72	3,27	2,41	2,06	2,01	2,33	2,36	2,41
Mn	0,004	0,022	0,163	0,031	0,054	0,027	0,023	0,024	0,039	0,035
Na	0,912	1,07	1,79	2,16	5,16	4,06	4,05	5,30	5,94	5,53
NH_4^+	0,054	0,083	0,338	0,118	0,077	0,03	0,048	0,045	0,072	0,101
NO_3^-	7	8	9	7	7	7	7	7	7	7
S	2,34	2,14	1,97	1,46	11,10	7,81	6,26	6,24	6,04	5,64
Si	3,55	3,90	4,41	4,38	3,28	2,94	2,94	3,14	3,20	3,15
Sr	0,023	0,026	0,040	0,044	0,148	0,125	0,110	0,111	0,111	0,103
SO_4^{2-}	10,6	10,11	9,513	8,514	29	22	19	19	19	18
Zn	0,079	0,062	0,048	0,048	0,442	0,254	0,164	0,126	0,110	0,090
TDS	36,713	38,204	42,707	41,049	78,906	62,088	56,515	60,453	62,913	59,516
pH	6,12	6,64	6,64	7,75	7,15	7,01	7,53	7,12	7,24	7,4
O_2	10,01	6,78	6,78	10,15	8,34	9,16	8,5	9,13	9,2	8,63
Saturation (%)	68,7	46,2	46,2	69,4	58,7	62,6	80	63,3	62,8	58,9
POR (mV)	-319,2	316,6	316,6	189,6	177,9	187,4	176,6	187,9	-309,1	167,8
Alcalinité (mg $CaCO_3$/eq)	23,68	61,68	99,36	40,32	19,2	20,24	16,48	20,88	61,2	22,4
Acidité (mg $CaCO_3$/eq)	5,76	13,2	33,84	19,44	4,56	8,64	4,16	8	6,32	3,68
CE (µS/cm)	63,5	77,9	77,9	213,8	131,3	118,4	110,6	104,3	111,7	110,1

* Tous les paramètres sont exprimés en mg/L sauf où indiqué.

Données campagne printemps 2019 :

Échantillon*	S#1	S#2	S#3	S#4	S#5	S#6	S#7	S#8	S#9	S#10
Al	0,193	0,202	0,420	0,385	0,225	0,279	0,288	0,314	0,252	0,334
Ca	3,30	2,73	2,77	3,650	6,91	5,77	5,99	6,00	5,92	5,72
Cu	0,0015	0,0015	0,0015	0,004	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015
Cl	0,35	0,35	0,35	2,889	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Fe	0,066	0,185	0,337	0,309	0,304	0,346	0,351	0,364	0,348	0,372
K	0,051	0,063	0,220	0,367	0,74	0,71	0,68	0,70	0,70	0,78
Mg	0,118	0,123	0,488	1,02	1,12	1,04	1,06	1,08	1,05	1,09
Mn	0,012	0,016	0,018	0,018	0,052	0,060	0,062	0,056	0,051	0,038
Na	0,482	0,486	0,556	0,905	2,94	2,72	2,61	2,61	2,68	2,69
NH_4^+	0,55	0,037	0,038	0,04	0,031	0,028	0,02	0,021	0,078	0,035
NO_3^-	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
S	0,897	0,668	0,486	0,409	4,03	3,19	3,34	3,13	3,04	2,78
Si	2,17	1,71	0,918	1,940	2,60	2,66	2,74	2,89	2,87	2,91
Sr	0,004	0,004	0,008	0,014	0,066	0,050	0,047	0,045	0,044	0,041
SO_4^{2-}	0,5	0,5	0,5	0,5	9,8	6,3	6,6	6,2	6,0	5,2
Zn	0,0025	0,0025	0,0025	0,013	0,017	0,012	0,010	0,013	0,009	0,020
TDS	7,856	6,237	6,268	7,661	19,026	16,855	17,201	17,211	17,038	16,805
pH	6,29	6,14	6,89	6,43	6,01	6,38	6,38	6,54	6,5	6,36
O_2	81,06	11,88	10,47	9,99	10,35	11,1	11,3	11,44	11,34	11,54
Saturation (%)	806,5	106,9	103,3	89,4	86,7	88,6	89,2	93,4	92,8	96,6
POR (mV)	128,7	103	121,8	129,9	107,1	111,7	127,4	139,8	135,7	133,3
Alcalinité (mg $CaCO_3$/eq)	8,8	9,92	12,16	14,56	30	14,96	14,08	14,88	15,44	16,08
Acidité (mg $CaCO_3$/eq)	3,92	4,48	6,32	3,6	6,32	4,96	4,64	4,16	4,16	3,92
CE (µS/cm)	22,1	18	19,7	26,6	59,3	52,4	53,1	53,3	53,6	50,8

* Tous les paramètres sont exprimés en mg/L sauf où indiqué.

Site*	M1#1	M1#2	M1#3	M1#4	M1#5	M1#6	M1#7	M1#8	M1#9	M1#10	M1#11	M1#12
pH	6,59	6	8	9,85	7	8,4	8,89	7,07	5,55	7,93	7,6	7,84
T (°C)	23,4	17	10	10,3	23	12,3	12,6	15,6	5,6	5,5	5,5	25
DO (mg/L)	7,9	6	12,4	12,12	6,6	8,64	10,3	9,58	10,63	11,69	10,9	5,8
DO (%)	94,5	63,4	112	109	76,5	81,2	96	96,9	87	94,8	85,7	70
eh	339	416	271	243	343	298	407	353	640	617	603	370
C (µS/cm)	4248	2237	3441	3272	5556	2618	643	3808	1300	280	36,6	120,8
Alcalinité (mg $CaCO_3$/eq)	22,48	95,25	149,2	100,4	73,36	31,04	31,28	98	50,08	14,56	6,88	21,44
Acidité (mg $CaCO_3$/eq)	185,04	66,08	17,92	0	13,28	3,04	3,12	14	6,96	10,56	16,72	0
NH_4^+ (mg/L)	43,131	11,068	58,969	27,924	2,914	12,816	0,053	10,942	0,2	0,058	0,04	0,009
NO_3^- (mg/L)	228	59	57	51	498	49	0,7	303	149	0,7	0,7	1
SO_4^{2-}	2134	1519	2027	1898	2718	2319	366	2254	1039	83	2	30
Al	0,179	0,247	0,052	0,039	0,032	0,674	0,033	0,081	0,089	0,443	0,619	0,374
Ba	0,070	0,018	0,048	0,030	0,030	0,021	0,001	0,028	0,022	0,016	0,025	0,010
Ca	648	426	521	526	517	771	71,1	555	244	25,7	3,40	14,7
Cd	0,155	0,019	0,010	0,009	0,008	0,010	0,003	0,009	0,007	0,008	0,0015	0,0015
Co	0,050	0,038	0,077	0,042	0,039	0,002	0,002	0,028	0,010	0,002	0,002	0,002
Cr	0,004	0,005	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015
Cu	0,061	0,057	14,4	0,233	0,016	0,006	0,0015	0,018	0,014	0,036	0,004	0,274
Fe	0,027	8,05	0,018	0,016	0,086	0,026	0,012	0,026	0,081	0,707	0,973	0,575
K	47,8	19,4	67,0	61,5	60,7	15,3	7,94	43,4	21,0	2,03	0,376	0,498
Li	0,115	0,050	0,021	0,020	0,021	0,088	0,009	0,037	0,018	0,009	0,0015	0,003
Mg	77,9	81,2	23,2	18,6	18,0	48,3	4,33	28,0	14,0	2,40	1,09	2,33
Mn	6,53	8,46	0,698	0,003	0,020	1,30	0,005	0,459	0,198	0,094	0,042	0,039
Mo	0,026	0,0045	0,032	0,024	0,009	0,0045	0,0045	0,0045	0,0045	0,0045	0,0045	0,0045
Na	264	73,5	598	540	877	71,2	89,7	596	272	25,6	2,96	3,22

Site*	M1#1	M1#2	M1#3	M1#4	M1#5	M1#6	M1#7	M1#8	M1#9	M1#10	M1#11	M1#12
Ni	0,191	0,034	0,266	0,010	0,015	0,007	0,004	0,016	0,013	0,006	0,002	0,002
S	792	514	950	891	935	800	128	858	372	31,1	1,08	11,2
Se	0,05	0,05	0,169	0,116	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Si	7,10	7,48	1,23	1,19	1,21	0,288	0,814	1,42	2,52	3,62	4,25	2,03
Sr	3,56	1,97	1,61	1,50	1,51	1,90	0,565	1,52	0,565	0,067	0,020	0,046
Zn	63,8	4,70	0,508	0,009	0,022	0,020	0,0025	0,052	0,165	1,27	0,088	0,092
Cl	345	23	117	108	106	41	9,6	83	44	13	0,35	5,7
Br	6,597	0,35	3,24	3,173	3,143	2,335	0,35	2,884	0,35	16,641372	0,35	0,35
Thiocyanate	0,5	0,5	395,93	341,342	0,5	0,5	0,5	8,382	0,5	0,5	0,5	0,5
Tetrathionate	0,5	0,5	22,18	10,482	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
$\delta^{2}H$ (‰ VSMOW)	-91,5	-73,1	-85,7	-89,9	-63,1	-72,8	-72,6	-79,8	-72,2	-86,6	-88,3	-78,2
$\delta^{18}O$ (‰ VSMOW)	-12,4	-9,0	-12,0	-12,3	-6,7	-8,9	-8,6	-10,5	-8,9	-12,1	-11,5	-9,4
$\delta^{15}N$ (‰ VSMOW)	-2,4	-3,4	2,3	7,5	5,2	-5,0	-	-5,6	-4,0	-10,4	-	-

* Tous les paramètres sont exprimés en mg/L sauf où indiqué.

ANNEXE L RÉSULTATS DES CALCULS DES MÉLANGES

Paramètres / Sites*		1er cas			2ème cas		
		M1#5	M1#8	M1#6	M1#9	M1#10	M1#11
$\delta^{18}O$ (‰ VSMOW)		-8,6	-9,4	-12,3	-10,5	-12,0	-12,1
$\delta^{2}H$ (‰ VSMOW)		-72,6	-78,2	-89,9	-79,8	-85,7	-86,6
OD (mg/L)	**Mesuré**	6,6	9,58	8,64	10,6	11,7	10,9
	Calculé		7,16			10,9	
	Ratio (calculé/mesuré)		**0,75**			**0,93**	
CE (µS/cm)	**Mesuré**	5556	3808	2618	1300	280	36,6
	Calculé		4751			167	
	Ratio (calculé/mesuré)		**1,25**			**0,60**	
Alcalinité (mg $CaCO_3$/eq)	**Mesuré**	73,36	98	31,04	50,08	14,56	6,88
	Calculé		62			11,33	
	Ratio (calculé/mesuré)		**0,63**			**0,78**	
Al	**Mesuré**	0,032	0,081	0,674	0,089	0,443	0,619
	Calculé		0,208			0,564	
	Ratio (calculé/mesuré)		**2,57**			**1,27**	
Ba	**Mesuré**	0,030	0,028	0,021	0,022	0,016	0,025
	Calculé		0,028			0,025	
	Ratio (calculé/mesuré)		**0,98**			**1,54**	
Ca	**Mesuré**	517	555	771	244	25,7	3,40
	Calculé		587			28,2	
	Ratio (calculé/mesuré)		**1,06**			**1,10**	
Cd	**Mesuré**	0,008	0,0090	0,010	0,007	0,008	0,0015
	Calculé		0,0085			0,002	
	Ratio (calculé/mesuré)		**0,95**			**0,26**	

Paramètres / Sites*		1er cas			2ème cas		
		M1#5	M1#8	M1#6	M1#9	M1#10	M1#11
Co	**Mesuré**	0,039	0,0280	0,002	0,010	0,002	0,002
	Calculé		0,0289			0,0028	
	Ratio (calculé/mesuré)		**1,03**			**1,41**	
Cr	**Mesuré**	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015
	Calculé		0,0015			0,0015	
	Ratio (calculé/mesuré)		**1,00**			**1,00**	
Cu	**Mesuré**	0,016	0,0180	0,006	0,014	0,036	0,004
	Calculé		0,0133			0,005	
	Ratio (calculé/mesuré)		**0,74**			**0,140**	
Fe	**Mesuré**	0,086	0,026	0,026	0,081	0,707	0,973
	Calculé		0,070			0,881	
	Ratio (calculé/mesuré)		**2,68**			**1,246**	
K	**Mesuré**	60,7	43	15,3	21,0	2,03	0,376
	Calculé		48			2,50	
	Ratio (calculé/mesuré)		**1,11**			**1,23**	
Li	**Mesuré**	0,021	0,037	0,088	0,018	0,009	0,0015
	Calculé		0,039			0,003	
	Ratio (calculé/mesuré)		**1,06**			**0,356**	
Mg	**Mesuré**	18,0	28	48,3	14,0	2,40	1,09
	Calculé		26			2,42	
	Ratio (calculé/mesuré)		**0,94**			**1,01**	
Mn	**Mesuré**	0,020	0,459	1,30	0,198	0,094	0,042
	Calculé		0,371			0,058	
	Ratio (calculé/mesuré)		**0,81**			**0,618**	

Paramètres / Sites*		1er cas			2ème cas		
		M1#5	M1#8	M1#6	M1#9	M1#10	M1#11
Mo	**Mesuré**	0,009	0,0045	0,0045	0,0045	0,0045	0,0045
	Calculé		0,0078			0,0045	
	Ratio (calculé/mesuré)		**1,73**			**1**	
Na	**Mesuré**	877	596	71,2	272	25,6	2,96
	Calculé		656			30,7	
	Ratio (calculé/mesuré)		**1,10**			**1,198**	
Ni	**Mesuré**	0,015	0,016	0,007	0,013	0,006	0,002
	Calculé		0,013			0,003	
	Ratio (calculé/mesuré)		**0,80**			**0,522**	
S	**Mesuré**	935	858	800	372	31,1	1,08
	Calculé		898			39,3	
	Ratio (calculé/mesuré)		**1,05**			**1,26**	
Se	**Mesuré**	0,05	0,050	0,05	0,05	0,05	0,05
	Calculé		0,050			0,05	
	Ratio (calculé/mesuré)		**1,00**			**1,00**	
Si	**Mesuré**	1,21	1,42	0,288	2,52	3,62	4,25
	Calculé		0,96			4,07	
	Ratio (calculé/mesuré)		**0,67**			**1,12**	
Sr	**Mesuré**	1,51	1,52	1,90	0,565	0,067	0,020
	Calculé		1,62			0,076	
	Ratio (calculé/mesuré)		**1,06**			**1,137**	
Te	**Mesuré**	0,018	0,016	0,018	0,001	0,000	0,000
	Calculé		0,018			0,000	
	Ratio (calculé/mesuré)		**1,13**			ND	

Paramètres / Sites*		1er cas			2ème cas		
		M1#5	M1#8	M1#6	M1#9	M1#10	M1#11
Ti	**Mesuré**	0,001	0,001	0,001	0,001	0,006	0,009
	Calculé		0,001			0,008	
	Ratio (calculé/mesuré)		**1,00**			**1,36**	
Zn	**Mesuré**	0,022	0,052	0,020	0,165	1,27	0,088
	Calculé		0,021			0,10	
	Ratio (calculé/mesuré)		**0,41**			**0,08**	
Chlorure	**Mesuré**	106	83	41	44	13,2	0,35
	Calculé		88			4,8	
	Ratio (calculé/mesuré)		**1,06**			**0,37**	
Nitrate	**Mesuré**	498	303	49	149	0,35	0,35
	Calculé		375			15,7	
	Ratio (calculé/mesuré)		**1,24**			**45**	
NH_4^+	**Mesuré**	2,914	10,94	12,816	0,2	0,058	0,04
	Calculé		5,63			0,056	
	Ratio (calculé/mesuré)		**0,51**			**0,97**	
Sulfate	**Mesuré**	2717,775	2254	2319,087	1039	82,8	2,2026209
	Calculé		2609			109,0	
	Ratio (calculé/mesuré)		**1,16**			**1,32**	
Bromure	**Mesuré**	3,143	2,88	2,335	0,35	16,64	0,35
	Calculé		2,92			0,35	
	Ratio (calculé/mesuré)		**1,01**			**0,021**	

Paramètres / Sites*		1er cas			2ème cas		
		M1#5	M1#8	M1#6	M1#9	M1#10	M1#11
Thiosulfate	**Mesuré**	0,5	0,50	0,5	0,5	0,5	0,5
	Calculé		0,50			0,5	
	Ratio (calculé/mesuré)		**1,00**			**1,00**	
Thiocyanate	**Mesuré**	0,5	8,38	0,5	0,5	0,5	0,5
	Calculé		0,50			0,5	
	Ratio (calculé/mesuré)		0,06			**1,00**	
Tetrathionate	**Mesuré**	0,5	0,50	0,5	0,5	0,5	0,5
	Calculé		0,50			0,5	
	Ratio (calculé/mesuré)		**1,00**			**1,00**	
TDS	**Mesuré**	5740,398	4748	4136,355	2161	208	19,792
	Calculé		5301			240	
	Ratio (calculé/mesuré)		**1,12**			**1,16**	

* Tous les paramètres sont exprimés en mg/L sauf où indiqué.