

## Mise en garde

La bibliothèque du Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue et de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) a obtenu l'autorisation de l'auteur de ce document afin de diffuser, dans un but non lucratif, une copie de son œuvre dans <u>Depositum</u>, site d'archives numériques, gratuit et accessible à tous. L'auteur conserve néanmoins ses droits de propriété intellectuelle, dont son droit d'auteur, sur cette œuvre.

## Warning

The library of the Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue and the Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) obtained the permission of the author to use a copy of this document for nonprofit purposes in order to put it in the open archives <u>Depositum</u>, which is free and accessible to all. The author retains ownership of the copyright on this document.

## POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

# Évaluation des processus de mobilisation des lanthanides dans les eaux porales des tourbières en contexte minier

### MAROUA ESSIFI

Département des génies civil, géologique et des mines

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

Génie Minéral

Novembre 2024

© Maroua Essifi, 2024.

## POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

# Évaluation des processus de mobilisation des lanthanides dans les eaux porales des tourbières en contexte minier

présenté par Maroua ESSIFI

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

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

Mehrez HERMASSI, président Eric ROSA, membre et directeur de recherche Carmen-Mihaela NECULITA, membre et codirectrice de recherche Vincent CLOUTIER, membre et codirecteur de recherche Romain CHESNAUX, membre

## DÉDICACE

 $\dot{A}$  mes très chers parents, ma mère Naziha et mon père Abdelhafidh,

source d'amour et de vie, en qui j'ai trouvé la force et le soutient.

Merci de m'avoir fait confiance et de m'avoir soutenue tout au long de mon parcours.

Merci de n'avoir jamais cessé de m'encourager...

À mes sœurs Shayma et Aroua source d'affection et de joie,

À toute ma famille aimante...

### REMERCIEMENTS

Mes premiers remerciements s'adressent tout naturellement à mon directeur de recherche, Eric Rosa. Je le remercie infiniment pour sa grande disponibilité, son implication, son enthousiasme ainsi que pour ses précieux conseils qui ont fait guider et progresser ce travail. Ce projet de recherche n'aurait jamais vu le jour sans ses idées ingénieuses, sa confiance, sa patience et sa sympathie. Au-delà de ses qualités scientifiques, je le remercie également pour ses qualités humaines. Je lui exprime toute ma gratitude et encore mille mercis.

Je souhaite exprimer un grand merci à mes codirecteurs Carmen Mihaela Neculita et Vincent Cloutier pour leurs encouragements, enthousiasme ainsi que pour leurs précieux conseils et aide qui ont fait progresser ce travail. Leur soutien a été inestimable.

Je tiens aussi à remercier le professeur Mehrez Hermassi président du jury et le professeur Romain Chesnaux membre du jury, d'avoir accepté d'évaluer ce mémoire de maîtrise.

J'aimerais remercier Brahim Maylal, Baudelaire Nda Angoran, Étienne Bélanger et Xavier Thevenot pour leur aide précieuse.

Une mention spéciale à l'équipe du campus d'Amos, Dany, Hélène, Magalie et Martine votre dévouement et réactivité a largement contribué à la réussite de ce projet.

J'adresse un merci particulier à mes amis et collègues Salma, Khaoula, Oumaima, Ilhem et Abdelaziz pour le partage de connaissances, le soutien réciproque et leur support pendant cette période ce qui a créé un cadre favorable à l'épanouissement intellectuel.

## RÉSUMÉ

Ce projet de recherche vise à quantifier les paramètres gouvernant la mobilisation et l'immobilisation des lanthanides dans les eaux porales d'une tourbière afin d'évaluer sa vulnérabilité face aux activités de dénoyage. Le site faisant l'objet de cette recherche consiste en une tourbière adjacente à la mine à ciel ouvert Akasaba Ouest de Mines Agnico Eagle, dans le bassin versant de la rivière Bourlamaque, au sud-est du de la ville de Val-d'Or. Les approches méthodologiques déployées incluent (1) le suivi automatisé des charges hydrauliques dans 18 puits d'observation installés dans la tourbière, (2) l'application d'une procédure d'ultrafiltration séquentielle (0,45  $\mu$ m, 100 kDa, 30 kDa, 10 kDa, 3 kDa) sur six échantillons d'eau prélevés dans la tourbière et un ruisseau la drainant, (3) l'évaluation de la spéciation des lanthanides par modélisation géochimique, et (4) l'évaluation de l'écoulement et du transport de masse par solution analytique et modélisation numérique.

Les fluctuations qui sont observées dans les charges hydrauliques entre 2019 et 2023 reflètent les effets des conditions hydrologiques et climatiques, avec des étiages vers la fin de l'été et de l'hiver et des hautes eaux au printemps et à l'automne. En 2023, à la suite de l'initiation du dénoyage de la mine, les puits d'observation situés à proximité de la fosse ont montré une diminution des charges hydrauliques. Les analyses réalisées sur les filtrats de la séquence d'ultrafiltration suggèrent que les lanthanides, le fer et l'aluminium sont principalement présents sous forme colloïdale (tailles entre 0,45 µm et 3 kDa), alors que la phase réellement dissoute (< 3 kDa) est significativement moins abondante. Les données suggèrent que les lanthanides seraient principalement associés la matière organique et à des oxyhydroxydes de Fe présents sous forme colloïdale. Les calculs de spéciation réalisés avec le Stockholm Humic Model dans Visual MINTEQ suggèrent que les lanthanides sont fortement liés à la matière organique et que le pH influence significativement leur spéciation dans les eaux riches en matière organique. Les calculs réalisés avec la solution analytique d'Ogata et par simulation numérique dans SEEP/W et CTRAN/W suggèrent qu'en l'absence de colloïdes migrant dans les eaux porales, les lanthanides seraient donc essentiellement immobiles en raison de leur sorption sur la matière organique. Les simulations numériques suggèrent que la présence de macropores dans la tourbe (*piping*) pourrait significativement augmenter la vitesse de transport des lanthanides dans la tourbe. Les résultats de simulations soulignent aussi l'importance de mieux évaluer les processus de filtration colloïdale au sein de la matrice poreuse afin de documenter les mécanismes de rétention des colloïdes et des

substances associées lors de l'écoulement en milieu poreux. Ultimement, les données issues de ce travail de recherche fournissent de nouvelles connaissances sur l'impact du dénoyage minier sur l'hydrogéochimie des tourbières et, plus spécifiquement, sur les mécanismes de transport des lanthanides. La question de l'évaluation du comportement hydrogéochimique des lanthanides en contexte minier revêt un intérêt particulier, notamment dans le contexte de l'intérêt récent et grandissant pour l'exploitation des minéraux stratégiques et critiques.

**Mots clés :** Ultrafiltration, lanthanides, colloïdes, matière organique, substances humiques, spéciation, transport de masse, dénoyage minier

#### ABSTRACT

The objective of this research project is to quantify the parameters governing the mobilization and immobilization of lanthanides in the porewaters of a peatland located near an active open pit mine where dewatering occurs. The research site corresponds to a peatland situated near the Akasaba West open-pit mine operated by Agnico Eagle Mines, within the Bourlamaque River watershed to the southeast of Val-d'Or. The methodological approaches deployed include the following: (1) an automated monitoring of hydraulic heads in 18 observation wells installed in the peatland; (2) the application of a sequential ultrafiltration procedure (0.45 µm, 100 kDa, 30 kDa, 10 kDa, 3 kDa) on six water samples obtained from the peatland and a stream that drains it, (3) the assessment of lanthanide speciation through geochemical modeling, and (4) the evaluation of flow and mass transport through analytical solution and numerical modeling.

Fluctuations in hydraulic heads between 2019 and 2023 are indicative of the impact of hydrological and climatic conditions, with low water levels observed during the late summer and winter months and high-water levels in spring and autumn. Following the commencement of mine dewatering in 2023, a decrease in hydraulic heads was observed in observation wells situated in the vicinity of the pit. The analyses conducted on the ultrafiltration sequence's filtrates suggest that the lanthanides, iron, and aluminum are predominantly present in a colloidal state (with sizes between 0.45 µm and 3 kDa), while the truly dissolved phase (with sizes below 3 kDa) is notably less abundant. The data suggest that lanthanides are predominantly associated with organic matter and Fe oxyhydroxides in a colloidal state. Speciation calculations conducted with the Stockholm Humic Model in Visual MINTEQ suggest that lanthanides are strongly bound to organic matter, with pH exhibiting a pronounced influence on their speciation in organic-rich waters. Calculations employing Ogata's analytical solution and numerical simulations in SEEP/W and CTRAN/W suggest that, in the absence of colloids migrating into pore waters, lanthanides would exhibit minimal mobility due to their sorption. The results of numerical simulations suggest that the presence of macropores in peat (piping) could result in a notable increase in the transport rate of lanthanides in peat. Furthermore, the simulations underscore the necessity for more rigorous assessment of colloidal filtration processes within porous matrices. This is essential to document the retention mechanisms of colloids and associated substances during flow in porous media. In conclusion, the data produced by this research provide novel insights into the influence of mine dewatering on peatland hydrogeochemistry, with a particular focus on lanthanide transport mechanisms. The assessment of the hydrogeochemical behaviour of lanthanides in a mining context is of particular interest, particularly considering the recent and growing interest in the exploitation of strategic and critical minerals.

**Keywords:** Ultrafiltration, lanthanides, colloids, organic matter, humic substances, speciation, mass transport, mine dewatering

# TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACEIII
REMERCIEMENTSIV
RÉSUMÉV
ABSTRACTVII
LISTE DES TABLEAUXXI
LISTE DES FIGURESXII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONSXVI
LISTE DES ANNEXESXVII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION1
1.1 Mise en contexte et problématique1
1.2 Objectifs et hypothèses de recherche2
1.3   Fil conducteur de l'étude
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE
2.1 Généralités5
2.1.1 Définition et répartition spatiale des tourbières
2.1.2 Formation des tourbières
2.1.3 Structure des tourbières
2.1.4 Classification et fonctionnement des tourbières
2.1.5 Hydrogéochimie des tourbières12
2.2 Comportement hydrogéochimique des lanthanides16
2.2.1 Mobilisation et immobilisation des lanthanides16
2.2.2 Spéciation des lanthanides
2.2.3 Transport de masse

2.2.4	4 Fractionnement des lanthanides dans l'hydrosphère	30
2.3	Impact du dénoyage minier sur les tourbières	32
CHAPIT	'RE 3   SITE D'ÉTUDE	34
3.1	Contexte physiographique et géologique	34
3.2	Contexte hydrogéologique	37
CHAPIT	`RE 4       MÉTHODOLOGIE DE L'ÉTUDE	39
4.1	Suivi des charges hydrauliques	39
4.2	Échantillonnages géochimiques	41
4.3	Analyses géochimiques	42
4.4	Modélisation géochimique	44
4.5	Évaluation théorique du transport des lanthanides	45
CHAPIT	TRE 5   RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	50
5.1	Charges hydrauliques	50
5.2	Comportement hydrogéochimique des lanthanides	60
5.2.	1 Concentrations des lanthanides dans les différentes fractions	63
5.2.2	2 Profils normalisés de lanthanides dans les différentes fractions	72
5.2.3	3 Modèle de spéciation des lanthanides et indices de saturation	79
5.2.4	4 Modèle conceptuel et théorique de transport des lanthanides	88
5.3	Synthèse et retour sur le fil conducteur de l'étude	92
CHAPIT	`RE 6       CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	95
RÉFÉRE	ENCES	99
ANNEX	ES	. 107

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Principes des systèmes de classification des tourbières (Lindsay, 2016b)10
Tableau 2.2 pH selon type de tourbière (Sjörs, 1950)13
Tableau 2.3 Concentrations en lanthanides dans différentes composantes de la géosphère et de l'hydrosphère
Tableau 2.4 Constantes d'équilibres de réactions impliquant le Nd selon Deberdt et al. (2002).21
Tableau 2.5 Configuration atomique et électronique des lanthanides    32
Tableau 3.1 Propriétés hydrauliques des principales unités hydrogéologiques de la zone d'étude38
Tableau 4.1 Position des puits d'observation du réseau de suivi du GRES-UQAT <sup>1</sup> 40
Tableau 4.2 Description des scénarios testés pour l'évaluation du transport de masse       48
Tableau 5.1 Synthèse des principales observations réalisées aux six grappes de piézomètres lors des périodes de référence (août 2019 à mars 2023) et de dénoyage (avril 2023 à décembre 2023)
Tableau 5.2 Statistiques descriptives calculées sur les 30 échantillons d'eau    60
Tableau 5.3 Matrice de corrélation entre sept éléments sélectionnés    62

## LISTE DES FIGURES

www.peatlandsni.gov.uk
Figure 2.2 Étapes de formation de la tourbière par comblement (Etcheberry et al., 2004)
Figure 2.3. Illustration de la position des tourbières au sein de l'environnement hydrogéologique selon la méthode proposée par Rosa et al. (2018)
Figure 2.4 Schéma simplifié de la structure verticale de la tourbe (adapté de Kraouaia (2020))9
Figure 2.5 Illustration conceptuelle des tourbières ombrotrophes bombées (selon Steiner, 1992, tirée de (Lindsay, 2016a)
Figure 2.6 Illustration de tourbières minérotrophes (Fens) (selon Steiner, 1992; tirée de (Lindsay, 2016a)
Figure 2.7 Séquence chronologique des réactions de réduction attendues en zone humide en fonction du potentiel d'oxydoréduction (Eh) variant entre – 400 et + 500 mV (Auterives, 2006)
Figure 2.8 Position des lanthanides dans le tableau périodique (Habashi, 2008)16
Figure 2.9 Abondance des lanthanides dans différentes composantes de la géosphère et de l'hydrosphère (valeurs adaptées du tableau 2.3 et références associées)
<ul> <li>Figure 2.9 Abondance des lanthanides dans différentes composantes de la géosphère et de l'hydrosphère (valeurs adaptées du tableau 2.3 et références associées)</li></ul>
<ul> <li>Figure 2.9 Abondance des lanthanides dans différentes composantes de la géosphère et de l'hydrosphère (valeurs adaptées du tableau 2.3 et références associées)</li></ul>
<ul> <li>Figure 2.9 Abondance des lanthanides dans différentes composantes de la géosphère et de l'hydrosphère (valeurs adaptées du tableau 2.3 et références associées)</li></ul>
<ul> <li>Figure 2.9 Abondance des lanthanides dans différentes composantes de la géosphère et de l'hydrosphère (valeurs adaptées du tableau 2.3 et références associées)</li></ul>

Figure 3.2 Photo satellite illustrant la tourbière au sein du site Akasaba Ouest. La photo en l droite illustre une grappe de piézomètre installée par Kraouaia (2020)	1aut à 35
Figure 3.3 Caractéristiques du site d'étude. (A) image satellitaire, (B) modèle d'élév numérique, (C) géologie de surface, (D) géologie du socle rocheux	vation 36
Figure 3.4 Schéma conceptuel de l'environnement hydrogéologique régional (Nadeau et al., 2	2015) 37
Figure 4.1 Schéma conceptuel représentant les grappes de puits d'observation Adapte (Kraouaia, 2020)	ée de 41
Figure 4.2 Localisation des grappes de piézomètres et points d'échantillonnage du ruisseau au du site Akasaba Ouest installée par Kraouaia (2020) (modifiée de Kraouaia, 2020)	u sein 41
Figure 4.3 Méthodologie de séparation des MES	44
Figure 4.4 Modèle conceptuel (2D coupe) retenu pour la simulation numérique du transpo- masse. Les lettres (ABCD) correspondent à des segments constituant des conditions li telles que définies au Tableau 4.2. Les parois latérales sont des frontières imperméables	ort de mites s47
Figure 5.1 Suivi des charges hydrauliques (h) aux piézomètres de la grappe témoin. Les pointillés roses montrent le seuil en-deçà duquel la sonde de surface est dénoyée. S = Su M = moyen, P = profond.	traits rface, 51
Figure 5.2 Suivi des charges hydrauliques (h) aux piézomètres de la grappe centre. Les pointillés roses montrent le seuil en-deçà duquel la sonde de surface est dénoyée. S = Su M = moyen, P = profond	traits rface, 52
Figure 5.3 Suivi des charges hydrauliques (h) aux piézomètres de la grappe nord. Les pointillés roses montrent le seuil en-deçà duquel la sonde de surface est dénoyée. S = Su M = moyen, P = profond.	traits rface, 53
Figure 5.4 Suivi des charges hydrauliques (h) aux piézomètres de la grappe sud. Les traits poir roses, verts et bleus montrent les seuils en-deçà desquels les sondes sont dénoyées Surface, M = moyen, P = profond	ntillés . S = 54

Figure 5.5 Suivi des charges hydrauliques (h) aux piézomètres de la grappe est. Les traits pointillés roses, verts et bleus montrent les seuils en-decà desquels les sondes sont dénovées. S =
Surface, $M = moyen$ , $P = profond$
Figure 5.6 Suivi des charges hydrauliques (h) aux piézomètres de la grappe ouest. Les traits pointillés roses montrent le seuil en-deçà duquel la sonde de surface est dénoyée. S = Surface, M = moven P = profond
Figure 5.7 Absorbance et concentrations dissoutes mesurées dans les eaux porales de la 62
Figure 5.8 Concentrations de Nd mesurées lors des filtrations séquentielles
Figure 5.9 Concentrations de Fe mesurées lors des filtrations séquentielles
Figure 5.10 Concentrations de Mn mesurées lors des filtrations séquentielles
Figure 5.11 Concentrations d'Al mesurées lors des filtrations séquentielles
Figure 5.12 Corrélation observée entre l'absorbance à 254 nm et les concentrations en COD dans les filtrats à 0,45 μm
Figure 5.13 Absorbances à 254 nm mesurées lors des filtrations séquentielles (les étiquettes de données représentent l'estimation de concentration en COD selon l'équation de la Figure 5.12)
Figure 5.14 Modèles conceptuels pour l'évaluation des profils de lanthanides normalisés au NASC et à la fraction 0,45 μm
Figure 5.15 Profils de lanthanides dans la fraction 0,45 µm normalisés au NASC74
Figure 5.16 Profils de lanthanides dans la fraction 100 kDa normalisés au NASC75
Figure 5.17 Profils de lanthanides dans la fraction 30 kDa normalisés au NASC75
Figure 5.18 Profils de lanthanides dans la fraction 10 kDa normalisés au NASC76
Figure 5.19 Profils de lanthanides dans la fraction 3 kDa normalisés au NASC76
Figure 5.20 Profils de lanthanides dans la fraction 100 kDa normalisés à la fraction 0,45 µm77
Figure 5.21 Profils de lanthanides dans la fraction 30 kDa normalisés à la fraction 0,45 $\mu$ m 77
Figure 5.22 Profils de lanthanides dans la fraction 10 kDa normalisés à la fraction 0,45 µm78

Figure 5.23 Profils de lanthanides dans la fraction 3 kDa normalisés à la fraction 0,45 $\mu$ m 78
Figure 5.24 Indices de saturation des minéraux en fonction des différentes fractions de la séquence de filtration
Figure 5.25 Indices de saturation des minéraux en fonction des différentes fractions de la séquence de filtration
Figure 5.26 Comparaison entre les formes dissoutes de Sm et Nd et leurs formes associées à la matière organique dissoute
Figure 5.27 Comparaison entre les formes dissoutes de Fe et Mn et leurs formes associées à la matière organique dissoute
Figure 5.28 Distribution des proportions des espèces formées à partir des Nd, Sm, La, et Ce et d'acide fulvique lors des filtrations séquentielles
Figure 5.29 Distribution des proportions des espèces formées à partir des Nd, Sm, La, et Ce et d'acide fulvique en fonction du pH
Figure 5.30 Concentrations de soluté calculées et simulées pour les 7 scénarios retenus (voir section 4.5 pour la description des scénarios)
Figure 5.31 Concentrations de soluté simulées pour les scénarios 7 (A) et 3 (B). Le scénario 7 comporte trois couches et des macropores alors que le scénario 3 comporte une seule couche (catotelme) représentée comme un milieu homogène, sans macropore

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

- AF Acide fulvique
- AH Acide humique
- Ce Cérium
- COD Carbone organique dissous
- ETM Éléments traces métalliques
- ETR Éléments terres rares
- ICP-MS Spectrométrie de masse à plasma inductif
- K Conductivité hydraulique
- La Lanthane
- MES Matières en suspension
- MO Matière organique
- MOD Matière organique dissoute
- NASC North American Shale Composite
- Nd Néodyme
- POR Potentiel d'oxydo-réduction
- SH Substance humique
- Sm Samarium

## LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A	Analyses physicochimiques des eaux porales de la tourbière	107
ANNEXE B	Analyses du COD et de l'absorbance des eaux porales de la tourbière	109
ANNEXE C	Analyses chimiques des eaux porales de la tourbière	111

#### CHAPITRE 1 INTRODUCTION

#### **1.1** Mise en contexte et problématique

La ceinture de roches vertes de l'Abitibi-Témiscamingue (Québec, Canada) représente depuis des décennies l'un des plus grands districts miniers du monde pour l'exploitation des métaux précieux et de base (Lacroix, 1998; Mercier-Langevin et al., 2022). L'activité minière représente d'ailleurs un moteur économique fondamental pour l'Abitibi-Témiscamingue, le Québec et le Canada. Néanmoins, les nouveaux projets miniers associés aux métaux précieux et de base ciblent souvent des gisements à faible teneur nécessitant une exploitation à ciel ouvert, un mode d'exploitation qui implique le dénoyage d'aquifères superficiels et, potentiellement, des impacts sur les milieux humides dépendants de ces aquifères. D'importants changements se manifestent également dans le type de substances ciblées par l'exploitation minière alors que les minéraux critiques et stratégiques (MCS) sont de plus en plus en demande (Ressources naturelles Canada, 2022). Le gouvernement du Canada a identifié 31 substances minérales jugées critiques, dont les minéraux de terres rares (un groupe de 17 éléments chimiques comportant les 15 lanthanides). Les substances minérales critiques sont considérées essentielles à la sécurité économique du pays, requises pour la transition énergétique nationale et essentielles pour les échanges commerciaux avec les pays alliés (Ressources naturelles Canada, 2022). Or, l'exploitation des MCS impliquera inévitablement de nouveaux enjeux environnementaux. En effet, bien qu'une imposante littérature scientifique se soit construite concernant la protection de l'environnement dans le contexte de l'exploitation des mines de métaux précieux (p. ex. : or, argent) et de base (p. ex. : cuivre, nickel) (Bussière et Guittonny, 2021), de nouveaux défis, notamment en lien avec la qualité des eaux, émergeront inévitablement d'une intensification de l'exploitation des MCS. La question des terres rares, et plus spécifiquement des lanthanides, est spécialement importante considérant l'utilisation accrue de ces éléments dans de nombreux produits de haute technologie qui présentent un intérêt commercial important (Davranche et al., 2016).

S'inscrivant dans le contexte préétabli, ce travail de recherche aborde des questions liées à l'évaluation des impacts du dénoyage des fosses à ciel ouvert sur le fonctionnement hydrogéologique et géochimique des tourbières, avec une emphase sur le comportement hydrogéochimique des lanthanides. Ce choix se justifie d'une part par le fait que les milieux humides, notamment les tourbières, sont abondants en Abitibi-Témiscamingue et en Eeyou Istchee

(Jamésie), deux territoires fortement ciblés pour l'exploitation minière. Les milieux humides hébergent souvent des écosystèmes à grande valeur écologique et malgré les prescriptions de la Loi sur la Qualité de l'Environnement (Q-2) concernant la protection des milieux humides, les impacts du dénoyage minier sur ces écosystèmes demeurent peu connus (Canadian Environmental Assessment, 2018). D'autre part, les connaissances relatives au comportement hydrogéochimique des lanthanides dans les eaux riches en matières organique demeurent lacunaires. Les eaux porales des tourbières sont généralement reconnues pour leurs pH faibles, leurs conditions réductrices et leur forte concentration en matière organique dissoute (Siegel et al., 2006). Ces conditions pourraient s'avérer hautement sensibles aux effets du dénoyage, lequel est susceptible d'engendrer des conditions plus oxydantes et l'export de matière organique particulaire, colloïdale et dissoute. De tels changements pourraient impacter significativement la mobilité des lanthanides, lesquels sont reconnus pour leur association à la matière organique (Dia et al., 2000; Grybos et al., 2007; Pédrot et al., 2008). La fraction réactive de cette matière organique soluble est principalement composée de substances humiques (acide fulvique et acide humique) qui se lient fortement à des éléments traces et influencent leur mobilité, telle la sorption de ces derniers sur les surfaces minérales et organiques. L'étude des mécanismes de mobilisation et d'immobilisation des lanthanides dans les eaux porales des tourbières soumises au dénoyage offre donc un cadre propice à l'évaluation de l'influence de la matière organique et des conditions d'oxydoréduction sur le comportement hydrogéochimique de ces éléments.

#### **1.2** Objectifs et hypothèses de recherche

L'objectif général de ce projet de recherche est de quantifier les paramètres gouvernant la mobilisation et l'immobilisation des lanthanides dans les eaux porales des tourbières. Les objectifs spécifiques (OS) et les hypothèses de recherche (H) associées sont :

- OS1 : Comparer les conditions hydrogéologiques dans tourbière située à proximité d'une fosse minière avant et durant la phase de dénoyage;
- H1 : Le processus de dénoyage minier entraînera une diminution sensible des charges hydrauliques au sein des dépôts tourbeux et favorisera des écoulements (et le transport de masse) vers l'aquifère dépressurisé;
- OS2 : Évaluer les processus de mobilisation et d'immobilisation des lanthanides dans les eaux porales des tourbières en conditions naturelles et sous l'influence de dénoyage;

 H2: Le comportement hydrogéochimique des lanthanides sera dicté par l'association de ces éléments à des phases colloïdales principalement composées de matière organique. Le dénoyage entraînera une mobilisation accrue des lanthanides et leur migration vers l'aquifère dépressurisé;

Les approches méthodologiques retenues pour aborder ces objectifs et tester les hypothèses associées incluent, sans s'y restreindre, le suivi automatisé des charges hydrauliques dans un réseau de puits d'observation, la réalisation d'analyses chimiques sur les filtrats collectés lors de procédures d'ultrafiltration séquentielle (0,45 µm, 100 kDa, 30 kDa, 10 kDa, 5 kDa, 3 kDa), l'évaluation de la spéciation des lanthanides par modélisation géochimique et l'analyse conceptuelle et théorique du transport des lanthanides par l'utilisation de solutions analytiques et de simulations numériques.

#### **1.3** Fil conducteur de l'étude

La présente étude s'insère dans une programmation scientifique plus large ciblant l'évaluation des impacts du dénoyage minier sur les tourbières (Subvention CRSNG découverte octroyée à Eric Rosa (RGPIN-2018-05468)). Les travaux réalisés s'appuient notamment sur les études antérieures réalisées par Kraouaia (2020) et Loussif (2023) dans le cadre de la même programmation de recherche. Comme son titre l'indique, la présente étude cible l'évaluation des processus de mobilisation des lanthanides dans les eaux porales des tourbières en contexte minier. Les impacts des activités minières sur les milieux humides peuvent se manifester de différentes manières, notamment en réponse à l'excavation des dépôts meubles, aux rejets d'effluents, à l'émission de poussières ainsi qu'au dénoyage et ré-ennoiement des fosses. Ici, les enjeux associés au dénoyage sont spécifiquement abordés. Cela s'explique par le fait que le site instrumenté, étudié dans les travaux de Kraouaia (2020) et Loussif (2023), consiste en une tourbière située à proximité immédiate d'une mine à ciel ouvert nouvellement en opération. Les données disponibles permettent le suivi des conditions hydrogéochimiques avant et durant l'étape initiale de dénoyage. Deux grands thèmes sont abordés pour comprendre comment le dénoyage peut impacter le transport de masse au niveau de la tourbe. D'une part, l'évolution spatiotemporelle des charges hydrauliques est considérée pour évaluer comment le dénoyage induit des changements dans la configuration des charges hydrauliques et des écoulements (OS1). Cette connaissance est requise pour mieux comprendre comment les matières dissoutes et colloïdales peuvent être transportées par advection.

D'autre part, les mécanismes de transport des lanthanides sont abordés afin d'élucider comment ces éléments sont mobilisés et immobilisés dans la tourbe (OS2). Différents éléments (ou groupes d'éléments) chimiques auraient pu être ciblés mais les lanthanides sont retenus ici en raison (1) de leur affinité connue pour la matière organique colloïdale (Gaillardet et al., 2003), (2) de leur potentiel d'utilisation comme traceurs géochimiques (Ingri et al., 2000), et (3) du manque de connaissances sur leur comportement dans les eaux porales de la tourbe. Du point de vue conceptuel, il est considéré ici que le dénoyage minier entraîne une modification des équilibres hydrogéochimiques dans les eaux souterraines et de surface. Ces modifications surviennent notamment en raison de la création d'une zone de dépressurisation hydraulique dans laquelle les conditions physico-chimiques peuvent être considérablement altérées. L'étude d'un système tourbeux avant, durant et après le dénoyage d'une mine offre ainsi un contexte unique et favorable à l'évaluation des processus de transport de masse dans la tourbe.

## CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

#### 2.1 Généralités

#### 2.1.1 Définition et répartition spatiale des tourbières

Les tourbières sont des écosystèmes humides qui accumulent de la matière organique (c'est-à-dire de la tourbe) lorsque le taux de production de matière végétale dépasse le taux de décomposition de la tourbe. Cette situation peut être observée lorsque les conditions hydrogéologiques permettent le maintien de la saturation en eau au sein du dépôt tourbeux, limitant ainsi la migration d'oxygène et la dégradation de la matière organique (Page et Baird, 2016; Payette et Rochefort, 2001). Les tourbières sont généralement définies comme des milieux constitués d'au moins 30 cm de matière organique végétale partiellement décomposée et il est estimé qu'elles couvrent environ 5 % de la superficie totale de la Terre (Matthews et Fung, 1987; Page et Baird, 2016; Payette et Rochefort, 2001; Shotyk, 1988) (Figure 2.1).



Figure 2.1 Répartition géographique des tourbières (Lawrence et al., 2009) Source: www.peatlandsni.gov.uk

La tourbe consiste en un matériau poreux de nature organique, de couleur brun clair à noir formé dans des conditions humides par la décomposition partielle de mousses et d'autres bryophytes, de

carex, de graminées, d'arbustes ou d'arbres (Lourenco et al., 2022; Wieder et Vitt, 2006). La texture de la tourbe va de fibreuse à amorphe, et les proportions relatives de C, H et O varient selon la composition botanique et le degré de décomposition (humification) (Canada Committee on Ecological Land et al., 1997). Comme les tourbes sont constituées de 90% d'eau, les tourbières peuvent être considérées comme un système hydrique particulier. Le pH des eaux des tourbières varie généralement entre 3 et 9 (Wieder et Vitt, 2006). Ces eaux porales contiennent une quantité abondante d'acides dissous issus de la décomposition de la matière organique. De ce fait, le tamponnage du pH des tourbières dépend du degré de neutralisation de ces acides par les bases issues des eaux souterraines et de surface (Shotyk, 1988). Le rôle des réactions biogéochimiques est également important dans les eaux porales de la tourbe, les bactéries présentes dans l'environnement pouvant avoir un effet catalytique sur l'oxydation de la matière organique, du fer bivalent et des sulfures en conditions oxydantes et sur la réduction de fer trivalent en fer bivalent ainsi que sur la réduction des sulfates en sulfures et la méthanogenèse en conditions anoxiques (Pedersen, 1997). Dans les tourbières, la matière organique peut servir de substrat aux microorganismes, lesquels puiseront leur énergie notamment de la catalyse des réactions d'oxydoréduction précitées. Il est reconnu que l'altération de l'hydrologie des tourbières peut engendrer des effets sur la végétation et les processus d'accumulation et de dégradation de la matière organique (Wiedermann et al., 2017).

#### 2.1.2 Formation des tourbières

Les tourbières se forment dans des milieux gorgés d'eau en permanence. Ainsi, un préalable à la formation et au développement des tourbières est la présence d'un bilan hydrique positif : les apports en eau (pluie, fonte des neiges, ruissellement, et apports en eau souterraine) doivent être supérieurs ou égaux aux pertes hydriques (évaporation, écoulement latéral ou vertical) (Lindsay, 2016a). Les conditions hydroclimatiques et la couverture végétale sont donc intimement liées au développement des tourbières. Les précipitations déterminent en grande partie l'approvisionnement en eau, alors que la température, l'humidité de l'air et le couvert végétal influencent le taux d'évapotranspiration. La répartition des tourbières à l'échelle planétaire (Figure 2.1) révèle que les zones boréales, caractérisées par des climats frais et humides, sont les plus favorables au développement des tourbières, alors que des marécages tourbeux peuvent aussi se développer dans

les climats chauds si les pertes par évapotranspiration sont compensées par de fortes précipitations (Lindsay, 2016a). Les conditions hydrogéologiques locales influencent aussi le développement des tourbières (Figure 2.2). L'accumulation d'eau dans les dépressions et son écoulement lent le long des pentes douces créent des conditions favorables au maintien de conditions humides et à la formation de milieux tourbeux. Le type de substrat géologique joue également un rôle important; la perméabilité détermine la capacité du sol à retenir l'eau en surface. Avec l'accumulation progressive de matière organique, un profil bombé peut se développer au sein des tourbières, dont le centre devient légèrement surélevé par rapport au relief avoisinant. Il est à noter que les tourbières peuvent aussi se développer par paludification (Lindsay, 2016a).

Depuis un plan d'eau libre suite à une dépression topographique,



la matière organique s'accumule et la pièce d'eau originelle est complètement envahie



jusqu'à ce que la tourbière se bombe sous la croissance des sphaignes.



Au fil du développement de ce milieu, la biocénose se modifie pour s'adapter aux conditions nouvelles survenues à chaque stade.

Dessins : J. P. Solleliet

Figure 2.2 Étapes de formation de la tourbière par comblement (Etcheberry et al., 2004).

Pour le contexte spécifique à la région boréale du Bouclier Canadien, Rosa et al. (2018) ont proposé un système de classification des tourbières en fonction de leurs contacts avec les unités géologiques voisines et avec le réseau hydrographique (Figure 2.3). Les auteurs ont notamment souligné les contrastes dans les fonctions hydrogéologiques des tourbières se trouvant sur des dépôts argileux, sur les flancs de formations fluvioglaciaires et au sein de dépressions du socle rocheux. Ils ont aussi mis en lumière les échanges hydriques susceptibles d'être observés entre les tourbières et le réseau hydrographique en position amont, intermédiaire et aval au sein des bassins versants.



Figure 2.3. Illustration de la position des tourbières au sein de l'environnement hydrogéologique selon la méthode proposée par Rosa et al. (2018).

#### 2.1.3 Structure des tourbières

Du point de vue hydrogéologique, les dépôts tourbeux peuvent être subdivisés en deux couches principales (Figure 2.4). L'acrotelme représente la couche supérieure du dépôt organique, d'une épaisseur de l'ordre de 30 cm, au sein de laquelle le battement de la nappe est généralement observé en conditions naturelles. Cette partie du dépôt organique se caractérise par des conditions aérobiques et l'activité microbienne y est présente (Wania et al., 2009a). Le catotelme représente la partie anoxique du dépôt organique, constamment saturé en eau, avec une activité microbienne

plus limitée par rapport à l'acrotelme. Les deux couches présentent une porosité totale élevée mais sont caractérisées par un fort contraste de conductivité hydraulique. La partie supérieure de l'acrotelme peut présenter des conductivités hydrauliques atteignant 0,1 m/s et le catotelme peut atteindre des conductivités hydrauliques aussi faibles que  $1 \times 10^{-7}$  m/s (Rosa et Larocque, 2008).



Figure 2.4 Schéma simplifié de la structure verticale de la tourbe (adapté de Kraouaia (2020))

### 2.1.4 Classification et fonctionnement des tourbières

Weber (1902), a fait une distinction entre les tourbières alimentées par des eaux souterraines minérales et les tourbières surélevées étant saturées par des eaux météoriques. Tansley (1939) et Godwin (1941) ont utilisé les termes « bourbier » et « tourbière » pour décrire la formation de la tourbe. Tansley (1939) a proposé le terme « fen » pour les tourbières minérotrophes caractérisées par des conditions légèrement alcalines à modérément acides en raison d'échanges hydrogéochimiques avec les eaux souterraines et de surface et le terme « bog » pour les tourbières ombrotrophes, plus acides et pauvres en éléments nutritifs, alimentées essentiellement par les précipitations (Figure 2.5 et Tableau 2.1). Les tourbières ombrotrophes (bog) sont entièrement alimentées par la pluie et ne reçoivent pas d'apports significatifs en eau souterraine ou par ruissellement. En conséquence, la végétation au sol ne reçoit pas de solutés autres que ceux fournis par les précipitations directes. Les apports hydriques peuvent être associés à la pluie, à la fonte de la neige, au brouillard, et à la rosée (Kellner, 2003; Lindsay, 1995, 2016a, 2016b; Lourenco et al., 2022). Les tourbières minérotrophes (fen) sont pour leur part significativement influencées par des apports hydriques et géochimiques issus des eaux souterraines et de surface (Figure 2.6), lesquels fournissent un apport en nutriments et peuvent tamponner le pH (Kellner, 2003; Lourenco et al., 2022). Les tourbières ombrotrophes et minérotrophes présentent certaines similitudes en ce sens

que la nappe phréatique y est constamment proche de la surface. Cependant, ces milieux présentent des différences significatives dans la composition de la végétation et de la tourbe en raison des influences de l'eau terrestre (Kellner, 2003).

Depuis les travaux de Weber (1902), Tansley (1939) et Godwin (1941), de nombreux systèmes typologiques ont reconnu les deux grandes classes de systèmes de tourbières ombrotrophes et minérotrophes, qui sont distinguées par la nature fondamentalement de leur approvisionnement en eau (Lindsay, 2016a, 2016b). Il incombe toutefois de souligner que les nombreux systèmes de classification basés sur les caractéristiques des tourbières qui ont été proposés au fil du temps (Tableau 2.1) n'ont jamais permis la production d'un système unique de classification jugé complet ou définitif (Lindsay, 2016b).

Critères de classification	Classes		
Source de l'eau	Ombrogène, tourbe d'eau souterraine, tourbière bombée, Topogène, Soligène		
Sources d'inondation et d'approvisionnement en eau (type hydrogène)	Tourbière géogène, Ombrogène, Soligène, Lithogène, Tourbière « thalassogenic »		
Degré d'humification	La décomposition varie de H1 à H10, H1correspondant à un substrat non décomposé, H10 correspondant à un substrat fortement décomposé; fibrique, hémique, saprique		
Niveau de nutriments	Oligotrophe acide, mésotrophe acide, mésotrophe, subneutre, mésotrophe calcaire, eutrophe, saline		
Milieu de formation de tourbe	Fen, bog, tourbières de bassin versant, tourbière de vallées, d'éperons, de selles et de crêtes		
Apports en eau du sol minéral	Ombrotrophes, minérotrophes		
Typologie hydromorphologique	Tourbière de couverture surélevée, tourbières bombées		

Tableau 2.1 Principes des systèmes de classification des tourbières (Lindsay, 2016b)



Figure 2.5 Illustration conceptuelle des tourbières ombrotrophes bombées (selon Steiner, 1992, tirée de (Lindsay, 2016a)





Figure 2.6 Illustration de tourbières minérotrophes (Fens) (selon Steiner, 1992; tirée de (Lindsay, 2016a)

### 2.1.5 Hydrogéochimie des tourbières

La caractérisation de la composition chimique de l'eau porale et de la matrice poreuse de la tourbe constitue un outil essentiel à l'étude du fonctionnement hydrogéologique, géochimique et biologique des tourbières. En effet, la géochimie de la tourbe est étroitement liée à l'hydrologie, à la géologie, au cycle du carbone, au climat et à la végétation (Anderson et Burt, 1990; Bourbonniere, 2009). L'analyse des composés de carbone, de soufre, d'azote et de fer (entre autres) peut notamment être utilisée pour déterminer le rôle des réactions acide-base dans le contrôle du pH, les processus d'oxydoréduction ayant lieu dans les profils de tourbe et la décomposition de la matière organique (Shotyk, 1988). Dans la présente étude, la description des caractéristiques hydrogéochimiques des tourbières s'appuiera largement sur les travaux pionniers et exhaustifs de Shotyk (1988).

Le pH de l'eau porale des systèmes tourbeux est généralement compris entre 3,7 et 8,4 (Tableau 2.2). Les milieux humides contiennent de grandes concentrations d'acides organiques dissous provenant de la décomposition des plantes (Kellner, 2003). Le pH de l'eau de tourbe est donc en partie contrôlé par sa capacité à produire de l'acide à partir de la décomposition de la matière organique. Dans les tourbières minérotrophes, les acides résultant de la décomposition de la matière organique peuvent être neutralisés par des bases issues des eaux de surface et souterraines. La capacité des eaux de surface et souterraines à tamponner le pH dépend de la géologie locale, notamment de la dissolution des carbonates, plus rapide que l'altération des silicates (Garrels,

1967; Garrels et MacKenzie, 1967). L'influence des eaux souterraines sur la chimie acido-basique des tourbières a été décrite notamment par Bellamy et Rieley (1967) et Shotyk (1988). Les facteurs qui affectent la disponibilité des eaux souterraines et des eaux de surface dans les tourbières affectent indirectement le pH des eaux des tourbières. Ces facteurs comprennent la taille, la forme et la pente du bassin versant, la composition chimique des eaux souterraines et de surface et la conductivité hydraulique des sols minéraux locaux, des sédiments et de la tourbe. Lorsque la tourbe s'accumule au fil du temps, l'ampleur des échanges hydrogéochimiques entre les eaux porales de la tourbe et les matériaux inorganiques sous-jacents diminue progressivement. Dans un tel contexte, une tourbière minérotrophe peut évoluer et atteindre un stade ombrotrophe. La diminution des échanges avec le substrat inorganique implique alors généralement des pH plus faibles. Weckström et al. (2010) ont aussi souligné l'impact des conditions hydroclimatiques sur le pH de l'eau des tourbières, le pH de l'eau diminuant lors des périodes sèches. Il incombe aussi de souligner que le pH peut varier drastiquement sur de faibles distances horizontales à la surface des tourbières. Une distance aussi courte que 1 m, le pH peut varier de moins de 4 à plus de pH 7 (Shotyk, 1988). Les fluctuations verticales du pH peuvent également être importantes (Shotyk, 1988; Shotyk et al., 1992). Ainsi, les mesures de pH doivent être considérées comme ayant une représentativité très locale.

Type de tourbières	pН
Bog	3,7-4,2
Fen pauvre	3,8-5,0
Fen pauvre -moyen	4,8-5,7
Fen intermédiaire	5,2-6,4
Fen moyen-riche	5,8-7
Fen riche	7-8,4

Tableau 2.2 pH selon type de tourbière (Sjörs, 1950)

Dans les systèmes hydrogéochimiques ouverts et dynamiques (comme c'est le cas pour les tourbières), il est peu probable qu'un véritable équilibre d'oxydoréduction soit atteint (Auterives, 2006; Shotyk, 1988; Stumm et al., 1996). De surcroît, plusieurs réactions d'oxydoréduction peuvent se produire simultanément dans les tourbières. Ces réactions peuvent souvent se produire indépendamment les unes des autres, plusieurs étant catalysées par l'activité biologique (Kellner, 2003; Shotyk, 1988). Néanmoins, l'évaluation conceptuelle et théorique des processus

d'oxydoréduction susceptibles d'avoir lieu dans les eaux porales de la tourbe est utile à la compréhension du fonctionnement biogéochimique et hydrogéochimique de ces milieux. La Figure 2.7 illustre une séquence de réactions d'oxydoréduction susceptibles de s'observer avec des changements dans le potentiel d'oxydoréduction. Cette séquence pourrait s'observer depuis la surface des tourbières où l'oxygène est consommé jusqu'à la base du profil de tourbe, où des conditions suffisamment réductrices pour la méthanogenèse peuvent s'observer. La séquence thermodynamique est déterminée par l'ordre des réactions métaboliques qui fournissent le plus d'énergie, en fonction des espèces chimiques et des bactéries présentes dans l'eau. Dans un environnement oxique, la respiration des organismes aérobies consomme de l'oxygène. Lorsque les conditions deviennent anaérobies, le nitrate est consommé par les organismes anaérobies et utilisé comme accepteur d'électrons pour dégrader la matière organique. Avec une diminution du potentiel d'oxydoréduction, le manganèse, le fer et le sulfate sont réduits; l'ampleur de ces réactions dépendent des concentrations des réactants et des produits (Auterives, 2006; Shotyk, 1988; Stumm et al., 1996). Les sulfates dissous peuvent être réduits en sulfures au sein du catotelme, comme en témoigne l'odeur de sulfure d'hydrogène (H2S) fréquemment constatée au niveau des tourbières. Il incombe finalement de souligner que certaines tourbières minérotrophes peuvent contenir des traces d'oxygène dissous provenant des eaux souterraines, limitant ainsi certaines réactions de réduction dans le profil de tourbe (Shotyk, 1988).



Figure 2.7 Séquence chronologique des réactions de réduction attendues en zone humide en fonction du potentiel d'oxydoréduction (Eh) variant entre – 400 et + 500 mV (Auterives, 2006)

Les tourbières ombrotrophes et minérotrophes présentent généralement des caractéristiques hydrogéochimiques distinctes en ce qui concerne les concentrations des cations majeurs (Na, K, Mg, et Ca). Les tourbières ombrotrophes, exclusivement alimentées par les précipitations, présentent une composition chimique similaire à l'eau de pluie en ce qui concerne les concentrations des cations majeurs alors que les tourbières minérotrophes présentent des concentrations plus élevées en raison des apports issus des eaux souterraines de surface, lesquels apportent des cations issus de l'altération des roches (Shotyk, 1988). Les eaux souterraines des sols calcaires sont notamment riches en Ca, Mg et en bicarbonates en raison de la solubilité des minéraux carbonatés. Les roches mafiques telles que les basaltes sont riches en olivine, pyroxènes et feldspaths calciques, des minéraux relativement instables qui produisent des ions dissous en réponse à l'altération chimique (Shotyk, 1988). En revanche, certains silicates tells que le quartz et les feldspaths potassiques et sodiques trouvés dans les roches granitiques sont moins vulnérables à l'altération chimique et génèrent ainsi des eaux moins minéralisées lors des processus d'interaction eau-roche. Dans les régions caractérisées par les lithologies felsiques, Ca et Mg sont ainsi peu concentrés dans les eaux souterraines (Shotyk, 1988).

Outre les cations majeurs, Al, Fe, Mn et Si sont présents dans les eaux porales de la tourbe, notamment en raison des conditions de faible pH et faible Eh y prévalant. Comme pour les cations majeurs, des apports en eaux souterraines et de surface peuvent engendrer des concentrations plus élevées en Al, Fe, Mn et Si aux tourbières minérotrophes par rapport aux tourbières ombrotrophes. Néanmoins, les concentrations de ces éléments dans la fraction < 0,45 µm dépendent fortement des processus d'oxydoréduction et de sorption. Ainsi, certaines tourbières minérotrophes peuvent présenter des concentrations inférieures en Al, Fe, Mn et Si par rapport à des tourbières ombrotrophes. Les nutriments (N, S, P et B) présents dans les eaux porales des tourbières sont pour leur part intimement liés aux processus biogéochimiques. Leurs concentrations dépend à la fois des apports externes (précipitations, ruissellement, eaux souterraines), de leur consommation par la végétation et de leur relargage par la dégradation de la matière organique. Les nutriments présentent en général des concentrations plus élevées dans les tourbières minérotrophes que dans les tourbières ombrotrophes. Les concentrations des éléments traces métalliques (dont Cu, Zn, Pb, U) dans les eaux porales de la tourbe sont largement contrôlées par les conditions de pH, d'oxydoréduction et par les processus de sorption (Shotyk, 1988; 1992). Le Cu et l'U sont peu

solubles en conditions anaérobiques et ils ont tendance à s'accumuler dans la matrice solide du catotelme. Des enrichissements en Pb et dans les dépôts tourbeux peuvent résulter d'apports atmosphériques d'origine anthropique.

### 2.2 Comportement hydrogéochimique des lanthanides

Les sous-sections qui suivent portent spécifiquement sur les lanthanides, une famille de 15 éléments chimiques allant du lanthane (Z = 57) au lutétium (Z = 71) (Figure 2.8).



Figure 2.8 Position des lanthanides dans le tableau périodique (Habashi, 2008)

#### 2.2.1 Mobilisation et immobilisation des lanthanides

Les lanthanides (souvent appelés éléments des terres rares (ETR), ou Rare Earth Elements (REE)) sont étudiés dans les eaux naturelles depuis plus de 5 décennies. Fourni à titre de référence, le Tableau 2.3 brosse un portrait des concentrations généralement observées dans la croûte continentale, les sols, les eaux de surface et souterraines et les océans. La Figure 2.9 illustre les données du Tableau 2.3 pour en faciliter l'interprétation. Le profil en dents de scie illustré sur la Figure 2.9 résulte de l'effet Oddo-Harkins, qui implique que dans le système solaire (et sur Terre), les éléments ayant un numéro atomique pair ont tendance à présenter des abondances supérieures aux éléments qui présentent des numéros atomiques impairs. Ainsi, il est commun de présenter les profils de concentration des lanthanides comme celui de la Figure 2.9 en normalisant (divisant) les concentrations mesurées dans les échantillons aux concentrations mesurées dans un standard de référence comme le North American Shale Composite (NASC). Puisque les échantillons et les standards de référence comme le NASC présentent des profils en dents de scie résultant de l'effet

Oddo-harkins, la normalisation élimine cet effet et permet de mieux apprécier les caractéristiques des profils de concentrations, comme l'enrichissement (ou l'appauvrissement) de certains lanthanides par rapport aux standards de référence. Nonobstant l'imposante littérature concernant les lanthanides dans l'hydrosphère, leurs mécanismes de mobilisation et d'immobilisation et leur affinité pour les colloïdes ne sont pas encore complètement élucidés, notamment pour les eaux porales des tourbières. Ci-dessous, un cadre théorique relatif à la spéciation, au transport et au fractionnement des lanthanides est proposé. Ce cadre théorique servira de référence pour la discussion des données issues du présent travail de recherche.

	Croûte continentale (NASC) <sup>1</sup>	Sols <sup>2</sup>	Rivières <sup>3</sup>	Eaux souterraines <sup>4</sup>	Eau de mer <sup>5</sup>
La (ppm)	34	28,91	1,20 × 10 <sup>-4</sup>	$1,0 \times 10^{-4}$	3,4 × 10 <sup>-5</sup>
Ce (ppm)	66,7	59,61	2,6 × 10 <sup>-4</sup>	$1,1 \times 10^{-4}$	5,5 × 10 <sup>-5</sup>
Pr (ppm)	7,93	7,28	$4,0 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-5}$	9,0 × 10 <sup>-6</sup>
Nd (ppm)	30,1	23,88	$1,5 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-5}$
Sm (ppm)	5,8	5,09	3,6 × 10 <sup>-5</sup>	$2,2 \times 10^{-5}$	9,0 × 10 <sup>-6</sup>
Eu (ppm)	1,16	1,01	9,8 × 10 <sup>-6</sup>	3,0 × 10 <sup>-6</sup>	$4,7 \times 10^{-6}$
Gd (ppm)	5,12	4,99	$4 \times 10^{-5}$	2,4 × 10 <sup>-5</sup>	1,0 × 10 <sup>-5</sup>
Tb (ppm)	0,779	0,75	$5 \times 10^{-6}$	3,0 × 10 <sup>-6</sup>	2,0 × 10 <sup>-6</sup>
Dy (ppm)	4,67	4,23	3,0 × 10 <sup>-5</sup>	$2,2 \times 10^{-5}$	8,0 × 10 <sup>-6</sup>
Ho (ppm)	0,983	0,81	7,1 × 10 <sup>-6</sup>	5,0 × 10 <sup>-6</sup>	2,0 × 10 <sup>-6</sup>
Er (ppm)	2,73	2,34	$2,0 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-5}$	6,0 × 10 <sup>-6</sup>
Tm (ppm)	0,414	0,36	$3,3 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-6}$	ND
Yb (ppm)	2,67	2,19	$1,7 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$	5,7 × 10 <sup>-6</sup>
Lu (ppm)	0,41	0,39	2,4 × 10 <sup>-6</sup>	3,0 × 10 <sup>-6</sup>	ND

Tableau 2.3 Concentrations en lanthanides dans différentes composantes de la géosphère et de l'hydrosphère

<sup>1</sup>(Goldstein et Jacobsen, 1988) et (Wu et al., 2023); <sup>2</sup>(Hu et al., 2006), valeurs moyennes; <sup>3</sup>(Gaillardet et al., 2003), valeurs moyennes; <sup>4</sup>(Flem et al., 2018), valeurs médianes; <sup>5</sup>(Noack et al., 2014), valeurs médianes. ND : non disponible.



Figure 2.9 Abondance des lanthanides dans différentes composantes de la géosphère et de l'hydrosphère (valeurs adaptées du tableau 2.3 et références associées)

### 2.2.2 Spéciation des lanthanides

Les différents lanthanides se caractérisent par des propriétés géochimiques similaires au sein de l'hydrosphère en raison de leurs configurations électroniques voisines. Dans les eaux naturelles, les lanthanides (L) peuvent se trouver en partie sous forme d'espèces dissoutes et en partie associés à des colloïdes organiques et inorganiques (Deberdt et al., 2002; Viers et al., 1997). Deberdt et al. (2002) ont proposé des équations pour représenter la façon dont les lanthanides compris dans la phase < 0,45 µm se répartissent entre la fraction dissoute (< 3 kDa) ( $L_D$ ) et les fractions associées aux colloïdes organiques ( $L_{CO}$ ) et inorganiques ( $L_{CI}$ ) :

$$[L_{0,45 \ \mu m}] = [L_D] + [L_{CO}] + [L_{CI}]$$
Équation 1

Dans leur système d'équations, Deberdt et al. (2002) suggèrent que la fraction dissoute se décompose en une fraction constituée d'ions trivalents libres  $(L^{3+})$  et une fraction constituée de complexes de lanthanides avec des ligands inorganiques anioniques (LIA) tels que le chlorure, le sulfate, le bicarbonate et les nitrates :

$$[L_D] = [L^{3+}] + [L(LIA)_n]$$
Équation 2
Selon ces mêmes auteurs, les substances humiques (HU) caractérisées par des sites carboxyliques et phénoliques représentent la fraction dominante des colloïdes organiques auxquels les lanthanides peuvent être associés alors que la fraction colloïdale inorganique peut inclure des particules minérales comportant des lanthanides dans leur structure (STR) et des sites de surface (S) constitués d'argiles et d'oxyhydroxides de fer à la surface desquels les lanthanides sont adsorbés:

$$[L_{CO}] = \sum [L(HU)_n]$$
Équation 3  
$$[L_{CI}] = \sum [L]_{STR} + \sum [L(S)_n]$$
Équation 4

Dans le système d'équation ainsi développé, les constantes d'association (K) des lanthanides avec les ligands inorganiques anioniques ( $K_{LIA}$ ), les substances humiques ( $K_{HU}$ ) et les sites de surface des colloïdes inorganiques ( $K_S$ ) peuvent être prises en compte avec les activités ( $\alpha_{LIA}^n$ ;  $\alpha_{HU}^n$ ;  $\alpha_S^n$ ) et coefficients d'activités ( $\gamma_{L^{3+}}$ ;  $\gamma L(LIA)_n$ ;  $\gamma L(HU)_n$ ;  $\gamma L(S)_n$ ) des différentes espèces pour exprimer la répartition des lanthanides selon :

$$\left[L_{0,45\,\mu m}\right] = \left[L^{3+}\right] \left(1 + \sum \frac{\kappa_{LIA} \alpha_{LIA}^n \gamma_{L^{3+}}}{\gamma_L(LIA)_n} + \sum \frac{\kappa_{HU} \alpha_{HU}^n \gamma_{L^{3+}}}{\gamma_L(HU)_n} + \sum \frac{\kappa_S \alpha_S^n \gamma_{L^{3+}}}{\gamma_L(S)_n}\right) + \sum \left[L\right]_{STR} \quad \text{Équation 5}$$

Les calculs réalisés par Deberdt et al. (2002) s'appuyaient sur le code EQ3NR proposé par Wolery (1992). Les constantes d'association retenues par Deberdt et al. (2002) sont présentées au Tableau 2.4. Les principales études citées plus haut (Deberdt et al., 2002; Viers et al., 1997) portaient sur la spéciation des lanthanides dans les eaux de rivières. Deberdt et al. (2002) ont conclu que les colloïdes inorganiques (vraisemblablement des argiles et des oxyhydroxydes de Fe) représentent la fraction prépondérante des lanthanides dans la fraction <0,45 µm des eaux de rivières. En plus de fournir de nombreux exemples d'associations entre les lanthanides, les colloïdes organiques et la matière organique dissoute, Gaillardet et al. (2003) soulignent l'influence du pH sur l'abondance des lanthanides dans les eaux de surface naturelles, avec des concentrations généralement plus élevées dans les eaux à faible pH. Or, les eaux de rivières, bien que parfois riches en matière organique, diffèrent significativement des eaux porales des tourbières, ces dernières présentant souvent des pH plus faibles, des conditions plus réductrices et des teneurs en matière organique dissoute plus élevées que les eaux de rivières. Ces conditions (pH acide, faible Eh) peuvent s'avérer peu propices au maintien en solution d'oxyhydroxydes de Fe. Néanmoins, Davranche et al. (2016)

et Davranche et al. (2015) ont trouvé que les colloïdes de Fe et les colloïdes organiques influencent le comportement hydrogéochimique des lanthanides dans les eaux des milieux humides. Raudina et al. (2021), dans le cadre d'une étude réalisée en Sibérie, soulignent pour leur part l'association prédominante des lanthanides avec des colloïdes organiques dans les eaux porales de tourbières. Dans l'ensemble, il semble juste de proposer que les colloïdes organiques engendrent une influence significative sur le comportement hydrogéochimique des lanthanides dans les eaux naturelles, et plus spécifiquement dans les eaux porales des tourbières.

Ligand	Réaction	Log K	Référence
	$Nd^{3+} + Cl^- = NdCl^{2+}$	0,32	Haas et al. (1995)
	$Nd^{3+} + 2Cl^- = NdCl_2^+$	0,02	Haas et al. (1995)
NO <sub>3</sub>	$Nd^{3+} + NO_3^- = Nd(NO_3)^{2+}$	0,79	Haas et al. (1995)
$HCO_3^-$	$Nd^{3+} + HCO_3^- = Nd(HCO_3)^{2+}$	1,83	Haas et al. (1995)
$H_2PO_4^-$	$Nd^{3+} + H_2PO_4^- = Nd(H_2PO_4)^{2+}$	2.31	Haas et al. (1995)
	$Nd^{3+} + SO_4^{2-} = Nd(SO_4)^+$	3,65	Wood (1990)
$SO_4^{2-}$	$Nd^{3+} + 2SO_4^{2-} = Nd(SO_4)_2^{-}$	5,15	Wood (1990)
	$Nd^{3+} + F^- = NdF^{2+}$	4,34	Haas et al. (1995)
$ F^- $	$Nd^{3+} + 2F^{-} = NdF_2^+$	7,54	Haas et al. (1995)
	$Nd^{3+} + HPO_4^{2-} = Nd(HPO_4)^+$	5,18	Millero (1992)
$HPO_4^2$	$Nd^{3+} + 2HPO_4^{2-} = Nd(HPO_4)_2^{-}$	8,66	Millero (1992)
	$Nd^{3+} + CO_3^{2-} = Nd(CO_3)^+$	7,69	Lee et Byrne (1992)
	$Nd^{3+} + 2CO_3^{2-} = Nd(SO_4)_2^{-}$	12,79	Lee et Byrne (1992)
	$Nd^{3+} + PO_4^{3-} = Nd(CO_3)^0$	11,78	Lee et Byrne (1992)
$PO_4^{3-}$	$Nd^{3+} + 2PO_4^{3-} = Nd(PO_4)_2^{3-}$	19,50	Lee et Byrne (1992)
	$Nd^{3+} + R(COO)_2^{2-} = NdR(COO)_2^+$	4,90	Deberdt (2000)
$R(COO)_{2}^{2^{-}}$	$Nd^{3+} + 2R(COO)_2^{2-} = Nd(R(COO)_2)_2^{-}$	8,20	Deberdt (2000)
$R(C_6H_4O_2)^{2-}$	$Nd^{3+} + R(C_6H_4O_2)^{2-} = NdR(C_6H_4O_2)^{+}$	12,59	Martell et Smith (1997)

Tableau 2.4 Constantes d'équilibres de réactions impliquant le Nd selon Deberdt et al. (2002)

Plusieurs études ont rapporté que les concentrations en lanthanides dans les eaux des milieux humides sont fortement associées à la matière organique dissoute et colloïdale (Dia et al., 2000; Grybos et al., 2007; Pédrot et al., 2008). La fraction réactive de cette matière organique soluble est principalement composée de substances humiques (acide fulvique et acide humique), qui lient fortement les métaux et influencent leur sorption sur les surfaces minérales. Köhler et al. (2014) ont notamment étudié la mobilisation des lanthanides, de l'Al, du Fe et de l'U dans le bassin versant boréal. Ils ont conclu que la matière organique influençait fortement leur spéciation en solution.

Les auteurs ont rapporté que dans des sections situées en aval des bassins versants, l'augmentation du pH peut engendrer la précipitation de Fe et Al sous forme d'oxyhydroxydes de fer et de gibbsite. Cet enlèvement sélectif de Al et Fe des sites de liaison de la matière organique aurait favorisé une concentration plus élevée de lanthanides dans la fraction  $< 0.45 \,\mu m$ , ces derniers étant préférentiellement liés aux colloïdes organiques. Ainsi, le pH, qui contrôle plusieurs espèces présentes en solution, influence aussi indirectement la mobilité des lanthanides. Des études menées sur les eaux de zones humides boréales, tropicales, méditerranéennes et tempérées s'appuyant sur des méthodes d'ultrafiltration et sur l'utilisation de filtres de différentes tailles de pores tendent à révéler que les lanthanides sont principalement concentrés dans les colloïdes de haut poids moléculaire (Cidu et al., 2013; Davranche et al., 2016; Dia et al., 2000; Pédrot et al., 2008; Pourret et al., 2007; Tang et Johannesson, 2003; Vasyukova et al., 2012; Viers et al., 1997). Il n'y a toutefois pas de véritable consensus sur la nature de la phase porteuse des lanthanides et des colloïdes euxmêmes (Davranche et al., 2016). Andersson et al. (2006) ont, pour leur part, identifié deux faciès colloïdaux différents qui peuvent être distingués dans les rivières boréales subarctiques drainant des sols riches en matières organiques. Lors d'une crue printanière, il a été observé que de petits colloïdes (~ 3 nm) riches en matière organique sont libérés après saturation du sol. En revanche, des colloïdes plus gros (~ 12 nm) et riches en Fe ont été observés lors d'autres épisodes de crue. (Grybos et al., 2007; Pédrot et al., 2008) ont quant à eux mené des expériences de lessivage en conditions oxydantes et ont suggéré que la spéciation des lanthanides soit régie par leurs association avec des colloïdes organiques en conditions réductrices.

#### 2.2.3 Transport de masse

L'association prépondérante des lanthanides avec des colloïdes dans les eaux porales des tourbières implique qu'une analyse détaillée des processus de transport de masse est requise afin d'évaluer leur mobilité dans les eaux porales de la tourbe. En milieu poreux, le transport de masse s'effectue en réponse à des processus d'advection dispersion. La Figure 2.10 illustre conceptuellement une équation de conservation de masse appliquée à un volume élémentaire représentatif (VER) de matériel poreux au sein duquel s'observe l'écoulement. La conservation de masse s'exprime en fonction des flux (F) [MT<sup>-1</sup>L<sup>-2</sup>] transitant dans le VER et du stockage de masse dans le VER, lequel dépend de la porosité (n) [] et du changement de concentration du soluté (C) [ML<sup>-3</sup>] en fonction du temps. L'équation 6 s'exprime selon :

$$\frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} = -n \frac{\partial C}{\partial t}$$
 Équation 6

Dans la suite, les concepts théoriques développés par Ogata (1970) et Bear et Braester (1972) seront présentés suivant les descriptions proposées par Freeze et Cherry (1979). Les équations présentées font l'hypothèse d'un écoulement en régime permanent dans un milieu homogène et isotrope répondant aux conditions d'application de la loi de Darcy (p. ex. : échelle macroscopique, écoulement laminaire).



Figure 2.10 Représentation conceptuelle du transport et de la conservation de masse lors de l'écoulement

La vitesse linéaire moyenne  $\overline{\boldsymbol{v}}$  [LT<sup>-1</sup>] de l'eau correspond à la vitesse de Darcy ( $\boldsymbol{v}$ ) [LT<sup>-1</sup>] (laquelle s'exprime en fonction de la conductivité hydraulique (K) [LT<sup>-1</sup>] et du gradient hydraulique (i) []) normalisée à la porosité effective du milieu ( $\boldsymbol{n}_e$ ) []:

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{n_e} = \frac{\kappa_i}{n_e}$$
Équation 7

Pour les conditions précitées, et selon l'axe x, les composantes d'advection  $(T_{Adv})$  et de dispersion associée au transport de masse à travers une surface dA [L<sup>2</sup>] s'expriment selon :

$$T_{Adv} = \overline{v_x} nC \, dA$$
Équation 8
$$T_{Dis} = nD_x \frac{\partial C}{\partial x} \, dA$$
Équation 9

Dans l'équation 9, le terme  $D_x$  [L<sup>2</sup>T<sup>-1</sup>] représente le coefficient de dispersion selon l'axe x. Ce paramètre dépend de la dispersivité ( $\alpha_x$ ) [L] et du coefficient de diffusion apparent ( $D^*$ ) [L<sup>2</sup>T<sup>-1</sup>] et s'exprime selon:

$$D_x = \alpha_x \overline{v_x} + D^*$$
 Équation 10

Les termes d'advection (équation 8) et de dispersion (équation 9) peuvent être combinés pour exprimer le flux de masse dissoute (le long de l'axe x) selon :

$$F_x = \overline{v_x} nC - nD_x \frac{\partial C}{\partial x}$$
Équation 11

L'équation 11 peut aussi s'exprimer selon les axes y et z :

$$F_y = \overline{v_y} nC - nD_y \frac{\partial C}{\partial y}$$
Équation 12

$$F_z = \overline{v_z} nC - nD_z \frac{\partial C}{\partial z}$$
Équation 13

Bien que les effets de l'advection et de la dispersion s'additionnent, les équations 11-12-13 présentent des soustractions. Cela s'explique par le fait que la diffusion s'effectue dans le sens inverse du gradient de concentration, tel qu'exprimé par la première loi de Fick. Les termes établis plus haut peuvent être utilisés pour aborder la loi de conservation de masse (équation 6) et le modèle conceptuel illustré à la Figure 2.10. Dans cette figure, les flux entrant dans le VER peuvent s'exprimer selon :

$$F_x(dy \, dz) + F_y(dx \, dz) + F_z(dx \, dy)$$
Équation 14

Les flux sortants s'expriment par :

$$\left(F_x + \frac{\partial F_x}{\partial x}dx\right)(dy\,dz) + \left(F_y + \frac{\partial F_y}{\partial y}dy\right)(dx\,dz) + \left(F_z + \frac{\partial F_z}{\partial z}dz\right)(dx\,dy) \qquad \text{Équation 15}$$

La différence entre les flux entrants et sortants s'exprime donc par :

$$\left(\frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z}\right) (dx \, dy \, dz)$$
Équation 16

Pour un régime permanent, cette différence doit correspondre à la différence de stockage de masse dans le VER ( $\Delta MD$ ), lequel s'exprime selon :

$$\Delta MD = -n \frac{\partial C}{\partial t} (d_x d_y d_z)$$
Équation 17

L'égalité entre les équations 16 et 17 représente la conservation de la masse :

$$\frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} = -n \frac{\partial C}{\partial t}$$
 Équation 18

En réorganisant les termes de l'équation de conservation de masse pour incorporer les flux d'advection (équation 8) et de dispersion (équation 9), on obtient, après simplifications :

$$\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(D_{x}\frac{\partial C}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(D_{y}\frac{\partial C}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(D_{z}\frac{\partial C}{\partial z}\right)\right] - \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\overline{v_{x}}C\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\overline{v_{y}}C\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\overline{v_{z}}C\right)\right] = \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{Équation 19}$$

Pour un écoulement unidirectionnel selon x, l'équation 19 se réduit à :

$$D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \overline{\nu_x} \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial t}$$
Équation 20

Cette dernière équation, valable en conditions macroscopiques, peut être réexprimée selon un axe de coordonnées curvilinéaires (l) qui suit le chemin d'écoulement selon :

$$D_l \frac{\partial^2 c}{\partial l^2} - \overline{v_l} \frac{\partial c}{\partial l} = \frac{\partial c}{\partial t}$$
Équation 21

C'est à partir des équations préétablies qu'Ogata (1970) a proposé une solution analytique valide pour un écoulement en régime permanent selon l, une concentration (C) initiale nulle dans le milieu poreux, une injection de substance dissoute à concentration  $C_0$  côté amont à partir du temps t:

C(l, 0) = 0  $l \ge 0$  Équation 22

$$C(0,t) = C_0$$
  $t \ge 0$  Équation 23

$$C(\infty, t) = 0$$
  $t \ge 0$  Équation 24

Pour ces conditions limites, Ogata (1970) propose une solution analytique employant la fonction erreur complémentaire (erfc(x) = 1 - erf(x)) et les paramètres définis plus haut:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \left[ erfc\left(\frac{l-\bar{v}t}{2\sqrt{D_l t}}\right) + exp\left(\frac{\bar{v}}{D_l}l\right) erfc\left(\frac{l+\bar{v}t}{2\sqrt{D_l t}}\right) \right]$$
Équation 25

La fonction erreur (erf) s'exprime selon :

$$erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-u^2} du$$
 Équation 26

Cette fonction peut être approximée par :

$$erf(x) \approx 1 - \frac{e^{-x^2}}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{x} - \frac{1}{2x^3} + \frac{1 \cdot 3}{2^2 x^5} - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2^3 x^7} \right)$$
 Équation 27

Lorsque rapportés sur un graphique, les résultats de la solution d'Ogata (1970) permettent d'illustrer une courbe de restitution de traceur conservateur qui prend généralement la forme illustrée à la Figure 2.11.



Figure 2.11 Représentation graphique de la solution d'Ogata (1970) appliquée à un problème théorique

La solution d'Ogata (1970) peut être modifiée pour représenter l'effet de retardement pouvant notamment résulter de processus d'adsorption. Une telle modification permet de représenter le transport d'un soluté non conservateur. Pour représenter cet effet, l'équation 25 est modifiée par l'ajout d'un terme de retardement dépendant de la masse volumique du milieu poreux ( $\rho_b$ ) [ML<sup>3</sup>], de la porosité du milieu poreux (n) [] et de la quantité de masse adsorbée par unité de masse de solide (S) [] et s'exprimer selon :

$$D_l \frac{\partial^2 C}{\partial l^2} - \overline{v_l} \frac{\partial C}{\partial l} + \frac{\rho_b}{n} \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial t}$$
Équation 28

La quantité de soluté subissant l'adsorption est en principe partiellement contrôlée par la concentration de soluté selon :

$$-\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\partial s}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial t}$$
Équation 29

La répartition d'une substance entre la fraction dissoute et la fraction adsorbée peut être exprimée en fonction du coefficient de distribution ( $K_d$ ) et dans le cas d'un isotherme linéaire (cas le plus simple), l'expression suivante est obtenue :

$$log(S) = log(C) + log(K_d)$$
 Équation 30

Concrètement, l'effet de l'adsorption se manifeste par un retardement du déplacement du soluté. Sur la Figure 2.11, cela se manifesterait par une translation vers la droite et un évasement plus marqué de la courbe de restitution, comme si le soluté était retardé par rapport au déplacement d'un soluté conservateur. Mathématiquement, pour un isotherme linéaire, l'effet de retardement s'exprime selon :

$$\frac{\overline{v}}{\overline{v_c}} = 1 + \frac{\rho_d}{n} \cdot K_d$$
Équation 31

Dans l'équation ci-dessus, le terme  $\bar{v}$  représente la vitesse de déplacement du soluté subissant l'adsorption et le terme  $\overline{v_c}$  représente la vitesse de déplacement du soluté conservateur, laquelle est définie comme étant égale à la vitesse du front de concentration en  $C/C_0 = 0,5$  dans la courbe de restitution. En complément à la solution d'Ogata (1970), les modules SEEP/W et CTRAN/W de la suite de logiciels GeoStudio permettent de simuler l'écoulement de l'eau et le transport de masse par advection-dispersion. Le module SEEP/W consiste en un modèle en éléments finis permettant la simulation des écoulements. Le module CTRAN/W consiste pour sa part en un modèle en éléments finis permettant de simuler le transport de masse par advection-dispersion. Les fondements théoriques sous-jacents à ces modèles sont cohérents avec les principes de conservation de la masse décrits plus haut et sont décrits dans GEO-SLOPE (2012; 2015). La Figure 2.12 illustre une courbe de restitution calculée avec SEEP/W et CTRAN/W. La courbe théorique calculée par la solution d'Ogata (1970) y est rapportée pour fins de comparaison. Le constat général est que les deux approches de calcul sont en adéquation pour des cas simples de transport de masse. Chaque méthode présente des avantages et des limites. La solution analytique est plus simple d'utilisation et permet une meilleure perception des équations mathématiques associées mais son application est limitée à des géométries simples (écoulement saturé unidirectionnel en régime permanent dans un milieu homogène et isotrope). La modélisation numérique permet pour sa part d'aborder des géométries plus complexes et des conditions hydrogéologiques plus variées (p.ex. : conditions saturées et non-saturées, hétérogénéité et anisotropie, injection de soluté en régime transitoire, incorporation de demi-vies pour différentes réactions telles la décroissance radioactive ou

biologique) mais elle s'avère plus complexe d'utilisation. Ici, les deux approches seront employées de façon complémentaire afin d'en exploiter les avantages respectifs. Les simulations dans CTRAN/W seront utilisées notamment pour comparer différents scénarios liés à l'adsorption et à la demi-vie d'un soluté.



Figure 2.12 Représentation graphique de la solution d'Ogata (1970) appliquée à un problème théorique

L'inclusion d'un effet de demi-vie pour le soluté présente un intérêt pour simuler le transport d'une substance présente sous forme colloïdale qui subirait un phénomène de filtration (Molnar et al., 2015). La théorie de la filtration colloïdale fut établie il y a plus de 50 ans par Yao et al. (1971), presqu'au même moment que la solution d'Ogata (1970). Cette théorie permet d'exprimer conceptuellement et mathématiquement comment des colloïdes peuvent être transportés, retenus et relargués lors de l'écoulement dans une matrice poreuse. Molnar et al. (2015) décrivent le phénomène de filtration colloïdale comme un processus en régime permanent qui n'implique pas le retardement du soluté (comme c'est le cas pour les phénomènes de sorption décrits plus haut) mais qui implique l'atteinte d'un plateau  $C/C_0 < 1$  dans une courbe de restitution. Du point de vue mathématique, ce type de processus peut être représenté par l'utilisation d'un terme de demi-vie (dégradation) du soluté.

Un tel processus est mathématiquement représenté selon une fonction de probabilité qui met en relation une population (N) qui diminue au fil du temps (t) par rapport à une population initiale  $(N_0)$  en fonction d'une constante de décroissance  $(\lambda)$ :

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$
 Équation 32

En réorganisant les termes, l'équation 32 peut être intégrée de part et d'autre selon :

$$\int_{N_0}^{N} \frac{dN}{N} = \int_0^t -\lambda \, dt$$
Équation 33

La solution aux intégrales de l'équation 33 s'exprime selon :

$$\ln(N) - \ln(N_0) = \ln\left(\frac{N}{N_0}\right) - \lambda t$$
 Équation 34

En s'affranchissant du terme logarithmique, on obtient :

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\lambda t}$$
Équation 35

En réorganisant les termes, l'expression la plus couramment utilisée est obtenue :

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$
Équation 36

L'inclusion d'une demi-vie dans CTRAN/W permet ainsi de représenter un phénomène équivalent à la filtration colloïdale. À titre d'exemple, la Figure 2.13 illustre trois courbes de restitution simulées dans CTRAN/W, soit une simulation de référence pour un soluté conservateur (en rouge), une simulation pour un soluté subissant un retard de  $\bar{v}/\bar{v_c} = 0,75$  et une simulation pour un soluté ayant une demi-vie de deux jours. Pour l'analyse du transport de colloïdes en milieu poreux, le terme de partitionnement (*partitioning*) est utilisé; ce terme reflète les réactions de surface observées entre les colloïdes et la matrice poreuse, un concept similaire à la notion de sorption d'un soluté.



Figure 2.13 Représentation graphique de la solution d'Ogata (1970) appliquée à un problème théorique

#### 2.2.4 Fractionnement des lanthanides dans l'hydrosphère

Comme préalablement discuté, les lanthanides présentent des comportements géochimiques similaires en raison de leurs configurations électroniques voisines. Les lanthanides sont en effet tous membres du groupe IIIA du tableau périodique. Leurs structures atomiques et leurs configurations électroniques impliquent qu'ils présentent une grande stabilité sous l'état d'oxydation +3 et qu'une diminution progressive du rayon atomique s'observe avec une augmentation de la masse atomique. Le Tableau 2.5, adapté de Henderson (1984), présente la configuration électronique des lanthanides. On y constate que les lanthanides présentent une configuration électronique du type  $[Xe]4f^x$  avec x prenant des valeurs allant de 0 à 14 (la configuration électronique du xénon (Xe) étant  $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^6$ ). Cela implique qu'avec une augmentation du numéro atomique au sein de la série des lanthanides, les électrons s'ajoutent sur l'orbitale interne 4f, qui est sous les orbitales  $5s^2$  et  $5p^6$ (Henderson, 1984). C'est pour cette raison que l'augmentation du numéro de masse et l'ajout d'électrons n'engendre pas de changements marqués dans le comportement géochimique des lanthanides. Or, malgré cette caractéristique, certains lanthanides peuvent présenter des « anomalies », en ce sens que leur comportement géochimique peut différer légèrement du comportement des autres lanthanides. C'est le cas pour Eu et Ce, qui peuvent présenter des

anomalies en réponse à des processus d'oxydoréduction. Les processus responsables de générer des anomalies en Eu ont lieu à haute température alors que ceux susceptibles de générer des anomalies en Ce peuvent s'observer dans les conditions de surface au sein de l'hydrosphère (Davranche et al., 2016). Henderson (1984) présente une discussion détaillée des processus de susceptibles d'engendrer des anomalies en Eu, notamment lors des processus de formation des roches et minéraux. Cette discussion excède la portée du présent mémoire. Le fractionnement du Cérium par rapport aux autres lanthanides résulte du fait que ce lanthanide peut être présent sous forme tétravalente (+4) dans les eaux, ce qui lui confère un comportement pouvant différer des autres lanthanides présents sous forme trivalente. Il incombe de souligner que la configuration électronique du Ce dans sa forme tétravalente est celle du Xe, un gaz noble (Henderson, 1984). Ainsi, pour des analyses réalisées sur des eaux naturelles, les anomalies en Eu peuvent refléter des caractéristiques héritées de l'altération des roches et minéraux, alors que les anomalies en Ce peuvent refléter un fractionnement des lanthanides subséquent aux mécanismes d'altération des roches et minéraux. Du point de vue mathématique, les anomalies Eu (Eu<sub>Anom</sub>) et Ce (Ce<sub>Anom</sub>) s'expriment souvent en fonction des concentrations de lanthanides normalisées à un standard de référence ( $Eu_N$ ;  $Ce_N$ ;  $Sm_N$ ;  $Gd_N$ ;  $La_N$ ;  $Pr_N$ ) selon Davranche et al. (2016) :

$$Eu_{Anom} = \frac{2[Eu_N]}{[Sm_N] + [Gd_N]}$$
Équation 37  
$$Ce_{Anom} = \frac{2[Ce_N]}{[La_N] + [Pr_N]}$$
Équation 38

Le standard de référence peut être, par exemple, le *North American Shale Composite* (NASC), le *Post-Archean Australian Shale* (PAAS) ou encore le composite *Upper Continental Crust* (UCC). Ainsi, lorsque les concentrations en lanthanides sont présentées selon des profils normalisés, les anomalies Eu et Ce définissent des inflexions (positives ou négatives) dans les profils.

Symbole	Numéro atomique	Masse atomique	Configuration trivalente (+3)
La	57	138,9055	$[Xe]4f^0$
Ce	58	140,12	$[Xe]4f^{1}$
Pr	59	140,9077	$[Xe]4f^{2}$
Nd	60	144,24	$[Xe]4f^{3}$
Pm	61	145	$[Xe]4f^{4}$
Sm	62	150,4	[Xe]4f <sup>5</sup>
Eu	63	151,96	[Xe]4f <sup>6</sup>
Gd	64	157,25	$[Xe]4f^{7}$
Tb	65	158,9254	[ <i>Xe</i> ]4 <i>f</i> <sup>8</sup>
Dy	66	162,5	[Xe]4f <sup>9</sup>
Но	67	164,93	$[Xe]4f^{10}$
Er	68	167,26	$[Xe]4f^{11}$
Tm	69	168,93	$[Xe]4f^{12}$
Yb	70	173,04	$[Xe]4f^{13}$
Lu	71	174,97	$[Xe]4f^{14}$

Tableau 2.5 Configuration atomique et électronique des lanthanides

#### 2.3 Impact du dénoyage minier sur les tourbières

Malgré le statut particulier des milieux humides dans la législation environnementale, tant au niveau du Canada que du Québec, les impacts du dénoyage minier sur ces environnements demeurent à ce jour très peu documentés. Des études portant sur l'impact des activités minières sur les tourbières ont néanmoins été réalisées dans le cadre de l'exploitation des sables bitumineux de l'ouest Canadien (Ketcheson et al., 2016; Nicholls et al., 2016; Shotyk et al., 2016). Or, le contexte associé à l'exploitation des sables bitumineux diffère significativement du contexte propre aux fosses à ciel ouvert du Bouclier Canadien. Outre les travaux précités, des travaux portant sur la mine diamantifère *Victor Diamond Mine (De Beers Canada)* dans les basses terres de la Baie d'Hudson ont permis de décrire les impacts du dénoyage minier sur l'hydrogéologie des tourbières

(Leclair et al., 2015; Whittington et Price, 2012; 2013). À cet endroit, le dénoyage des galeries souterraines aurait engendré une dépressurisation de l'aquifère carbonaté (encaissant du gisement) et un abaissement des charges hydrauliques dans la tourbe en périphérie de biohermes constituant des points hauts du socle rocheux excédant la position de la surface de la couverture argileuse et engendrant un contact hydraulique direct avec la tourbe. Or, ici aussi, le contexte s'avère fort différent de celui observé pour les mines à ciel ouvert du Bouclier Canadien. S'inscrivant dans ce contexte, les travaux plus récents de Kraouaia (2020) et Loussif (2023) ont permis de documenter les impacts potentiels du dénoyage minier sur une tourbière située à proximité immédiate de la fosse Akasaba Ouest, dans le bassin versant de la rivière Bourlamaque, près de Val d'Or (Québec, Canada). Les travaux de Kraouaia (2020) ont permis d'implanter un réseau de suivi de l'eau de la tourbière et de documenter les charges hydrauliques et la composition chimique des eaux de la tourbière avant le dénoyage de la fosse. Ces travaux ont notamment mis en évidence l'importance de processus d'oxydoréduction pour expliquer les concentrations en Fe et Mn dans la tourbe, en plus de fournir une évaluation des variations saisonnières naturelles dans les charges hydrauliques. Kraouaia (2020) a également proposé des modèles conceptuels et numériques (2D en coupe) pour discuter des impacts potentiels du dénoyage minier sur les conditions hydrogéochimiques au sein de la tourbière. Les travaux de Loussif (2023), qui ciblent le même site, ont permis d'évaluer plus en détail le potentiel de lixiviation (mobilisation) des éléments traces métalliques à partir de la matrice poreuse de la tourbe lorsque cette dernière est au contact d'eau légèrement acide. Les travaux de Loussif (2023) ont aussi permis d'estimer le rôle de la matière organique dans la spéciation des éléments traces métalliques des eaux porales de la tourbe, en s'appuyant sur les modèles préalablement développés par Siegel et al. (2006) et Dasgupta et al. (2015). Le travail réalisé dans la présente étude s'appuie sur les études précitées et vise à produire de nouvelles connaissances complémentaires en lien avec la spéciation et les processus de mobilisation et d'immobilisation des lanthanides dans les eaux porales de la tourbe.

# CHAPITRE 3 SITE D'ÉTUDE

#### 3.1 Contexte physiographique et géologique

L'objet d'étude consiste en une tourbière boréale située dans le Bouclier Canadien, dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue (Figure 3.1). Cette tourbière se trouve à proximité immédiate de la fosse à ciel ouvert Akasaba Ouest exploitée par Mines Agnico Eagle. Le secteur périphérique à la mine à ciel ouvert Akasaba Ouest de Mines Agnico Eagle est ciblé pour l'acquisition de données. La zone d'intérêt est située dans le bassin versant de la rivière Bourlamaque, à 15 km à l'est de la ville de Val-d'Or (Figure 3.1). Le gisement est caractérisé par une minéralisation de type aurifère et cuprifère. L'exploitation implique le développement d'une fosse à ciel ouvert mesurant environ 470 m × 385 m. Les niveaux prévus de drainage seront nettement inférieurs à la charge hydraulique naturelle de l'aquifère environnant. Les caractéristiques du site sont décrites en détails par Kraouaia (2020) et Loussif (2023) et donc présentées de façon sommaire ici.



Figure 3.1 Localisation générale du site Akasaba Ouest

La Figure 3.2 représente les limites de la propriété minière d'Agnico Eagle ainsi que la position précise de la tourbière étudiée. Les emplacements des six grappes de piézomètres installées par Kraouaia (2020) sont également indiqués, à titre de référence.



Figure 3.2 Photo satellite illustrant la tourbière au sein du site Akasaba Ouest. La photo en haut à droite illustre une grappe de piézomètre installée par Kraouaia (2020)

La tourbière étudiée ici se trouve à la limite nord de la zone de développement de la fosse Akasaba et est ceinturée au nord par un ruisseau s'écoulant vers l'ouest (Figure 3.3A). La topographie du site est relativement plane, avec des reliefs positifs associés à des affleurements de till (Figure 3.3B). Les dépôts meubles qui recouvrent le socle rocheux comprennent, du bas vers le haut, un till à matrice de sable et de silt, des sédiments fluvioglaciaires (sables et graviers), des sédiments glaciolacustres d'eau profonde (argiles et silts), des sédiments sublittoraux, des dépôts organiques et des alluvions récentes (Figure 3.3C). L'esker du lac Sabourin, un important dépôt fluvioglaciaire, se trouve à environ deux kilomètres au sud-est de la zone d'étude. La zone d'étude est traversée par la faille de Cadillac-Larder Lake, séparant les roches métasédimentaires du groupe



Figure 3.3 Caractéristiques du site d'étude. (A) image satellitaire, (B) modèle d'élévation numérique, (C) géologie de surface, (D) géologie du socle rocheux

### 3.2 Contexte hydrogéologique

Les études menées dans le cadre des projets PACES-AT1(Cloutier et al., 2013; Cloutier et al., 2016; Cloutier et al., 2015) et par Richelieu Hydrogéologie (2015) fournissent des informations clés sur l'hydrogéologie de l'Abitibi-Témiscamingue et du site à l'étude. Le schéma de la Figure 3.4 illustre, de façon conceptuelle, l'environnement hydrogéologique de la région. On y voit une tourbière sise sur des dépôts glaciolacustres d'eau profonde étant aussi au contact d'un aquifère granulaire à nappe libre constitué de dépôts fluvioglaciaires. L'environnement hydrogéologique se caractérise par la présence d'aquifères de roc fracturé et granulaire, tant à nappe captive que libre.



Figure 3.4 Schéma conceptuel de l'environnement hydrogéologique régional (Nadeau et al., 2015)

Le Tableau 3.1 présente un sommaire des caractéristiques hydrogéologiques des unités géologiques de la zone d'étude. La conductivité hydraulique du socle rocheux varie en fonction des discontinuités structurales, particulièrement actives jusqu'à 75 m de profondeur (Rouleau et al., 1999). La zone supérieure de l'aquifère de roc fracturé est la plus active. Les caractéristiques hydrauliques du till de la région sont peu connues car il est rarement utilisé pour l'approvisionnement en eau souterraine. Cependant, en supposant une matrice compacte de silt et de sable, Cloutier et al. (2013; 2015) estiment des conductivités hydrauliques variant de  $5 \times 10^{-6}$  à  $2 \times 10^{-2}$  m/s. Les sédiments fluvioglaciaires, avec une conductivité hydraulique allant de  $3 \times 10^{-6}$  à  $3 \times 10^{-1}$  m/s, sont les plus productifs dans ce secteur (Cloutier et al., 2016; Nadeau et al., 2015). À l'échelle locale, le principal aquifère utilisé pour l'approvisionnement en eau est celui de l'esker

du lac Sabourin, qui se situe à 2 km au sud-est du site d'étude. Les données historiques révèlent des taux de recharge des tourbières de 280 mm/an (Cloutier et al., 2016; Cloutier et al., 2015) et des précipitations annuelles de 985 mm, dont environ 75 % sont sous forme de pluie et environ 25 % sous forme de neige. Il incombe de souligner que les données issues des travaux PACES (Cloutier et al., 2013; 2016) ont été produites à l'échelle régionale. Il est possible que ces données ne soient pas représentatives des conditions rencontrées à l'échelle très locale au niveau du site d'étude. Ainsi, pour une description des conditions hydrogéologiques à l'échelle locale, les travaux de Richelieu Hydrogéologie (2015) constituent la meilleure source d'information. En complément, les données de Kraouaia (2020) et Loussif (2023) fournissent des informations détaillées sur les conditions hydrogéologiques et hydrogéochimiques prévalant au sein de la tourbière.

Unités hydrogéologiques	Conductivité hydraulique évaluée à l'échelle régionale1 (m/s)	Conductivité hydraulique évaluée à l'échelle locale2 (m/s)	Porosité1 (%)
Tourbe (catotelme)	6,6 × 10-6	ND	92
Sédiments sublittoraux, de plages ou éoliens	4,3 × 10-7 – 3,1 × 10-4		25-50
Dépôts glaciolacustres d'eau profonde	2,5 × 10-11 – 9,3 × 10-7	2 × 10-7 – 1 × 10-6	35-70
Dépôts fluvioglaciaires (eskers et moraines)	4,9 × 10-6 – 3,2 × 10-1	ND	25-50
Dépôts fluvioglaciaires et/ou till sous-jacents à une Couche d'argile	2,3 × 10-7 – 7,2 × 10-3	ND	25-50
Till	$9 \times 10-7 - 1 \times 10-4$	$8 \times 10-7 - 4 \times 10-6$	25-50
Roc fracturé	$5 \times 10-9 - 4 \times 10-5$	$6 \times 10-7 - 2 \times 10-5$	<10

Tableau 3.1 Propriétés hydrauliques des principales unités hydrogéologiques de la zone d'étude

<sup>1</sup>(Cloutier et al., 2016); <sup>2</sup>Richelieu Hydrogéologie, (2015)

## CHAPITRE 4 MÉTHODOLOGIE DE L'ÉTUDE

#### 4.1 Suivi des charges hydrauliques

Les approches méthodologiques associées à l'implantation du réseau de suivi piézométrique du GRES-UQAT sont décrites en détail par Kraouaia (2020) et Loussif (2023). Les informations rapportées ci-dessous consistent en un extrait des travaux de Loussif (2023). Dix-huit piézomètres ont été installés en grappes de trois (Figure 4.1) le long de deux profils perpendiculaires (Figure 4.2) dans le cadre des travaux de Kraouaia (2020). Les grappes de piézomètres ont été configurées pour permettre une couverture spatiale à l'intérieur des limites de la propriété d'Agnico Eagle *Mines Limited*, à différentes profondeurs dans les dépôts tourbeux. Les puits d'observation sont installés en grappes de façon à permettre la mesure des charges hydrauliques près de la surface, à mi-profondeur au sein de la tourbe et près du fond du profil de tourbe, au-dessus du contact avec le substrat inorganique. Un profil d'orientation nord-sud comporte les grappes de piézomètres nord, centre et sud et un profil d'orientation ouest-est comporte les grappes témoin, ouest, centre et est. Les puits d'observation sont fabriqués avec des tubes de 2,54 cm de diamètre équipés de crépines de 30 cm de longueur (Solinst model 601). Les piézomètres sont instrumentés avec des sondes automatisées (Solinst Levelogger edge M5) permettant le suivi de la pression et de la température de l'eau avec un pas de temps horaire. Les données de pression d'eau sont corrigées grâce à des données de pression atmosphérique acquises à l'aide d'une sonde barométrique (Solinst Barologger Edge 3001 LT) installée à la grappe centrale. Les piézomètres ont été arpentés par Kraouaia (2020) à l'aide d'un GPS différentiel (Trimble GNSS R8) (Tableau 4.1). La période de suivi disponible en date de rédaction de ce mémoire s'étend d'août 2019 à mai 2024.

Puits d'observation	X	Y	Z			
Est surface	224054,03	5323487,94	327,74			
Est moyen	224054,67	5323487,97	327,74			
Est profond	224055,21	5323487,88	327,75			
Centre surface	223928,71	5323471,20	327,17			
Centre moyen	223928,76	5323471,85	327,21			
Centre profond (AKA C-P)	223928,91	5323472,68	327,33			
Ouest surface (AKA W-S)	223659,35	5323428,19	326,27			
Ouest moyen	223659,23	5323429,84	326,26			
Ouest profond	223659,27	5323429,15	326,31			
Témoins surface (AKA T-S)	223160,19	5323321,21	325,11			
Témoins moyen	223160,53	5323321,76	325,11			
Témoins profond	223160,82	5323322,40	325,10			
Nord surface	223910,55	5323578,50	327,03			
Nord moyen	223910,40	5323579,35	327,20			
Nord profond	223910,50	5323580,00	327,12			
Sud surface	223942,83	5323349,44	327,22			
Sud moyen	223943,62	5323349,16	327,19			
Sud profond	223944,51	5323348,72	327,21			
<sup>1</sup> MTM NAD 83 zone 9						

Tableau 4.1 Position des puits d'observation du réseau de suivi du GRES-UQAT<sup>1</sup>





Figure 4.1 Schéma conceptuel représentant les grappes de puits d'observation Adaptée de (Kraouaia, 2020)

Figure 4.2 Localisation des grappes de piézomètres et points d'échantillonnage du ruisseau au sein du site Akasaba Ouest installée par Kraouaia (2020) (modifiée de Kraouaia, 2020)

### 4.2 Échantillonnages géochimiques

Les puits d'observation ont été ciblés pour la réalisation d'échantillonnages géochimiques. Sur le terrain, les puits d'observation ont été purgés à l'aide d'un tube de polyéthylène de basse densité connecté à une courte section de tubage de silicone inséré dans une pompe péristaltique. L'eau pompée était circulée dans une cellule *flowthrough* connectée à une sonde *YSI Pro Plus* permettant la mesure des paramètres physicochimiques *in situ* (pH, potentiel d'oxydoréduction, température, conductivité, oxygène dissous). La démarche de purge était jugée adéquate lorsque les paramètres physicochimiques *in situ* étaient stables pour trois lectures consécutives réalisées à intervalle de 5 minutes selon les critères retenus par Cloutier et al. (2015). Suivant l'atteinte de la stabilité des paramètres physicochimiques *in situ*, la cellule *flowthrough* était déconnectée et un filtre Waterra FHT (0,45 µm) connecté directement au tubage de silicone inséré dans la pompe péristaltique.

Environ 250 mL étaient filtrés pour rincer le filtre et les contenants d'échantillonnage. À la suite du rinçage, les échantillons ont été prélevés dans des bouteilles 1 L en polyéthylène haute densité et immédiatement stockés dans une glacière, au frais, à l'abri de la lumière. En raison de la faible conductivité hydraulique de la tourbe et des niveaux d'eau au moment de l'échantillonnage, seuls les puits d'observation centre profond (AKA C-P), ouest surface (AKA W-S) et témoin surface (AKA T-S) ont permis la collecte d'échantillons après la stabilisation des paramètres physicochimiques in situ, les autres puits d'observation s'étant asséchés complètement avant l'atteinte de la stabilité. En plus de ces eaux porales prélevées dans la tourbe, un échantillon a été prélevé dans une zone inondée à la limite sud de la tourbière (AKA B-S), immédiatement en amont du chemin construit par Agnico Eagle pour contourner la fosse à sa limite nord. Ce site se trouve à environ 75 m au sud-est de la grappe de puits d'observation sud (Tableau 4.1). Finalement, un échantillon a été prélevé dans le ruisseau drainant les eaux de la tourbière sur son flanc nord (AKA R-N) (N 48°2'34" et W 77°36'57,999"). Pour ces deux échantillons, les paramètres physicochimiques ont été mesurés directement dans l'eau, à la profondeur de l'échantillonnage. Les échantillons ont été prélevés et conservés suivant la procédure décrite plus haut. Les échantillons prélevés ont été transportés immédiatement au laboratoire pour la réalisation des étapes de filtration subséquentes dans les délais les plus brefs.

#### 4.3 Analyses géochimiques

Dès la réception des échantillons au laboratoire, des ultrafiltrations ont été effectuées à l'aide des cartouches d'ultrafiltration *Centricon*® *Plus-70* de 100 kDa, 30 kDa, 10 kDa et 3 kDa munies de membranes de cellulose régénérée. Les caractéristiques des membranes (100 kDa, 30 kDa, 10 kDa et 3 kDa) retenues ici s'avèrent arbitraires, en ce sens qu'elles sont imposées par la disponibilité des cartouches auprès de fournisseurs d'équipements scientifiques et non spécifiquement choisies pour les besoins de la présente étude. Néanmoins, ces cartouches permettent de séparer différentes les fractions colloïdales (100 kDa, 30 kDa, 10 kDa) de la phase considérée comme réellement dissoute (3 kDa). De surcroît, les seuils précités (100 kDa, 30 kDa, 10 kDa et 3 kDa) correspondent à ceux utilisés dans les études portant sur le transport de colloïdes dans les eaux naturelles (p. ex. : Deberdt et al. (2002) et Viers et al. (1997)). Les cartouches ont été préalablement rincées en filtrant 70 mL d'eau distillée à travers la membrane. Suivant le rinçage, une procédure de filtration en

cascade a été réalisée afin de faire passer les eaux, de façon séquentielle, par les filtres plus grossiers vers les plus fins, tel qu'illustré à la Figure 4.3. Les filtrations ont été réalisées par centrifugation à une vitesse de 3500 rpm sur des durées de 15 à 40 minutes. La vitesse de rotation et la durée de la centrifugation ont été définies selon les recommandations indiquées à la notice d'utilisation des cartouches.

Les filtrats ont été stockés dans des tubes de 50 mL conformes pour la réalisation d'analyses ultratraces et ont été fournis par un laboratoire accrédité. Les filtrats ont ensuite été acidifiés à 2% volume/volume avec du HNO<sub>3</sub>. La totalité de la procédure (du prélèvement de terrain à la fin des ultrafiltrations) a duré moins de 48 h. Les filtrats acidifiés ont été analysés par spectrométrie de masse à plasma inductif quadrupôle (ICP-MS-QQQ) au laboratoire Geotop (UQÀM) afin de caractériser 47 éléments (Be, Na, Mg, Al, Ca, K, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Sc, Cu, Ti, Zn, V, Se, Sr, As, Mo, Pd, Y, Ag, Cd, Ru, Sb, Ba, Eu, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Yb, Tb, Dy, Ho, W, Er, Tm, Lu, Pt, Tl, Pb, Th, U). Les limites de détection pour les lanthanides sont de 0,001 µg/L.

Un volume de 50 mL de chaque filtrat obtenu après les étapes de filtration (0,45 µm, 100 kDa, 30 kDa, 10 kDa et 3 kDa) a été acidifié avec du HCl 6N pour la réalisation d'analyses de carbone organique dissous avec un analyseur de carbone Shimadzu (CEAEQ, 2016) au laboratoire de chimie de l'UQAT, au campus de Rouyn-Noranda. Des aliquotes de ces mêmes échantillons ont été soumis à des mesures d'absorbance à 254 nm par spectrophotométrie, au même laboratoire.

Des blancs analytiques ont été réalisés pour estimer l'impact des filtrations sur la concentration des éléments traces métalliques dans les filtrats. De l'eau désionisée a été filtrée en utilisant le même protocole et les mêmes conditions expérimentales de filtration et de conservation que les échantillons. Des duplicatas ont aussi été réalisés avec les échantillons provenant du bassin sud (AKA B-S).



Figure 4.3 Méthodologie de séparation des MES

#### 4.4 Modélisation géochimique

La modélisation géochimique utilise des concepts de thermodynamique, de cinétique et d'équilibre chimique afin de mesurer les réactions qui se produisent au sein de systèmes qui peuvent contenir des gaz, des liquides et des solides (Gustafsson, 2014; Gustafsson, 2001; Khalidy et Santos, 2021). Visual MINTEQ est considéré parmi les logiciels les plus utiles pour simuler une grande variété de phénomènes hydrogéochimiques. Il est notamment largement employé en contexte minier (Khalidy et Santos, 2021; Nordstrom et Nicholson, 2017). Les indices de saturation (*SI*) ont été calculés en utilisant Visual MINTEQ selon :

$$SI = log\left(\frac{IAP}{K_{sp}}\right)$$
 Équation 39

où *IAP* est le produit ionique de la solution et  $K_{sp}$  est le produit de solubilité du minéral. Dans le contexte de la présente étude, une difficulté particulière réside dans la modélisation de la spéciation des espèces dissoutes en raison des fortes teneurs en matière organique dissoute. Il s'agit d'un enjeu ayant stimulé le développement d'approches de modélisation spécifiquement adaptées aux tourbières (Dasgupta et al., 2015; Siegel et al., 2006). Le code Visual MINTEQ (Gustafsson, 2014)

présente l'avantage de permettre la modélisation de la spéciation et la complexation des lanthanides avec la matière organique dissoute dans l'eau. Le *Stockholm Humic Model* (SHM) (Gustafsson, 2001) a été développé afin de modéliser et décrire la liaison des protons et des métaux aux substances humiques représentées par les acides fulviques et humiques qui constituent les composantes principales de la matière organique dissoute des eaux porales des tourbières (Thurman et Thurman, 1985). Le modèle Visual MINTEQ calcule la complexation des métaux avec la matière organique dissoute en utilisant l'approche *NICA Donnan*, qui est la plus adaptée aux eaux boréales faiblement minéralisées (Otero-Fariña et al., 2023; Pokrovsky et al., 2016; Vasyukova et al., 2010; Vasyukova et al., 2012). L'utilisation de ce modèle permet d'estimer la spéciation des lanthanides en assumant un état d'équilibre chimique (Nduwayezu, 2016; Otero-Fariña et al., 2023).

#### 4.5 Évaluation théorique du transport des lanthanides

L'approche méthodologique retenue pour l'évaluation théorique du transport des lanthanides s'appuie sur les principes de transport de masse décrits à la section 2.2.3. Un modèle conceptuel est proposé ici pour définir les géométries à retenir pour l'évaluation du transport de masse avec la solution d'Ogata (1970) et avec un modèle numérique dans SEEP/W-CTRAN/W. Le modèle conceptuel (2D en coupe) vise à permettre l'évaluation des écoulements verticaux (z) et du transport de masse au sein de la tourbe (Figure 4.4). Ce choix est retenu car les suivis piézométriques réalisés par Kraouaia (2020) et Loussif (2023) permettent de mettre en lumière une augmentation de la composante verticale du gradient hydraulique dans les dépôts tourbeux à la suite de l'initiation des travaux de dénoyage de la mine Akasaba Ouest. De surcroît, un modèle conceptuel vertical permet de tester, du point de vue théorique, des processus de transport de masse dans un domaine de géométrie simple qui est propice à l'utilisation de la solution d'Ogata (1970). Le modèle conceptuel peut ensuite être complexifié pour l'évaluation de scénarios de transport de masse par simulation numérique avec SEEP/W-CTRAN/W. Le modèle conceptuel illustré à la Figure 4.4 comporte trois couches, soit l'acrotelme (0,3 m) superposé au catotelme (1,7 m) et à une couche de matériel inorganique considéré comme un milieu poreux équivalent (0,3 m) sous-jacent à la tourbe. Les parois latérales du modèle sont considérées comme des limites imperméables, ainsi, la largeur du domaine à modéliser n'aura pas d'impacts significatifs sur les résultats. Les valeurs de conductivité hydraulique (K), de porosité effective  $(n_e)$  et de dispersivité  $(\propto_l)$  sont similaires à celles mesurées par Rosa et Larocque (2008) dans des profils de tourbe du sud du Québec. La

valeur de coefficient de partition ( $K_d = 5000 l/kg$ ) retenue pour les calculs est adaptée des travaux de Sheppard et al. (2009) pour l'adsorption de Nd sur la tourbe. La concentration en Nd à la limite supérieure est fixée à  $3 \mu g/L$ , ce qui correspond à la valeur maximale calculée dans le catotelme pour la fraction  $< 0.45 \,\mu$ m. Il est assumé dans le modèle que la sorption peut être décrite par un isotherme linéaire. Les segments de lignes identifiés par les lettres A-B-C-D sont associés à des conditions limites qui seront imposées pour la solution d'Ogata (1970) et pour la simulation numérique. Le Tableau 4.2 présente les caractéristiques des différents scénarios développés. Pour les calculs réalisés avec la solution d'Ogata (1970), seul l'écoulement dans le catotelme est considéré, sans effet des macropores. Il s'agit du scénario le plus simple étant testé. Les simulations additionnelles (Tableau 4.2) permettent de tester des scénarios plus complexes dans SEEP/W-CTRAN/W. Dans les simulations numériques, le maillage ( $\Delta x$ ) et le pas de temps ( $\Delta t$ ) des calculs en régime transitoire sont vérifiés afin d'assurer le respect des plages de valeurs recommandées par GEO-SLOPE (2012) concernant le nombre de Peclet  $\left(\frac{\nu\Delta x}{D} \le 2\right)$  et le nombre de courant  $\left(\frac{\nu\Delta t}{\Delta x} \le 1\right)$ . Ces deux critères dépendent intrinsèquement de la vitesse linéaire moyenne de l'écoulement (v), laquelle est dictée par le gradient hydraulique, la conductivité hydraulique et la porosité effective. Ici, des pas de temps de 1 j dans les simulations transitoires (durée de 1 000 j) et un maillage de 5 cm ont permis de respecter les critères cités plus haut. La géométrie du domaine sera modifiée notamment au scénario 7, lequel impliquera la présence de macropores. De tels macropores, communément identifiées par le terme « piping » dans la littérature scientifique sur l'hydrogéologie des tourbières, peuvent atteindre des dimensions métriques (Comas et al., 2005; Holden et Burt, 2002; Moore et al., 2024) et se superposer aux hétérogénéités centimétriques dans la matrice de tourbe (Rosa et Larocque, 2008). Ici, des macropores obliques d'environ 75 cm seront inclus au modèle afin d'évaluer leur influence potentielle sur le transport de masse selon z. Il incombe de souligner que dans le cas du scénario 7, les conditions limites imperméables latérales pourraient influencer les résultats si le front de propagation simulé atteint ces limites.



Figure 4.4 Modèle conceptuel (2D coupe) retenu pour la simulation numérique du transport de masse. Les lettres (ABCD) correspondent à des segments constituant des conditions limites telles que définies au Tableau 4.2. Les parois latérales sont des frontières imperméables.

Sc.	SA	SN	Géométrie du domaine	Conditions limites concernant l'écoulement	Conditions limites concernant le soluté	Explications	
1	$\checkmark$	$\checkmark$	Catotelme seulement	B : h = 1,70 m C : h = 1,65 m	B : Concentration constante (3 μg/L) C : Solute free exit mass flux	Les scénarios 1 et 2 permettent de représenter l'écoulement selon un gradient	
2	~	$\checkmark$	Catotelme seulement	B : h = 1,70 m C : h = 1,65 m Kd : 0,005 m3/g	B : Concentration constante (3 μg/L) C : Solute free exit mass flux Pente de la fct. d'adsorption : 0,005 m3/g	hydraulique vertical cohérent avec les observations réalisées avant le dénoyage. La comparaison des scénarios 1 et 2 permettra d'estimer l'influence de l'adsorption sur le transport de masse.	
3	$\checkmark$	$\checkmark$	Catotelme seulement	B : h = 1,70 m C : h = 1,60 m	B : Concentration constante (3 μg/L) C : Solute free exit mass flux	Les scénarios 3 et 4 permettent de représenter l'écoulement selon un gradient hydroulique verticel achérent avec les	
4	~	$\checkmark$	Catotelme seulement	B : h = 1,70 m C : h = 1,60 m Kd : 0,005 m3/g	<ul> <li>B : Concentration constante (3 μg/L)</li> <li>C : Solute free exit mass flux</li> <li>Pente de la fct. d'adsorption : 0,005 m3/g</li> </ul>	hydraulique vertical coherent avec les observations réalisées durant le dénoyage. La comparaison des scénarios 3 et 4 permettra d'estimer l'influence de l'adsorption sur le transport de masse.	
5	-	$\checkmark$	Trois couches	A : h = 2,00 m D : h = 1,90 m	A : Concentration constante (3 μg/L) D : Solute free exit mass flux	Les scénarios 5 et 6 permettent de représenter l'écoulement selon un gradient	
6	-	$\checkmark$	Trois couches	A : h = 2,00 m D : h = 1,90 m	A : Concentration constante (3 μg/L) D : Solute free exit mass flux Demi-vie : 500 jours	observations réalisées durant le dénoyage. La comparaison des scénarios 5 et 6 permettra d'estimer l'influence de la filtration colloïdale sur le transport de masse.	

Tableau 4.2 Description des scénarios testés pour l'évaluation du transport de masse

10	۰.	>
1 \( 11	11	<u>م</u>
LOU	11.	C 1
	_	_

7	- 、	1	Trois couches + macropores	A : h = 2,00 m D : h = 1,90 m	A : Concentration constante (3 μg/L) D : Solute free exit	Le scénario 7 permet de représenter l'écoulement selon un gradient hydraulique vertical cohérent avec les observations réalisées durant le dénoyage. La comparaison des scénarios 5 et 7 permettra d'estimer l'influence de macropores sur le transport de masse
---	-----	---	----------------------------------	----------------------------------	--	--

Sc. : Scénario; SA : Application de la solution analytique; SN : Application de simulations numériques; fct : fonction.

# CHAPITRE 5 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

#### 5.1 Charges hydrauliques

Les résultats du suivi piézométrique réalisé du 12 août 2019 au 29 mai 2024 sont présentés aux Figure 5.1 à Figure 5.6. Pour chaque grappe de puits d'observation, les données sont regroupées sur un même graphique de façon à faciliter la comparaison des charges hydrauliques mesurées dans les piézomètres de surface (couleur rose), les piézomètres de profondeur moyenne (couleur verte) et les puits d'observation profonds (couleur bleue). Les informations fournies par *Agnico Eagle Mines Limited* au GRES-UQAT révèlent que pour l'année 2023, le pompage des puits de dénoyage a débuté en avril 2023 et a été maintenu jusqu'en octobre 2023 alors que le pompage des eaux de la fosse a été réalisé de mai 2023 à décembre 2023 (les données de 2024 ne sont pas discutées ici). Ainsi, les données piézométriques mesurées entre août 2019 et mars 2023 peuvent être considérées comme faisant partie de la période de contrôle (pré-dénoyage), alors que les données collectées à partir d'avril 2023 correspondent à la période de dénoyage. La grappe « témoin », située à une plus grande distance de la fosse par rapport aux autres grappes, est également utilisée ici comme site de référence pour évaluer les effets du dénoyage sur les charges hydrauliques au sein des eaux porales de la tourbe à proximité de la fosse. Le Tableau 5.1 présente un sommaire des observations réalisées dans le cadre du programme de suivi des charges hydrauliques.



Figure 5.1 Suivi des charges hydrauliques (h) aux piézomètres de la grappe témoin. Les traits pointillés roses montrent le seuil en-deçà duquel la sonde de surface est dénoyée. S = Surface, M = moyen, P = profond.



Figure 5.2 Suivi des charges hydrauliques (h) aux piézomètres de la grappe centre. Les traits pointillés roses montrent le seuil en-deçà duquel la sonde de surface est dénoyée. S = Surface, M = moyen, P = profond.



Figure 5.3 Suivi des charges hydrauliques (h) aux piézomètres de la grappe nord. Les traits pointillés roses montrent le seuil en-deçà duquel la sonde de surface est dénoyée. S = Surface, M = moyen, P = profond.



Figure 5.4 Suivi des charges hydrauliques (h) aux piézomètres de la grappe sud. Les traits pointillés roses, verts et bleus montrent les seuils en-deçà desquels les sondes sont dénoyées. S = Surface, M = moyen, P = profond.


Figure 5.5 Suivi des charges hydrauliques (h) aux piézomètres de la grappe est. Les traits pointillés roses, verts et bleus montrent les seuils en-deçà desquels les sondes sont dénoyées. S = Surface, M = moyen, P = profond.



Figure 5.6 Suivi des charges hydrauliques (h) aux piézomètres de la grappe ouest. Les traits pointillés roses montrent le seuil en-deçà duquel la sonde de surface est dénoyée. S = Surface, M = moyen, P = profond.

Observations sur la période de référence Grappe de Observations sur la période de dénovage (avril 2023 à piézomètres (août 2019 à mars 2023) décembre 2023) Les données révèlent des variations imposées Les charges hydrauliques les plus faibles ont été enregistrées Témoin par les conditions hydrologiques et en juillet 2023, avec des valeurs qui sont environ 5 cm (Figure 5.1) climatiques. Des périodes d'étiage sont inférieures à celles observées lors des étiages d'été de la observées vers la fin de l'été (août-septembre) période de référence. Vers le mois de novembre 2023, les et vers la fin de l'hiver (mars). Les périodes niveaux ont remonté pour atteindre des valeurs similaires à de hautes eaux s'observent suivant la fonte celles observées en novembre lors de la période de référence. des neiges (avril-mai). Les fluctuations Les données ne permettent pas de conclure si la grappe annuelles de charge hydraulique atteignent témoin est affectée par le dénoyage ou seulement par les environ 40 cm. Les profils enregistrés dans les conditions hydrologiques et climatiques. Ces données sont trois puits d'observation (S-M-P) présentent néanmoins utilisées pour fins de comparaison avec les autres grappes de puits d'observation, lesquelles sont situées plus à des fluctuations saisonnières synchrones. proximité de la fosse. Centre Comme pour la grappe témoin, les données Les charges hydrauliques les plus faibles ont été enregistrées révèlent des variations imposées par les en juillet 2023, avec des valeurs qui sont environ 15 cm (Figure 5.2) conditions hydrologiques et climatiques. Les inférieures à celles observées lors des étiages de la période de périodes d'étiage sont observées vers la fin de référence pour le puits d'observation profond. La baisse de l'été (août-septembre) et vers la fin de l'hiver niveau observée en juillet 2023 au puits d'observation de (mars). Les périodes de hautes eaux profondeur moyenne est moins marquée que celle observée s'observent suivant la fonte des neiges (avrildans le puits profond. La sonde du puits d'observation de mai). Les fluctuations annuelles de charge surface a pour sa part été dénovée en juillet 2023. Pour les hydraulique atteignent environ 25 cm. Les puits d'observation de surface et de profondeur moyenne, les profils enregistrés dans les trois puits données suggèrent un une augmentation des charges d'observation (S-M-P) présentent des hydrauliques de juillet à novembre 2023, pour atteindre des fluctuations saisonnières synchrones. niveaux comparables à ceux observés en novembre lors de la période de référence. Le puits d'observation profond montre pour sa part des niveaux qui sont environ 5 cm inférieurs en novembre 2023 par rapport aux mois de novembre de la période de référence.

Tableau 5.1 Synthèse des principales observations réalisées aux six grappes de piézomètres lors des périodes de référence (août 2019 à mars 2023) et de dénoyage (avril 2023 à décembre 2023)

(Suite)

Nord (Figure 5.3)	Comme pour la grappe témoin, les données révèlent des variations imposées par les conditions hydrologiques et climatiques. Les périodes d'étiage sont observées vers la fin de l'été (août-septembre) et vers la fin de l'hiver (mars). Les périodes de hautes eaux s'observent suivant la fonte des neiges (avril- mai). Les fluctuations annuelles de charge hydraulique sont d'environ 30 cm. Les profils enregistrés dans les trois puits d'observation (S-M-P) présentent des fluctuations saisonnières synchrones.	Les charges hydrauliques les plus faibles ont été enregistrées en juillet 2023, avec des valeurs qui sont environ 15 cm inférieures à celles observées lors des étiages de la période de référence pour le puits d'observation profond. La sonde du puits d'observation de surface a pour sa part été dénoyée en juillet 2023. Pour les puits d'observation de surface et de profondeur moyenne, les données suggèrent un une augmentation des charges hydrauliques de juillet à novembre 2023, pour atteindre des niveaux comparables à ceux observés en novembre lors de la période de référence. Le puits d'observation profond montre pour sa part des niveaux qui sont environ 10 cm inférieurs en novembre 2023 par rapport aux mois de novembre de la période de référence.
Sud (Figure 5.4)	Comme pour la grappe témoin, les données révèlent des variations imposées par les conditions hydrologiques et climatiques. Les périodes d'étiage sont observées vers la fin de l'été (août-septembre) et vers la fin de l'hiver (mars). Les périodes de hautes eaux s'observent suivant la fonte des neiges (avril- mai). Les fluctuations annuelles de charge hydraulique atteignent environ 45 cm. Les profils enregistrés dans les trois puits d'observation (S-M-P) présentent des fluctuations saisonnières synchrones.	Les charges hydrauliques mesurées à la grappe sud, laquelle est à proximité immédiate de la fosse, montrent des variations distinctes des autres grappes lors de la période de dénoyage. Pour l'année 2023, les charges hydrauliques les plus faibles ont été enregistrées en juillet, avec des valeurs qui sont environ 55 cm inférieures à celles observées lors des étiages de la période de référence pour le puits d'observation profond. Une augmentation des niveaux s'observe ensuite de juillet à novembre 2023. Les niveaux ont remonté pour atteindre des valeurs environ 35 cm inférieures à celles observées en novembre lors de la période de référence pour les puits d'observation profond et de profondeur moyenne. La sonde du puits d'observation de surface a pour sa part été dénoyée depuis janvier 2023.

(Suite)

Est (Figure 5.5)	Comme pour la grappe témoin, les données révèlent des variations imposées par les conditions hydrologiques et climatiques. Les périodes d'étiage sont observées vers la fin de l'été (août-septembre) et vers la fin de l'hiver (mars). Les périodes de hautes eaux s'observent suivant la fonte des neiges (avril- mai). Les fluctuations annuelles de charge hydraulique sont de l'ordre de 30 cm.	Il est difficile d'interpréter les variations de charges hydrauliques lors de la période de dénoyage puisque les trois sondes ont été dénoyées lors de l'été 2023. Néanmoins, les données suggèrent une remontée des niveaux d'eau jusqu'en novembre 2023 avec des valeurs comparables à celles observées lors de l'été 2022 pour le puits d'observation profond et le puits d'observation de profondeur moyenne.
Ouest (Figure 5.6)	Comme pour la grappe témoin, les données révèlent des variations imposées par les conditions hydrologiques et climatiques. Les périodes d'étiage sont observées vers la fin de l'été (août-septembre) et vers la fin de l'hiver (mars). Les périodes de hautes eaux s'observent suivant la fonte des neiges (avril- mai). Les fluctuations annuelles de charge hydraulique atteignent plus de 40 cm dans le puits d'observation de surface. Les profils enregistrés dans les trois puits d'observation (S-M-P) présentent des fluctuations saisonnières synchrones.	Les charges hydrauliques les plus faibles ont été enregistrées en juillet 2023, avec des valeurs qui sont environ 10 cm inférieures et 20 cm inférieures à celles observées lors des étiages de la période de référence pour les puits d'observation profond et de profondeur moyenne, respectivement. Vers le mois de novembre 2023, les niveaux ont remonté pour atteindre des valeurs similaires à celles observées en novembre lors de la période de référence pour les puits d'observation de profondeur moyenne et de surface. Le puits d'observation profond montre pour sa part des niveaux qui sont environ 5 cm inférieurs en novembre 2023 par rapport aux mois de novembre de la période de référence.

# 5.2 Comportement hydrogéochimique des lanthanides

Les résultats des analyses chimiques réalisées sur les eaux soumises à la filtration séquentielle sont présentés aux annexes A, B et C. Les statistiques calculées à l'aide de l'extension « *Analysis Toolpack* » de Microsoft Excel sur les 30 échantillons disponibles sont présentées au Tableau 5.2. Les données montrent des distributions variées, allant de relativement symétriques (température, pH, absorbance et As) à fortement asymétriques (conductivité électrique spécifique (CES), Al, Fe, La, Ce et Nd).

	Minimum	Moyenne (écart type)	Médiane	Maximum	
T (°C)	8,2	12,0 (2,2)	11,8	14,6	
pH (unités pH)	4,09	6,02 (1,39)	6,36	7,50	
POR (mV)	51	108 (44)	115	180	
CES (µS/cm)	28	92 (80)	44	204	
Absorbance (AU)	0,20	0,58 (0,28)	0,48	1,22	
Al (µg/L)	16,5	87,4 (97,1)	45,2	466,9	
Mn (µg/L)	2,6	36,3 (27,5)	37,6	68,4	
Fe (µg/L)	15,6	616 (1085)	250	4550	
As (µg/L)	0,21	0,72 (0,36)	0,61	1,30	
La (µg/L)	0,01	0,32 (0,70)	0,05	2,71	
Ce (µg/L)	0,01	0,72 (1,61)	0,09	6,24	
Nd (µg/L)	0,01	0,37 (0,80)	0,05	3,05	

 Tableau 5.2 Statistiques descriptives calculées sur les 30 échantillons d'eau

En complément au Tableau 5.2, la Figure 5.7 présente les absorbances et les concentrations (La, Nd, Ce, As, Mn, Al, Fe) mesurées en fonction des différentes tailles de filtres (0,45 µm, 100 kDa, 30 kDa, 10 kDa, 3 kDa). Les valeurs médianes d'absorbance sont généralement plus élevées pour les filtrats à 0,45 µm et diminuent pour les filtres plus fins. Les intervalles interquartiles se chevauchent pour les filtres à 0,45 µm,100 kDa et 30 kDa, alors que les filtrats à 10 kDa et 3 kDa présentent des valeurs plus faibles. Les médianes des concentrations pour les lanthanides retenus à

la Figure 5.7 (La, Nd et Ce) diminuent systématiquement avec la diminution de la taille des filtres. Comme pour l'absorbance, les intervalles interquartiles se chevauchent pour les filtrats à 0,45  $\mu$ m,100 kDa et 30 kDa, alors que les filtrats à 10 kDa et 3 kDa présentent des valeurs plus faibles. Les concentrations médianes en As diminuent légèrement en fonction de la taille des filtres alors que les intervalles interquartiles se chevauchent pour toutes les tailles de filtres. Cela suggère que l'As se trouve principalement sous forme dissoute et que les données sont moins dépendantes de la filtration séquentielle. Les médianes des concentrations en Fe et Al sont les plus élevées pour les filtrats à 0,45  $\mu$ m,100 kDa et 30 kDa. Le Mn semble pour sa part présenter un comportement hydrogéochimique distinct, alors que les concentrations médianes diminuent peu lors de la séquence de filtration et que les intervalles interquartiles interquartiles se recoupent pour l'ensemble des filtrats. De façon générale, les données suggèrent que la proportion de La, Nd, Ce, Al et Fe sous forme dissoute (< 3 kDa) est faible et que ces éléments sont principalement associés à la phase colloïdale. En revanche, l'As et le Mn semblen préferentiellement présents sous forme dissoute.

La matrice de corrélation calculée pour les éléments préalablement discutés (Tableau 5.3) présentant les coefficients de corrélation « R », suggère des corrélations significatives entre Al, Fe, La, Ce et Nd. Deux principales hypothèses pourraient expliquer les corrélations entre les lanthanides, le Fe et l'Al. D'une part, la présence de colloïdes inorganiques constitués d'oxyhydroxydes de Fe et Al pourraient influencer la répartition des lanthanides dans les fractions < 0,45 µm. D'autre part, la corrélation pourrait simplement résulter du fait que les concentrations en Al, Fe et lanthanides sont contrôlées par des processus hydrogéochimiques similaires (p. ex. : complexation avec la matière organique). Les sous-sections qui suivent traitent plus en détails de la répartition des différentes espèces dissoutes dans les différents filtrats afin d'élucider les hypothèses précitées et d'améliorer la compréhension des processus de mobilisation, d'immobilisation et de transport des lanthanides.



Figure 5.7 Absorbance et concentrations dissoutes mesurées dans les eaux porales de la

tourbière

Tableau 5.3 Matrice de corrélation entre sept éléments sélectionnés

	Al	Mn	Fe	As	La	Ce	Nd
Al	1						
Mn	0,20	1					
Fe	0,92	0,15	1				
As	-0,08	0,67	-0,28	1			
La	0,87	0,34	0,93	-0,27	1		
Ce	0,87	0,33	0,94	-0,27	1	1	
Nd	0,87	0,33	0,94	-0,28	1	1	1

## 5.2.1 Concentrations des lanthanides dans les différentes fractions

Comme préalablement discuté, les données révèlent une décroissance marquée de la concentration des lanthanides lors de la filtration séquentielle, les concentrations les plus élevées étant systématiquement mesurées dans la fraction filtrée à 0,45 µm et les concentrations les plus faibles étant observées dans la fraction < 3 kDa. Les données révèlent une forte corrélation dans la concentration des différents lanthanides dans les différentes fractions filtrées. Ainsi, afin d'alléger le texte, seules les données concernant le Nd sont présentées ici. La Figure 5.8 illustre les concentrations en Nd mesurées dans les différents filtrats pour les différents sites d'échantillonnage pris individuellement. Les données suggèrent que la fraction dissoute (< 3 kDa) de Nd représente 8-44% du Nd présent dans la phase < 0,45 μm. Outre le site AKA B-S qui présente une chute marquée de concentration entre la fraction 0,45 µm et la fraction 100 kDa, les données suggèrent une décroissance progressive des concentrations lors de la séquence de filtration. Cela tend à suggérer que les colloïdes sont répartis dans l'ensemble des fractions et non préférentiellement concentrés dans une fraction de taille spécifique. Les constats issus des analyses sont cohérents avec les données disponibles dans la littérature scientifique en ce qui concerne les rivières, dont certaines riches en matière organique. À titre d'exemple, Deberdt et al. (2002) ont estimé que plus de 60% du Nd dans les fleuves Caroni, Orinoco, Amazon, Madeira et Solimoes est présent sous forme colloïdale. De plus, Ingri et al. (2000) ont évalué que moins de 5% des lanthanides se retrouvent dans la fraction  $\leq 3$  kDa dans la rivière Kalix (qui se caractérise par des concentrations élevées en matière organique dissoute), en Suède. La décroissance observée dans les concentrations de lanthanides avec la séquence de filtration implique la prédominance de la phase colloïdale, mais d'autres espèces doivent être considérées afin d'évaluer la nature de ces colloïdes. Les substances les plus susceptibles de constituer les colloïdes sont les oxyhydroxydes de Fe-Mn-Al et la matière organique (Gaillardet et al., 2003). Ainsi, les concentrations en Fe, Mn, Al et en carbone organique dissous sont analysées plus en détail ici. Les espèces les plus susceptibles de constituer les colloïdes inorganiques (Fe-Mn-Al) sont abordés en premier lieu. Les Figure 5.9, Figure 5.10 et Figure 5.11 montrent respectivement les concentrations en Fe, Mn et Al mesurées dans les différents filtrats. Les concentrations en Fe présentent une décroissance systématique entre la fraction à 0,45 µm et la fraction < 3 kDa pour chacun des sites d'échantillonnage. Cela suggère que le fer présent dans la fraction < 0,45 µm serait principalement sous forme colloïdale. Les concentrations en Mn sont pour leur part similaires dans l'ensemble des filtrats, suggérant que l'espèce dissoute Mn<sup>2+</sup> est dominante. Il semble ainsi peu probable que des colloïdes inorganiques constitués d'oxyhydroxydes de Mn ne soient abondants dans les eaux échantillonnées. Le découplage entre le Fe et le Mn représente une observation importante et illustre la propension du Mn à demeurer en solution de façon préférentielle par rapport au Fe pour les conditions prévalant dans les eaux échantillonnées. Comme pour le Fe, les données associées à l'Al suggèrent une diminution progressive des concentrations lors de la séquence de filtration, à l'exception du site AKA B-S. Néanmoins, il incombe de souligner que les concentrations en Al sont significativement plus faibles que les concentrations en Fe. Ainsi, il semble juste de proposer que les oxyhydroxydes de Fe sont susceptibles de représenter la principale forme de colloïdes inorganiques dans les eaux du site, alors que les colloïdes d'Al sont susceptibles d'être présents en moindre proportion. Néanmoins, une évaluation plus poussée des indices de saturation des oxyhydroxydes de Fe et Al sera requise afin de mieux évaluer leur occurrence potentielle (section 5.2.3).

L'évaluation de la répartition de la matière organique dans les différents filtrats s'avère complexe en raison de problèmes méthodologiques. Les essais méthodologiques ont révélé que les cartouches de filtration utilisées induisent une contamination en carbone organique dissous (COD) lors de la filtration séquentielle. Cela se manifeste par une augmentation marquée des concentrations en COD mesurées dans les filtrats lorsque la procédure est appliquée avec de l'eau distillée (voir annexe B). Les cartouches de filtration sont constituées de cellulose recyclée et il semble que la procédure de filtration par centrifugation induit la migration d'une substance organique (vraisemblablement de la cellulose) dans le filtrat. Lorsque les analyses sont réalisées par combustion avec l'analyseur de carbone Shimadzu (CEAEQ, 2016), la contamination organique issue de la procédure excède les concentrations mesurées dans les eaux échantillonnées. Face à ce constat, il a été décidé d'analyser les filtrats par spectrophotométrie afin de mesurer l'absorbance à 254 nm, un paramètre reconnu comme étant souvent lié à la concentration de matière organique dissoute dans l'eau (Brandstetter et al., 1996; Edzwald et al., 1985; Peacock et al., 2014). Les tests réalisés en laboratoire ont révélé que les filtrats contaminés par une substance organique issue des filtres ne présentent aucune absorbance à 254 nm, alors que les filtrats associés aux échantillons filtrées uniquement à 0,45 µm et aux standards de référence présentent des absorbances qui sont corrélées avec les teneurs en COD mesurées par combustion (Figure 5.12). Une telle observation s'avère cohérente avec la Loi de Beer-Lambert (Swinehart, 1962). La mesure réalisée ici par absorbance ne permet pas une quantification précise du COD, mais elle est utilisée comme une indication semi-quantitative

indirecte de l'abondance du COD dans les filtrats. Pour une estimation indirecte des concentrations en COD, les données d'absorbance mesurées dans les filtrats à 0,45  $\mu$ m (non contaminés) sont comparées aux résultats des mesures de COD par combustion (Figure 5.12). Les données d'absorbance mesurées lors des filtrations séquentielles montrent une diminution progressive en passant de 0,45  $\mu$ m à 3 kDa (Figure 5.13). En s'appuyant sur la droite de régression présentée à la Figure 5.12, il est estimé, de façon très approximative, que la diminution des concentrations en COD lors de la séquence de filtration est de l'ordre de 30-60%. Cette observation tend à suggérer que les colloïdes organiques pourraient significativement influencer la mobilité des lanthanides dans la fraction < 0,45  $\mu$ m.



Figure 5.8 Concentrations de Nd mesurées lors des filtrations séquentielles



Figure 5.9 Concentrations de Fe mesurées lors des filtrations séquentielles



Figure 5.10 Concentrations de Mn mesurées lors des filtrations séquentielles



Figure 5.11 Concentrations d'Al mesurées lors des filtrations séquentielles



Figure 5.12 Corrélation observée entre l'absorbance à 254 nm et les concentrations en COD dans les filtrats à 0,45 µm



Figure 5.13 Absorbances à 254 nm mesurées lors des filtrations séquentielles (les étiquettes de données représentent l'estimation de concentration en COD selon l'équation de la Figure 5.12)

## 5.2.2 Profils normalisés de lanthanides dans les différentes fractions

L'utilisation de profils normalisés présentés sous forme de graphiques s'avère pertinente pour analyser les concentrations de lanthanides dans les eaux naturelles (Section 2.2.1). Ici, deux approches sont retenues. Des profils de concentrations normalisées au North American Shale Composite (NASC) sont d'abord réalisés pour évaluer les pentes et points d'inflexion dans les profils de lanthanides. Des profils de concentration des lanthanides dans les différents filtrats (100-30-10-3 kDa) normalisés aux concentrations mesurées dans la fraction filtrée à 0,45 µm sont ensuite produits pour évaluer si la filtration séquentielle engendre des changements dans l'abondance relative des différents lanthanides. Il s'agit d'approches couramment utilisées pour analyser les concentrations des lanthanides dans les eaux naturelles (Deberdt et al., 2002; Gaillardet et al., 2003; Goldstein et Jacobsen, 1988). Dans la présente étude, deux modèles conceptuels sont proposés pour faciliter l'interprétation des données sur les profils normalisés (Figure 5.14). Le profil théorique A présente une pente positive. Considérant l'enrichissement en lanthanides légers (par rapport aux lanthanides lourds) dans la phase colloïdale des eaux de surface (Gaillardet et al., 2003), une pente positive suggérerait une faible abondance de colloïdes. À l'opposé, une pente négative (profil B) implique un enrichissement en lanthanides légers. La présence de lanthanides légers associés à des colloïdes pourrait expliquer une telle tendance. Finalement, le profil C présente une anomalie positive ou négative en Eu, indépendamment de sa pente. Une anomalie en europium (Eu) implique un lien avec la source géogénique car le fractionnement de l'europium par rapport aux autres lanthanides a lieu lors de la formation des roches et minéraux et non au sein de l'hydrosphère. Une anomalie positive pourrait être associée à l'altération des feldspaths. Les anomalies en Ce ne sont pas abordées dans le modèle conceptuel proposé ici car les résultats obtenus ne mettent pas en évidence de telles anomalies. Les profils de lanthanides dans la fraction 0,45 µm normalisés au NASC (Figure 5.15) présentent dans l'ensemble une légère pente négative, ce qui implique un enrichissement en lanthanides légers par rapport aux lanthanides lourds. Cela correspond au profil de type B du modèle conceptuel (Figure 5.14) et suggère la présence de colloïdes pour lesquels les lanthanides légers ont une forte affinité. Les profils des sites B-S, T-S et RN présentent une légère inflexion positive au niveau de l'europium. La séquence de filtration (Figure 5.16, Figure 5.17, Figure 5.18 et Figure 5.19) semble impliquer une légère diminution dans les pentes des profils normalisés. Cela serait cohérent avec l'hypothèse voulant que les lanthanides légers, préférentiellement associés aux colloïdes, sont enrichis par rapport aux lanthanides lourds

lorsque les colloïdes sont abondants. Lors de la filtration séquentielle, des colloïdes sont retenus et l'enrichissement en lanthanides légers s'atténue progressivement. La principale modification concerne toutefois l'accentuation de l'anomalie en europium pour le site B-S dans la fraction à 3 kDa. Cela suggère que pour le site B-S, la fraction de lanthanides dissous (sous forme 3+) serait distincte de la fraction colloïdale. Cela pourrait s'expliquer par la présence de minéraux comportant les lanthanides dans leur structure dans la fraction colloïdale et ne présentant pas d'anomalie en Eu. La présence de tels minéraux en phase colloïdale a notamment été inférée dans des eaux de rivières par Deberdt et al. (2002). Il incombe aussi de souligner que les profils mettent en évidence des concentrations en lanthanides qui sont significativement plus élevées au site C-P (eaux échantillonnées au fond de la tourbière) par rapport aux autres échantillons. Selon toute vraisemblance, cette observation s'explique par une plus grande abondance de colloïdes au sein du catotelme, où la matière organique plus décomposée pourrait contribuer à une formation accrue de colloïdes. Le ruisseau nord, qui draine la tourbière, présente pour sa part des concentrations en lanthanides qui sont inférieures à celles mesurées dans les eaux porales de la tourbière. Cela pourrait indiquer qu'une partie des colloïdes issus de la tourbière sont retenus lors de l'écoulement avant la décharge des eaux vers le ruisseau. Il pourrait s'agir d'un phénomène de filtration colloïdale (Molnar et al., 2015). Une dilution par les eaux de pluie pourrait aussi expliquer en partie cette observation. Bien que les colloïdes puissent être mobiles dans les matrices poreuses (Molnar et al., 2015), des processus physiques de rétention des colloïdes sont aussi inférés dans la littérature scientifique. Spielman-Sun et al. (2024) font notamment mention de processus d'agrégation susceptibles d'immobiliser les colloïdes au sein de la matrice poreuse lors du transport. Un tel processus ne serait pas exclu au sein de la matrice poreuse de la tourbe.



Figure 5.14 Modèles conceptuels pour l'évaluation des profils de lanthanides normalisés au NASC et à la fraction 0,45 µm



Figure 5.15 Profils de lanthanides dans la fraction 0,45 µm normalisés au NASC



Figure 5.16 Profils de lanthanides dans la fraction 100 kDa normalisés au NASC



Figure 5.17 Profils de lanthanides dans la fraction 30 kDa normalisés au NASC



Figure 5.18 Profils de lanthanides dans la fraction 10 kDa normalisés au NASC



Figure 5.19 Profils de lanthanides dans la fraction 3 kDa normalisés au NASC

Les profils de lanthanides normalisés à la fraction 0,45 µm sont présentés aux Figure 5.20 à Figure 5.23. Les résultats obtenus montrent des différences significatives dans les profils de concentrations de lanthanides pour les fractions 100-30-10-3 kDa normalisés aux filtrats à 0,45 µm. Certains profils peuvent notamment être évalués selon le modèle conceptuel proposé à la Figure 5.14. Par exemple, le profil obtenu pour la fraction 100 kDa pour le site B-S présente une pente positive marquée (profil conceptuel de type A), ce qui suggère que l'enrichissement en lanthanides légers pourrait être associée à cette fraction de taille des colloïdes. Les profils permettent aussi de

mettre en évidence des anomalies Eu marquées. Par exemple, le profil obtenu pour le site T-S présente une anomalie négative en Eu qui est particulièrement marquée dans la fraction 30 kDa, alors que le profil B-S présente une anomalie positive en Eu dans la fraction 10 kDa. L'explication la plus plausible pour expliquer ces profils de type C serait qu'il existe dans la phase colloïdale des minéraux comportant des lanthanides dans leur structure et qui présentent des anomalies Eu. La séparation de ces minéraux lors de la filtration séquentielle pourrait expliquer les changements observés dans les anomalies Eu. Si cette hypothèse s'avère véridique, elle implique que les colloïdes comportant les lanthanides dans leur structure (équation 4) ne sont pas négligeables.



Figure 5.20 Profils de lanthanides dans la fraction 100 kDa normalisés à la fraction 0,45 µm



Figure 5.21 Profils de lanthanides dans la fraction 30 kDa normalisés à la fraction 0,45 µm



Figure 5.22 Profils de lanthanides dans la fraction 10 kDa normalisés à la fraction 0,45 µm



Figure 5.23 Profils de lanthanides dans la fraction 3 kDa normalisés à la fraction 0,45  $\mu m$ 

#### 5.2.3 Modèle de spéciation des lanthanides et indices de saturation

Les indices de saturation des eaux échantillonnées vis-à-vis différentes phases minérales sont présentées à la Figure 5.25 pour les différentes fractions récupérées lors de la filtration séquentielle (0,45 µm, 100 kDa, 30 kDa, 10 kDa et 3 kDa). Des phases minérales comportant soit Fe, Al ou Mn dans leurs structures sont retenues, considérant que ces éléments sont reconnus comme étant les plus abondants dans la fraction inorganique des colloïdes présents dans les eaux naturelles (Gaillardet et al., 2003). Les indices de saturation ainsi calculés ne permettent pas de confirmer ou d'infirmer la présence de différentes phases minérales dans les filtrats, mais ils permettent d'estimer la propension de minéraux à précipiter ou se dissoudre. Les résultats présentés à la Figure 5.24 permettent d'illustrer les indices de saturation calculés pour 34 phases minérales. La plupart de ces phases présentent des indices de saturation < 0, ce qui suggère que relativement peu de minéraux auraient tendance à précipiter dans les conditions prévalant dans les eaux échantillonnées. De façon générale, les données suggèrent de surcroît une diminution progressive des indices de saturation avec la séquence de filtration (Figure 5.25), ce qui est cohérent avec la diminution des concentrations de plusieurs éléments mesurées dans les filtrats (Section 5.2.1). Les hydroxydes et oxides de fer (Fe<sub>3</sub>(OH)<sub>8(s)</sub>, ferrihydrite, ferrihydrite (aged), goethite, hématite, lepidocrocite, maghemite, magnesioferrite, magnetite) présentent des IS positifs dans certains filtrats à 0,45 µm. Les Al(OH)<sub>3</sub> (Soil), boehmite, gibbsite (C), hercynite montrent parfois une sursaturation pour les filtrats 0,45 µm, 100 kDa et 30 kDa avec une tendance à la diminution, passant à un état de sous-saturation pour les filtrats 10 kDa et 3 kDa. L'Al(OH)<sub>3</sub> (am) et l'Al<sub>2</sub>O<sub>3(s)</sub> montrent aussi une tendance à la sous-saturation.

Le site AKA C-P présente les échantillons au sein desquels les concentrations des espèces mesurées sont les plus élevées. Dans les échantillons issus de ce site, les phases minérales considérées sont généralement sous-saturées ou proches de la saturation. L'Al(OH)<sub>3</sub>, la gibbsite et la ferrihydrite sont notamment proches de la saturation (IS  $\approx$  0). Il semble probable que ces phases puissent constituer des colloïdes inorganiques dans les eaux échantillonnées. La ferrihydrite est effectivement abondante dans certains sols organiques (Childs, 1992) et inférée comme une composante importante du pool colloïdale au sein de sols et cours d'eaux (Davranche et al., 2020; Hirst et al., 2022). La gibbsite a pour sa part été identifiée comme une composante importante du pool solloïdale au sein versant boréal. Ces phases pourraient

vraisemblablement influencer la mobilité des lanthanides et correspondre au terme  $L(S)_n$  de l'équation 4 (Section 2.2.1). Il n'est pas exclu que des phases minérales cristallines puissent aussi être présentes dans les fractions < 0,45 µm. Ces phases correspondraient au terme  $[L]_{STR}$  de l'équation 4 (Section 2.2.1). Néanmoins, les données disponibles ne permettent pas d'évaluer la présence de minéraux comportant des lanthanides dans leur structure au sein des filtrats.

Les données illustrées à la Figure 5.25 suggèrent que les indices de saturation de plusieurs phases minérales diminuent avec la séquence de filtration. Or, du point de vue théorique et conceptuel, seules les valeurs calculées avec les concentrations mesurées dans la phase <3 kDa sont cohérentes. Par exemple, s'il est assumé qu'une part significative du Fe et de l'Al se trouve sous forme colloïdale, alors l'utilisation des concentrations dans les filtrats > 3 kDa implique une surestimation importante des concentrations (et activités) réellement dissoutes et, par le fait même, une surestimation des indices de saturation calculés. Du point de vue méthodologique, les données mettent en lumière le biais induit par la filtration à 0,45 µm lorsque les concentrations des espèces dissoutes dans le filtrat sont utilisées pour le calcul d'indices de saturation et que certaines substances sont associées aux colloïdes. Il incombe aussi de souligner que la cinétique des réactions de mise en solution des minéraux peut être dépendante de la taille des particules (et de leur surface spécifique). Lorsque la taille des particules diminue, la stabilité diminue en raison d'une plus grande surface énergétique, favorisant la mise en solution (Pokrovsky et al., 2016; Vasyukova et al., 2010; Vasyukova et al., 2012). Ainsi, pour les phases sous-saturées, ce seraient théoriquement les colloïdes les plus petits (3-10 kDa) qui auraient tendance à passer en solution avec une cinétique de réaction plus grande.









Figure 5.24 Indices de saturation des minéraux en fonction des différentes fractions de la séquence de filtration



Figure 5.25 Indices de saturation des minéraux en fonction des différentes fractions de la séquence de filtration

Les calculs réalisés avec le *Stockholm Humic Model* (SHM) dans Visual MINTEQ permettent d'estimer la proportion des lanthanides complexés à la matière organique dissoute. En utilisant les concentrations de COD mesurées dans la fraction 0,45  $\mu$ m, les calculs suggèrent que les lanthanides seraient en quasi-totalité (~ 99 %) complexés avec la matière organique (Figure 5.26). Les calculs suggèrent aussi que des proportions d'environ 15 à 66% de Fe<sup>2+</sup> et 8 à 55% de Mn<sup>2+</sup> pourraient être liés à la matière organique (Figure 5.27). Les calculs ainsi réalisés ne permettent toutefois pas de déterminer précisément la proportion des lanthanides, Fe et Mn réellement associés à la matière organique dissoute. Cela s'explique par le fait que les caractéristiques des colloïdes ne sont pas directement considérées dans le SHM. Cela étant dit, à la lumière des données disponibles, tout indique que les lanthanides des échantillons prélevés ici seraient très largement associés à un pool de matière organique colloïdale et dissoute.



Figure 5.26 Comparaison entre les formes dissoutes de Sm et Nd et leurs formes associées à la matière organique dissoute



Figure 5.27 Comparaison entre les formes dissoutes de Fe et Mn et leurs formes associées à la matière organique dissoute

La spéciation des lanthanides (ici, Nd, Sm, La et Ce sont retenus pour l'analyse) est illustrée par la Figure 5.28, qui présente les divers complexes que ces éléments peuvent former en présence d'acide fulvique (FA). Les pourcentages de chaque espèce (Nd, Sm, La, Ce) sont présentés dans les graphiques en fonction de la séquence de filtration. Les calculs suggèrent que les ions libres ( $L^{3+}$ ) représentent moins de 1 % des concentrations de lanthanides dans les filtrats. Les résultats suggèrent que les complexes FA- $L^{3+}G(aq)$  et FA<sub>2</sub>- $L^+(aq)$  représentent l'essentiel des concentrations de lanthanides (Figure 5.29).



Figure 5.28 Distribution des proportions des espèces formées à partir des Nd, Sm, La, et Ce et d'acide fulvique lors des filtrations séquentielles



Figure 5.29 Distribution des proportions des espèces formées à partir des Nd, Sm, La, et Ce et d'acide fulvique en fonction du pH

#### 5.2.4 Modèle conceptuel et théorique de transport des lanthanides

Les calculs réalisés avec la solution d'Ogata (1970) et grâce à des simulations numériques réalisées dans SEEP/W et CTRAN/W permettent d'évaluer les processus d'écoulement et de transport de masse pour le modèle conceptuel 2D en coupe présenté à la Figure 4.4, pour les 7 scénarios décrits au Tableau 4.2. La Figure 5.30 présente les résultats obtenus pour les différents scénarios testés. Pour l'ensemble des scénarios, les concentrations rapportées à la Figure 5.30 correspondent aux valeurs calculées (Solution d'Ogata, 1970) ou simulées (SEEP/W et CTRAN/W) à la condition limite située à la base du modèle. Il incombe de souligner que les résultats des scénarios 2 et 4 ne sont pas présentés sur la Figure 5.30. Les calculs réalisés révèlent que pour une valeur de coefficient de partition  $K_d = 5000 l/kg$  tel que proposé par Sheppard et al. (2009) pour l'adsorption de Nd sur la tourbe, le temps requis pour que le front de propagation du soluté  $\frac{c}{c_0} = 0.5$  atteigne la base du modèle serait de l'ordre de milliers d'années. Cela suggère qu'en l'absence de colloïdes, le Nd (et les autres lanthanides) seraient à toute fin pratique immobiles dans la tourbe ou que le coefficient de partition utilisé ici n'est pas représentatif des conditions observées dans la tourbe. La comparaison des scénarios 1 et 3 permet d'évaluer l'influence d'une augmentation du gradient hydraulique vertical en réponse au dénoyage. Dans la présente étude, le scénario 1 est utilisé pour représenter les conditions avant l'initiation du dénoyage de la fosse alors que le scénario 3 est utilisé pour représenter les conditions après l'initiation du dénoyage de la fosse. Les résultats obtenus sont très comparables pour la solution d'Ogata (1970) et pour les simulations dans SEEP/W et CTRAN/W, comme en témoigne la quasi-superposition des courbes pour ces scénarios à la Figure 5.30. Ces mêmes résultats suggèrent qu'une augmentation du gradient hydraulique vertical entraîne une augmentation de la vitesse de transport du soluté, les courbes de restitution se décalant vers la gauche dans le graphique. Cette augmentation de vitesse de transport s'accompagne d'un changement dans la forme de la courbe de restitution qui devient moins évasée pour le scénario 3 que pour le scénario 1. Cela résulte du fait qu'une propagation plus rapide du soluté limite la durée sur laquelle les phénomènes de dispersion peuvent s'observer. Tel que rapporté au Tableau 4.2, les scénarios 1 à 4 comportaient une seule couche, laquelle visait à représenter le catotelme. En comparaison, les scénario 5 et 6 comportent trois couches (acrotelme, catotelme, sol inorganique) et le gradient hydraulique vertical y étant imposé est identique à celui du scénario 2. Les données présentées sur la Figure 5.30 révèlent que l'ajout de l'acrotelme et de

la couche inorganique au modèle ne modifie pas significativement les résultats. Cela représente un intérêt notamment pour souligner le potentiel d'utilisation de la solution d'Ogata (1970) (défini pour une seule couche) pour étudier le transport de masse vertical dans la tourbe. Le scénario 6 présente des simulations réalisées afin d'évaluer comment se manifesteraient les effets de phénomènes de filtration colloïdale sur le transport de soluté. Comme discuté à la section 2.2.3, le phénomène de filtration colloïdale implique l'immobilisation de colloïdes sur la matrice poreuse (Molnar et al., 2015). Ce processus est représenté ici par l'utilisation de fonctions de décroissance (voir section 2.2.3) pour le soluté. Les résultats obtenus pour le scénario 6, avec des demi-vies de 500 j et 250 j, sont illustrés à la Figure 5.30. Les résultats illustrent que le phénomène de filtration colloïdale pourrait limiter la concentration maximale de soluté à la sortie du modèle, sans toutefois modifier la vitesse de transport et la dispersion du soluté. Donc, un important manque de connaissances scientifiques persiste au sujet de la filtration colloïdale lors des écoulements dans la matrice poreuse de la tourbe. Il s'agit d'un sujet représentant une avenue de recherche originale, comme le soulignent notamment McCarter et al. (2020). Le scénario 7 permet, pour sa part, de représenter l'effet de macropores sur le transport de masse. Les résultats suggèrent que les macropores pourraient augmenter significativement la vitesse de transport du soluté (courbe verte sur la Figure 5.30). Du point de vue conceptuel, l'effet des macropores tels que représentés ici est comparable la stratégie retenue par Chesnaux et al. (2012) pour simuler le transport de masse dans le roc fracturé. Conceptuellement, une matrice poreuse de tourbe ayant une très faible conductivité hydraulique et étant entrecoupée de macropores pourrait présenter des caractéristiques similaires à celles du roc fracturé lors du transport de masse dissoute. Dans leur analyse, Chesnaux et al. (2012) suggèrent que les fractures dans le roc peuvent engendrer des chemins d'écoulement préférentiels qui favorisent les échanges hydrogéochimiques entre le roc et un aquifère granulaire. Similairement, dans le cadre de la présente étude, le modèle conceptuel testé suggère que la présence de macropores dans la tourbe pourrait créer des chemins préférentiels ayant un impact significatif sur les échanges hydrogéochimiques entre la tourbe et le substrat inorganique. Le phénomène est illustré à la Figure 5.31, laquelle permet de comparer les résultats des scénarios 3 et 7 tels que simulés avec SEEP/W et CTRAN/W. Pour le scénario 3, les écoulements sont exclusivement verticaux et les concentrations varient selon z mais sont homogènes selon x. Cela est illustré sur la Figure 5.31B qui présente les concentrations de soluté simulées dans CTRAN/W à t = 50 i pour le scénario 3. La Figure 5.31B montre des isocontours horizontaux de concentration, et des vecteurs de flux de masse dissoute verticaux, orientés vers le bas. Cela est cohérent avec les frontières imperméables imposées sur les parois latérales du modèle et les conditions de charges constantes imposées à la base et au sommet du modèle. Les résultats obtenus pour le scénario 7 (Figure 5.31A) sont différents; ils illustrent l'effet des macropores à titre de conduits préférentiels pour le transport de masse. Les résultats suggèrent aussi que les macropores pourraient engendrer des hétérogénéités significatives dans la distribution spatiale des concentrations de soluté.



Figure 5.30 Concentrations de soluté calculées et simulées pour les 7 scénarios retenus (voir section 4.5 pour la description des scénarios)


Figure 5.31 Concentrations de soluté simulées pour les scénarios 7 (A) et 3 (B). Le scénario 7 comporte trois couches et des macropores alors que le scénario 3 comporte une seule couche (catotelme) représentée comme un milieu homogène, sans macropore.

#### 5.3 Synthèse et retour sur le fil conducteur de l'étude

Les démarches associées à la réalisation de l'objectif spécifique 1 (sections 4.1 et 5.1) ont permis de conclure que le dénoyage de la fosse Akasaba Ouest a induit un changement mesurable dans les charges hydrauliques au sein de la tourbe. La baisse des charges hydrauliques semble plus marquée dans les grappes de piézomètres les plus proximales à la fosse (sud, centre, nord, est) et moins marquée à plus grande distance (grappes ouest et témoin). À proximité de la fosse, les données suggèrent le dénoyage de l'acrotelme et une augmentation de la composante verticale (vers le bas) du gradient hydraulique. Ainsi, les données suggèrent que le dénoyage pourrait favoriser le transport de masse par advection depuis les eaux porales de la tourbe vers le milieu poreux inorganique sous-jacent. Les travaux réalisés pour l'atteinte de l'objectif spécifique 2 (sections 4,2, 4,3, 4,4 et 5,2) permettent pour leur part de mieux comprendre comment les lanthanides et certains autres éléments traces métalliques sont mobilisés dans les eaux porales de la tourbe. Les analyses chimiques, les essais réalisés par ultrafiltration et les calculs de spéciation suggèrent que les lanthanides présents dans la fraction < 0,45 µm sont principalement présents sous forme colloïdale. Les colloïdes auxquels sont associés les lanthanides semblent principalement de nature organique, bien que le rôle des oxyhydroxydes de fer en phase colloïdale puisse aussi être significatif. Ainsi, l'évaluation du transport des lanthanides dans les eaux porales de la tourbe devra prendre en compte des processus de mobilisation et d'immobilisation des colloïdes. Les simulations réalisées dans SEEP/W et CTRAN/W demeurent théoriques, en ce sens qu'elles sont appliquées uniquement à un système 2D (coupe) conceptuel. Néanmoins, les simulations suggèrent qu'une augmentation du gradient hydraulique (comme observé lors des travaux associés à l'OS1) aurait pour effet d'augmenter de façon sensible la mobilisation des lanthanides. Les simulations suggèrent que les phénomènes de sorption sont susceptibles de ralentir significativement la migration des lanthanides, même sur une courte distance. Or, il n'est pas exclu que les lanthanides soient principalement associés par sorption à des colloïdes mobiles dans l'eau et non à la matrice solide de la tourbe. Ainsi, le phénomène de filtration colloïdale, qui implique la rétention d'une partie des colloïdes dans la matrice poreuse devra être étudié plus en détail. Ce phénomène a été abordé ici par l'ajout d'une demi-vie dans la simulation du transport de masse, en assumant que la filtration colloïdale imposera une limite supérieure aux flux de lanthanides, sans toutefois engendrer un retard dans leur migration (comme c'est le cas pour la sorption). Finalement, les modèles suggèrent aussi que la présence de macropores, communément rapportées dans les environnements tourbeux

(Comas et al., 2005; Holden et Burt, 2002; Moore et al., 2024), pourrait influencer de façon importante la mobilisation des lanthanides. Ces constats suggèrent que la prise en compte (1) de l'augmentation des flux par advection induits par le dénoyage, (2) de la filtration colloïdale et (3) du rôle des macropores sur les écoulements devront être considérés comme des sujets prioritaires pour la simulation des écoulements et du transport des lanthanides dans les modèles qui seront développés pour représenter plus fidèlement les conditions prévalant au site à l'étude.

Il incombe de souligner que les travaux associés aux deux objectifs spécifiques impliquent plusieurs sources d'incertitudes. D'une part, les 18 puits d'observation (installés en 6 grappes) ne permettent que des lectures ponctuelles des charges hydrauliques et des variations spatiales qui pourraient être observées même à l'échelle locale. Notamment, un puits d'installation ayant sa crépine installée dans un macropore pourrait présenter des charges hydrauliques significativement différentes de celles observées dans la matrice poreuse de la tourbe à proximité. Les approches de calcul et de modélisation présentent aussi des limites importantes. Par exemple, les calculs réalisés avec le Stockholm Humic Model s'appuient sur une base de données qui n'a pas spécifiquement été développée pour représenter les eaux porales des tourbières. Les simulations réalisées ici avec SEEP/W considèrent uniquement l'écoulement en conditions saturées. Or, pour mieux évaluer les processus associés au dénoyage, la prise en compte des écoulements et du transport de masse en conditions non-saturées paraît critique. De surcroît, le modèle CTRAN/W est conçu pour simuler le transport de masse dissoute et non le transport des lanthanides. L'approche retenue ici implique d'estimer l'effet de la filtration colloïdale par l'ajout d'une demi-vie dans les simulations. Or, les demi-vies choisies ici sont arbitraires et visaient à évaluer leurs effets uniquement de façon théorique. Dans l'ensemble, le développement de modèles plus sophistiqués sera requis dans les prochaines étapes de la programmation de recherche. De tels modèles devront être vérifiés et comparés à des mesures de laboratoire et de terrain (à différents stades du dénoyage). Considérant la complexité du système étudié, qui implique d'évaluer le transport de masse dissoute et colloïdale en régime transitoire, en conditions saturées et non-saturées, pour des éléments non conservateurs (les lanthanides), il est proposé ici que les prochaines simulations devraient porter sur la modélisation d'essais réalisés en laboratoire sur des colonnes. Un travail de laboratoire en conditions contrôlées permettrait de mieux évaluer l'influence de différents paramètres (p. ex. : gradients hydrauliques, conditions physico-chimiques in situ, processus de sorption, filtration colloïdale) sur le transport des colloïdes et de développer des simulations plus appliquées que les

simulations théoriques et conceptuelles réalisées ici. Le déploiement des approches de modélisation à l'échelle terrain pourraient faire l'objet d'une étape subséquente, lorsque les mécanismes de mobilisation et d'immobilisation dans la tourbe seront mieux quantifiés.

#### CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Cette étude ciblait l'évaluation des processus de mobilisation et d'immobilisation des lanthanides dans les eaux porales d'une tourbière située à proximité immédiate de la mine à ciel ouvert Akasaba Ouest. Le projet d'exploitation de cette mine a débuté en 2023. Les puits d'observation déjà installés dans la tourbière lors d'une étude antérieure, le ruisseau longeant la partie nord de la tourbière ainsi que le bassin sud dans lequel s'accumule l'eau de ruissellement provenant de cette dernière ont été ciblés afin de réaliser des échantillonnages géochimiques. Les approches méthodologiques retenues ont inclus le suivi automatisé des charges hydrauliques au sein de 18 puits d'observation, la collecte de 6 échantillons d'eau soumis à des séquences d'ultrafiltration (0,45 µm, 100 kDa, 30 kDa, 10 kDa, 3 kDa), la réalisation de modèles de spéciation des lanthanides et l'évaluation du transport de masse via l'utilisation de solutions analytiques et numériques.

Les données piézométriques mesurées entre août 2019 et mars 2023 permettent de caractériser les conditions hydrogéologiques de la tourbière en conditions naturelles (période pré-dénoyage). Ces données ont permis de révéler des variations imposées par les conditions hydrologiques et climatiques, avec des basses eaux en hiver et en été et des hautes eaux à la suite de la fonte des neiges et en période automnale. Les données collectées à partir d'avril 2023 correspondent à la période de dénoyage de la fosse. Ces données suggèrent que l'initiation du dénoyage est associée à une baisse mesurable des charges hydrauliques et à une augmentation des gradients hydrauliques verticaux (vers le bas) dans la tourbe à proximité de la fosse, ce qui suggère qu'elle draine partiellement vers l'aquifère dépressurisé. L'effet à long terme de cette modification reste à être évalué.

La méthode de l'ultrafiltration (0,45  $\mu$ m, 100 kDa, 30 kDa, 10 kDa, 3 kDa) adoptée dans ce travail visait à séparer les colloïdes présents dans la phase < 0,45  $\mu$ m de la phase réellement « dissoute » (< 3 kDa). Les données révèlent que les concentrations des lanthanides, du Fe, de l'Al et de la matière organique des filtrats diffèrent en fonction de la taille du filtre utilisé, ce qui permet de distinguer les formes colloïdales et dissoutes de ces substances. En contrepartie, les concentrations en Mn et As varient peu lors de la séquence d'ultrafiltration, ce qui suggère qu'ils se trouvent principalement sous forme libre. Ultimement, les données disponibles suggèrent que les lanthanides organiques et/ou à des oxyhydroxydes de

Fe. Cette observation met en évidence l'importance d'améliorer les connaissances relatives au rôle des colloïdes organiques et inorganiques (oxyhydroxydes de Fe) sur la mobilité des lanthanides dans les eaux naturelles. Les profils de lanthanides normalisés au NASC suggèrent un enrichissement des lanthanides légers par rapport aux lourds dans la fraction colloïdale. Ainsi, les colloïdes pourraient favoriser un fractionnement des lanthanides en fonction de leur masse dans les eaux porales de la tourbe. Une anomalie en europium est observée dans certains filtrats des sites B-S, T-S et RN. Au site B-S, l'anomalie en europium s'accentue dans la fraction < 3 KDa, ce qui suggère une distinction dans les abondances relatives des lanthanides dissous et colloïdaux. Cela s'explique vraisemblablement par la présence, dans la phase colloïdale, de minéraux comportant les lanthanides dans leur structure. Le site AKA C-P présente des concentrations plus élevées de lanthanides, sans doute en raison d'une plus grande présence de colloïdes dans le catotelme riche en matière organique décomposée. En revanche, les concentrations en lanthanides dans le ruisseau drainant la tourbière à sa limite nord sont plus faibles que celles mesurées dans les eaux porales de la tourbe. Cela s'explique vraisemblablement par des phénomènes de rétention des colloïdes et de dilution par les eaux de pluie. Ces observations tendent à indiquer que les colloïdes, même s'ils sont mobiles, peuvent être retenus ou bloqués par des mécanismes physiques tels que l'agrégation au sein de matrices poreuses telles que la tourbe.

Les indices de saturation calculés pour différentes phases minérales montrent une tendance générale à la sous-saturation et une diminution lors de la séquence d'ultrafiltration. Cela s'explique notamment par la diminution des concentrations de fer, d'aluminium et de manganèse lors de la séquence d'ultrafiltration. Il semble juste de considérer que les réactions chimiques seront fortement influencées par la taille des particules, avec des colloïdes plus petits ayant une tendance plus prononcée à se dissoudre et à participer à des phénomènes de sorption en raison d'une surface spécifique plus élevée. Ce phénomène souligne l'importance de considérer la taille des colloïdes dans l'évaluation des processus de transport des lanthanides. Les résultats des modèles de spéciation appuyés sur le *Stockholm Humic Model* dans Visual MINTEQ utilisés ici suggèrent que les lanthanides dans l'eau sont donc vraisemblablement impactées de manière significative par cette interaction. Malgré son utilité pour évaluer la proportion des lanthanides complexés à la matière organique, le *Stockholm Humic Model* dans Visual MINTEQ ne tient pas compte des caractéristiques particulières des colloïdes, ce qui peut restreindre la précision des estimations de

spéciation des lanthanides et d'autres métaux. Néanmoins, selon les résultats disponibles, l'ensemble des résultats indique que les lanthanides des échantillons prélevés seraient très largement associés à un pool de matière organique colloïdale et dissoute. Ces observations soulignent la complexité des interactions entre les phases minérales et la matière organique dans les eaux naturelles, ainsi que l'impact de la taille des colloïdes et de la composition chimique sur la spéciation des éléments dans ces systèmes.

En complément aux calculs réalisés avec le Stockholm Humic Model dans Visual MINTEQ, les analyses de transport de masse réalisées avec la solution analytique d'Ogata (1970) et avec des simulations numériques dans SEEP/W et CTRAN/W permettent d'évaluer, conceptuellement et théoriquement, l'influence de paramètres gouvernant la mobilité des lanthanides. Ces calculs suggèrent qu'en l'absence de colloïdes, les lanthanides seraient pratiquement immobiles dans les eaux porales de la tourbe en raison de leur forte affinité pour la matière organique. Cette particularité met en évidence l'importante influence des phénomènes de sorption dans le transport des lanthanides au sein de matrices poreuses organiques. Les calculs suggèrent aussi qu'une augmentation du gradient hydraulique en réponse au dénoyage peut significativement accélérer la vitesse de transport vertical des solutés. Les calculs suggèrent aussi que des processus de filtration colloïdale pourraient avoir la capacité de limiter la migration des lanthanides sans avoir d'impact sur leur vitesse de propagation ou leur dispersion. Les simulations numériques permettent aussi de proposer que la présence de macropores dans la tourbe pourrait significativement impacter la vitesse de transport du soluté, reproduisant ainsi un comportement semblable à celui des fractures dans le roc. Ces structures ont la capacité de générer des voies préférentielles pour le transport de masse, elles pourraient ainsi accroître les interactions hydrogéochimiques entre la tourbe et les substrats inorganiques.

Malgré les nouvelles connaissances produites dans le cadre de cette étude, des limites importantes qui devront être prises en considération dans les travaux à venir sont identifiées:

 Les problèmes de contamination en COD associés à la séquence d'ultrafiltration devront être corrigés afin de permettre une analyse quantitative et précise du COD dans les différents filtrats. Une analyse spécifique des concentrations en acides humiques et fulviques serait aussi pertinente pour évaluer leurs abondances et ainsi mieux évaluer leur influence sur la spéciation des lanthanides.

- Une analyse plus approfondie des phénomènes de filtration colloïdale sera requise. Dans la présente étude, des demi-vies arbitraires ont été utilisées pour illustrer, du point de vue théorique, les effets de la filtration colloïdale sur le transport de masse.
- Les scénarios conceptuels et théoriques étudiés avec une solution analytique et des simulations numériques devront être confrontés à des expériences conduites sur le terrain ou en laboratoire afin de tester l'applicabilité des interprétations proposées ici. En outre, une évaluation de la présence et des caractéristiques des macropores paraît impérative.

La prise en compte de ces limites permet d'émettre des recommandations pour des recherches ultérieures afin de d'améliorer la compréhension des processus de mobilisation et d'immobilisation des lanthanides dans les eaux porales des tourbières:

- Changer de type de cartouches de filtration ou adapter un prétraitement des cartouches afin de limiter, voire d'éliminer ou de bloquer le relargage de la substance organique qui a contaminé les échantillons dans le cadre de cette étude.
- Développer un protocole expérimental permettant d'évaluer les processus de filtration colloïdale dans la matrice poreuse de la tourbe.
- Réaliser des essais de laboratoire et de terrain pour supporter le développement d'un modèle de transport de masse directement appuyé sur des mesures.

Les recommandations, mises en œuvre, pourraient consolider les résultats de cette étude et approfondir la compréhension des processus de transport des lanthanides dans les tourbières. L'application de tels travaux à un site impacté par le dénoyage minier pourrait fournir des connaissances pertinentes à la gestion environnementale des tourbières situées à proximité des zones minières.

#### RÉFÉRENCES

- Anderson, M. et Burt, T. (1990). Process studies in hillslope hydrology: an overview. Dans *Process* Studies in Hillslope Hydrology (p. 1-8). John Wiley and Sons.
- Andersson, K., Dahlqvist, R., Turner, D., Stolpe, B., Larsson, T., Ingri, J. et Andersson, P. (2006). Colloidal rare earth elements in a boreal river: Changing sources and distributions during the spring flood. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(13), 3261-3274. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.04.021
- Auterives, C. (2006). Influence des flux d' eau souterraine entre une zone humide superficielle et un aquifère profond sur le fonctionnement hydrochimique des tourbières: Exemple des marais du Cotentin, Basse-Normandie [Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, France].
- Bear, J. et Braester, C. (1972). On the flow of two immscible fluids in fractured porous media. Dans *Developments in Soil Science* (vol. 2, p. 177-202). Elsevier.
- Bellamy, D. J. et Rieley, J. (1967). Some ecological statistics of a" miniature bog". *Oikos*, (18), 33-40.
- Bourbonniere, R. A. (2009). Review of water chemistry research in natural and disturbed peatlands. *Canadian Water Resources Journal, 34*(4), 393-414.
- Brandstetter, A., Sletten, R. S., Mentler, A. et Wenzel, W. W. (1996). Estimating dissolved organic carbon in natural waters by UV absorbance (254 nm). *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde, 159*(6), 605-607.
- Bussière, B. et Guittonny, M. (2021). *Hard rock mine reclamation: from prediction to management of acid mine drainage*. CRC press. https://doi.org/https://doi.org/10.1201/9781315166698
- Canada Committee on Ecological Land, C., Warner, B. G. et Rubec, C. D. A. (1997). *The Canadian wetland classification system* (2nd<sup>e</sup> éd.). Wetlands Research Branch, University of Waterloo. http://www.portofentry.com/Wetlands.pdf
- Canadian Environmental Assessment, A. (2018). Akasaba West copper-gold mine project : environmental assessment report. Canadian Environmental Assessment Agency. http://epe.lac-bac.gc.ca/100/201/301/weekly\_acquisitions\_list-ef/2018/18-35/publications.gc.ca/collections/collection 2018/acee-ceaa/En106-209-2018-eng.pdf
- CEAEQ. (2016). Détermination du carbone inorganique dissous, du carbone organique dissous et du carbone organique total : méthode par détection infrarouge, MA. 300 – C 1.0, rév6. Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec, 2016, 10 p. https://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/methode-analyse-300-carbone.pdf
- Chesnaux, R., Rafini, S. et Elliott, A.-P. (2012). A numerical investigation to illustrate the consequences of hydraulic connections between granular and fractured-rock aquifers. *Hydrogeology Journal*, 20(8), 1669.
- Childs, C. W. (1992). Ferrihydrite: A review of structure, properties and occurrence in relation to soils. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 155(5), 441-448.

- Cidu, R., Antisari, L. V., Biddau, R., Buscaroli, A., Carbone, S., Da Pelo, S., Dinelli, E., Vianello, G. et Zannoni, D. (2013). Dynamics of rare earth elements in water–soil systems: The case study of the Pineta San Vitale (Ravenna, Italy). *Geoderma*, 193, 52-67.
- Cloutier, V., Blanchette, D., Dallaire, P.-L., Nadeau, S., Rosa, E. et Roy, M. (2013). Projet d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines de l'Abitibi-Témiscamingue (partie 1). Rapport final déposé au Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs dans le cadre du Programme d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines du Québec. Rapport de recherche P, 1.
- Cloutier, V., Rosa, E., Blanchette, D., Dallaire, P. L., Nadeau, S., Derrien, G. et Roy, M. (2016). Atlas hydrogéologique, Projet d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines de l'Abitibi-Témiscamingue (PACES-AT) (parties 1 et 2).
- Cloutier, V., Rosa, E., Nadeau, S., Dallaire, P.-L., Blanchette, D., Roy, M., Rey, N. et Bondu, R. (2015). Regional hydrogeological mapping in Abitibi-Temiscamingue, Quebec, Canada: from groundwater knowledge to land management. 5th GEOINDO, 23-24, Khon Kaen, Thailand, 1-7.
- Comas, X., Slater, L. et Reeve, A. (2005). Stratigraphic controls on pool formation in a domed bog inferred from ground penetrating radar (GPR). *Journal of Hydrology*, *315*(1-4), 40-51.
- Dasgupta, S., Siegel, D. I., Zhu, C., Chanton, J. P. et Glaser, P. H. (2015). Geochemical mixing in peatland waters: The role of organic acids. *Wetlands*, *35*, 567-575.
- Davranche, M., Gélabert, A. et Benedetti, M. F. (2020). Electron transfer drives metal cycling in the critical zone. *Elements: An International Magazine of Mineralogy, Geochemistry, and Petrology, 16*(3), 185-190.
- Davranche, M., Grau, G., Dia, A., Le Coz-Bouhnik, M., Marsac, R., Pédrot, M. et Pourret, O. (2016). Rare earth elements in wetlands. Dans *Trace Elements in Waterlogged Soils and Sediments* (p. 135-162). CRC Press.
- Davranche, M., Gruau, G., Dia, A., Marsac, R., Pédrot, M. et Pourret, O. (2015). Biogeochemical factors affecting rare earth element distribution in shallow wetland groundwater. *Aquatic Geochemistry*, 21, 197-215.
- Deberdt, S., Viers, J. r. m. et Dupré, B. (2002). New insights about the rare earth elements (REE) mobility in river waters. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 173(2), 147-160.
- Dia, A., Gruau, G., Olivié-Lauquet, G., Riou, C., Molénat, J. et Curmi, P. (2000). The distribution of rare earth elements in groundwaters: assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 64*(24), 4131-4151.
- Edzwald, J. K., Becker, W. C. et Wattier, K. L. (1985). Surrogate parameters for monitoring organic matter and THM precursors. *Journal-American Water Works Association*, 77(4), 122-132.
- Etcheberry, R., Abraham, D. et Muller, F. (2004). Comment se forment les tourbières ? Futura Science, p. 3. https://www.futura-sciences.com/planete/dossiers/geographie-traverstourbieres-saint-pierre-miquelon-457/page/3/

- Flem, B., Reimann, C., Fabian, K., Birke, M., Filzmoser, P. et Banks, D. (2018). Graphical statistics to explore the natural and anthropogenic processes influencing the inorganic quality of drinking water, ground water and surface water. *Applied Geochemistry*, *88*, 133-148.
- Freeze, R. A. et Cherry, J. A. (1979). Groundwater prentice-hall. *Englewood Cliffs, NJ, 176*, 161-177.
- Gaillardet, J., Viers, J. et Dupré, B. (2003). Trace elements in river waters. Dans I. D. J. (Ed.) (dir.), J.I. Drever (Ed.), Surface and Groundwater, Weathering, and Soils, Treatise on Geochemistry (vol. 5, p. 225-272). Elsevier-Pergamon.
- Garrels, R. M. (1967). Genesis of some ground waters from igneous rocks. *Researches in Geochemistry*, 2, 405-420.
- Garrels, R. M. et MacKenzie, F. T. (1967). Origin of the chemical compositions of some springs and lakes. Dans *Equilibrium Concepts in Natural Waters* (vol. 67, p. 222-242). American Chemical Society, Washington, DC, . https://doi.org/10.1021/ba-1967-0067.ch010
- Godwin, H. (1941). The factors which differentiate marsh, fen, bog and heath. *Chronica Botanica*, *6*(11), 1260-1261.
- Goldstein, S. J. et Jacobsen, S. B. (1988). Rare earth elements in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, *89*(1), 35-47.
- Grybos, M., Davranche, M., Gruau, G. et Petitjean, P. (2007). Is trace metal release in wetland soils controlled by organic matter mobility or Fe-oxyhydroxides reduction? *Journal of Colloid and Interface Science*, 314(2), 490-501.
- Gustafsson, J. (2014). Visual MINTEQ, version 3.1; KTH, Division of Land and Water Resources Engineering: Stockholm, Sweden, 2014; . vminteq. lwr. kth. se
- Gustafsson, J. P. (2001). Modeling the acid–base properties and metal complexation of humic substances with the Stockholm Humic Model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 244(1), 102-112.
- Habashi, F. (2008). The periodic table and the metallurgist. Metall, 62(7-8), 454-460.
- Henderson, P. (1984). General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. Dans *Developments in Geochemistry* (vol. 2, p. 1-32). Elsevier.
- Hirst, C., Mauclet, E., Monhonval, A., Tihon, E., Ledman, J., Schuur, E. A. et Opfergelt, S. (2022). Seasonal changes in hydrology and permafrost degradation control mineral element-bound DOC transport from permafrost soils to streams. *Global Biogeochemical Cycles*, 36(2), e2021GB007105. https://doi.org/https://doi.org/10.1029/2021GB007105
- Holden, J. et Burt, T. (2002). Piping and pipeflow in a deep peat catchment. *Catena*, 48(3), 163-199.
- Hu, Z., Haneklaus, S., Sparovek, G. et Schnug, E. (2006). Rare Earth Elements in Soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 37(9-10), 1381-1420.
- Ingri, J., Widerlund, A., Land, M., Gustafsson, Ö., Andersson, P. et Öhlander, B. (2000). Temporal variations in the fractionation of the rare earth elements in a boreal river; the role of colloidal particles. *Chemical Geology*, 166(1-2), 23-45.

- Kellner, E. (2003). *Wetlands-different types, their properties and functions* (publication n° SKB-TR-04-08). https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/20521180
- Ketcheson, S. J., Price, J. S., Carey, S. K., Petrone, R. M., Mendoza, C. A. et Devito, K. J. (2016). Constructing fen peatlands in post-mining oil sands landscapes: challenges and opportunities from a hydrological perspective. *Earth-Science Reviews*, 161, 130-139.
- Khalidy, R. et Santos, R. M. (2021). Assessment of geochemical modeling applications and research hot spots—a year in review. *Environmental Geochemistry and Health*, 43(9), 3351-3374.
- Köhler, S. J., Lidman, F. et Laudon, H. (2014). Landscape types and pH control organic matter mediated mobilization of Al, Fe, U and La in boreal catchments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 135, 190-202.
- Kraouaia, M. (2020). Évaluation des impacts du dénoyage des mines sur l'hydrogéochimie des tourbières et des aquifères superficiels [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. https://www.proquest.com/docview/2748386226?pqorigsite=gscholar&fromopenview=true&sourcetype=Dissertations%20&%20Theses
- Lacroix, S. (1998). Géométrie structurale et évolution tectonique de la ceinture de roches vertes de l'Abitibi (partie nord-ouest): l'influence des failles à faible pendage [Thèse de doctorat, Université du Québec à Chicoutimi]. https://constellation.uqac.ca/id/eprint/1028/
- Lawrence, R., Thomas, I., Coates, F., White, M., Ghadirian, P. et Rutherfurd, I. (2009). The Geography and Hydrology of High Country Peatlands in Victoria. Part 1, Geography and Classification (publication n° 173). https://www.researchgate.net/profile/Ian-Rutherfurd/publication/239586002\_T\_he\_Geography\_and\_Hydrology\_of\_High\_Country \_Peatlands\_in\_Victoria\_Part\_1\_Geography\_and\_Classification/links/575fb01808ae9a9c9 55fc2b8/T-he-Geography-and-Hydrology-of-High-Country-Peatlands-in-Victoria-Part-1-Geography-and-Classification.pdf
- Leclair, M., Whittington, P. et Price, J. (2015). Hydrological functions of a mine-impacted and natural peatland-dominated watershed, James Bay Lowland. *Journal of Hydrology: Regional Studies, 4*, 732-747.
- Lindsay, R. (1995). *Bogs: the ecology, classification and conservation of ombrotrophic mires*. Scottish Natural Heritage.
- Lindsay, R. (2016a). Peatland (mire types): based on origin and behavior of water, peat genesis, landscape position, and climate. Dans (p. 1-23). Finlayson, C., Milton, G., Prentice, R., Davidson, N. (eds) The Wetland Book. Springer, Dordrecht. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-94-007-6173-5 279-1
- Lindsay, R. (2016b). Peatland classification. Dans *The Wetland Book: I: Structure and Function, Management, and Methods* (p. 1-13). Springer.
- Lourenco, M., Fitchett, J. M. et Woodborne, S. (2022). Peat definitions: A critical review. *Progress* in *Physical Geography: Earth and Environment*, 47(4), 506-520.
- Loussif, K. (2023). Évaluation de l'impact du dénoyage des mines sur la mobilité des éléments traces dans les tourbières [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal ]. https://publications.polymtl.ca/56776/

- Matthews, E. et Fung, I. (1987). Methane emission from natural wetlands: Global distribution, area, and environmental characteristics of sources. *Global Biogeochemical Cycles*, 1(1), 61-86.
- McCarter, C., Rezanezhad, F., Quinton, W., Gharedaghloo, B., Lennartz, B., Price, J., Connon, R. et Van Cappellen, P. (2020). Pore-scale controls on hydrological and geochemical processes in peat: Implications on interacting processes. *Earth-Science Reviews*, 207, 103227.
- Mercier-Langevin, P., Dubé, B., Houlé, M. G., Bécu, V., Sappin, A.-A., Pilote, J.-L. et Castonguay, S. (2022). Métallogénie de la ceinture de roches vertes de l'Abitibi, Canada. *Ressources métalliques 2: Cadre géodynamique et exemples remarquables dans le monde*, 61.
- Molnar, I. L., Johnson, W. P., Gerhard, J. I., Willson, C. S. et O'carroll, D. M. (2015). Predicting colloid transport through saturated porous media: A critical review. *Water Resources Research*, 51(9), 6804-6845.
- Moore, H. E., Comas, X., Briggs, M. A., Reeve, A. S. et Slater, L. D. (2024). Indications of preferential groundwater seepage feeding northern peatland pools. *Journal of Hydrology*, 131479.
- Nadeau, S., Rosa, E., Cloutier, V., Daigneault, R.-A. et 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. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 4, 535-549.
- Nduwayezu, I. (2016). Détermination de la spéciation du samarium dans l'environnement [Mémoire de maîtrise, Université de Montréal]. https://hdl.handle.net/1866/16087
- Nicholls, E. M., Carey, S. K., Humphreys, E. R., Clark, M. G. et Drewitt, G. B. (2016). Multi-year water balance assessment of a newly constructed wetland, Fort McMurray, Alberta. *Hydrological Processes*, 30(16), 2739-2753.
- Noack, C. W., Dzombak, D. A. et Karamalidis, A. K. (2014). Rare earth element distributions and trends in natural waters with a focus on groundwater. *Environmental Science & Technology*, 48(8), 4317-4326.
- Nordstrom, D. K. et Nicholson, A. (2017). *Geochemical modeling for mine site characterization and remediation* (Management Technologies for Metal Mining Influenced Water<sup>e</sup> éd., vol. 4). Society for Mining, Metallurgy & Exploration.
- Ogata, A. (1970). *Theory of dispersion in a granular medium*. US Government Printing Office. https://doi.org/https://doi.org/10.3133/pp4111
- Otero-Fariña, A., Janot, N., Marsac, R., Catrouillet, C. et Groenenberg, J. E. (2023). Rare earth elements binding humic acids: NICA–Donnan modelling. *Environmental Chemistry*, 21, EN23049.
- Page, S. E. et Baird, A. (2016). Peatlands and global change: response and resilience. *Annual Review of Environment and Resources*, 41, 35-57.
- Payette, S. et Rochefort, L. (2001). Écologie des tourbières du Québec-Labrador. Presses de l'Université Laval.
- Peacock, M., Evans, C. D., Fenner, N., Freeman, C., Gough, R., Jones, T. G. et Lebron, I. (2014). UV-visible absorbance spectroscopy as a proxy for peatland dissolved organic carbon

(DOC) quantity and quality: considerations on wavelength and absorbance degradation. *Environmental Science: Processes & Impacts, 16*(6), 1445-1461.

- Pedersen, K. (1997). Microbial life in deep granitic rock. *FEMS Microbiology Reviews*, 20(3-4), 399-414.
- Pédrot, M., Dia, A., Davranche, M., Bouhnik-Le Coz, M., Henin, O. et Gruau, G. (2008). Insights into colloid-mediated trace element release at the soil/water interface. *Journal of Colloid* and Interface Science, 325(1), 187-197.
- Pokrovsky, O. S., Manasypov, R. M., Loiko, S. V. et Shirokova, L. S. (2016). Organic and organomineral colloids in discontinuous permafrost zone. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 188, 1-20.
- Pourret, O., Davranche, M., Gruau, G. et Dia, A. (2007). Organic complexation of rare earth elements in natural waters: evaluating model calculations from ultrafiltration data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(11), 2718-2735.
- Raudina, T. V., Loiko, S. V., Kuzmina, D. M., Shirokova, L. S., Kulizhskiy, S. P., Golovatskaya,
  E. A. et Pokrovsky, O. S. (2021). Colloidal organic carbon and trace elements in peat porewaters across a permafrost gradient in Western Siberia. *Geoderma*, 390, 114971.
- Ressources naturelles Canada. (2022). Stratégie canadienne sur les minéraux critiques, de l'exploitation au recyclage : alimenter l'économie verte et numérique du Canada et du monde entier. https://www.canada.ca/content/dam/nrcan-rncan/site/criticalminerals/Critical-minerals-strategy FR 9dec.pdf
- Richelieu Hydrogéologie. (2015). Étude hydrogéologique sur l'impact du projet. Mines Agnico-Eagle. Propriété Akasaba. Projet d'exploitation d'une mine à ciel ouvert (publication n° 1203-REP-05).
- Rosa, E., Dallaire, P. L., Nadeau, S., Cloutier, V., Veillette, J., van Bellen, S. et Larocque, M. (2018). A graphical approach for documenting peatland hydrodiversity and orienting land management strategies. *Hydrological Processes*, 32(7), 873-890.
- Rosa, E. et Larocque, M. (2008). Investigating peat hydrological properties using field and laboratory methods: application to the Lanoraie peatland complex (southern Quebec, Canada). *Hydrological Processes: An International Journal*, 22(12), 1866-1875.
- Rouleau, A., Guha, J., Archambault, G. et Benlahcen, A. (1999). Aperçu de l'hydrogéologie en socle précambrien au Québec et des problématiques minières. *Hydrogéologie (Orléans)*, (4), 23-31.
- Sheppard, S., Long, J., Sanipelli, B. et Sohlenius, G. (2009). *Solid/liquid partition coefficients (Kd)* for selected soils and sediments at Forsmark and Laxemar-Simpevarp (publication n° SKB-R--09-27).
- Shotyk, W. (1988). Review of the inorganic geochemistry of peats and peatland waters. *Earth-Science Reviews*, 25(2), 95-176. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0012-8252(88)90067-0
- Shotyk, W., Bicalho, B., Cuss, C. W., Duke, M. J. M., Noernberg, T., Pelletier, R., Steinnes, E. et Zaccone, C. (2016). Dust is the dominant source of "heavy metals" to peat moss (Sphagnum

fuscum) in the bogs of the Athabasca Bituminous Sands region of northern Alberta. *Environment International*, 92, 494-506.

- Shotyk, W., Nesbitt, H. W. et Fyfe, W. S. (1992). Natural and antropogenic enrichments of trace metals in peat profiles. *International Journal of Coal Geology*, 20(1-2), 49-84.
- Siegel, D., Glaser, P., So, J. et Janecky, D. (2006). The dynamic balance between organic acids and circumneutral groundwater in a large boreal peat basin. *Journal of Hydrology*, 320(3-4), 421-431.
- Sjörs, H. (1950). On the relation between vegetation and electrolytes in north Swedish mire waters. *Oikos*, 2(2), 241-258.
- Spielman-Sun, E., Boye, K., Dwivedi, D., Engel, M., Thompson, A., Kumar, N. et Noël, V. (2024). A Critical Look at Colloid Generation, Stability, and Transport in Redox-Dynamic Environments: Challenges and Perspectives. ACS Earth and Space Chemistry, 8(4), 630-653.
- Stumm, W., Morgan, J. J. et Drever, J. I. (1996). Aquatic chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. *Journal of Environmental Quality*, 25(5), 1162.
- Swinehart, D. F. (1962). The Beer-Lambert Law. Journal of Chemical Education, 39(7), 333.
- Tang, J. et Johannesson, K. H. (2003). Speciation of rare earth elements in natural terrestrial waters: assessing the role of dissolved organic matter from the modeling approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(13), 2321-2339.
- Tansley, A. G. (1939). British ecology during the past quarter-century: the plant community and the ecosystem. *Journal of Ecology*, 27(2), 513-530.
- Thurman, E. et Thurman, E. (1985). Aquatic Humic Substances. Organic Geochemistry of Natural Waters 273-361.
- Vasyukova, E., Pokrovsky, O., Viers, J., Oliva, P., Dupré, B., Martin, F. et Candaudap, F. (2010). Trace elements in organic-and iron-rich surficial fluids of the boreal zone: Assessing colloidal forms via dialysis and ultrafiltration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(2), 449-468.
- Vasyukova, E., Pokrovsky, O. S., Viers, J. et Dupré, B. (2012). New operational method of testing colloid complexation with metals in natural waters. *Applied Geochemistry*, 27(6), 1226-1237.
- Viers, J., Dupré, B., Polvé, M., Schott, J., Dandurand, J.-L. et Braun, J.-J. (1997). Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon): comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chemical Geology*, 140(3-4), 181-206.
- Wania, R., Ross, I. et Prentice, I. (2009a). Integrating peatlands and permafrost into a dynamic global vegetation model: 1. Evaluation and sensitivity of physical land surface processes. *Global Biogeochemical Cycles*, 23(3).
- Weber, C. A. (1902). Über die Vegetation und Entstehung des Hochmoors von Augstumal: im Memeldelta mit vergleichenden ausblicken auf andere Hochmoore der Erde. P. Parey.

106

- Whittington, P. et Price, J. (2012). Effect of mine dewatering on peatlands of the James Bay Lowland: the role of bioherms. *Hydrological Processes*, 26(12), 1818-1826.
- Whittington, P. et Price, J. S. (2013). Effect of mine dewatering on the peatlands of the James Bay Lowland: the role of marine sediments on mitigating peatland drainage. *Hydrological Processes*, 27(13), 1845-1853.
- Wieder, R. K. et Vitt, D. H. (2006). *Boreal peatland ecosystems, , Ecological Studies* (vol. 188). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-540-31913-9
- Wiedermann, M. M., Kane, E. S., Potvin, L. R. et Lilleskov, E. A. (2017). Interactive plant functional group and water table effects on decomposition and extracellular enzyme activity in Sphagnum peatlands. *Soil Biology and Biochemistry*, 108, 1-8.
- Wolery, T. J. (1992). *EQ3NR*, a Computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: Theoretical manual, user's guide, and related documentation (version 7.0), *Part 3* (publication n° UCRL-MA- 110662).
- Wu, Z., Chen, Y., Wang, Y., Xu, Y., Lin, Z., Liang, X. et Cheng, H. (2023). Review of rare earth element (REE) adsorption on and desorption from clay minerals: Application to formation and mining of ion-adsorption REE deposits. *Ore Geology Reviews*, 157, 105446.

# ANNEXE A ANALYSES PHYSICOCHIMIQUES DES EAUX PORALES DE LA TOURBIÈRE

Nom de		Taille	Т	pН	pe	O2diss	Cond,	ORP	SPC
l'échantillon	Identifiant	du filtre	°C			mg/L	μs/-cm	mV	μs/-cm
	AKA C-P 0,45 μm	0,45 µm							
	AKA C-P 100 kDa	100 kDa							
AKA C-P	AKA C-P 30 kDa	30 kDa	8,2	6,45	4,5	10,55	28,1	51,3	41,3
	AKA C-P 10 kDa	10 kDa							
	AKA C-P 3 kDa	3 kDa							
	AKA W-S 0,45 μm	0,45 µm							
	AKA W-S 100 kDa	100 kDa							
AKA W-S	AKA W-S 30 kDa	30 kDa	11,2	4,32	4,63	4,89	20,9	61,6	28,4
	AKA W-S 10 kDa	10 kDa							
	AKA W-S 3 kDa	3 kDa							
	AKA T-S 0,45 μm	0,45 µm							
	AKA T-S 100 kDa	100 kDa							
AKA T-S	AKA T-S 30 kDa	30 kDa	12,1	4,09	5,4	8,99	22,5	106	29,9
	AKA T-S 10 kDa	10 kDa							
	AKA T-S 3 kDa	3 kDa							
	AKA B-S 0,45 μm	0,45 µm							
AKA B-S	AKA B-S 100 kDa	100 kDa							
	AKA B-S 30 kDa	30 kDa	14,6	7,5	5,66	8,47	163,4	123,7	203,7
	AKA B-S 10 kDa	10 kDa		, ,,,,	2,00		100,1	120,7	,.
	AKA B-S 3 kDa	3 kDa							

### (Suite)

	AKA B-S (d) 0,45 μm	0,45 μm							
	AKA B-S (d) 100 kDa	100 kDa							
AKA B-S (d)	AKA B-S (d) 30 kDa	30 kDa	14,6	7,5	5,66	8,47	163,4	123,7	203,7
	AKA B-S (d) 10 kDa	10 kDa							
	AKA B-S (d) 3 kDa	3 kDa							
	AKA R-N 0,45 μm	0,45 µm							
	AKA R-N 100 kDa	100 kDa							
AKA R-N	AKA R-N 30 kDa	30 kDa	11,4	6,27	6,72	8,74	35,3	180	47,6
	AKA R-N 10 kDa	10 kDa							
	AKA R-N 3 kDa	3 kDa							

## ANNEXE B ANALYSES DU COD ET DE L'ABSORBANCE DES EAUX PORALES DE LA TOURBIÈRE

Nom d'échantillon	Identifiant	Taille du filtre	COD mg/L	Absorbance à 254 nm
	AKA C-P 0,45 μm	0,45 μm	21,38	0,695
	AKA C-P 100 kDa	100 kDa	-	0,562
AKA C-P	AKA C-P 30 kDa	30 kDa	-	0,536
	AKA C-P 10 kDa	10 kDa	-	0,371
	AKA C-P 3 kDa	3 kDa	-	0,248
	AKA W-S 0,45 μm	0,45 μm	30,24	1,215
	AKA W-S 100 kDa	100 kDa	-	1,004
AKA W-S	AKA W-S 30 kDa	30 kDa	-	0,944
	AKA W-S 10 kDa	10 kDa	-	0,74
	AKA W-S 3 kDa	3 kDa	-	0,451
	AKA T-S 0,45 μm	0,45 μm	21,55	0,932
	AKA T-S 100 kDa	100 kDa	-	0,789
AKA T-S	AKA T-S 30 kDa	30 kDa	-	0,771
	AKA T-S 10 kDa	10 kDa	-	0,564
	AKA T-S 3 kDa	3 kDa	-	0,31
	AKA B-S 0,45 μm	0,45 μm	14,22	0,471
	AKA B-S 100 kDa	100 kDa	-	0,407
AKA B-S	AKA B-S 30 kDa	30 kDa	-	0,401
	AKA B-S 10 kDa	10 kDa	-	0,358
	AKA B-S 3 kDa	3 kDa	-	0,205
	AKA B-S (d) 0,45 μm	0,45 μm	14,47	0,482
AKA B-S (d)	AKA B-S (d) 100 kDa	100 kDa	-	0,407
	AKA B-S (d) 30 kDa	30 kDa	-	0,385
	AKA B-S (d) 10 kDa	10 kDa	-	0,346
	AKA B-S (d) 3 kDa	3 kDa	-	0,215

	AKA R-N 0,45 μm	0,45 μm	22,09	1,052
	AKA R-N 100 kDa	100 kDa	-	0,951
AKA R-N	AKA R-N 30 kDa	30 kDa	-	0,852
	AKA R-N 10 kDa	10 kDa	-	0,454
	AKA R-N 3 kDa	3 kDa	-	0,195

Nom d'échantillon		AKA C-P					AKA W-	S			
Identifiant		AKA C- P 0,45 μm	AKA C- P 100 kDa	AKA C- P 30 kDa	AKA C- P 10 kDa	AKA C- P 3 kDa	AKA W-S 0,45 μm	AKA W-S 100 kDa	AKA W-S 30 kDa	AKA W-S 10 kDa	AKA W-S 3 kDa
Taille du filtre		0,45 µm	100 kDa	30 kDa	10 kDa	3 kDa	0,45 μm	100 kDa	30 kDa	10 kDa	3 kDa
7->7 Li [H2]	µg/L	0,283	0,305	0,426	0,293	0,315	0,253	0,233	0,221	0,202	0,212
9 Be [He]	µg/L	0,021	0,027	0,038	0,044	0,027	0,005	0,006	0,006	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
23 Na [He]	µg/L	1403,839	1407,633	1427,095	1431,970	1417,895	166,762	173,857	174,473	169,301	170,883
24 Mg [He]	µg/L	752,092	747,022	745,667	737,249	676,027	156,703	151,280	148,215	138,957	113,935
27 Al [He]	µg/L	465,932	303,909	219,259	45,322	32,094	95,158	82,666	75,828	59,398	39,279
44 Ca [He]	µg/L	2276,395	2226,403	2177,204	2059,835	1835,395	474,813	455,455	444,094	398,503	306,363
39 -> 39 K [H2]	µg/L	102,459	111,762	152,881	115,833	127,249	57,670	61,024	63,477	66,991	72,375
52 Cr [He]	µg/L	3,059	2,369	2,126	1,417	0,950	0,240	0,222	0,209	0,167	0,121
55 Mn [He]	µg/L	60,813	58,964	58,433	55,746	49,087	8,432	7,886	7,623	7,111	5,818
57 Fe [He]	µg/L	4550,053	3444,606	3035,864	262,674	146,545	942,437	817,854	733,878	577,936	382,771
59 Co [He]	µg/L	1,563	1,478	1,476	1,351	1,163	0,174	0,155	0,145	0,132	0,102
60 Ni [He]	µg/L	1,347	2,486	3,429	3,050	2,813	0,496	1,889	4,467	4,234	1,824
45 -> 61 Sc [ O2 ]	µg/L	0,279	0,266	0,237	0,142	0,056	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
63 Cu [He]	µg/L	0,571	0,537	0,620	0,517	0,599	0,557	0,521	0,569	0,607	1,183
47 -> 63 Ti [ O2 ]	µg/L	7,910	3,304	2,139	0,793	0,287	1,353	1,031	0,839	0,458	0,208

## ANNEXE C ANALYSES CHIMIQUES DES EAUX PORALES DE LA TOURBIÈRE

Nom d'échantillon		AKA C-P				-	AKA W-	S	-		-
Identifiant		AKA C- P 0,45 μm	AKA C- P 100 kDa	AKA C- P 30 kDa	AKA C- P 10 kDa	AKA C- P 3 kDa	AKA W-S 0,45 μm	AKA W-S 100 kDa	AKA W-S 30 kDa	AKA W-S 10 kDa	AKA W-S 3 kDa
Taille du filtre		0,45 μm	100 kDa	30 kDa	10 kDa	3 kDa	0,45 μm	100 kDa	30 kDa	10 kDa	3 kDa
66 Zn [He]	µg/L	7,336	7,219	8,069	7,833	8,849	17,334	17,969	17,025	16,631	15,374
51 -> 67 V [ O2 ]	µg/L	5,335	2,502	1,777	0,296	0,242	0,162	0,142	0,134	0,122	0,096
75 -> 91 As [ O2 ]	µg/L	0,655	0,424	0,372	0,225	0,205	0,612	0,549	0,546	0,473	0,414
78 -> 78 Se [H2]	µg/L	0,041	0,040	0,032	0,024	0,026	0,087	0,087	0,068	0,067	0,034
88 Sr [He]	µg/L	16,159	16,002	15,755	14,823	13,262	4,496	4,224	4,020	3,648	2,702
98 Mo [He]	µg/L	0,000	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,005</td><td>0,001</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,005</td><td>0,001</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,005</td><td>0,001</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0,005</td><td>0,001</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0,005	0,001	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
105 Pd [He]	µg/L	0,012	0,008	0,006	0,003	0,001	0,002	0,001	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,002</td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0,002</td></lod<>	0,002
89 -> 105 Y [ O2 ]	µg/L	1,625	1,406	1,298	0,705	0,492	0,046	0,039	0,036	0,028	0,021
109 Ag [He]	µg/L	0,290	0,219	0,232	0,243	0,240	0,262	0,436	0,447	0,402	0,408
111 Cd [He]	µg/L	0,011	0,012	0,014	0,008	0,009	0,064	0,061	0,053	0,051	0,036
101 -> 117 Ru [ O2 ]	µg/L	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
121 Sb [He]	µg/L	0,011	0,014	0,014	0,013	0,014	0,019	0,019	0,015	0,015	0,013
138 Ba [He]	µg/L	5,824	5,782	5,740	4,925	4,293	2,578	2,630	2,514	2,013	1,417
153 Eu [He]	µg/L	0,106	0,092	0,082	0,037	0,025	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
139 -> 155 La [ O2 ]	µg/L	2,709	2,171	1,931	0,892	0,615	0,050	0,037	0,032	0,025	0,019
140 -> 156 Ce [ O2 ]	µg/L	6,244	5,073	4,532	1,924	1,304	0,116	0,089	0,080	0,059	0,045
141 -> 157 Pr [ O2 ]	µg/L	0,758	0,624	0,565	0,241	0,166	0,015	0,012	0,011	0,008	0,005
146 -> 162 Nd [ O2 ]	ug/L	3,050	2,539	2,294	1,015	0,706	0,061	0,052	0,043	0,033	0,026

Nom d'échantillon		AKA C-P	1		1	1	AKA W-	S	1	1	1
Identifiant		AKA C- P 0,45 μm	AKA C- P 100 kDa	AKA C- P 30 kDa	AKA C- P 10 kDa	AKA C- P 3 kDa	AKA W-S 0,45 μm	AKA W-S 100 kDa	AKA W-S 30 kDa	AKA W-S 10 kDa	AKA W-S 3 kDa
Taille du filtre		0,45 μm	100 kDa	30 kDa	10 kDa	3 kDa	0,45 μm	100 kDa	30 kDa	10 kDa	3 kDa
147 -> 163 Sm [ O2 ]	µg/L	0,492	0,412	0,377	0,161	0,107	0,011	0,012	0,010	0,007	0,005
157 -> 173 Gd [ O2 ]	µg/L	0,407	0,338	0,297	0,138	0,089	0,009	0,009	0,008	0,006	0,004
174 Yb [He]	µg/L	0,147	0,129	0,122	0,071	0,043	0,004	0,004	0,003	0,002	0,002
159 -> 175 Tb [ O2 ]	µg/L	0,047	0,038	0,035	0,015	0,010	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
163 -> 179 Dy [ O2 ]	µg/L	0,252	0,220	0,196	0,090	0,056	0,007	0,006	0,005	0,005	0,002
165 -> 181 Ho [ O2 ]	µg/L	0,054	0,047	0,044	0,020	0,013	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
182 W [He]	µg/L	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
166 -> 182 Er [ O2 ]	µg/L	0,157	0,139	0,128	0,066	0,044	0,006	0,004	0,003	0,003	0,002
169 -> 185 Tm [O2]	µg/L	0,023	0,020	0,018	0,010	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
175 -> 191 Lu [ O2 ]	µg/L	0,023	0,021	0,019	0,011	0,008	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000
195 Pt [He]	µg/L	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
205 T1 [He]	µg/L	0,006	0,005	0,004	0,005	0,005	0,051	0,051	0,048	0,046	0,040
208 Pb [He]	µg/L	0,058	0,049	0,048	0,041	0,042	1,863	1,385	1,136	0,706	0,376
232 Th [He]	µg/L	0,059	0,040	0,023	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
238 U [He]	µg/L	0,015	0,010	0,009	0,004	0,001	0,002	0,001	0,001	0,000	<lod< td=""></lod<>

Nom d'échantillon		AKA T-S	5				AKA R-N	[			
Identifiant		AKA T- S 0,45 μm	AKA T- S 100 kDa	AKA T- S 30 kDa	AKA T- S 10 kDa	AKA T-S 3 kDa	AKA R- N 0,45 μm	AKA R- N 100 kDa	AKA R- N 30 kDa	AKA R- N 10 kDa	AKA R- N 3 kDa
Taille du filtre		0,45 μm	100 kDa	30 kDa	10 kDa	3 kDa	0,45 μm	100 kDa	30 kDa	10 kDa	3 kDa
7 -> 7 Li [H2]	µg/L	0,201	0,169	0,209	0,196	0,209	0,450	0,440	0,468	0,430	0,424
9 Be [He]	µg/L	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,006</td><td><lod< td=""><td>0,016</td><td>0,005</td><td>0,016</td><td>0,011</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,006</td><td><lod< td=""><td>0,016</td><td>0,005</td><td>0,016</td><td>0,011</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0,006</td><td><lod< td=""><td>0,016</td><td>0,005</td><td>0,016</td><td>0,011</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	0,006	<lod< td=""><td>0,016</td><td>0,005</td><td>0,016</td><td>0,011</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	0,016	0,005	0,016	0,011	<lod< td=""></lod<>
23 Na [He]	µg/L	235,162	238,418	237,972	259,532	323,546	848,826	830,594	840,363	808,917	783,405
24 Mg [He]	µg/L	92,277	85,654	86,474	84,058	78,248	611,508	590,913	566,634	483,693	392,918
27 Al [He]	µg/L	39,776	33,461	30,434	23,085	16,476	187,697	162,383	137,173	66,749	28,730
44 Ca [He]	µg/L	231,394	217,286	220,412	214,931	324,485	3673,597	3496,818	3334,338	2559,827	1792,698
39 -> 39 K [H2]	µg/L	3,022	7,655	7,865	9,764	92,625	158,476	153,210	154,543	159,095	143,714
52 Cr [He]	µg/L	0,218	0,173	0,165	0,144	0,131	0,540	0,469	0,517	0,281	0,176
55 Mn [He]	µg/L	2,945	2,714	2,656	2,641	2,651	26,051	23,391	22,303	17,070	12,350
57 Fe [He]	µg/L	382,634	331,261	304,085	239,151	151,005	550,408	370,417	290,748	104,715	33,027
59 Co [He]	µg/L	0,065	0,056	0,055	0,056	0,048	0,125	0,104	0,099	0,074	0,045
60 Ni [He]	µg/L	0,269	1,219	3,098	1,996	1,721	0,600	0,666	1,060	0,553	0,377
45 -> 61 Sc [ O2 ]	µg/L	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,004</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,004</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,004</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,004</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,004</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0,004</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0,004	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
63 Cu [He]	µg/L	0,773	0,629	0,664	0,749	1,246	2,843	1,803	2,009	2,476	1,332
47 -> 63 Ti [ O2 ]	µg/L	0,799	0,716	0,610	0,304	0,182	3,681	2,528	2,073	0,877	0,395
66 Zn [He]	µg/L	11,714	11,015	11,317	19,176	24,486	16,115	12,538	13,434	11,251	9,200
51 -> 67 V [ O2 ]	µg/L	0,079	0,071	0,071	0,067	0,056	0,525	0,389	0,373	0,343	0,313
75 -> 91 As [ O2 ]	μg/L	0,452	0,389	0,394	0,331	0,273	0,931	0,810	0,768	0,614	0,500

Nom d'échantillon		AKA T-S	5				AKA R-N	1			
Identifiant		AKA T- S 0,45 μm	AKA T- S 100 kDa	AKA T- S 30 kDa	AKA T- S 10 kDa	AKA T-S 3 kDa	AKA R- N 0,45 μm	AKA R- N 100 kDa	AKA R- N 30 kDa	AKA R- N 10 kDa	AKA R- N 3 kDa
Taille du filtre		0,45 µm	100 kDa	30 kDa	10 kDa	3 kDa	0,45 μm	100 kDa	30 kDa	10 kDa	3 kDa
78 -> 78 Se [H2]	μg/L	0,040	0,068	0,050	0,020	0,036	0,145	0,146	0,092	0,058	0,035
88 Sr [He]	μg/L	1,954	1,768	1,814	1,719	1,727	13,177	12,516	11,949	9,109	6,552
98 Mo [He]	μg/L	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,007</td><td>0,075</td><td>0,326</td><td>0,274</td><td>0,263</td><td>0,303</td><td>0,250</td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,007</td><td>0,075</td><td>0,326</td><td>0,274</td><td>0,263</td><td>0,303</td><td>0,250</td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0,007</td><td>0,075</td><td>0,326</td><td>0,274</td><td>0,263</td><td>0,303</td><td>0,250</td></lod<>	0,007	0,075	0,326	0,274	0,263	0,303	0,250
105 Pd [He]	μg/L	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,000</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,001</td><td>0,001</td><td>0,002</td><td>0,000</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0,000</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,001</td><td>0,001</td><td>0,002</td><td>0,000</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0,000	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,001</td><td>0,001</td><td>0,002</td><td>0,000</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0,001</td><td>0,001</td><td>0,002</td><td>0,000</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	0,001	0,001	0,002	0,000	<lod< td=""></lod<>
89 -> 105 Y [ O2 ]	μg/L	0,017	0,016	0,014	0,011	0,009	0,101	0,089	0,070	0,031	0,012
109 Ag [He]	μg/L	0,405	0,389	0,311	0,273	0,324	0,569	0,311	0,309	0,295	0,281
111 Cd [He]	μg/L	0,023	0,020	0,020	0,021	0,019	0,049	0,034	0,031	0,025	0,017
101 -> 117 Ru [ O2 ]	μg/L	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,001</td><td>0,007</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,005</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,001</td><td>0,007</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,005</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,001</td><td>0,007</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,005</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0,001</td><td>0,007</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,005</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0,001	0,007	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,005</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0,005</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	0,005	<lod< td=""></lod<>
121 Sb [He]	μg/L	0,018	0,016	0,014	0,011	0,021	0,038	0,035	0,035	0,034	0,028
138 Ba [He]	μg/L	1,409	1,322	1,233	1,140	1,092	4,680	3,774	3,446	2,383	1,576
153 Eu [He]	μg/L	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001	0,008	0,006	0,005	0,002	0,001
139 -> 155 La [ O2 ]	μg/L	0,016	0,012	0,010	0,010	0,007	0,202	0,162	0,123	0,047	0,016
140 -> 156 Ce [ O2 ]	μg/L	0,042	0,033	0,028	0,022	0,015	0,402	0,319	0,247	0,094	0,031
141 -> 157 Pr [ O2 ]	μg/L	0,005	0,004	0,004	0,003	0,002	0,053	0,042	0,032	0,012	0,004
146 -> 162 Nd [ O2 ]	μg/L	0,021	0,019	0,017	0,011	0,008	0,193	0,153	0,122	0,046	0,016
147 -> 163 Sm [ O2 ]	μg/L	0,006	0,004	0,003	0,002	0,002	0,035	0,029	0,021	0,008	0,002
157 -> 173 Gd [ O2 ]	μg/L	0,003	0,004	0,002	0,002	0,001	0,029	0,024	0,019	0,007	0,002
174 Yb [He]	μg/L	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,010	0,009	0,006	0,002	0,001

Nom d'échantillon		AKA T-S	5				AKA R-N	I			
Identifiant		AKA T- S 0,45 μm	AKA T- S 100 kDa	AKA T- S 30 kDa	AKA T- S 10 kDa	AKA T-S 3 kDa	AKA R- N 0,45 μm	AKA R- N 100 kDa	AKA R- N 30 kDa	AKA R- N 10 kDa	AKA R- N 3 kDa
Taille du filtre		0,45 μm	100 kDa	30 kDa	10 kDa	3 kDa	0,45 μm	100 kDa	30 kDa	10 kDa	3 kDa
159 -> 175 Tb [ O2 ]	µg/L	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,003	0,002	0,001	0,000
163 -> 179 Dy [ O2 ]	µg/L	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,020	0,017	0,013	0,005	0,001
165 -> 181 Ho [ O2 ]	µg/L	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,004	0,003	0,002	0,001	0,000
182 W [He]	µg/L	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
166 -> 182 Er [ O2 ]	µg/L	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,011	0,010	0,007	0,003	0,001
169 -> 185 Tm [O2]	µg/L	0,000	<lod< td=""><td>0,000</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,001</td><td>0,001</td><td>0,001</td><td>0,000</td><td>0,000</td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0,000	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,001</td><td>0,001</td><td>0,001</td><td>0,000</td><td>0,000</td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0,001</td><td>0,001</td><td>0,001</td><td>0,000</td><td>0,000</td></lod<>	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000
175 -> 191 Lu [ O2 ]	µg/L	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000
195 Pt [He]	µg/L	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
205 T1 [He]	µg/L	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,002	0,003	0,002	0,002
208 Pb [He]	µg/L	0,690	0,549	0,475	0,335	0,204	1,222	0,565	0,542	0,504	0,356
232 Th [He]	µg/L	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>
238 U [He]	µg/L	0,000	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,001</td><td>0,015</td><td>0,012</td><td>0,010</td><td>0,003</td><td>0,000</td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,001</td><td>0,015</td><td>0,012</td><td>0,010</td><td>0,003</td><td>0,000</td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0,001</td><td>0,015</td><td>0,012</td><td>0,010</td><td>0,003</td><td>0,000</td></lod<>	0,001	0,015	0,012	0,010	0,003	0,000

Nom d'échantillon		AKA B-S					AKA B-S (d)					
Identifiant		AKA B- S 0,45 μm	AKA B- S 100 kDa	AKA B- S 30 kDa	AKA B- S 10 kDa	AKA B- S 3 kDa	AKA B- S (d) 0,45 μm	AKA B- S (d) 100 kDa	AKA B- S (d) 30 kDa	AKA B- S (d) 10 kDa	AKA B- S (d) 3 kDa	
Taille du filtre		0,45 µm	100 kDa	30 kDa	10 kDa	3 kDa	0,45 μm	100 kDa	30 kDa	10 kDa	3 kDa	
7->7 Li [H2]	μg/ L	0,572	0,600	0,563	0,547	0,574	0,643	0,595	0,564	0,565	0,573	
9 Be [He]	μg/ L	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,011</td><td><lod< td=""><td>0,028</td><td><lod< td=""><td>0,006</td><td>0,006</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,011</td><td><lod< td=""><td>0,028</td><td><lod< td=""><td>0,006</td><td>0,006</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0,011</td><td><lod< td=""><td>0,028</td><td><lod< td=""><td>0,006</td><td>0,006</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0,011	<lod< td=""><td>0,028</td><td><lod< td=""><td>0,006</td><td>0,006</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	0,028	<lod< td=""><td>0,006</td><td>0,006</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	0,006	0,006	<lod< td=""></lod<>	
23 Na [He]	μg/ L	2117,078	2146,441	2135,368	2076,744	2103,439	2167,062	2131,194	2148,490	2140,696	2119,115	
24 Mg [He]	μg/ L	1211,748	1227,521	1202,113	1181,506	1180,321	1210,818	1206,171	1204,564	1196,949	1193,585	
27 Al [He]	μg/ L	78,679	45,006	42,699	40,383	33,932	73,543	46,234	42,587	37,792	36,877	
44 Ca [He]	μg/ L	18829,91 3	18924,58 4	18465,70 4	18365,22 5	18451,17 3	19124,47 8	18642,75 5	18762,27 1	18543,09 8	17838,32 1	
39 -> 39 K [H2]	μg/ L	2086,962	2126,320	2080,089	2049,500	2080,118	2155,635	2094,283	2119,446	2109,927	2069,965	
52 Cr [He]	μg/ L	0,298	0,235	0,224	0,194	0,135	0,308	0,226	0,215	0,188	0,112	
55 Mn [He]	μg/ L	67,424	65,949	65,482	64,522	63,722	68,362	65,946	65,682	64,792	62,010	
57 Fe [He]	μg/ L	216,723	77,028	62,621	39,752	16,724	233,726	77,313	63,385	39,274	14,586	
59 Co [He]	μg/ L	0,572	0,520	0,499	0,483	0,434	0,580	0,514	0,509	0,488	0,410	
60 Ni [He]	μg/ L	0,398	1,178	2,948	2,696	1,670	0,420	1,003	2,054	2,070	1,564	

Nom d'échantillon		AKA B-S					AKA B-S (d)					
Identifiant		AKA B- S 0,45 μm	AKA B- S 100 kDa	AKA B- S 30 kDa	AKA B- S 10 kDa	AKA B- S 3 kDa	AKA B- S (d) 0,45 μm	AKA B- S (d) 100 kDa	AKA B- S (d) 30 kDa	AKA B- S (d) 10 kDa	AKA B- S (d) 3 kDa	
Taille du filtre		0,45 µm	100 kDa	30 kDa	10 kDa	3 kDa	0,45 μm	100 kDa	30 kDa	10 kDa	3 kDa	
45 -> 61 Sc [ O2 ]	μg/ L	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>	
63 Cu [He]	μg/ L	24,196	14,707	12,932	11,149	6,255	23,672	14,265	13,766	10,570	5,309	
47 -> 63 Ti [ O2 ]	μg/ L	1,499	0,465	0,422	0,384	0,200	1,330	0,634	0,397	0,355	0,275	
66 Zn [He]	μg/ L	6,636	6,611	8,089	8,497	8,072	31,452	6,510	6,496	6,869	8,085	
51 -> 67 V [ O2 ]	μg/ L	0,633	0,432	0,432	0,422	0,401	0,646	0,426	0,416	0,414	0,409	
75 -> 91 As [ O2 ]	μg/ L	1,296	1,210	1,147	1,149	1,093	1,284	1,169	1,178	1,141	1,098	
78 -> 78 Se [ H2 ]	μg/ L	1,613	1,564	1,569	1,498	1,469	1,642	1,505	1,502	1,539	1,495	
88 Sr [He]	μg/ L	57,062	57,268	55,838	55,808	55,735	57,452	56,652	56,928	55,924	54,086	
98 Mo [He]	μg/ L	13,593	13,832	13,699	13,582	13,836	13,890	13,732	13,706	13,671	13,473	
105 Pd [He]	μg/ L	0,009	0,008	0,008	0,010	0,007	0,010	0,009	0,006	0,007	0,007	
89 -> 105 Y [ O2 ]	μg/ L	0,057	0,036	0,030	0,020	0,007	0,056	0,035	0,030	0,022	0,006	
109 Ag [He]	μg/ L	0,300	0,278	0,265	0,307	0,268	0,314	0,273	0,270	0,291	0,106	
111 Cd [He]	μg/ L	0,029	0,026	0,030	0,031	0,019	0,029	0,028	0,021	0,019	0,031	

Nom d'échantillon		AKA B-S					AKA B-S (d)					
Identifiant		AKA B- S 0,45 μm	AKA B- S 100 kDa	AKA B- S 30 kDa	AKA B- S 10 kDa	AKA B- S 3 kDa	AKA B- S (d) 0,45 μm	AKA B- S (d) 100 kDa	AKA B- S (d) 30 kDa	AKA B- S (d) 10 kDa	AKA B- S (d) 3 kDa	
Taille du filtre		0,45 μm	100 kDa	30 kDa	10 kDa	3 kDa	0,45 μm	100 kDa	30 kDa	10 kDa	3 kDa	
101 -> 117 Ru [ O2 ]	μg/ L	0,002	<lod< td=""><td>0,003</td><td>0,003</td><td>0,001</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,007</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0,003	0,003	0,001	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,007</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,007</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0,007</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	0,007	<lod< td=""></lod<>	
121 Sb [He]	μg/ L	0,703	0,717	0,698	0,691	0,703	0,727	0,703	0,690	0,689	0,697	
138 Ba [He]	μg/ L	9,816	9,860	9,677	9,499	9,454	9,871	9,558	9,529	9,511	9,464	
153 Eu [He]	μg/ L	0,005	0,003	0,003	0,002	0,001	0,006	0,003	0,003	0,002	0,001	
139 -> 155 La [ O2 ]	μg/ L	0,134	0,054	0,045	0,027	0,008	0,123	0,055	0,047	0,028	0,007	
140 -> 156 Ce [ O2 ]	μg/ L	0,265	0,109	0,091	0,053	0,017	0,244	0,106	0,096	0,057	0,013	
141 -> 157 Pr [ O2 ]	μg/ L	0,031	0,014	0,011	0,007	0,002	0,030	0,015	0,012	0,007	0,002	
146 -> 162 Nd [ O2 ]	μg/ L	0,139	0,052	0,048	0,028	0,009	0,113	0,054	0,046	0,032	0,007	
147 -> 163 Sm [ O2 ]	μg/ L	0,021	0,011	0,009	0,005	0,002	0,021	0,011	0,010	0,006	0,001	
157 -> 173 Gd [ O2 ]	μg/ L	0,016	0,008	0,006	0,004	0,002	0,017	0,009	0,009	0,005	0,000	
174 Yb [He]	μg/ L	0,006	0,004	0,003	0,002	0,001	0,006	0,004	0,004	0,002	0,000	
159 -> 175 Tb [ O2 ]	μg/ L	0,002	0,001	0,001	0,001	0,000	0,002	0,001	0,001	0,001	0,000	
163 -> 179 Dy [ O2 ]	μg/ L	0,011	0,006	0,005	0,004	0,001	0,011	0,006	0,007	0,004	0,000	

Nom d'échantillon		AKA B-S					AKA B-S (d)					
Identifiant		AKA B- S 0,45 μm	AKA B- S 100 kDa	AKA B- S 30 kDa	AKA B- S 10 kDa	AKA B- S 3 kDa	AKA B- S (d) 0,45 μm	AKA B- S (d) 100 kDa	AKA B- S (d) 30 kDa	AKA B- S (d) 10 kDa	AKA B- S (d) 3 kDa	
Taille du filtre		0,45 µm	100 kDa	30 kDa	10 kDa	3 kDa	0,45 µm	100 kDa	30 kDa	10 kDa	3 kDa	
165 -> 181 Ho [ O2 ]	μg/ L	0,002	0,001	0,001	0,001	<lod< td=""><td>0,002</td><td>0,001</td><td>0,001</td><td>0,001</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	0,002	0,001	0,001	0,001	<lod< td=""></lod<>	
182 W [He]	μg/ L	0,073	0,108	0,118	0,122	0,102	0,069	0,082	0,113	0,133	0,084	
166 -> 182 Er [ O2 ]	μg/ L	0,007	0,004	0,003	0,002	0,001	0,005	0,003	0,003	0,002	0,000	
169 -> 185 Tm [ O2 ]	μg/ L	0,001	0,000	0,000	0,000	<lod< td=""><td>0,001</td><td>0,000</td><td>0,000</td><td>0,000</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	0,001	0,000	0,000	0,000	<lod< td=""></lod<>	
175 -> 191 Lu [ O2 ]	μg/ L	0,001	0,001	0,001	0,000	<lod< td=""><td>0,001</td><td>0,000</td><td>0,000</td><td>0,000</td><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	0,001	0,000	0,000	0,000	<lod< td=""></lod<>	
195 Pt [He]	μg/ L	0,005	0,004	0,006	0,005	0,004	0,004	0,005	0,004	0,004	0,004	
205 T1 [He]	μg/ L	0,025	0,025	0,023	0,021	0,023	0,026	0,024	0,024	0,025	0,022	
208 Pb [He]	μg/ L	0,187	0,073	0,074	0,063	0,049	0,207	0,064	0,055	0,050	0,054	
232 Th [He]	μg/ L	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td><lod< td=""></lod<></td></lod<>	<lod< td=""></lod<>	
238 U [He]	μg/ L	0,310	0,234	0,223	0,197	0,126	0,304	0,237	0,235	0,201	0,130	