



HAL
open science

Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique.

Matías Miguel Salvarredy Aranguren

► **To cite this version:**

Matías Miguel Salvarredy Aranguren. Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique.. Planète et Univers [physics]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2008. Français. NNT: . tel-00277431

HAL Id: tel-00277431

<https://theses.hal.science/tel-00277431v1>

Submitted on 6 May 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier

Discipline ou spécialité : *Sciences de la Terre et Environnement*

Présentée et soutenue par *Matías Miguel Salvarredy Aranguren*
Le 29 avril 2008

Titre : *Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique*

JURY

M. Hubert BRIL, Professeur, Université de Limoges, Examineur
M. Philippe FREYSSINET, Ingénieur BRGM, Rapporteur
M. Jean-Loup GUYOT, Directeur de Recherche, IRD, examinateur
M. Jean-Marc MONTEL, Professeur, Université de Toulouse, Examineur
Mme. Anne PROBST, Directeur de Recherche, CNRS, Directeur de thèse
M. Francisco VELASCO, Professeur, Universidad del País Vasco, Rapporteur

Ecole doctorale : *Ecole doctorale : Sciences de l'Univers, de l'Espace et de l'Environnement*

Unité de recherche : *Laboratoire en Mécanismes et Transferts en Géologie*

Directeur(s) de Thèse : *Anne Probst et Marc Roulet*

Rapporteurs : *Noms des rapporteurs (s'ils ne font pas partie des membre du jury)*

UNIVERSITE TOULOUSE III – PAUL SABATIER

**THESE de DOCTORAT
DE L'UNIVERSITE de TOULOUSE
délivrée par l'UNIVERSITE TOULOUSE III – PAUL SABATIER**

Ecole doctorale : Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace

Spécialité : Sciences de la Terre et Environnement

Soutenue publiquement par

Matías Miguel Salvarredy Aranguren

Le 29 avril 2008

**Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des
sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes)
par des déchets miniers
*Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique***

Directeur de thèse : Anne PROBST

Co-directeur de thèse : Marc ROULET

JURY

M. Hubert BRIL, Professeur, Université de Limoges, Examineur

M. Philippe FREYSSINET, Ingénieur BRGM, Rapporteur

M. Jean-Loup GUYOT, Directeur de Recherche, IRD, Examineur

M. Jean-Marc MONTEL, Professeur, Université de Toulouse, Examineur

Mme. Anne PROBST, Directeur de Recherche, CNRS, Directeur de thèse

M. Francisco VELASCO, Professeur, Universidad del País Vasco, Rapporteur



AVANT-PROPOS et REMERCIEMENTS

Ce manuscrit que vous avez entre les mains est le résultat d'un travail de longue haleine, comme c'est le cas de la plupart des thèses de doctorat. Il a débuté un peu avant le début de l'année 2002 par des discussions sur l'objectif du projet entre Anne Probst, Jean-Loup Guyot, Marc Roulet, Jean Luc Probst et moi-même (parmi d'autres). Une fois le projet établi, sur la base d'une étude de faisabilité sur le terrain en Bolivie (par Anne Probst, Marc Roulet et Jean-Loup Guyot, notamment), une demande de financement de bourse IRD a été déposée sur la base scientifique du projet. Cette bourse financée par l'IRD a ainsi permis ma venue en France et mon inscription à l'Université Paul Sabatier de Toulouse en vue de l'obtention d'un doctorat au sein de l'Ecole Doctorale SDUEE. C'est pourquoi je remercie en premier lieu toutes les personnes (mentionnées ou non) qui ont rendu possible le début de cette expérience franco-bolivo-argentine.

Mon travail a été réalisé en France (principalement) et en Bolivie (au cours de deux séjours de plusieurs mois) et j'ai eu la chance d'avoir un directeur de thèse de chaque côté de l'Atlantique pour me guider, Anne dans la rigueur du travail au sein du laboratoire (et le soutien économique du CNRS, de l'Université Paul Sabatier) et Marc dans les conditions extrêmes du travail de terrain (avec le soutien logistique de l'IRD), où nous avons été aussi accompagnés par L. Alanoca, E. Lopez, R. Fuertes, S. Sacaca Cuellar (de l'Université Mayor de San Andrés à La Paz et IRD Bolivie). Mais, ce ne sont pas simplement eux qui ont marqué l'empreinte de cette thèse, il y a aussi l'ensemble du personnel du LMTG qui m'a aidé pour aujourd'hui aboutir à ce travail. Je voudrais exprimer ma gratitude notamment au staff technique du LMTG, tout particulièrement à T. Aigouy, C. Boucayrand, F. Candaudap, M. Carayon, C. Causserand, Ph. de Parseval, F. de Parseval, R. Freydier, J. Escalier, S. Gardoll, N. Guerrero, C. Lagane, S. Levet, F. Mena, M. Thibaut, M. Valladon. Je veux remercier également ceux qui m'ont aidé et fait partager des discussions très enrichissantes : L. Alanoca, D. Aubert, C. Brunel, C. Chairat, P. Cubillas, F. Fontan, D. Gaiero, X. Guichet, J.L. Guyot, M.P. Isaure, S. Köhler, D. Moncoulon, J.M. Montel, F. Poitrasson, O. Pokrovsky, V. Regard, T. Roncal, J. Scheiner, R. Siqueira, Y. Sivry, F. Sondag, J. Sonke, M. Strub, N. Vegas Tubia, F. Velasco. Je veux aussi exprimer ma gratitude à J. Ingrin, qui m'a facilité l'accès au microscope à réflexion et expliqué son fonctionnement. Je remercie également J.L. Hazemann pour l'encadrement EXAFS et le soutien sur projet de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble).

Pendant la durée de cette thèse plusieurs événements se sont passés. On ne peut songer à arrêter l'histoire pendant que l'on fait sa thèse. Ainsi, il y a eu des faits marquants au niveau personnel, mais aussi dans la vie des pays où je séjournais, ainsi qu'au niveau du laboratoire. Mon départ d'Argentine en octobre 2002 avec mon épouse Verónica Herrero Ducloux, a été marqué par une des pires crises de l'histoire de mon pays avec une augmentation spectaculaire de la pauvreté politique et sociale. Pour ne pas que j'oublie ces situations de crises... mes deux séjours en 2003 en Bolivie ont été marqués par des révoltes aiguës populaires (impliquant même l'armée), événements qui ont perturbé de façon importante le travail sur le terrain. Une fois les prélèvements réalisés sur le terrain, l'acheminement des échantillons en France n'a pas été non plus évident. A réception des échantillons, la réalisation des diverses analyses était une part importante de mon travail. Cette période de pleine activité analytique de ma thèse a coïncidé avec la période de déménagement du LMTG dans ses nouveaux locaux, ce qui a perturbé également fortement les prévisions et le déroulement des analyses.

Toutefois, ces embûches ont été compensées par la joie de la naissance de mon fils Tobias. En octobre 2005, le financement de la bourse IRD a touché à sa fin. J'ai alors demandé et obtenu une nouvelle bourse

(Programa de becas Saint Exupéry), de 10 mois auprès du Ministère de l'Education et de la Science d'Argentine, en collaboration avec la France. Etant donné que cette aide économique était relativement faible, ma femme et mon fils sont repartis en Argentine en décembre de 2005. Le séjour en France et leur retour en Argentine ont été marqués par des restrictions économiques que l'on peut imaginer dans une telle situation. C'est pourquoi, il n'est pas banal de mentionner que cette thèse a pu aboutir grâce à l'aide et au soutien de Verónica Herrero Ducloux, qui par ailleurs, pendant son séjour n'a pas pu exercer sa profession de médecin en France. A l'issue de la bourse St Exupéry, je suis rentré en Argentine en juillet 2006. Lors de plusieurs de mes déplacements inter-océaniques et ainsi que dans les moments difficiles, nous avons eu l'appui économique et moral de nos parents Miguel A. Salvarredy, Elena M. Aranguren et M. Inés Garcia. En 2006, quelques jours après avoir organisé une Réunion sur les Impacts Environnementaux en Amérique du Sud, où j'ai eu la chance de le rencontrer une dernière fois, Marc Roulet est décédé à La Paz.

L'année 2007 m'a donné la chance d'avoir un poste au Servicio Geológico Minero Argentino (SEGEMAR, le « BRGM argentin »). Sans l'appui de cette institution, en particulier avec l'accord de José Mendía et Héctor Leanza, ce travail n'aurait pu encore être terminé. Merci donc infiniment au SEGEMAR.

D'autre part, il est clair qu'à partir de la disparition de Marc, le rôle déjà important d'Anne pour la rédaction de la thèse est devenu fondamental. C'est grâce à elle que mes brouillons sont maintenant une thèse.

Enfin, je remercie vivement les membres du jury (rapporteurs et examinateurs) H. Bril, P. Freyssinet, J.L. Guyot, J.M. Montel, A. Probst et F. Velasco, qui me font l'honneur d'évaluer cette thèse et d'assister à sa soutenance.

Très sincèrement, Matías Miguel Salvarredy Aranguren

TABLE DES MATIERES

Introduction Générale	1
-----------------------	---

Chapitre I	
Les métaux lourds issus de l'activité minière et leurs effets dans l'environnement	7
.....	
I.1 Préambule : considération sur l'utilisation des termes « métaux lourds »	9
I.2 Rappels généraux sur les métaux lourds	9
I.2.1 Les effets biochimiques des métaux lourds	10
I.2.2 Caractéristiques générales des métaux les plus concentrés du Val de Milluni	11
I.2.2.1 Le Fer (Fe)	11
I.2.2.1.1 Généralités et sources	11
I.2.2.1.2 L'utilisation du Fe par l'homme et dans les cycles biologiques	12
I.2.2.2 Le Manganèse (Mn)	13
I.2.2.2.1 Généralités et sources	13
I.2.2.2.2 L'utilisation du Mn par l'homme dans les cycles biologiques et sa toxicité	13
I.2.2.3 Le Zinc (Zn)	14
I.2.2.3.1 Généralités et sources	14
I.2.2.3.2 L'utilisation du Zn par l'homme dans les cycles biologiques et sa toxicité	15
I.2.2.4 L'Arsenic (As)	16
I.2.2.4.1 Généralités et sources	16
I.2.2.4.2 L'utilisation de l'As par l'homme dans les cycles biologiques et sa toxicité	18

I.2.2.5	Le Cadmium (Cd)	20
I.2.2.5.1	Généralités et sources	20
I.2.2.5.2	L'utilisation du Cd par l'homme dans les cycles biologiques et sa toxicité	21
I.2.2.6	Le Cuivre (Cu)	21
I.2.2.6.1	Généralités et sources	21
I.2.2.6.2	L'utilisation du Cu par l'homme dans les cycles biologiques et sa toxicité	22
I.2.2.7	Le Plomb (Pb)	23
I.2.2.7.1	Généralités et sources	23
I.2.2.7.2	L'utilisation du Pb par l'homme dans les cycles biologiques et sa toxicité	24
I.2.2.8	L'Étain (Sn)	26
I.2.2.8.1	Généralités et sources	26
I.2.2.8.2	L'utilisation du Sn par l'homme dans les cycles biologiques et sa toxicité	27
I.3	L'activité minière : ses effets sur l'environnement	27
I.3.1	L'impact des exploitation minières riches en sulfures	30

Chapitre II

	Matériels et Méthodes	35
II.1	Description de la région d'étude	37
II.1.1	Le Val de Milluni, histoire des exploitations minières et caractéristiques générales du bassin	38
II.1.1.1	Lac Pata Kkota	39
II.1.1.2	Lac Jankho Kkota	40

II.1.1.3	Lac Milluni Chico	41
II.1.1.4	Lac Ventanani	42
II.1.1.5	Lac Milluni Grande	43
II.1.2	Description des sites d'échantillonnage	45
II.1.2.1	Echantillonnage dans le bassin de Milluni et de Zongo	45
II.2	Méthodes	47
II.2.1	Préparation du matériel d'échantillonnage	47
II.2.2	Protocole d'échantillonnage	47
II.2.2.1	Protocole d'échantillonnage des solutions et des matières en suspension (MES)	47
II.2.2.2	Validation du Protocole d'échantillonnage d'eaux et des matières en suspension (MES)	49
II.2.2.3	Protocole d'échantillonnage des sédiments et des carottes	49
II.2.2.4	Echantillonnage des roches	51
II.2.3	Mesures de débits	51
II.2.4	Détermination des matières en suspensions (MES)	52
II.2.5	Préparation des échantillons solides	52
II.2.5.1	Tamisage des sédiments et séparation de la fraction inférieure à 2 mm, 63 µm et 2 µm	52
II.2.5.2	Broyage des échantillons	53
II.2.5.3	Réalisation des sections polies et des lames minces	53
II.2.5.3.1	Procédure pour produire une section polie d'une roche	53
II.2.5.3.2	Procédure pour réaliser une lame mince à partir d'un matériau meuble (type sable)	54
II.2.6	Digestions Acides des solides	54
II.2.6.1	Protocoles d'attaque totale des sédiments de fond et des carottes	55

II.2.6.2	Protocoles d'attaque totale des matières en suspension (MES)	55
II.2.6.3	Validation du protocole d'attaques des solides	56
II.2.7	Protocole d'extraction séquentielle	58
II.2.7.1	Choix d'un protocole et description de la procédure utilisée	58
II.2.7.2	Validation du protocole d'extraction séquentielle	60
II.2.8	Techniques d'analyse	62
II.2.8.1	Caractérisation chimique des échantillons aqueux	62
II.2.8.1.1	Détermination des métaux lourds et des éléments traces (terres rares incluses).	62
II.2.8.1.2	Détermination des Eléments Majeurs	63
<i>II.2.8.1.2.1</i>	<i>Mesure des Cations</i>	<i>63</i>
<i>II.2.8.1.2.2</i>	<i>Mesure des Anions</i>	<i>63</i>
<i>II.2.8.1.2.3</i>	<i>Autres mesures</i>	<i>64</i>
II.2.8.2	Caractérisation chimique des échantillons solides	64
II.2.8.2.1	Détermination des teneurs totales des ETM	64
II.2.8.2.2	Détermination de la composition minéralogique et chimique des minéraux	64
<i>II.2.8.2.2.1</i>	<i>Détermination minéralogique par microscopie de réflexion</i>	<i>65</i>
<i>II.2.8.2.2.2</i>	<i>Détermination minéralogique par DRX</i>	<i>65</i>
<i>II.2.8.2.2.3</i>	<i>Détermination chimique et minéralogique par MEB et EDS</i>	<i>66</i>
<i>II.2.8.2.2.4</i>	<i>Détermination chimique et minéralogique par Microsonde Electronique</i>	<i>66</i>
<i>II.2.8.2.2.5</i>	<i>Détermination chimique et minéralogique du zinc par EXAFS</i>	<i>67</i>
II.2.8.2.3	Déterminations supplémentaires faites sur les sédiments des carottes	68
<i>II.2.8.2.3.1</i>	<i>Détermination de l'humidité et de la densité</i>	<i>69</i>
<i>II.2.8.2.3.2</i>	<i>Détermination du carbone organique, de l'azote et des rapports isotopiques $^{13}C/^{12}C$ et $^{15}N/^{14}N$</i>	<i>69</i>
<i>II.2.8.2.3.3</i>	<i>Datation par le plomb 210 (^{210}Pb)</i>	<i>69</i>

II.3	Calculs pour l'estimation de l'intensité de la contamination et de flux métalliques	70
II.3.1	Estimation de l'intensité de la contamination	70
II.3.1.1	Définition et calcul du facteur d'enrichissement (EF)	70
II.3.1.2	Définition et calcul de l'index de Géoaccumulation (I_{geo})	71
II.3.2	Définition et calcul du flux métallique	71
II.4	Modélisation géochimique	72
II.5	Estimation des volumes et tonnages affectés par l'activité minière	72
II.5.1	Détails sur les critères choisis pour la définition des secteurs considérés	73
II.6	Autres logiciels utilisés	74
II.7	Résumé des méthodologies et détail des échantillons analysés	74

Chapitre III

Caractérisation géochimique et minéralogique des sites et compartiments étudiés	75
.....	
III.1 Etude spatialisée des eaux de surface (éléments majeurs, métaux lourds, terres rares) en conditions hydro-climatiques contrastées	77
III.1.1 Variation spatiale et saisonnière des conditions physico-chimiques et des éléments majeurs	77
III.1.2 Variation spatiale et saisonnière des métaux lourds	81
III.1.3 Variation spatiale et saisonnière des terres rares (REE) dans les eaux de surface du Val Milluni	83
III.1.3.1 Variation spatiale des concentrations et profils des terres rares (REE)	83
III.1.3.2 Effet saisonnier sur les concentrations et profils des terres rares (REE)	86
III.2 Etude spatiale des sédiments des cours d'eau, des déchets miniers et des roches minéralisées	88
III.2.1 Minéralogie des roches minéralisées, des sédiments et des déchets miniers	88
III.2.1.1 Caractérisation optique de la minéralogie des roches minéralisées	89
III.2.1.2 Caractérisation des composants majeurs de la minéralogie des roches du bassin, des sédiments des cours d'eau et des déchets miniers par diffraction de rayons X	92
III.2.1.2.1 Minéralogie des roches des différents unités géologiques et roches minéralisées du Val de Milluni	92
III.2.1.2.2 Minéralogie des sédiments des différents sédiments du secteur de Pata Kkota	93
III.2.1.2.3 Minéralogie des sédiments des différents sédiments du secteur de Jankho Kkota	93
III.2.1.2.4 Minéralogie des sédiments des différents sédiments du secteur	

de Ventanani (fonds géochimique de la minéralisation),	
site minier du Milluni et secteur de Milluni Chico	93
III.2.1.2.5 Minéralogie des différents sédiments du secteur de Milluni Grande	95
III.2.1.2.6 Synthèse des caractéristiques de la minéralogie des différents sédiments et des déchets miniers du bassin de Milluni	96
III.2.1.3 Caractérisation de la minéralogie des sédiments des cours d'eau et des déchets miniers par microscopie à balayage	96
III.2.1.3.1 Secteur amont	97
III.2.1.3.2 Secteur minier	98
III.2.1.3.3 Secteur en aval de la Mine	103
III.2.2 Composition chimique des sédiments, des déchets miniers et des roches	105
III.2.2.1 Composition chimique des phases minérales sulfurés	105
III.2.2.2 Composition chimique des phases minérales oxydées	106
III.2.2.3 Composition chimique totale des sédiments, des déchets miniers et des roches	108
III.2.2.4 Distribution géochimique des métaux lourds dans les phases des sédiments et des déchets miniers	109
III.2.2.4.1 Testes complémentaires à la procédure appliquée	110
III.2.2.4.2 Résultats obtenus suite à l'application de l'extraction séquentielle	111

III.2.2.5	Teneur en matière organique des sédiments du lac de Milluni Grande	114
III.2.2.6	Spéciation du Zinc dans les sédiments et déchets miniers	114
III.2.2.7	Distribution géochimique des REE dans les phases des sédiments et des déchets miniers	121
III.2.2.7.1	Les REE dans les sédiments du fonds géochimique granitique	122
III.2.2.7.2	Les REE dans les déchets miniers frais de la mine Milluni	122
III.2.2.7.3	Les REE dans les sédiments lacustres à la sortie du système du bassin de Milluni	123
III.3	Caractérisation des débits et des matières en suspension (MES) des eaux de surface du Val de Milluni	123
III.4	Discussion géochimique et minéralogique	128
III.4.1	Métaux lourds : sources minéralogiques, disponibilité et fractions porteuses dans les sédiments et déchets miniers du Val de Milluni	128
III.4.1.1	As	129
III.4.1.2	Cd	131
III.4.1.3	Zn	132

III.4.1.4	Pb	133
III.4.1.5	Fe	135
III.4.1.6	Sn	135
III.4.1.7	Résumé sur la disponibilité des métaux lourds	135
III.4.2	Les sources et disponibilité des REE dans les sédiments et déchets miniers dans le Val de Milluni	136
III.4.2.1	Sources minéralogiques des REE	136
III.4.2.2	Distribution des REE dans les différentes fractions géochimiques des sédiments et des déchets miniers	138
III.4.2.2.1	Les REE de la fraction soluble à l'eau	139
III.4.2.2.2	Les REE de la fraction échangeable	140
III.4.2.2.3	Les REE de la fraction acido-soluble	140
III.4.2.2.4	Les REE des fractions des oxydes de Mn et Fe	141
III.4.2.2.5	Les REE associées à l'étape d'extraction de la matière organique	141
III.4.2.2.6	Les REE présentes dans les sulfures et la fraction résiduelle	142
III.4.2.2.7	Synthèse sur les sources des REE dans les sédiments et déchets miniers du Val de Milluni	144
III.4.3	Contrôle lithologique et minéralogique des éléments majeurs, des métaux lourds et des terres rares (REE) dans les eaux de surface	145
III.4.3.1	L'origine des éléments majeurs des eaux de surface	145
III.4.3.2	L'origine des métaux lourds des eaux de surface	147
III.4.3.3	L'origine des REE des eaux de surface	148
III.4.3.3.1	L'effet des MES et colloïdes sur le type de profils de REE et sur leurs concentrations dans les eaux de surface	151

III.4.3.3.2	Le rôle des précipités de Fe sur le type de profils de REE et sur leurs concentrations dans les eaux de surface acides	153
III.4.3.3.3	Le contrôle du pH sur la concentration des REE dans les eaux de surface	154
III.4.3.3.4	Synthèse sur les REE dans les eaux de surface du Val de Milluni	155
III.4.4	Contrôle hydrologique sur la compositions des eaux de surface	156
III.4.4.1	Variation saisonnière des éléments majeurs dans les eaux de surface	156
III.4.4.2	Variation saisonnière des métaux lourds et Sc dans les eaux de surface	156
III.4.4.3	Variation saisonnière des REE dans les eaux de surface	157
III.4.4.4	Synthèse sur la variation saisonnière de la composition des eaux de surface	158
III.4.5	Le rôle des matières en suspensions (MES) dans le transport des métaux lourds dans le Val de Milluni	158
III.4.5.1	Les MES dans les eaux acides	158
III.4.5.2	Les teneurs en métaux lourds des MES du Val de Milluni comparées avec celles d'autres cours d'eau dans le monde	160
III.4.5.3	Contrôle hydrologique et lithologique des MES	163
III.4.5.4	Distribution des métaux entre la phase solide et liquide dans les cours d'eau du Val de Milluni	164
III.4.5.5	Facteurs de contrôle de la distribution des métaux dans les différentes phases (dissoute et MES)	167
III.4.5.6	Considération finales sur le rôle de MES dans l'adsorption des métaux lourds dans les eaux de surface du Val de Milluni	168
III.5	Conclusions de l'étude des eaux et des sédiments du Bassin de Milluni	171

	Bilan de la contamination dans le Val de Milluni	175
.....		
IV.1	Introduction	177
IV.2	Stocks en métaux lourds dans les déchets miniers et les sédiments récents du Val de Milluni	178
IV.2.1	Distribution spatiale des stocks en métaux lourds dans le bassin du Milluni entre le fonds géochimique minéralisé, le secteur de la mine et l'aval de la mine	182
IV.2.2	Impact de l'activité minière sur la modification des stocks en métaux lourds dans le bassin de Milluni	186
IV.2.3	Comparaison des stocks des métaux de la vallée de Milluni avec d'autres stocks produits par l'activité minière dans le monde	189
IV.3	Flux de métaux lourds exportés vers l'aval dans le Val de Milluni depuis la sortie de la Mine Milluni	192
IV.3.1	Le lac du Milluni Grande : un lieu de stockage transitoire en métaux lourds dissous	192
IV.3.2	Les exportations en métaux lourds depuis la mine et le lac du Milluni Grande	194
IV.3.2.1	Comparaison entre exportations estimées à partir du bilan hydrologique du Lac Milluni Grande et exportations instantanées observées à l'exutoire du lac	199
IV.3.2.2	L'effluent M1 de la mine Milluni est-il la source principale de métaux lourds pour le Lac Milluni Grande ?	200
IV.3.2.3	Exportations en métaux lourds vers le Río Milluni (ou Sique)	202

IV.3.3	Comparaison des exportations en métaux lourds issues du lac de Milluni Grande avec des flux d'autres bassins dans le monde	202
IV.4	Conclusions du bilan de la contamination dans le Val de Milluni	205
IV.4.1	Conclusions sur la contamination des sédiments	205
IV.4.2	Conclusions sur la contamination des eaux	206

Chapitre V

	Historique et évolution de la contamination sédimentaire dans le Val de Milluni	209
.....		
V.I	Introduction	211
V.II	Etude physique, géochimique et datation au ²¹⁰Pb des carottes sédimentaires du lac « Milluni Grande » et des tourbières « Milluni Grande Salida » et « Zongo »	212
V.II.I	Carotte du lac de Milluni Grande (G0)	212
V.II.I.1	Description de la colonne sédimentaire et de conditions physico-chimiques le long du profil de la carotte G0	212
V.II.I.2	Taux de sédimentation pour la carotte de Milluni Grande établi à partir de la datation ²¹⁰ Pb	215
V.II.I.3	Concentrations des éléments métalliques le long du profil de la carotte G0	216
V.II.I.3.1	Groupe des éléments A	216
V.II.I.3.2	Groupe des éléments B	218
V.II.I.3.3	Groupe des éléments C	223
V.II.I.4	Variations des teneurs en carbone et azote dans la carotte	225

V.II.I.5	Minéralogie de la carotte de Milluni Grande	230
V.II.I.6	Discussion sur l'évolution environnementale de la carotte de Milluni Grande	233
V.II.I.6.1	Analyse des conditions de préservation de l'enregistrement sédimentaire de la carotte	233
V.II.I.6.2	Caractéristiques et enseignements des concentrations en éléments métalliques de la carotte G0	236
V.II.I.6.2.1	<i>Groupe des éléments «A»</i>	237
V.II.I.6.2.2	<i>Groupe des éléments «B»</i>	240
V.II.I.6.2.3	<i>Groupe des éléments «C»</i>	242
V.II.I.6.3	L'enregistrement sédimentaire du Lac de Milluni Grande : un historique des changements des conditions environnementales	245
V.II.I.6.3.1	<i>Rôle des processus géochimiques actuels dans l'interprétation de la section de la carotte affectée par l'activité minière</i>	245
V.II.I.6.3.2	<i>Résumé des caractéristiques des groupe des éléments : clés pour comprendre l'évolution de la carotte</i>	246
V.II.I.6.3.3	<i>Relation entre les événements marquants de l'histoire minière de la Bolivie et l'enregistrement sédimentaire de la carotte G0 du lac de Milluni Grande</i>	247
V.II.I.6.3.4	<i>L'environnement avant et après l'exploitation minière dans la carotte du lac de Milluni Grande : un contraste remarquable</i>	249
V.II.I.6.3.4.1	Les conditions physico-chimiques	249
V.II.I.6.3.4.2	Les conditions biologiques	250
V.II.I.6.3.4.3	Les conditions climatiques	251
V.II.II	Carotte de la Tourbière de Milluni Grande Salida	255

V.II.II.1	Conditions physico-chimiques le long du profil de la carotte	256
V.II.II.2	Datation de la carotte à l'aide du ²¹⁰Pb et vitesse de sédimentation	257
V.II.II.3	Concentrations en métaux le long de la carotte	258
V.II.II.3.1	Groupe des éléments I	259
V.II.II.3.2	Groupe des éléments II	260
V.II.II.3.3	Variation des paramètres et éléments associés au développement de la tourbière	262
V.II.II.4	Evolution et impact environnementaux enregistrés	
	 dans la Tourbière Milluni Grande Salida	263
V.II.II.4.1	Normalisation des concentrations des éléments associées	
	à l'activité minière dans la tourbière de Milluni Grande Salida	264
<i>V.II.II.4.1.1</i>	<i>Groupe d'éléments où l'influence de l'activité minière est faible ou inexistante</i>	<i>265</i>
<i>V.II.II.4.1.2</i>	<i>Groupe d'éléments où l'influence de l'activité minière a été marquée</i>	
	<i> durant la période 1957-1962.</i>	<i>267</i>
<i>V.II.II.4.1.3</i>	<i>Groupe d'éléments où l'influence de l'activité minière</i>	
	<i> a été remarquable pendant la période 1975-1980</i>	<i>270</i>
V.II.II.4.2	Synthèse sur l'influence de l'activité minière	
	dans la Tourbière de Milluni Grande Salida	274
V.II.III	Carotte de la Tourbière de Zongo	277
V.II.III.1	Conditions physico-chimiques le long du profil de la carotte	278
V.II.III.2	Datation de la carotte à l'aide du ²¹⁰Pb et vitesse de sédimentation	280
V.II.III.3	Concentrations en métaux le long de la carotte	281
V.II.III.3.1	Groupe des éléments 1	282
V.II.III.3.2	Groupe des éléments 2	282
V.II.III.3.3	Groupe des éléments 3	284

V.II.III.3.3	Variation des paramètres et des éléments associés au développement de la tourbière	285
V.II.III.4	Evolution et impacts environnementaux enregistrés dans la Tourbière de Zongo	288
V.II.III.4.1	Normalisation des concentrations des éléments dans la tourbière de Zongo	288
V.II.III.4.1.1	<i>Groupe d'éléments où l'influence de l'activité anthropique est faible ou inexistante</i>	288
V.II.III.4.1.2	<i>Groupe d'éléments où l'influence anthropique est remarquable pour la période la plus récente</i>	292
V.II.III.4.2	Synthèse sur l'influence anthropique dans la tourbière de Zongo	294
V. III	Conclusions générales sur les études réalisées dans ce chapitre	298

Chapitre VI

	Synthèse des études réalisées dans le Val de Milluni	301
VI.1	Le Val de Milluni : un problème de contamination minière sérieux et difficile à situer dans des modèles géoenvironnementaux	303
VI.2	Le cycle de la contamination dans le Val de Milluni	305
	Conclusions Générales	311

	<i>La contamination des eaux de surface à Milluni : les sulfures comme source essentielle</i>	313
	<i>La contamination des eaux de surface à Milluni : des conditions acides comme facteur aggravant, mais des minéraux secondaires et la matière organique comme agents d'atténuation naturelle</i>	314
	<i>Les terres rares : outil efficace pour discriminer les eaux contaminées et comprendre les processus d'altération des minéraux en présence</i>	314
	<i>Les conditions hydrologiques : un rôle clef dans le transfert amont-aval de la contamination à Milluni</i>	315

<i>La contamination de la vallée de Milluni : des stocks de métaux importants dans des conditions acides et des flux dissous vecteurs de contamination</i>	315
<i>La contamination de Milluni : un impact historique de l'activité minière par érosion sédimentaire et retombées atmosphériques enregistré dans la vallée</i>	316
<i>La contamination de Milluni : Un système de contamination complexe</i>	318
<i>La remédiation : une perspective ?</i>	318
Références Bibliographiques	319
Liste des figures	353
Liste des tableaux	373
Annexes	379

Introduction Générale

Introduction

Les métaux sont omniprésents dans les eaux de surface, toutefois leurs concentrations sont en général très faibles ce qui explique leur dénomination de « métaux traces » ou « éléments traces métalliques » (ETM). Les ETM sont présents couramment dans la croûte terrestre, aussi l'altération et l'érosion des roches alimentent naturellement les eaux de surface en ETM (Elder, 1988). Toutefois, quand l'activité minière commence l'exploitation d'un gisement riche en métaux, un changement s'opère notamment dans les eaux au contact avec ces travaux miniers. Certains éléments qui sont présents dans le réseaux cristallins des minéraux et qui sont généralement difficilement libérés sont mis en solution et dispersés dans l'environnement. De nombreuses observations ont signalé que les dépôts des stériles et déchets miniers dans le voisinage des carreaux de la mine constituent une source importante de contamination, et qui est facilement mobilisable (Moran et Wentz, 1974 ; Bowell et Bruce, 1995 ; Gäbler, 1997 ; Prieto, 1998 ; Hudson-Edwards *et al.*, 1999 ; Younger, 2000 ; Dold et Fontbote, 2001 ; Banks *et al.*, 2002 ; Carlsson *et al.*, 2002 ; Alvarez *et al.*, 2003). Cette mobilité dépendra de facteurs intrinsèques tels que le volume de déchets, le type de stérile, l'abondance des sulfures, la porosité, le degré de compaction, etc....

Après la fin de l'exploitation, cette contamination peut perdurer et être dispersée par les agents de l'érosion et du transport, sous forme solide et dissoute (Ruthsatz et Wey, 1991). Cette dispersion peut avoir pour effet des augmentations importantes des teneurs en métaux rendant obsolète la dénomination d'ETM, car les métaux ne sont plus à l'état de traces. Il vaut mieux parler de « métaux lourds » dans ce cas (Callender, 2003). L'activité minière peut donc générer des concentrations en métaux lourds supérieures au fond géochimique dans les sols, les sédiments et les eaux par rapport à celle qui existaient avant l'exploitation dans la région (Runnels *et al.*, 1992 ; Ramos *et al.*, 1994).

Toutefois, il existe aussi des facteurs environnementaux extrinsèques de contrôle de la pollution tels que le climat, les précipitations, la température de l'air, les conditions hydrogéologiques (Paktunc, 1999). Enfin, les caractéristiques des sols et des roches sur lesquels les déchets miniers sont déposés interviennent dans la vulnérabilité du milieu vis à vis de ce surplus des métaux lourds. En effet, la présence d'oxydes de Fe, d'Al ou de Mn, de matière organique, la teneur en fractions fines dans un niveau de sédiment ou de sol sont des facteurs d'immobilisation potentiels (Gäbler, 1997 ; Paulson et Baliaestri, 1999).

D'autre part, les opérations minières exposent les roches et ses déchets à l'action de l'air et de l'eau qui ensemble présentent un puissant pouvoir oxydant. L'oxydation de la pyrite, et d'autres minéraux primaires associés dans les gisements de sulfures produit généralement des drainages acides de mines (AMD: *acide mine drainage*, -ou *ARD acide rock drainage*-, Kleinmann *et al.*, 1981). La baisse de pH dans ces eaux entraîne une augmentation drastique de la solubilité des métaux lourds et de leur mobilité (Moran et Wentz, 1974 ; Nordstrom *et al.*, 2000). Les concentrations peuvent alors atteindre des niveaux supérieurs aux normes de potabilité (Amacher *et al.*, 1995). Mais, il existe également des systèmes naturels où l'activité minière ne provoque pas de drainage acide. Cependant, elle exerce une influence importante sur la composition chimique des eaux affectées (MIW, *mining influence waters*). Ces eaux sont caractérisées par des quantités importantes de sulfates et de métaux dissous (Schmiermund et Drozd, 1997).

Les études et la protection de l'environnement en Bolivie n'ont jusqu'ici pas été très abondantes, malgré l'importante histoire minière de ce pays (Ricaldi, 1992). Après une longue démarche

gouvernementale, c'est en 1997 qu'a été approuvée la réglementation environnementale pour les activités minières (Paniagua-Chavez, 2000). Avant ces réglementations, les entreprises minières avaient des droits très étendus pour gérer les eaux de surface et souterraines (Ríos, 1985). La pollution des eaux par les conditions environnementales générées par les activités minières reste donc un problème très sérieux dans toute la Bolivie, en particulier au Département de La Paz (Chatelain et Wittinton, 1992). En relation avec cette problématique, cette thèse tentera d'apporter une meilleure connaissance sur la qualité de l'eau des secteurs miniers et les risques d'évolution de cette qualité, étant donnée l'importance de cette connaissance pour le développement dans des secteurs où la démographie peut être importante.

Dans ce contexte, l'objectif central de la thèse est :

- i) déterminer l'intensité de la contamination minière, notamment de Zn, Pb, As, Cd, Cu, Sn ;
- ii) d'en évaluer la dispersion potentielle ;
- iii) de caractériser la distribution des métaux à l'intérieur et entre les différents compartiments des systèmes (déchets, sédiments et eaux de surface) ;
- iv) d'évaluer les flux transportés (en solution et en suspension) en fonction des conditions climatiques et hydrologiques ;
- v) et enfin, de dater l'historique de la contamination.

Pour cela, on a choisi d'étudier le bassin versant de l'Altiplano dans le Val de Milluni. La petite taille du bassin, ainsi que des différents sous-systèmes hydrologiques créés au tour de nombreux petits lacs permettront d'étudier les influences des facteurs intrinsèques et extrinsèques (en particulier hydro-climatologiques) dans les flux de transport de matières.

Au cours de la thèse, nous nous attacherons à :

- i) étudier les processus géochimiques et minéralogiques qui contrôlent les teneurs des métaux lourds ;
- ii) évaluer l'historique de la dispersion de la contamination par voie atmosphérique ou par les eaux de surface grâce aux enregistreurs sédimentaires et aux tourbières ;

Dans ce but, le bassin de Milluni est un site d'étude privilégié, en particulier à cause de sa taille et son accessibilité mais surtout en raison de la présence de petits lacs à différentes altitudes le long de l'axe central de la vallée, qui sont des témoins enregistreurs de la contamination minière différenciée pour chaque secteur de la vallée. D'autre part, la détermination des processus géochimiques et l'évolution de la contamination sont particulièrement importantes à connaître étant donné que l'eau de cette vallée est une des principales sources d'alimentation d'eau de la ville de La Paz.

Ces objectifs sont développées dans ce manuscrit qui comporte six chapitres, à savoir :

Le chapitre I nommé « **Les métaux lourds issus de l'activité minière et leurs effets dans l'environnement** », qui constitue un rappel de certaines considérations sur les métaux lourds, leur caractéristiques générales et les effets biogéochimiques. Il décrit ensuite les caractéristiques générales et les effets des métaux rencontrés comme étant les plus concentrés dans le Val de Milluni (Fe, Mn, Zn, As, Cd, Cu, Pb et Sn). Il conclut avec un rappel des effets de l'activité minière sur l'environnement et en particulier, avec ceux de l'exploitation des gisements riches en sulfures. Ce chapitre repose sur une étude bibliographique, qui ne prétend pas être exhaustive, mais vise à donner un aperçu le plus complet possible sur les caractéristiques environnementales des métaux lourds et le type d'impact généré par l'exploitation de mines riches en sulfures.

Le chapitre II, « **Matériels et Méthodes** », qui décrit le bassin du Val de Milluni est abordé notamment grâce aux mémoires des étudiants de Géologie et Biologie de l'Université Mayor de San Andrés, mais aussi aux publications et rapports de l'IRD Bolivie, et enfin grâce aux observations et descriptions sur le terrain pour notre groupe de travail. Cette description du site de travail permet de comprendre la planification du schéma d'échantillonnage qui a été réalisé. Sont présentés ensuite, les méthodes de travail pour atteindre les objectifs énoncés : préparation des matériels d'échantillonnage ; protocole d'échantillonnage ; mesures des débits ; détermination des matières en suspension (MES) ; préparation d'échantillons solides ; protocole de digestions acides ; protocole d'extractions séquentielles ; techniques d'analyses. Enfin, sont détaillées les formules appliquées pour le calcul de l'estimation de l'intensité de la contamination et les logiciels utilisés pour la modélisation géochimique.

Le chapitre III, « **Caractérisation géochimique et minéralogique des sites et compartiments étudiés** », est la partie de cette thèse consacrée aux études approfondies des compartiments naturels du bassin de Milluni (eaux, sédiments et MES). La première étape consiste en une étude spatiale et saisonnière des eaux (conditions physico-chimique, débits, concentration des métaux lourds et REE). La deuxième étape porte sur une caractérisation des sédiments de la vallée (composition, minéralogie, fractions minéralogiques porteuses des métaux lourds dans les sédiments). Une caractérisation des débits du bassin et des contenus en MES est ensuite présentée. Une fois la description de ces compartiments réalisée, nous présentons une discussion sur ces résultats et nous essayons de définir les processus géochimiques et leurs contrôles. Enfin, des conclusions sur cette section sont énumérées à la fin du chapitre.

Le chapitre IV a pour objet d'établir un « **Bilan de la contamination dans le Val de Milluni** ». Les premiers volets évalués sont : le stock de métaux lourds dans les sédiments de la vallée, la variation spatiale de ces stocks, leur impact et leur comparaison avec d'autres cas d'étude dans le monde. Ensuite sont présentés l'estimation des flux liquides, avec une évaluation spéciale du stock liquide de métaux lourds du lac de Milluni Grande et son cycle hydrologique, les flux de métaux lourds dans la vallée en fonction des saisons humides et sèches. Par ailleurs, les exportations en métaux lourds du Rio Milluni sont déterminées. Enfin, nous comparons ces résultats avec d'autres flux

issus de la contamination minière dans le monde. Une synthèse des aspects les plus pertinents de ce bilan clôture ce chapitre.

Le chapitre V est dédié à l'étude de l'« **Historique de la contamination et évolution environnementale dans le Val de Milluni** ». Ce chapitre présente trois sections principales, chacune étant consacrée à une carotte particulière. La première section concerne l'étude de la **Carotte du lac de Milluni Grande**, et apporte une analyse couplée de géochimie et de minéralogie de la carotte. La section tente de relier les observations et interprétations réalisés pour la carotte et les processus historiques sociaux de la région. La section suivante décrit les observations et les interprétations faites sur la **Carotte de la Tourbière de Milluni Grande Salda**. La dernière section fait référence à l'étude de la **Carotte de la Tourbière de Zongo**, qui ouvre des perspectives très intéressantes pour les perspectives de travail. Le chapitre conclut avec un sommaire des résultats acquis au cours de cette étude.

Le chapitre IV nous présente une « **Synthèse des études réalisées dans le Val de Milluni** » de la thèse. Ce chapitre essaie de résumer les aspects les plus marquants de cette thèse, de définir le contexte d'un tel cas d'étude en fonction de modèles géoenvironnementaux proposés par le Service Géologique des Etats-Unis (USGS). Un modèle est proposé en résumant les principaux facteurs physiques, chimiques et biologiques qui contrôlent le déroulement de la contamination actuelle à Milluni.

Enfin, les « **Conclusions Générales** » de cette thèse où nous faisons ressortir certains éléments à considérer pour la remédiation de cette vallée impactée par l'activité minière.

Les annexes mentionnées au cours des différents chapitres de la thèse se trouvent après la liste des références bibliographiques. Une grande partie des études développées au sein du chapitre III ont fait l'objet d'une publication acceptée à Applied Geochemistry (Contamination of surface waters by mining wastes in the Milluni Valley (Cordillera Real, Bolivia): mineralogical and hydrological influences. M. M. Salvarredy-Aranguren, A. Probst, M. Roulet et M.-P. Isaure, sous presse).

Chapitre I

Les métaux lourds issus de l'activité minière et leurs effets dans l'environnement

I.1 Préambule : considération sur l'utilisation des termes « métaux lourds »

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier l'impact sur l'environnement causé par les *métaux lourds*, aussi connues comme *éléments traces métalliques*. Les *éléments traces* sont ainsi nommés parce qu'ils se trouvent en faibles concentrations dans la croûte terrestre. Toutefois, des facteurs anthropiques comme l'activité minière peuvent générer une augmentation considérable des concentrations en métaux dans les eaux et les sédiments de la région affectée, alors dans ce cas ces éléments peuvent être considérés comme des *éléments majeurs* dans le milieu étudié. C'est pourquoi au cours de ce travail, nous avons préféré utiliser l'expression « *métaux lourds* » pour ne pas altérer la définition des *éléments traces métalliques*. En outre, l'utilisation des termes « *métaux lourds* » ne fait pas référence à une gamme de concentration donnée, mais à une propriété intrinsèque des éléments : la densité ; selon Callender (2003), les *métaux lourds* sont ceux dont la densité est supérieure à 5. D'autre part, dans cette thèse aux termes « *métaux lourds* » sera aussi associé par abus un métalloïde comme l'arsenic, comme l'on fait d'autres auteurs auparavant par souci de simplification (Fergusson, 1990 ; Alloway et Ayres, 1997).

I.2 Rappels généraux sur les métaux lourds

A la différence de la plupart des contaminants organiques, les métaux lourds sont des constituants naturels dans les roches et dans les gisements minéraux. Ainsi, normalement ces éléments sont présents à de faibles teneurs (à l'état de traces, moins de 0.1%) dans les sols, les sédiments, les eaux de surface et les organismes vivants (Alloway et Ayres, 1997 ; Callender, 2003). Ces faibles concentrations en métaux lourds constituent le fond géochimique d'un certain environnement. Pour évaluer l'impact d'un métal lourd dans l'environnement, la seule présence n'est pas suffisante. Cet impact est potentiel si le métal donné se trouve à des niveaux des concentrations anormalement élevées par rapport au fond géochimique (Alloway et Ayres, 1997). C'est pourquoi bien connaître le fond géochimique est essentiel pour déterminer la contamination en métaux lourds causée par l'activité minière (Runnels *et al.*, 1992).

Une fois que les métaux lourds ont été libérés dans le milieu, soit par des processus naturels (ex. altération) ou anthropiques (ex. exploitation minière) depuis leur source, ils peuvent être transportés par voie éolienne via des aérosols ou par voie aqueuse via l'eau, les matières en suspension ou les sédiments de fond des cours d'eau ; leurs concentrations est un paramètre important pour caractériser l'impact, toutefois il est très important de connaître la disponibilité de leur concentrations dans le milieu vis-à-vis des organismes terrestres et aquatiques (Alloway et Ayres, 1997). Cette « disponibilité » d'un élément vis-à-vis des organismes (appelée parfois abusivement « biodisponibilité ») est très contrôlée par la dissolution et la mise en solution à partir des minéraux porteurs, et par la suite par l'adsorption et la précipitation de cet élément par des réactions géochimiques ayant lieu dans les eaux, les sédiments ou les aérosols. Le degré dans lequel un métal est absorbé ou précipité dépend notamment des ses propriétés intrinsèques (état(s) d'oxydation, rayon atomique, etc.), des paramètres physico-chimiques de l'environnement (pH et potentiel d'oxydoréduction), de la nature de l'absorbant (charge dépendant du pH,

type de complexes ligands, surface spécifique), des autres métaux (ou d'autres cations majeurs) présents et de leurs concentrations (Alloway et Ayres, 1997 ; Sigg *et al.*, 2000).

En raison de leurs différentes caractéristiques spécifiques, les métaux lourds ont été largement utilisés dans les nouvelles technologies (métallurgique et électroniques). En conséquence, leurs sources anthropiques sont vastes et leur introduction est plutôt récente dans l'environnement (Callender, 2003). Parmi les sources anthropiques de métaux lourds, nous pouvons signaler : l'activité minière, l'industrie métallurgique et sidérurgique, les engrais et pesticides appliqués dans la culture des sols, les incinérateurs et cendres d'incinération des déchets, les déchets médicaux, les déchetteries de villes, les émissions des usines et moteur à explosion, les effluents des égouts et boues d'épuration (Cotran *et al.*, 1990 ; Fergusson, 1990 ; Hong *et al.*, 1994 ; Candelone *et al.*, 1995 ; du Bray, 1995 ; Alloway et Ayres, 1997 ; Freyssinet *et al.*, 2002 ; Callender, 2003 ; Plumlee et Ziegler, 2003 ; Gavilán García *et al.*, 2004 ; Sukandar *et al.*, 2006). Toutefois, il semble que la source anthropique principale de métaux lourds pour l'environnement est celle produite par l'activité minière et les industries associées, et elle a été aussi identifiée comme un des premiers impacts environnemental provoqué par l'homme (Nriagu, 1996 ; Larocque et Rasmussen, 1998 ; Leblanc *et al.*, 2000).

I.2.1 Les effets biochimiques des métaux lourds

Les métaux considérés dans notre étude ont des effets très différents sur le milieu vivant. Quelques-uns sont nécessaires pour les organismes ; ils sont dits « essentiels », bien qu'à des fortes concentrations, ils peuvent être nocifs pour les organismes. Parmi ces éléments qui sont essentiels (micronutriments), et dont l'absence entrave le fonctionnement ou empêche le développement d'un organisme, on trouve Fe, Mn, Zn et Cu pour les plantes et les animaux. Par ailleurs, Co, Cr et Se sont essentiels seulement pour les animaux, alors que Mo est un micronutriments pour les végétaux. Ces éléments constituent des enzymes et protéines qui sont très importantes dans les processus métaboliques des organismes (Alloway et Ayres, 1997). Toutefois, si ces éléments essentiels se trouvent être en fortes concentrations, ils peuvent devenir toxiques pour les organismes ; c'est pourquoi il existent des guides pour la qualité des eaux et des sédiments. Ces guides de qualité sont déterminés en fonction d'un organisme ponctuel par exemple : l'homme pour le guide de qualité de l'eau (O.-P.-S., 1987). Quand le guide de qualité cherche à avoir un caractère général, les organismes choisis sont les plus simples possibles, en bout de chaîne trophique, comme c'est le cas des guides de qualité des sédiments (Ingersoll *et al.*, 2000).

Ces guides fixent également des limites sur la présence des autres métaux lourds qui ne sont pas considérés comme essentiels. La présence de ces métaux n'est pas rare dans le milieu vivant (Freiberg *et al.*, 1979). Ces éléments qui ne présentent pas une fonction métabolique, sont connus comme « non-essentiels » et généralement ont un seuil de concentration beaucoup plus bas pour devenir toxiques (Freiberg *et al.*, 1979 ; O.-P.-S., 1987 ; Alloway et Ayres, 1997 ; Ingersoll *et al.*, 2000). Ces éléments non essentiels sont : As, Cd, Pb, U, Hg, Sb, Tl et Pu.

I.2.2 Caractéristiques générales des métaux les plus concentrés du Val de Milluni

Seront détaillées dans ce qui suit certaines caractéristiques générales des éléments les plus contaminants des eaux de la vallée.

I.2.2.1 Le Fer (Fe)

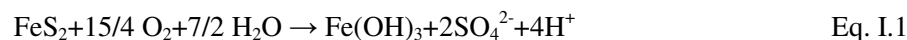
I.2.2.1.1 Généralités et sources

Le fer est un élément chimique, de symbole Fe et de numéro atomique 26. Le noyau de l'atome de fer 56 est l'isotope le plus stable de tous les éléments chimiques, car il possède l'énergie de liaison par nucléon la plus élevée (Mahan, 1987). Le fer est ferromagnétique : les moments magnétiques des atomes s'alignent sous l'influence d'un champ magnétique extérieur et conservent leur nouvelle orientation après la disparition de ce champ (Mahan, 1987).

Laisse à l'air libre en présence d'humidité, il se corrode en formant de l'hématite Fe_2O_3 (Hurlbut Jr. et Klein, 1982). L'hématite étant un matériau poreux, la réaction d'oxydation peut se propager jusqu'au cœur du métal, contrairement, par exemple, à l'aluminium, qui forme une couche fine d'oxyde imperméable. En solution, il présente deux valences principales :

- Fe^{2+} (le fer ferreux) qui présente une pale couleur verte ;
- Fe^{3+} (le fer ferrique) qui possède une couleur rouille caractéristique.

La source principale de Fe dans les gisements du Val du Milluni est la pyrite qui en contact de l'oxygène s'oxyde et au contact de l'eau libre en solution le fer ferrique ainsi que des sulfates et génère de l'acidité (Eq. I.1) :



Cette réaction est au cœur de la génération des drainages acides (Rimstidt et Vaughan, 2003). En effet, la génération des drainages acides produit des eaux des très enrichies en fer et sulfates. Ces solutions très concentrées débouchent selon les paramètres physico-chimiques sur plusieurs types de minéraux tertiaires : goethite ; jarosite ; schwertmannite ; rozénite ; copiapite (Bigham et Nordstrom, 2000 ; Jambor *et al.*, 2000 ; Stoffregen *et al.*, 2000 ; Velasco *et al.*, 2005). La figure I.1 montre comment les paramètres physico-chimiques peuvent être déterminants dans le champ de stabilité des minéraux de fer.

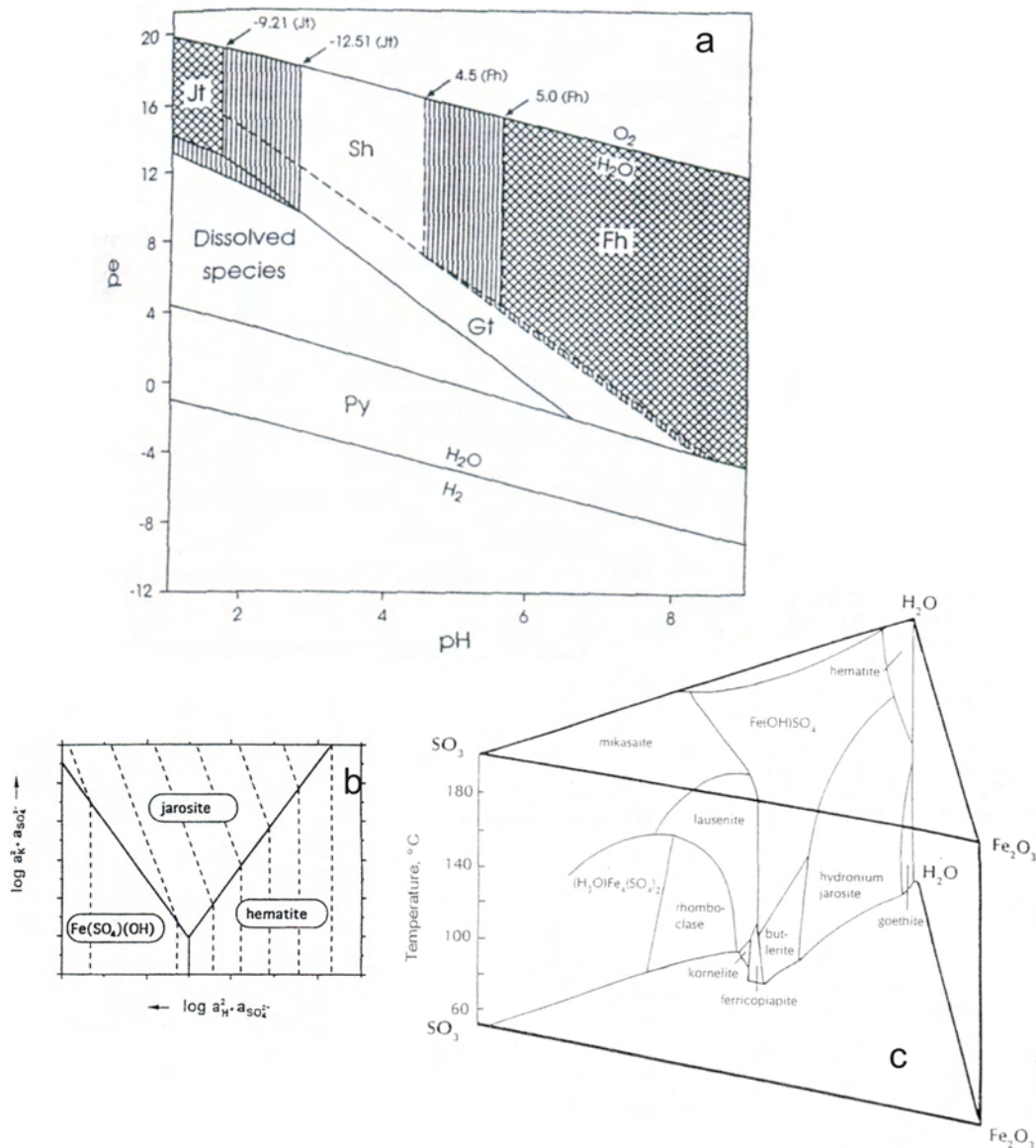


Figure I.1. Nature des précipités de Fe en fonction des variations de paramètres physico-chimiques compilés à partir de Bigham et Nordstrom (2000) ; Jambor *et al.* (2000) et Stoffregen *et al.* (2000) et citations incluses dans ces travaux. Avec : a, diagramme pe-pH pour le système Fe-S-K-O-H à 25°C ; où Jt : K-jarosite ; sh : schwertmannite ; Fh : ferrihydrite ; Gt : goethite ; Py : pyrite. b, illustration schématique des champs de stabilité pour la jarosite, où a : activités. c, diagramme de phase pour le système Fe₂O₃-SO₃-H₂O en fonction de la température.

I.2.2.1.2 L'utilisation du Fe par l'homme et dans les cycles biologiques

Les premières preuves de l'utilisation du fer remontent à environ 4000 av. J.-C., chez les Égyptiens et Sumériens. Quelques objets comme des pointes de lances, des dagues et des ornements

étaient forgés de fer provenant de météorites (Mahan, 1987). L'utilisation du fer est largement appliquée sous forme d'acier dans la construction. Mais, Fe est aussi utilisé dans l'industrie technologique sous forme de fer métallique et d'oxydes depuis des décennies pour fixer des informations analogiques ou numériques sur des supports appropriés (bandes magnétiques, cassettes audio et vidéo, disquettes). Le fer est un des nutriments qu'on retrouve dans les aliments, parce que cet élément est essentiel pour l'homme (et les autres organismes) notamment dans la composition de l'hémoglobine du sang qui permet aux globules rouges la fixation et le transport de l'oxygène dans le corps humain (Anonyme, 2007). Toutefois, l'Organisation Mondiale de la Santé recommande de ne pas dépasser 0.3 g/l, parce que ce n'est pas bon pour les système digestif (O.-P.-S., 1987).

I.2.2.2 Le Manganèse (Mn)

I.2.2.2.1 Généralités et sources

Le manganèse est un élément chimique, de symbole Mn et de numéro atomique 25. Ce nom découle des propriétés magnétiques de la pyrolusite, un minéral qui était déjà connu dans l'Antiquité (Hurlbut Jr. et Klein, 1982). Le manganèse est un métal de transition gris-blanc qui ressemble au fer. C'est un métal dur et fragile, il fond sans difficulté, mais il est facilement oxydé. Le manganèse n'est ferromagnétique qu'après un traitement spécifique. Le métal et ses ions les plus communs sont paramagnétiques (Mahan, 1987). Les états d'oxydation les plus communs sont +2, +3, +4, +6 et +7, bien que tous les états entre +1 et +7 soient observés. Mn^{2+} est souvent en compétition avec Mg^{2+} dans les systèmes biologiques. Les composés de manganèse où celui-ci est en état +7 sont de puissants agents oxydants (par exemple, le permanganate de potassium $KMnO_4$, à la couleur violet sombre bien connue, Mahan, 1987).

Les minerais les plus abondants sont la pyrolusite (MnO_2), la psilomélane ($[(Ba,H_2O)_2Mn_5O_{10}]$) et la rhodochrosite ($MnCO_3$, Hurlbut Jr. et Klein, 1982). Ces minéraux ne sont pas stables dans des conditions acides (Tessier *et al.*, 1996), comme c'est le cas du Val de Milluni.



I.2.2.2.2 L'utilisation du Mn par l'homme dans les cycles biologiques et sa toxicité

Le manganèse est connu depuis la préhistoire. Des peintures de plus de 17000 ans utilisent le dioxyde de manganèse comme pigment. Les Égyptiens et les Romains utilisaient des composés de manganèse dans la fabrication du verre pour le colorer (Anonyme, 2007). Vers le début du XIXe siècle,

des scientifiques commencèrent à étudier l'utilisation du manganèse dans la fabrication de l'acier. Etant donné que c'est un micronutrient il est souvent trouvé dans la composition des engrais (Anonyme, 2007).

L'excès de Mn dans l'eau peut causer cirrhose du foie chez l'homme. Toutefois l'inhalation est beaucoup plus dangereuse parce qu'elle génère pneumonies, et si l'exposition est chronique il peut causer des problèmes neurologiques (Plumlee et Ziegler, 2003).

I.2.2.3 Le Zinc (Zn)

I.2.2.3.1 Généralités et sources

Le zinc est un élément chimique, de symbole Zn et de numéro atomique 30. Le zinc est un métal, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène (Mahan, 1987). L'état d'oxydation unique du zinc est +2 (appelé ion zincique), ainsi la géochimie du zinc est relativement peu complexe et l'on note un comportement chalcophile assez marqué par une association fréquente avec le soufre (S, Mahan, 1987).

Les sources naturelles de zinc dans l'environnement sont l'altération de roches (56%), le volcanisme (22%) et la végétation (Lantzy et Mc Kenzie, 1979 ; Phelan *et al.*, 1982 ; Horowitz, 1985). Cependant, Nriagu (1991 ; 1996) a calculé que ces sources naturelles ne représentent qu'environ 7% des émissions totales de cet élément dans l'environnement, étant donné que la production et le traitement de minerai et les activités industrielles représenteraient 75% et 18% respectivement, des émissions du Zn dans le milieu naturel.

Le minerai le plus utilisé est le sulfure de zinc appelé blende ou sphalérite (ZnS). Le mot blende, désormais abandonné dans la littérature minéralogique, provient du mot allemand *blenden* : «éblouir, tromper» (Anonyme, 2007). Ce sulfure — le plus répandu dans la lithosphère — cristallise dans le système cubique. Il peut contenir des impuretés métalliques, telles que du fer (blendes foncées) : la marmatite, (Zn,Fe)S, contient jusqu'à 14 % de fer (Hurlbut Jr. et Klein, 1982). Dans la nature, la sphalérite est associée à d'autres sulfures, comme la galène (sulfure de plomb, PbS). La wurtzite a la même composition chimique mais cristallise dans le système hexagonal : c'est le polymorphe de haute température de ZnS (Hurlbut Jr. et Klein, 1982). L'altération des sulfures par oxydation produit la libération de l'ion zincique (Eq. I.4).



L'oxydation de la sphalérite (Eq. I.4) ne génère théoriquement pas d'acidité (Jennings *et al.*, 2000), cependant Zn est très souvent substitué par Fe dans les sphalérites. Dans ce cas, leur oxydation, libère de l'acidité (Dold, 1999). D'autres cas de génération d'acidité peuvent provenir des oxydations par des drainages acides (Eq. I.5).



Le cation libre Zn^{2+} prévaut dans les eaux de surface pour les conditions environnementales de pH au-dessous de 8 (Fig. I.2), tandis que l'espèce neutre $ZnCO_3$ (smithsonite) est abondant dans les eaux à pH supérieur à 8 (Hem, 1972 ; Stumm et Morgan, 1996). Sous l'ancien vocable de calamine, on trouve ce carbonate de zinc (smithsonite) et l'hémimorphite (silicate de zinc, $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$). Les deux minéraux peuvent être associés, et le premier était une des premières sources exploitées pour l'obtention de Zn. En outre, quand les eaux sont acides, Zn va être complexé avec les sulfates (SO_4^{2-}). Si les conditions environnementales sont extrêmes en acidité ou en évapotranspiration, elles peuvent provoquer la précipitation de sels sulfatés (Nordstrom et Alpers, 1999 ; Jambor *et al.*, 2000 ; Swedlund et Webster, 2001 ; Callender, 2003 ; Hammarstrom *et al.*, 2005).

I.2.2.3.2 L'utilisation du Zn par l'homme dans les cycles biologiques et sa toxicité

La principale utilisation du zinc est la galvanisation des aciers : le dépôt d'une mince couche de zinc en surface de l'acier le protège de la corrosion (Anonyme, 2007). La galvanisation consomme 47 % du zinc exploité dans le monde. L'acier galvanisé est utilisé dans l'automobile, la construction, l'électroménager, les équipements industriels, etc. Le laiton – alliage de cuivre et de zinc – et le bronze – alliage de cuivre et d'étain, auquel on ajoute parfois du zinc – consomment 19 % du zinc. Les alliages de zinc, tel le zamac, pour pièces moulées (automobile, équipements ménagers, pièces industrielles...) représentent 14 % de sa consommation, les produits chimiques, 9 %, et les autres applications (dont les plaques et pièces pour toiture), 11 % (Anonyme, 2007).

Il est aussi utilisé en agriculture (Anonyme, 2007), comme apport d'oligo-élément, essentiellement en zone de sols fortement calcaires. La culture la plus sensible à la carence ou l'insuffisance en zinc est probablement le maïs. Des symptômes d'insuffisance apparaissent aussi sur la plupart des arbres fruitiers (Anonyme, 2007). Les apports, préventifs ou curatifs, se font sur le sol ou par pulvérisation foliaire. Pour exemple, les besoins annuels pour le maïs se situent autour de 300 à 500 grammes de zinc par hectare (Anonyme, 2007).

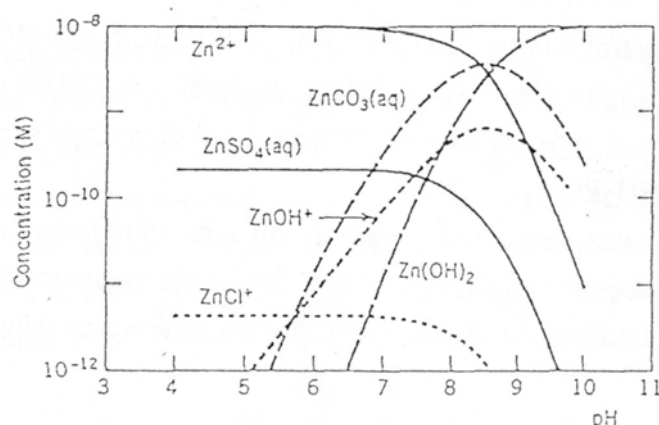


Figure I.2. Spéciation du Zn^{2+} ($1 \cdot 10^{-8}$ M ~ 635.8 μ g/l) dans les eaux naturelles (C_T $2 \cdot 10^{-3}$ M) selon Stumm et Morgan (1996).

Zn est présent dans plusieurs centaines d'enzymes, et participe aux échanges oxygène-gaz carbonique par les globules rouges. Le zinc semble également intervenir dans les processus immunologiques (Anonyme, 2007). L'apport de cet oligo-élément diminue significativement la survenue de certaines infections (essentiellement pneumonie et diarrhée) chez les enfants des pays en voie de développement (Black, 2003), ce qui peut se traduire en terme de gain d'espérance de vie (Bhutta *et al.*, 1999).

Cependant, comme tout oligo-élément, l'incorporation du Zn en quantité trop importante peut entraîner un phénomène de toxicité. En effet, le caractère phytotoxique de Zn a été montré par de nombreuses études qui ont souligné une diminution de la production de biomasse dans des sols amendés avec des boues riches en Zn (Giordano *et al.*, 1975 ; Hinesly *et al.*, 1977 ; Koomen *et al.*, 1990 ; Chang *et al.*, 1992). Même si les végétaux arrivent à se développer sur sols pollués en Zn, les végétaux ayant poussé dans des sites contaminés présentent des concentrations importantes, certaines dépassant des normes internationales de qualité alimentaire (Liu *et al.*, 2005).

Le zinc possède également un effet toxique chez les animaux et chez l'homme, dans les poissons la dose létale est comprise entre 0,5 et 5 mg l⁻¹ en Zn (Moore et Ramamoorthy, 1984). A la dose de 150 et 650 mg, Zn est toxique chez l'homme, mais si cette dose descend au-dessous de 6 g, elle est létale (Emsley, 1991). Les troubles physiologiques humains causés par ce type d'intoxications dans un cas primaire, vont comprendre des nausées et des troubles du système gastro-intestinal, et seront suivis de complications dans le système respiratoire ainsi que par des affections cutanées (Yong *et al.*, 1993). Enfin, Zn est soupçonné être cancérigène pour l'homme (Emsley, 1991 ; Yong *et al.*, 1993).

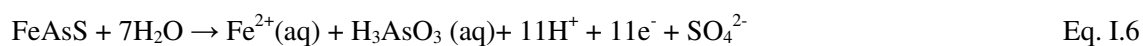
I.2.2.4 L'Arsenic (As)

I.2.2.4.1 Généralités et sources

L'arsenic est un élément chimique de la famille des pnictogènes, de symbole As et de numéro atomique 33, présentant des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et des métalloïdes (Mahan, 1987). Son nom vient du latin *arsenicum*, tiré du grec *arsenikon* (« qui dompte le mâle ») en raison de sa forte toxicité. Le prénom Arsène est tiré de la même racine grecque *arsen* (« mâle », Anonyme, 2007).

La configuration électronique de l'arsenic induit quatre degrés d'oxydation possibles : (-3), (0), (+3), (+5). Les composés de l'arsenic rencontrés dans l'environnement correspondent principalement à des espèces inorganiques, présentant les deux degrés d'oxydation As(V) et As(III) : arsénates et arsénites, respectivement. Ils sont solides, liquides voire gazeux.

Il existe plus de 200 minéraux contenant de l'arsenic qui correspondent à des arsénates, des sulfures et sels sulfatés, des arsénites, des arséniures ou encore des oxydes (Hurlbut Jr. et Klein, 1982). Les principaux minéraux d'As sont détaillés dans le tableau I.1.



Les sols contiennent des minéraux primaires arséniés issus directement de l'altération de la roche-mère du sous-sol où les espèces les plus fréquentes des minéralisations primaires sont l'arsénopyrite (FeAsS), le réalgar (AsS), l'orpiment (As₂S₃) mais aussi la niccolite (NiAs), la cobaltite (CoAsS), la tennantite (Cu₁₂As₄S₁₃), l'énargite (Cu₃AsS₄), la proustite (Ag₃AsS₃) et l'arsenic natif. L'arsenic étant souvent associé aux dépôts de Au, Bi, Cd, Co, Fe, Hg, Mo, Ni, Pb, Pt, Sb, Se, Sn, U, W et Zn (Smedley et Kinniburgh, 2002), il a été utilisé comme indicateur pour la prospection minière, de l'or en particulier (Dictor *et al.*, 2004). Leur oxydation aboutit à la libération d'As dans le milieu naturel (Eq. I.6). Selon les conditions physico-chimiques du système (Fig. I.3a), As peut ensuite être piégé au sein de minéraux secondaires (Courtin-Nomade *et al.*, 2003 ; Filippi, 2004). Parmi les minéraux présents dans des milieux riches en fer, on peut citer les arsénates de Fe comme la scorodite (FeAsO₄.2H₂O, p.e. dans le site Prebuz en République Tchèque d'après Filippi, 2004) et pour les milieux riches en calcium les arsénates de calcium comme la pharmacolite (CaHAsO₄) ou la pharmacosidérite (Fe₄(AsO₄)₃(OH)₃.6H₂O - p.e. dans le site de L'Estaque en France d'après Juillot, 1998-).

Les principales espèces chimiques de l'arsenic présentes dans les eaux sont des oxyanions ou des composés neutres inorganiques (Smedley et Kinniburgh, 2002). Les espèces aqueuses de l'arsenic les plus stables à des pH modérés pH 4-8 (Fig. I.3b) correspondent pour As(III) à la forme inorganique neutre H₃AsO₃ et pour As(V) aux espèces inorganiques H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻ (Smedley et Kinniburgh, 2002) et aux espèces organiques méthylées (CH₃)AsO(OH)⁻, (CH₃)₂AsO(OH) et (CH₃)₂AsO₂⁻ (Cullen et Reimer, 1989).

Tableau I.1. Quelques minéraux riches en arsenic (Matera, 2001 ; Dictor *et al.*, 2004).

Type	Présence	Exemple (nom, formule chimique)	
Arséniate	Représentent 60% minéraux riches en As	Scorodite	FeAsO ₄ .2H ₂ O
		Pharmacosidérite	Fe ₄ (AsO ₄) ₃ (OH) ₃ .6H ₂ O
		Pharmacolite	CaHAsO ₄
Sulfure, sulfosel	Stabilité en conditions réductrices, 20% minéraux arséniés	Arsénopyrite	FeAsS
		Orpiment	As ₂ S ₃
		Réalgar	AsS
Arsénite	Stabilité en conditions thermodynamiques restreintes	Armangite	Mn ₃ (AsO ₃) ₂
		Finnemanite	Pb ₅ (AsO ₃) ₃ Cl
Arséniure	Surtout métallurgie extractive	Skutterudite	CoAs ₃
		Löllingite	FeAs ₂
Oxyde	Forte solubilité, forme principale de commercialisation	Claudetite	As ₂ O ₃
		Arsenolite	As ₂ O ₃

Habituellement, l'arsenic est dispersé et se retrouve en faible quantité dans l'environnement (Fergusson, 1990 ; Williams, 2001 ; Mandal et Suzuki, 2002 ; Smedley et Kinniburgh, 2002). Les concentrations habituelles sont :

- dans les sols : entre 2 et 15 mg kg⁻¹
- dans l'eau : moins de 10 µg l⁻¹
- dans les granites : moins de 1.5 mg kg⁻¹
- dans l'air : entre 0.005 et 0.1 mg m⁻³

Le cycle de l'arsenic est encore mal connu, mais les bactéries terrestres produisent environ 26000 t an⁻¹ d'arsenic méthylé volatil aboutissant à l'océan. S'y ajoutent 17000 t an⁻¹ émises par les volcans et 2000 t an⁻¹ environ, issues de l'érosion éolienne. Les sédiments marins en piègent une partie, qui durant un certain temps restera toutefois « biodisponible ». Ces flux sont à comparer à la production par les activités humaines, qui étaient estimées dans les années 1990 à environ 47000 t an⁻¹ dans le monde (INERIS, 2006). Parmi les sources anthropiques de l'As se trouvent logiquement le traitement de métaux, l'exploitation des gisements aurifères et des sulfures, la combustion de charbon et d'autres combustibles fossiles (Moore et Ramamoorthy, 1984 ; Nriagu, 1991 ; Nriagu, 1996).

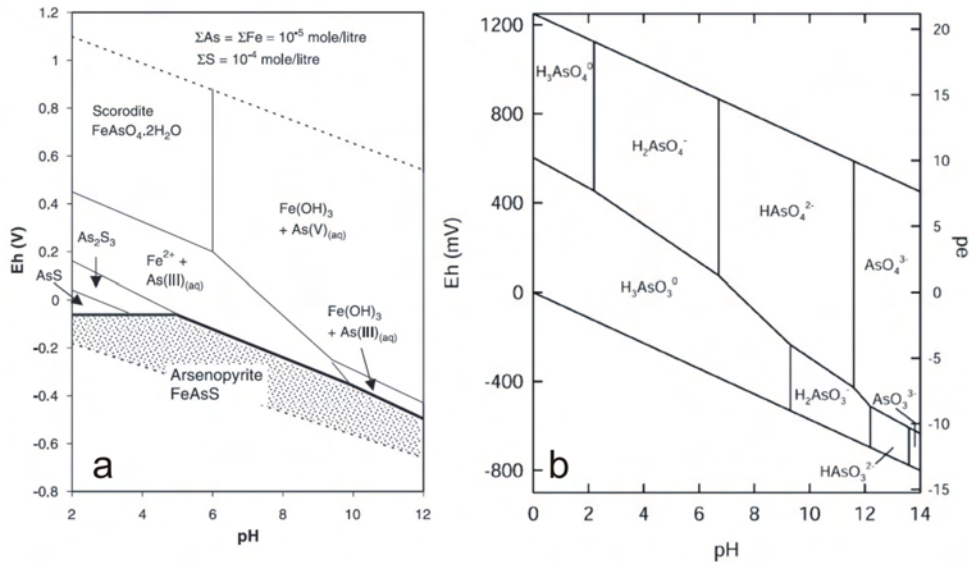


Figure I.3. Diagrammes de stabilité thermodynamique : a, pour les minéraux d'As ; b, de spéciation d'As inorganique dans les eaux naturelles (Smedley et Kinniburgh, 2002 ;Craw *et al.*, 2003).

I.2.2.4.2 L'utilisation de l'As par l'homme dans les cycles biologiques et sa toxicité

Il est utilisé pour la fabrication de verre ou de cristal, quand il n'a pas été remplacé par le trioxyde d'antimoine, également toxique. L'arsenic sert d'additif au mélange plomb-antimoine des électrodes des

accumulateurs. Il sert d'additif (durcisseur) au plomb des cartouches de chasse ou des munitions de guerre. Mélangé avec du cuivre et du chrome (CCA) c'est un produit de traitement du bois. Bien que controversé en raison de sa toxicité, de sa rémanence et du fait qu'il soit partiellement soluble dans l'eau et les pluies, ce traitement reste autorisé dans la plupart des pays (Anonyme, 2007).

Il est depuis peu utilisé sur les «tambours» des imprimantes dites «lasers» et des photocopieuses, fax. Pur ou sous forme de séléniure, sa sensibilité à la lumière permet de décharger la tension électrostatique qui va retenir le «toner» (Anonyme, 2007).

Les alliages composés d'arsenic et de gallium (GaAs) ou d'indium (InAs) donnent des matériaux semi-conducteurs, utilisés pour la fabrication de cellules photovoltaïques, de diodes électroluminescentes (DEL) et de transistors à très haute fréquence (Anonyme, 2007).

La connaissance de la spéciation de l'arsenic permet de mieux mesurer l'impact et le risque environnemental, car la nature de l'espèce affecte la biodisponibilité, la toxicologie, la mobilité et la bioturbation de l'arsenic. Il y a de nombreuses espèces à identifier et quantifier, qui peuvent assez rapidement évoluer (Fergusson, 1990 ; Sigg *et al.*, 2000 ; Smedley et Kinniburgh, 2002 ; Callender, 2003). La toxicité de l'arsenic dépend de sa nature chimique : l'arsenic inorganique est plus toxique que l'arsenic organique. La toxicité de l'arsenic dépend de son degré d'oxydation : $As(O) > As(III) > As(V)$ (Callender, 2003). La toxicité augmente avec le degré de méthylation de l'arsenic (Fergusson, 1990 ; Alloway et Ayres, 1997 ; Chung *et al.*, 2002).

L'oxyde arsénieux, ou arsenic blanc (improprement appelé arsenic), As_2O_3 est un poison violent. L'hydrogène arsénié ou arsine, de formule AsH_3 , est une substance se vaporisant en un gaz incolore, d'odeur alliée nauséabonde, très toxique qui a été utilisé comme gaz de combat, notamment lors de la Première Guerre mondiale (Anonyme, 2007). Le trioxyde d'arsenic est un poison, néanmoins utilisé en injection à très faibles doses comme médicament anticancéreux (Laperche *et al.*, 2003) pour une forme de leucémie quand elle ne répond pas aux autres produits utilisés pour la chimiothérapie, avec des effets secondaires incluant l'arythmie cardiaque, voire l'arrêt cardiaque entraînant la mort.



Figure I.4. Lésions de la peau dues à l'empoisonnement à l'arsenic (Smith *et al.*, 2000).

Dans le cas d'une intoxication aiguë, les symptômes sont immédiats. On peut citer comme signes caractéristiques les vomissements, les douleurs oesophagiennes et abdominales et les diarrhées sanguinolentes (Haque *et al.*, 2003). L'exposition chronique à l'arsenic est un facteur de risque de cancer du poumon (Guha-Mazumder *et al.*, 2000), inscrit à ce titre dans les tableaux de maladies professionnelles. L'exposition prolongée à l'arsenic est aussi à l'origine de cancer de la peau (Fig. I.4), de cancer de la vessie et de cancer du rein. Après une exposition prolongée à l'arsenic, les premières modifications concernent généralement la peau de par un changement de la pigmentation. Le cancer survient plus tardivement et peut mettre plus de 10 ans à apparaître (Moore *et al.*, 2002).

En raison de sa toxicité, l'Organisation Mondiale de la Santé a proposé de limites très contraignantes pour As dans l'eau de consommation humaine (0.01 mg/l, O.-P.-S., 1987 ; Smith et Smith, 2004).

I.2.2.5 Le Cadmium (Cd)

I.2.2.5.1 Généralités et sources

Le cadmium est un élément chimique de symbole Cd et de numéro atomique 48 (Mahan, 1987). Le cadmium fut découvert en 1808 par Magnus Martin af Pontin, mais c'est en 1817 que l'allemand Friedrich Stromeyer le prépara pour la première fois (Mahan, 1987). Le nom de Cadmium vient du latin *cadmia*, « calamine », ancien nom donné au carbonate de zinc – le cadmium était extrait de ce minerai aux environs de la ville de Thèbes, qui fut fondée par Cadmos, et dont la citadelle porte le nom de *kadmeia*, en français Cadmée (Anonyme, 2007). Le cadmium est un métal blanc, mou et malléable. Il ternit au contact de l'air (Callender, 2003).

Le cadmium n'existe pas à l'état natif. Son minerai, la greenockite (CdS, Eq. I.7), est très rare et inexploité (Hurlbut Jr. et Klein, 1982 ; Wedepohl, 1995). Le cadmium est présent dans presque tous les minerais de zinc (la teneur en cadmium varie de 0.01 à 0.05%). Le cadmium est également présent dans des minerais de plomb et de cuivre, ainsi que dans des phosphates naturels (Hurlbut Jr. et Klein, 1982).

Dans les eaux naturelles l'ion Cd²⁺ prédomine au-dessous de pH 8 (Eq. I.7), CdCO₃⁰ est prédominant entre les pH de 8 à 10 unités (Hem, 1972). Dans sa spéciation, il est généralement considéré comme dissous, seules les rivières très riches en matières en suspension ou des eaux proches du fond des rivières, peuvent présenter du Cd adsorbé à la fraction solide (Li *et al.*, 1984). L'adsorption du Cd dans la fraction solide est considéré comme étant un enjeu majeur pour expliquer la concentration de cet élément dans les eaux naturelles (Lum, 1987).



I.2.2.5.2 L'utilisation du Cd par l'homme dans les cycles biologiques et sa toxicité

Le cadmium a de multiples utilisations : notamment dans les écrans de télévision, les barres de contrôles des réacteurs nucléaires, les colorants (émail, glaçure). Il entre dans la composition de nombreux alliages à bas point de fusion (soudures, brasures) et sert à la fabrication de certaines batteries d'accumulateurs (Anonyme, 2007). Mais ses principales utilisations sont celles de ces composés qui concernent les revêtements anticorrosion (appliqué sur l'acier par cadmiage, le cadmium protège contre la corrosion, en particulier saline) ou encore la fabrication de pigments de couleurs (jaune et rouge).

Sa toxicité est connue depuis les années 50. Très toxique sous toutes ses formes (métal, vapeur, sels, composés organiques), le cadmium est l'un des rares éléments n'ayant aucune fonction connue dans le corps humain ou chez l'animal. Il faut éviter son contact avec des aliments. Chez l'Homme, il provoque notamment des problèmes rénaux et l'augmentation de la tension (Plumlee et Ziegler, 2003). Les effets toxiques du Cd ne le sont pas seulement pour l'homme, mais aussi pour les végétaux et les animaux (Benito *et al.*, 1999).

I.2.2.6 Le Cuivre (Cu)

I.2.2.6.1 Généralités et sources

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29. Métal de couleur rougeâtre, il possède une haute conductivité thermique et électrique à température ambiante, le seul métal pur ayant une meilleure conductivité électrique est l'argent (Hurlbut Jr. et Klein, 1982 ; Mahan, 1987). Sa couleur rougeâtre le différencie au même titre que l'or par la couleur généralement grise des métaux. Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif. L'occurrence du cuivre natif est cependant assez faible (Hurlbut Jr. et Klein, 1982). Cu est moyennement abondant dans la croûte terrestre pour être un métal lourd (Wedepohl, 1995) ; on le trouve le plus fréquemment sous forme de sulfure ou de sulfosel (Hurlbut Jr. et Klein, 1982).

Les modèles chimiques pour les eaux naturelles montrent que Cu reste à l'état d'ion $2+$ jusqu'à un pH de 6 unités (Eq. I.8). Pour la plupart des eaux neutres, $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ et CuCO_3^0 sont également importants (Millero, 1975), le second est plus important entre pH 7 et 8 (Fig. I.5). Ensuite, à pH au-dessus de 8 le complexe de dihydroxide de cuivre ($2+$) prédomine. Le cuivre forme aussi plusieurs complexes avec des ligands organiques (Callender, 2003).



Dans le cycle sédimentaire, Cu est associé aux minéraux argileux, et spécialement associé au carbone et manganèse. En conditions acides, Cu est plus soluble que dans les milieux tamponnés (Fig.

I.5). La malachite précipite dès que le pH est supérieur à 7 (Garrels et Christ, 1965). Toutefois, dans un milieu réducteur la phase minérale prédominante est le sulfure cuivreux ou chalcosine (Cu_2S).

I.2.2.6.2 L'utilisation du Cu par l'homme dans les cycles biologiques et sa toxicité

Le cuivre pourrait bien être le premier métal à avoir été utilisé, étant donné que des pièces datant de 8700 avant J.-C. ont été trouvées. En 2004, la production mondiale de cuivre est de 16.015 millions de tonnes. Les principaux producteurs sont le Chili (37.3%), les États-Unis (8%, dont 62 % en Arizona), le Pérou (7.1%) et l'Indonésie (5.7%). En Europe, le principal producteur est la Pologne avec 585 000 t an⁻¹ (Anonyme, 2007).

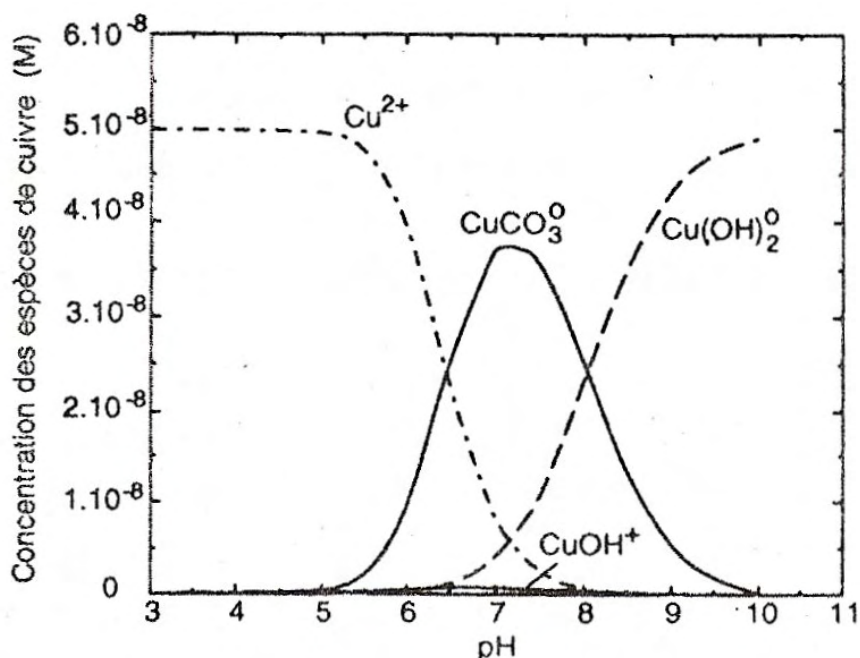


Figure I.5. Spéciation du Cu dans des eaux naturelles d'après Sigg *et al* (2000).

Ses vertus bactéricides et antifongiques et sa ductilité ont aussi, comme pour le plomb (qui est lui bien plus toxique), justifié son utilisation dans les canalisations d'eau et dans certains pays pour les toitures et gouttières. Sa résistance à la corrosion et sa toxicité empêchant la prolifération et la fixation d'algues et d'organismes marins a encouragé ses usages dans la marine, sous forme de cuivre ou plus souvent de laiton (clous, hublots, serrures, charnières, etc.). Les sels de cuivre, comme le sulfate ou l'oxychlorure, présentent des propriétés fongicides mises à profit pour la viticulture et l'agriculture (Anonyme, 2007).

Le cuivre, à très faible dose est un oligo-élément indispensable à la vie (Fergusson, 1990 ; Alloway et Ayres, 1997). Il est notamment nécessaire à la formation de l'hémoglobine et remplace même

le fer pour le transport de l'oxygène chez une espèce d'arthropode, la limule, dont le sang est bleu (Fergusson, 1990 ; Alloway et Ayres, 1997). Chez l'homme et les mammifères, régulé par le foie, le cuivre intervient dans la fonction immunitaire et contre le stress oxydant, son manque cause le syndrome de Menke (Plumlee et Ziegler, 2003). Le cuivre est aussi, à dose plus élevée et sous ses formes oxydées, un puissant poison pour l'Homme, causant la maladie de Wilson (Plumlee et Ziegler, 2003). Le cuivre contamine les eaux environnantes à des doses et concentrations infimes ($10 \mu\text{g l}^{-1}$, Leckie et Davis, 1975) pour de nombreux organismes : algues, mousses, microorganismes marins, champignons microscopiques (Fergusson, 1990 ; Alloway et Ayres, 1997).

I.2.2.7 Le Plomb (Pb)

I.2.2.7.1 Généralités et sources

Le plomb est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Pb et de numéro atomique 82. Le plomb est un produit naturel de la désintégration de l'uranium (Mahan, 1987). Le Pb natif est rare, et dû à son caractère chalcophile il est associé au gisement de sulfures ; on l'extrait de sa source minérale principale, la galène (PbS) qui en contient 86.6% en poids, mais aussi des minerais associés aux Zn (la sphalérite), à l'argent et le plus abondamment au cuivre (Hurlbut Jr. et Klein, 1982). D'autres variétés communes sont la cérusite (PbCO₃) et l'anglésite (PbSO₄). La stabilité de ces minéraux est régie par les conditions environnementales (Fig. I.6).

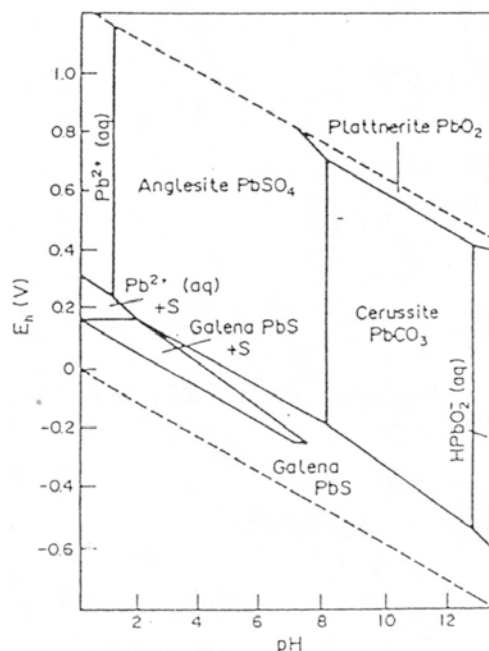
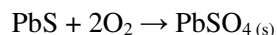


Figure I.6. Champs de stabilité des minéraux de Pb (Fergusson, 1990).

Pb a deux états d'oxydation 2+ et 4+. L'état tétravalent est un très fort oxydant, mais il n'est pas fréquent dans l'environnement, en revanche l'état divalent est le plus stable dans l'environnement (Callender, 2003). Pb^{2+} en solution dans les eaux naturelles va être complexé par les carbonates, parce que ces eaux se trouvent en général dans un domaine de pH entre 6 à 8 unités (Hem, 1976). Toutefois dans les eaux acides, Pb sera associé aux sulfates ($PbSO_4^0$, Eq. I.9), alors que pour des pH élevés (plus de 8 unités) Pb se trouvera sous forme complexe avec des hydroxydes (Fig. I.7). Toutefois, la spéciation peut varier de manière importante en fonction des concentrations en chlore et phosphore (Nriagu, 1974).



Eq. I.9

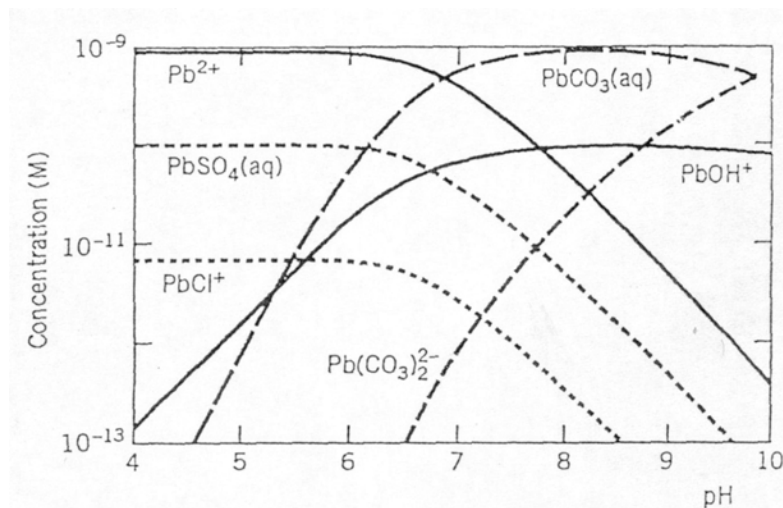


Figure I.7. Spéciation du Pb dans les eaux naturelles (Stumm et Morgan, 1996).

Les apports naturels de plomb dans l'environnement ne représentent qu'environ 4% des émissions totales et se font essentiellement sous forme inorganique (Nriagu, 1978 ; 1979). Les émissions de cet élément sont donc notamment liées à des activités anthropiques, l'industrie minière, la métallurgie et la sidérurgie représentant environ 80% des émissions de Pb dans l'environnement (Nriagu, 1979 ; Fergusson, 1990 ; Nriagu, 1991 ; Bouchereau, 1992 ; Nriagu, 1996).

I.2.2.7.2 L'utilisation du Pb par l'homme dans les cycles biologiques et sa toxicité

L'homme utilise le plomb depuis plus de 7000 ans en raison de sa grande diffusion, sa facilité d'extraction, sa grande malléabilité et son bas point de fusion. Il était utilisé lors de l'âge du bronze avec l'antimoine et l'arsenic.

Très facile à fondre et mettre en forme, il a notamment été utilisé pour la plomberie dans l'Antiquité. Lors du Moyen Âge, les alchimistes croyaient que le plomb était le métal le plus ancien et l'associaient à la planète Saturne.

En alliage avec l'étain et l'antimoine il était utilisé pour la fabrication des caractères d'imprimerie (Anonyme, 2007).

Actuellement plusieurs applications de ce métal sont encore trouvées, bien que beaucoup d'applications historiques du plomb ont maintenant été proscrites en raison de sa toxicité lorsqu'il est absorbé par les organismes vivants (Fergusson, 1990 ; Anonyme, 2007). Le plomb avec l'arsenic et l'antimoine sont utilisés encore dans la fabrication de munitions de guerre ou de chasse (Anonyme, 2007). Le plomb est aussi utilisé dans l'industrie du verre et il est d'une grande utilité pour construire des protections pour atténuer les rayons γ , les rayons X. Les accumulateurs électriques sont devenus la principale utilisation du plomb (Fergusson, 1990 ; Anonyme, 2007). En 2004, les batteries au plomb, destinées à l'automobile ou à l'industrie, représentent 72 % de la consommation de plomb. Les pigments et autres composés chimiques représentent 12 % de la consommation (Anonyme, 2007).

A la différence de As et Zn, Pb n'est pas un oligo-élément et il possède un caractère toxique bien connu (Nriagu, 1978). Les formes organiques et inorganiques du Pb ont des effets toxiques chez l'homme. Cependant, la toxicité des espèces organiques est beaucoup plus grande que celle des espèces inorganiques, son passage privilégié chez l'homme l'est par la chaîne alimentaire (Grandjean, 1984). L'Organisation Mondiale de la Santé signale aussi le risque grave produit par la forme de Pb inorganique introduite dans l'homme par la voie de la consommation de l'eau (O.-P.-S., 1987).

Les effets pathologiques d'une intoxication au Pb sont nombreux et peuvent être séparés en deux catégories : effets physiologiques et neurologiques (Fergusson, 1990 ; Plumlee et Ziegler, 2003). Les premiers produisent une augmentation de la tension artérielle et l'apparition de dommages vasculaires et intestinaux, ainsi que des troubles au niveau des reins (néphropathie saturnine). Chez l'enfant le plomb peut remplacer Ca dans les os, ce qui est facilement détectable à travers les radiographies (Fig. I.8a, Cotran *et al.*, 1990). Enfin, des cas de stérilité ont été aussi détectés quand l'exposition a été prolongée au Pb (Goyer et Clarkson, 2001). Finalement chez la femme quand elle est enceinte, Pb peut entraîner de très sérieux problèmes pour le fœtus (Goyer, 1990).

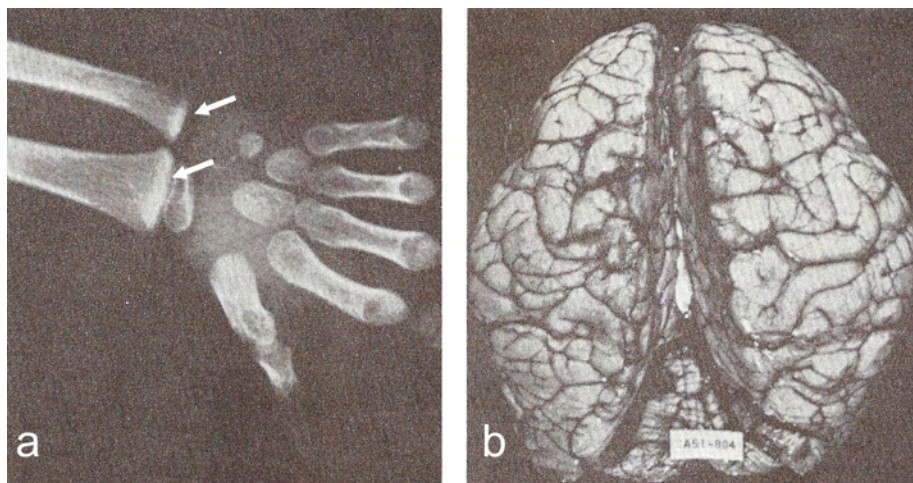


Figure I.8. a, Dépôts de Pb dans l'épiphyse du poignet (fléchettes) qui produisent une opacité très importante comme celle de l'os cortical. b) Œdème cérébral par empoisonnement au Pb. Les circonvolutions se trouvent aplaties et élargies par rapport à un cerveau ordinaire (Cotran *et al.*, 1990).

Les troubles neurologiques sont des affections des systèmes central et périphérique, les symptômes le plus fréquents sont les pertes de mémoire et des perturbations des fonctions cognitives et comportementales, ces troubles sont la conséquence des changements produits dans le cerveau par l’empoisonnement au Pb (Fig. I.8b, Cotran *et al.*, 1990). Les enfants sont plus affectés par ces effets du Pb que les adultes (Fergusson, 1990 ; Goyer, 1990 ; Goyer et Clarkson, 2001 ; Plumlee et Ziegler, 2003).

I.2.2.8 L’Étain (Sn)

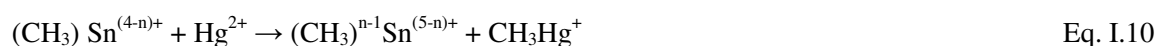
I.2.2.8.1 Généralités et sources

L’étain est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Sn et de numéro atomique 50. C'est un métal gris-argent, malléable, moyennement ductile à température ambiante (Mahan, 1987). Le nom d'origine latine *stannum* ou *stagnum* fut d'abord utilisé pour un mélange d'argent et de plomb. L’étain est un métal hautement cristallisé qui « crie » ou « pleure » lorsqu'on en plie une barre par la rupture des liaisons cristallines.

Ils existent quelques types de gisement de Sn (du Bray, 1995), parmi les plus fréquents : skarn, Sn hôte dans des rhyolithes et en veine et greissen (Elliott *et al.*, 1995 ; Foord *et al.*, 1995 ; Hammarstrom *et al.*, 1995). Dans le premier cas les drainages des mines sont tamponnés, dans les deux seconds cela dépend du contexte régional. Toutefois, même dans un contexte régional défavorable les minéraux d’étain, notamment la cassitérite, sont rarement altérés et Sn mobilisé (Rose, 1975 ; Rose *et al.*, 1979). La cassitérite, le minéral source principal de l’étain, est très résistant à l’action chimique et physique de l’altération, comme l’or, et ces minéraux peuvent être transportés des grandes distances depuis la source minérale et ils peuvent être concentrés dans les sédiments des rivières, plages et fonds marins qui peuvent devenir des placers (Hérail *et al.*, 1990 ; Hérail *et al.*, 1991 ; Elliott *et al.*, 1995). Les placers peuvent aussi modifier sérieusement l’environnement, notamment la qualité de l’eau (Guyot et Hérail, 1989).

A pH neutre, Sn est très stable bien qu’il puisse être mobilisable s’il se trouve logé dans des sulfures comme la stannite ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) ou la kestérite ($\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$). L’altération de ces minéraux produit un minéral secondaire, la varlamoffite ($(\text{Sn,Fe})(\text{O,OH})_2$) ce qui limite l’impact sur l’environnement (Elliott *et al.*, 1995). Toutefois, une partie restera en solution pour les eaux à pH acides-neutres (5 à 7 unités), Sn est alors principalement associé aux hydroxydes ($\text{Sn}(\text{OH})^+$, $\text{Sn}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, SnO). A pH supérieurs à 7, en revanche, il peut réagir comme Ge et As, conformant des espèces anioniques (SnO_3H^- , SnO_3^{2-} , $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$) très facile à absorber par des microorganismes (Pawlik-Skowronska *et al.*, 1997).

Sn a la possibilité d’être incorporé dans des molécules organiques, ces composés d’organo-étain (Environmental Programme: Chemicals, 2002) peuvent être formés par le groupe des méthyls ou par des tributyls. Les premiers types de composés d’organo-étain sont produits par des processus qui peuvent être abiotiques (Eq. I.10) ou biologiques, dénommés méthylation (Fergusson, 1990).



Plusieurs des composés d'organo-étains sont d'origine naturelle, générés par de mécanismes biologiques comme le triméthylétain et triéthylétain, ces deux derniers sont neurotoxiques (Gavilán García *et al.*, 2004). Toutefois, plusieurs composés d'organo-étains sont aussi produits artificiellement par l'homme (Newman, 2003).

I.2.2.8.2 L'utilisation du Sn par l'homme dans les cycles biologiques et sa toxicité

L'étain était déjà connu dans l'Antiquité, sur toute la planète. Le bronze, alliage de cuivre et d'étain, était connu antérieurement. En Mésopotamie, à Ur, on a trouvé des objets en bronze datés de 5000 ans avant Jésus-Christ. Jules César a décrit l'exploitation de minerais d'étain dans les mines de Cornouailles (Grande-Bretagne, Anonyme, 2007).

Sn est utilisé dans la production du « fer-blanc » surtout pour fabriquer les emballages métalliques (boîtes de conserve). La brasure est constituée par un alliage, souvent d'étain (à raison de 2 à 63%) avec le plomb, à bas point de fusion (185 °C). Du fait de la méfiance de plus en plus grande vis-à-vis du plomb, la composition évolue vers des alliages sans plomb, par exemple étain-cuivre ou étain-argent, beaucoup plus chers et nécessitant une température plus élevée (225 °C, Anonyme, 2007).

D'autres applications de l'étain comme l'étamage consiste à recouvrir une pièce métallique d'une fine couche d'étain pour garantir de bons contacts électriques. Sn est aussi utilisé pour souder des composants électriques sur des circuits imprimés par sa bonne conductivité et de sa relativement basse température de fusion.

L'étain est aussi présent dans les monnaies, par exemple dans les pièces de 50 cent, 20 cent et 10 cent d'Euro en contiennent 1 % (Anonyme, 2007).

L'étain inorganique dans des eaux basiques ou alcalines peut être très toxique pour les microorganismes (Pawlik-Skowronska *et al.*, 1997) ; cela peut affecter des environnements tels que les milieux hypersalins continentaux, comme l'Altiplano en Bolivie, et les environnements marins.

L'étain est aussi un puissant produit anti-algues, il est utilisé sous forme d'organoétain pour traiter les coques de bateau avec une peinture contenant une substance dérivé du tributylétain - $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}$ (Gavilán García *et al.*, 2004). Ces composés utilisés pour empêcher la fixation des algues sur les coques des navires sont toxiques pour l'environnement (Langston et Pope, 1995 ; Austen et McEvoy, 1997 ; Oliver *et al.*, 2003 ; Moreno-Garrido *et al.*, 2007), ce qui en fait limiter l'usage actuellement. Cette toxicité permet aussi d'utiliser ce type d'organoétain, comme une drogue pour éliminer les tumeurs humaines (Khan *et al.*, 2004 ; Ali *et al.*, 2006 ; Khan *et al.*, 2006).

I.3 L'activité minière : ses effets sur l'environnement

La partie précédente a montré la variété des effets des métaux lourds, et pour chaque métal étudié, une des sources est l'activité minière. En effet, la source anthropique majeure de métaux lourds pour les

eaux continentales est l'industrie minière, alors qu'une des activités dérivées, la métallurgie-sidérurgie, est la source anthropique principale d'introduction des métaux lourds dans l'atmosphère (Callender, 2003). Ceci est la conséquence du besoin d'utiliser les métaux depuis longtemps dans l'avancée technologique de l'humanité (Nriagu, 1991). Logiquement, l'Homme a cherché les métaux dans les sites où ils étaient naturellement les plus faciles à obtenir, c'est à dire dans des gisements où la concentration des métaux est bien supérieure à celle trouvée dans les autres points de la croûte terrestre (Alloway et Ayres, 1997).

L'exploitation des sites miniers est devenue dans le temps une activité économique très importante au fur et à mesure que l'industrialisation des sociétés a eu lieu. Avec une augmentation continue de la demande en métaux, l'activité minière a commencé à affecter plus sérieusement l'environnement, par de grands changements du paysage et des volumes de roches qu'elle concerne (Alloway et Ayres, 1997 ; Custer, 2003). Les traitements d'extraction et séparation métallurgiques, exposent le minerai à des conditions physico-chimiques tout à fait différentes de celles de la roche. De plus, la construction de galeries dans la masse rocheuse crée une exposition à l'air du gisement différente de l'exposition naturelle. Enfin, les dépôts de déchets miniers également en contact libre avec l'environnement, génère un grand changement de conditions de stabilité de ces substances chimiques (Alloway et Ayres, 1997 ; Custer, 2003 ; Price, 2003). Ce changement produit en général une oxydation des sulfures (notamment la pyrite Eq. I.1), cela induit des eaux à pH très bas et riches en fer et sulfates nommées drainages acides miniers (AMD, *acid mine drainage*). Ces drainages une fois en place, sont très difficiles à stopper et présentent des conséquences sévères pour l'environnement (Alloway et Ayres, 1997 ; Gray, 1997 ; Price, 2003). Les AMD permettent la mise en solution des métaux lourds des mines et les rendent disponibles pour l'environnement. Il est évident que les métaux lourds constituent l'effet le plus grave de l'activité minière pour l'environnement, ce qui est au cœur des préoccupations de ce travail de thèse. Toutefois il ne faut pas négliger les autres types d'impacts sur l'environnement causés par l'activité minière qui sont détaillés dans ce qui suit.



Figure I.9. Deux exemples d'exploitations minières à ciel ouvert (*open pits*). a, Mine de Conacami, Pérou (source : Mineral Policy Center) ; b, Mine Barrick Goldstrike à Carlin, Nevada, Etats-Unis (source : Westerners for Responsible Mining).

Il existe un impact propre à la mobilisation des matériaux (Stocks *et al.*, 1974), qui est produite à l'aide d'explosif, et qui crée un impact auditif qui peut être nuisible pour plusieurs espèces vivantes de

l'environnement (Bogunovic et Kecojevic, 2007). Actuellement, plusieurs exploitations minières sont des *open-pits* (mines à ciel ouvert), qui génèrent une grande quantité de stériles, de poussières et d'eaux contaminées (Shevenell, 2000). Les premiers causent un impact « visuel » liée à une altération importante du paysage (Fig. I.9) et causent un impact direct dans l'atmosphère et dans les cours d'eau (Miranda *et al.*, 2003). La génération des poussières atmosphériques peut affecter les êtres vivants, mais aussi les sols alentours. Ces sols peuvent aussi être affectés en aval par des transports de sédiments contaminés en métaux générés par l'activité minière et ainsi affecter des cultures (Liu *et al.*, 2005), lesquelles peuvent *in fine* affecter l'alimentation de l'homme.

En revanche, les opérations minières souterraines ne causent pas nécessairement beaucoup des poussières. Toutefois, quand les minéraux sont traités *in situ* (à la sortie de la mine), une grande quantité de résidus est générée affectant les sols voisins du site minier (cas de Bentaillou, Brunel, 2005). En outre, les opérations minières souterraines peuvent devenir de sérieux problèmes de sécurité publique parce qu'elle peuvent engendrer des désordres de surface par effondrements ou affaissements (Down et Stocks, 1977 ; Younger, 1997).

Les deux types d'opérations minières (à ciel ouvert et souterrain) vont produire des déchets miniers. S'il y a eu une gestion de déchets, ils seront déposés en amont de digues de contention dénommées *tailings impoundements* (Blowes *et al.*, 2003). Les bassins de rétention de résidus miniers (*tailings impoundements*) sont des constructions qui par leurs formes, cherchent à diminuer les fuites et à abolir ou contrôler l'oxydation des déchets miniers qui y sont déversés (Fig. I.10). Toutefois, ces digues peuvent être à l'origine de sérieux accidents environnementaux. Le cas qui a peut-être été le mieux étudié, est celui concernant la rupture de la digue d'Aznalcollar en Espagne. Cet accident a engendré le lâcher de 5.5 millions de m³ d'eaux acides et 1.3 millions de m³ de déchets riches en métaux lourds (Garralon *et al.*, 1999 ; Grimalt *et al.*, 1999 ; Hernandez *et al.*, 1999 ; Lopez-Pamo *et al.*, 1999 ; Manzano *et al.*, 1999 ; Palanques *et al.*, 1999 ; Querol *et al.*, 1999 ; Simon *et al.*, 1999 ; Suñer *et al.*, 1999 ; van Geen *et al.*, 1999 ; Taggart *et al.*, 2004). Le dommage économique a été d'environ 25 millions de dollars (Miranda *et al.*, 2003).

Les bassins de rétention de résidus miniers (*tailings impoundements*), malgré les inconvénients qu'ils comportent, sont une solution importante dans la gestion de résidus miniers quand les opérations sont de moyennes à grandes échelles. L'inexistence de bassins de rétention de résidus miniers peut résulter en des dépôts anarchiquement déployés dans la région affectée et causer une oxydation majeure des déchets miniers, rendant en conséquence les métaux lourds plus disponibles pour l'environnement. Ceci est le cas du Val de Milluni où notre étude s'est déroulée.

La plupart des traitements des minéraux ont besoin des grands quantités des eaux. Cela peut-être très limitant notamment dans des régions où cette ressource n'est pas abondante, comme c'est le cas dans les régions arides et semi-arides. L'importance de l'activité minière comme moteur économique dans certains pays, comme la Bolivie (Montes de Oca, 1982) a éludé l'importance des eaux et de l'environnement comme ressources naturelles, importance qui a été comprise tardivement au sein de la

société et leurs gouvernements. En effet, les lois en Bolivie donnaient aux concessions minières des droits tout puissants sur l'utilisation des eaux de surface, à tel point que la Mairie de La Paz a dû déclarer le bassin de Hampaturi comme propriété minière pour protéger et assurer la qualité des eaux de cette région (Ríos, 1985 ; Paniagua-Chavez, 2000).

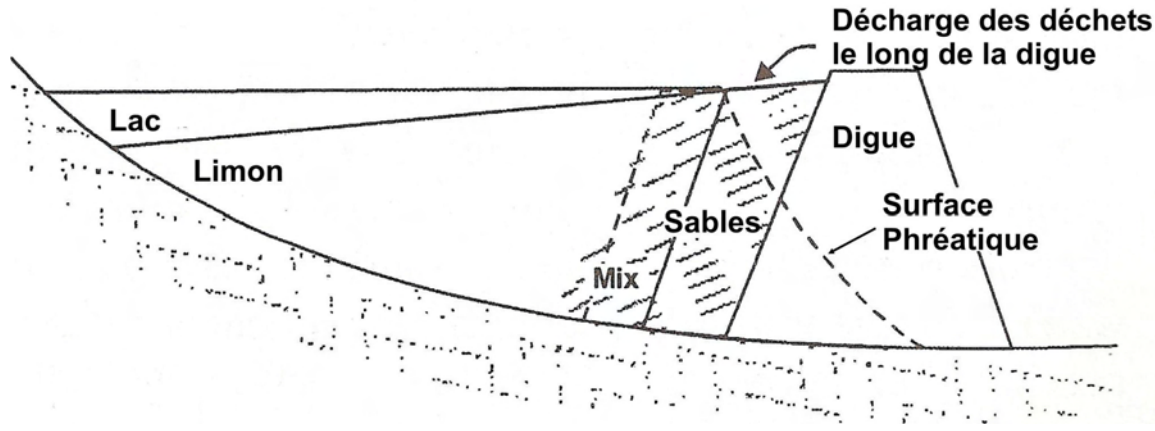


Figure I.10. Modèle de la structure d'un bassin de rétention de résidus miniers (*tailing impoundment*) (Blowes *et al.*, 2003).

I.3.1 L'impact des exploitation minières riches en sulfures

La section précédente montre que l'impact majeur des activités minières concerne l'eau. Cet impact est majeur quand l'exploitation concerne du minerai riche en sulfure. L'oxydation des sulfures génère des drainages acides (Salomons, 1995 ; Gray, 1997), ces drainage acides (AMD) peuvent être tempérés par le type d'emplacement du gisement (Plumlee et Nash, 1995). Si les roches encaissantes présentent un fort pouvoir tampon, les AMD seront neutralisés entraînant la précipitation ou l'adsorption de métaux lourds dans les matières en suspension ou les sédiments (Juillot, 1998 ; Iribar *et al.*, 2000 ; Parsons *et al.*, 2001 ; Corsi et Landim, 2002 ; Oyarzun *et al.*, 2004 ; Ramos-Arroyo *et al.*, 2004 ; Brunel, 2005). En revanche, quand l'encaissant n'a pas ou a un faible pouvoir tampon la génération d'AMD devient très difficile à atténuer (Salomons, 1995 ; Banks *et al.*, 1997 ; Marqués *et al.*, 2001 ; Alpers *et al.*, 2003 ; Sanchez Espana *et al.*, 2005). Cela a été clairement résumé dans le tableau I.II (Plumlee, 1999). Dans le site de Milluni, la minéralisation se trouve contenue dans des grès et quartzites dont le pouvoir tampon de la roche est très faible à inexistant.

Une grande partie des études sur l'impact des activités minières, et particulièrement sur les exploitations de gisements riches en sulfures, se trouvent dans les pays le plus développés. En revanche les impacts causés par cette activité dans les pays en voie de développement ont été beaucoup moins étudiés (Fig. I.11). Dans la figure I.11, on peut observer que l'Afrique, l'Amérique du Sud et l'Asie manquent cruellement d'études de cas alors qu'une bonne partie de l'activité minière se trouve concentrée dans ces régions.

Tableau I.II. Types de roches encaissantes des minéralisations riches en sulfures : pouvoir tampon relatif (NP) et génération d'acidité potentielle (AP) d'après Plumlee (1999).

Rock Type	Subcategory	Rock Name	Relative Neutralizing and Acid-Generating Potential
Sedimentary	Chemical/ Biological	Limestone	High NP
		Dolomite	Mod – high NP
		Chert	Mod NP
	Detrital	Black Shale	Low - mod NP, low - mod AP
		Redbed shales	Mod NP
		Arkose	Low NP
		Calcareous sandstone	Low NP
	Quartzose sandstone	Low NP	
Igneous	Intrusive	Carbonatite	High NP, Mod AP
		Ultramafic	Mod – high NP, mod AP
		Granite	Low NP
	Volcanic	Komatiite	Mod – high NP, some AP
		Basalt	Low – mod NP
		Andesite	Low – mod NP
		Poorly welded volcanic tuff	Mod – high NP
		Highly welded volcanic tuff	Low – mod NP
	Rhyolite flows	Low – mod NP	
Metamorphic		Marble	High NP
		Gneiss	Low NP
		Quartzite	Very low NP
		Sulfidic schists	Low NP, high AP

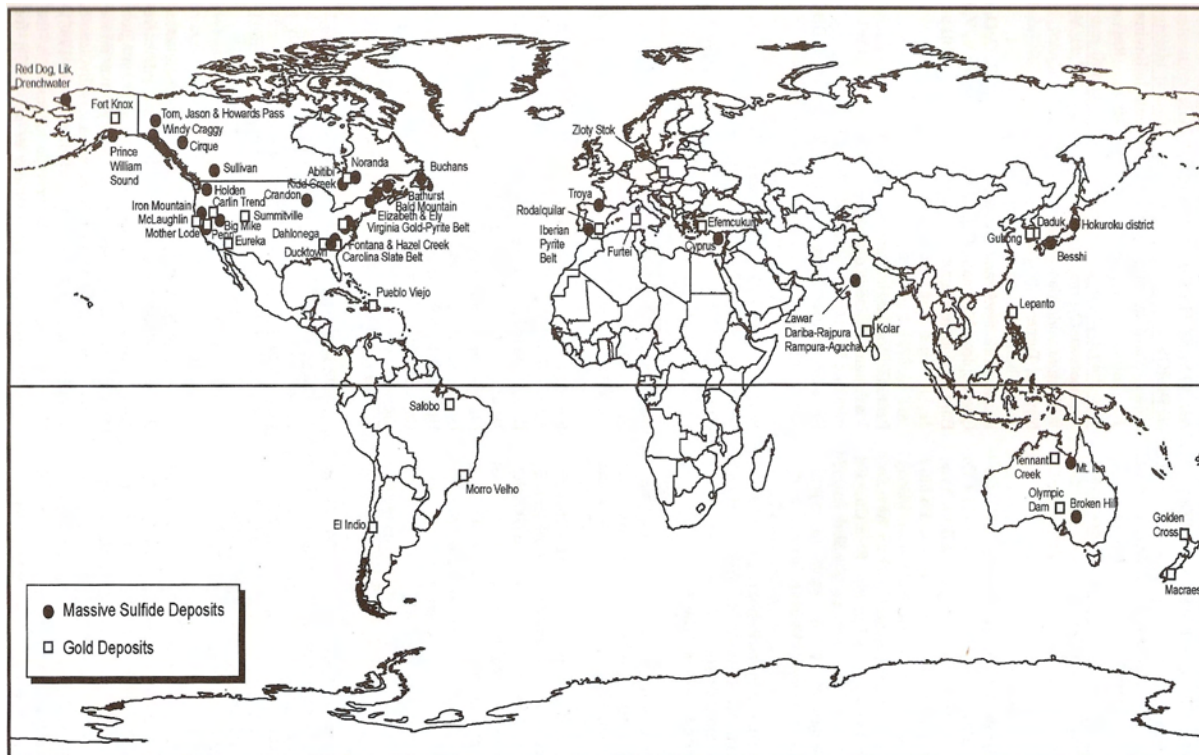


Figure I.11. Location des cas étudiés paradigmatiques de contaminations minières compilés par Seal et Hammarstrom (2003).

En Amérique du Sud, il y a un nombre croissant d'études sur les impacts des déchets d'exploitation minière, toutefois ces études se sont développées sur des thématiques ponctuelles liées à un certain type de gisement ou d'exploitation. Par exemple, dans le cas du Chili où se trouvent les gisements les plus importants de Cu dans le monde, les études se sont concentrées sur la thématique de la contamination minière de Cu et As (Dold et Fontbote, 2002 ; Smedley et Kinniburgh, 2002 ; Dold, 2003 ; Romero *et al.*, 2003 ; Dittmar, 2004 ; Oyarzun *et al.*, 2004).

Une autre thématique très étudiée, est celle de la contamination par le mercure dans le bassin amazonien en relation avec l'extraction de l'or (Pfeiffer *et al.*, 1993 ; Lodenius et Malm, 1998 ; Maurice-Bourgoin *et al.*, 1999 ; Alanoca-Chura, 2001 ; Ramirez Requelme *et al.*, 2003 ; Wasserman *et al.*, 2003).

Enfin, il existe quelques travaux développés sur sites miniers de Colombie, Equateur et Pérou (Prieto, 1998 ; Appleton *et al.*, 2001 ; Martin *et al.*, 2001 ; Tarras-Wahlberg *et al.*, 2001 ; Betancourt *et al.*, 2005).

La Bolivie a une longue histoire minière depuis le temps de la conquête espagnole (Galeano, 1971), et au cours du siècle dernier, elle est devenue le principal producteur d'étain (Montes de Oca, 1982). Les exploitations minières grandes et moyennes ont été développées à l'excès dans plusieurs régions du pays causant des impacts variés et importants dans l'environnement (Chatelain et Wittinton, 1992). Comparé au nombre d'impacts causés par l'activité minière en Bolivie, le nombre d'études relatives est faible (Espí *et al.*, 1997 ; Bervoets *et al.*, 1998 ; Maurice-Bourgoin *et al.*, 1999 ; Younger, 1999 ; Maurice-Bourgoin *et al.*, 2000 ; Ferrari *et al.*, 2001 ; Hudson-Edwards *et al.*, 2001 ; Banks *et al.*, 2002a, 2002b ; Gioda *et al.*, 2002 ; Miller *et al.*, 2002 ; Hudson Edwards *et al.*, 2003 ; Maurice-Bourgoin *et al.*, 2003 ; Miller *et al.*, 2004 ; Smolders *et al.*, 2004 ; Archer *et al.*, 2005 ; Villarroel *et al.*, 2006 ; Miller *et al.*, 2007 ; Oporto *et al.*, 2007). Plusieurs de ces études sont très récentes, ayant émergées au cours de la période de réalisation de cette thèse.

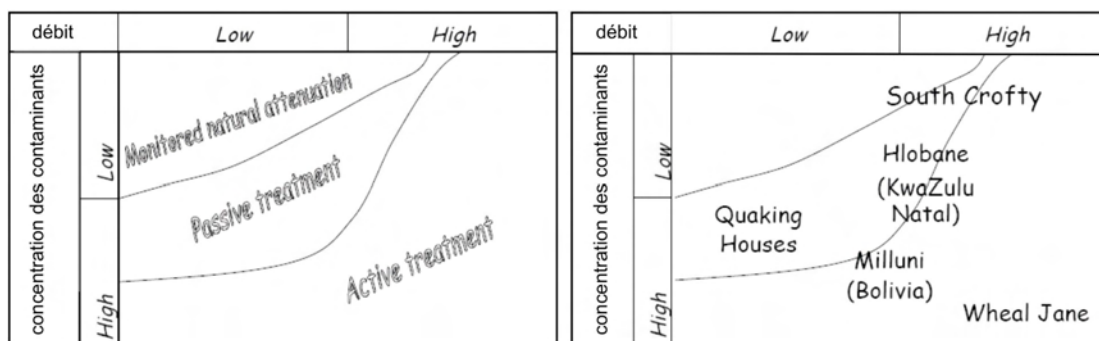


Figure I.12. Localisation du site de Milluni vis-à-vis des mesures de remédiation (à droite) dans un graphe présentant la concentration en contaminants en regard du débit (gauche). Les concentrations élevées et un débit acide important positionnent Milluni dans le champ où un traitement actif de remédiation est nécessaire d'après Younger (2000a).

Uniquement quelques publications font référence très ponctuellement au site de Milluni (Pescod et Younger, 1999 ; Younger, 2002a ; Younger, 2002b ; Younger, 2002c ; Batty et Younger, 2004). Selon Younger (2002b), le cas de contamination de Milluni peut être évoqué comme étant très grave et il faudrait atténuer activement l'impact de cette mine (Fig. I.12). Toutefois, bien que signalée comme région

fortement affectée par des AMD, aucun travail publié ne fait référence aux types de recherches réalisées au cours de ce thèse pour cette région, à exception des résultats préliminaires avancés dans des communications (Salvarredy Aranguren, *et al.*, 2004 ; 2005a) issus des recherches effectués pour cette thèse.

Chapitre II

Matériels et Méthodes

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

II.1 Description de la région d'étude

La zone de l'étude est située en Bolivie (Amérique du Sud) entre 16° 16' et 16° 20' de latitude Sud et entre 68° 08' et 68° 12' de longitude Ouest (Fig. II.1). Cette région est comprise dans la ceinture d'étain bolivienne, qui est définie par l'ensemble de facteurs géologiques qui rendent favorable l'existence de gisements d'étain. Cette ceinture a permis à la Bolivie d'être le premier producteur d'étain pendant des décennies (Ahlfeld et Schneider-Scherbina, 1964). La ceinture se situe notamment en territoire bolivien sur la Cordillère Orientale, un de ces segments connu sous le nom « Cordillère Royale » et où les zones étudiées se trouvent plus particulièrement (Montes de Oca, 1982). Compte tenu de l'intérêt économique de cette région, la géologie y a été très étudiée dans le cadre d'études académiques (Muriel-Zabala, 1967 ; Daroca-Morales, 1968 ; Jauregui-Castillo, 1969 ; Lehmann, 1978) ou par le Service Géologique de Bolivie (Fernández et Thompson, 1995 ; Perez et Esktrom, 1995).

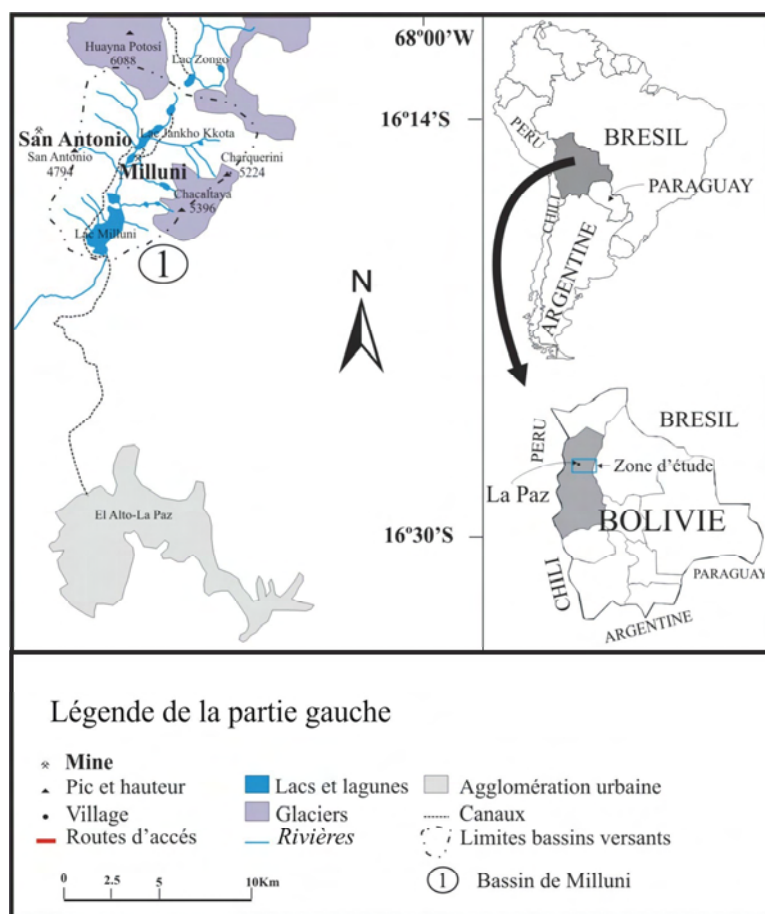


Figure II.1. Position géographique des zones étudiées.

II.1.1 Le Val de Milluni, histoire des exploitations minières et caractéristiques générales du bassin

Le Val de Milluni (Fig. II.1) est très proche de la ville de La Paz (40 km). Il possède une longue histoire minière, qui commence lors de la conquête de l'Amérique, lorsque les Espagnols ont exploité l'argent à la mine de Huayna Potosí, et qui a été abandonnée bien avant la découverte de gisements d'étain dans la région. En 1890, la Société Callaro-Lorini-Irusta a trouvé des filons d'étain dans la région, et quelques années plus tard toutes les exploitations ont été contrôlées par le «Syndicat minier Français». Finalement en 1960, l'ensemble des exploitations a été repris par COMSUR S.A., actuel propriétaire qui a géré l'exploitation d'étain, de zinc et de plomb jusqu'au début des années 90. Au moment de réalisation de ces études, l'unique activité restait artisanale, et est pratiquée par les mineurs au chômage (Muriel-Zabala, 1967 ; Apaza Chavez, 1991 ; Raffailac, 2002).

Le Val de Milluni est composé d'une série de roches sédimentaires d'âge Ordovicien à Silurien affectées par un métamorphisme régional de faible degré (Fig. II.2), et aussi de contact au nord à cause de l'intrusion du granite triasique de Huayna Potosí (Lehmann, 1978).

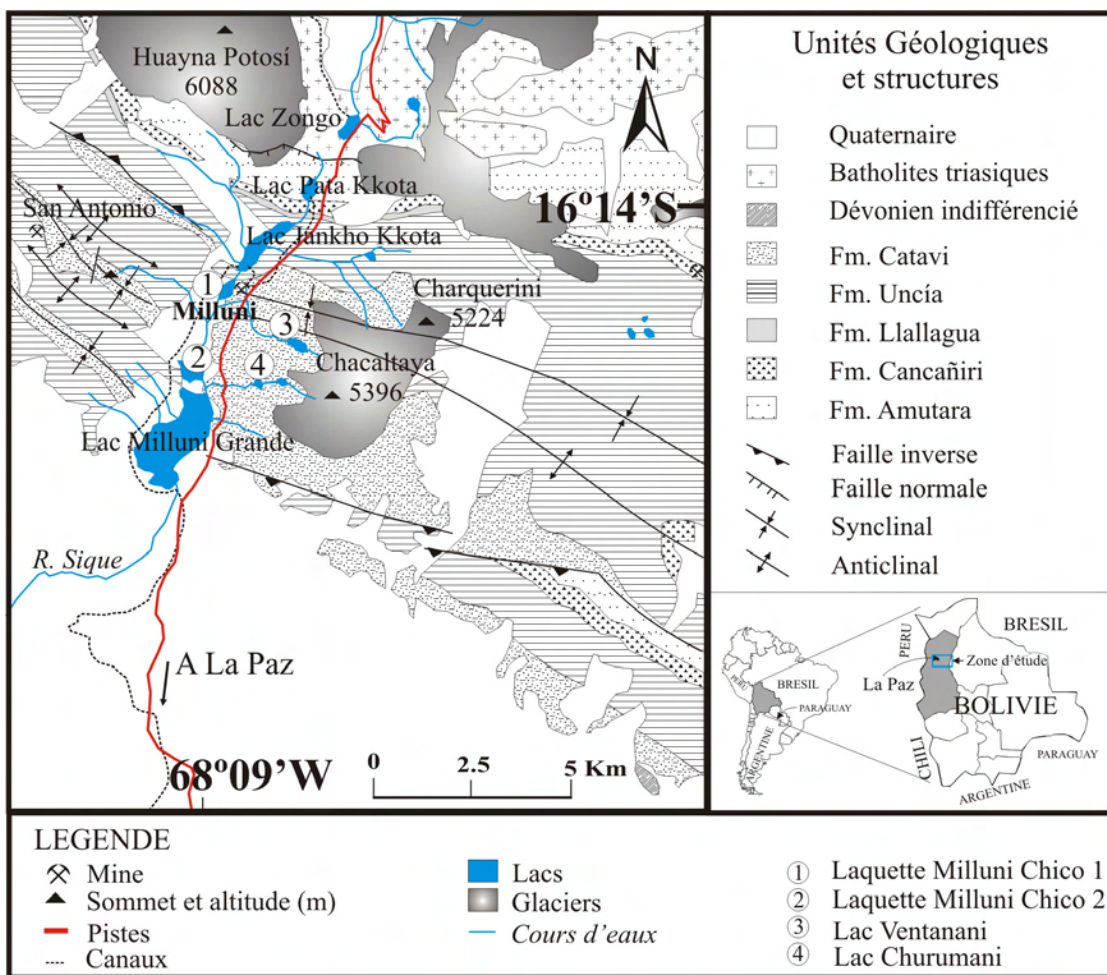


Figure II.2. Géologie et Hydrologie du Val de Milluni. NB : Fm. : Formation.

Le climat du Val de Milluni est caractéristique d'un climat de haute montagne, car il se trouve entre 4530 et 4600 m a.s.l. (*above sea level*), avec des précipitations moyennes annuelles de 800 mm et une température moyenne annuelle de l'air mesurée dans un val voisin de 5.4°C à 4310 m a.s.l. (Iltis, 1988). La saison des pluies a lieu en été (novembre à mars) et la saison sèche est pendant l'hiver (mai à septembre).

Le Val de Milluni présente une série de lacs le long de son axe principal et aussi quelques uns en rive gauche, comme les petits lacs de Ventanani et Churumani. La disposition emboîtée des lacs est due au fait qu'ils ont été générés par le recul des glaciers (Argollo *et al.*, 1987). Leur présence permet d'identifier des secteurs dans la vallée.

II.1.1.1 Lac Pata Kkota

En amont de la vallée (Fig. II.2), se trouve le petit lac de Pata Kkota (Fig. II.3) situé à 4665 m a.s.l. Il est situé très proche du Col de Zongo (4700 m), qui représente la limite entre le versant amazonien et l'altiplano. Moins perturbé par l'homme que son voisin le lac-barrage du Zongo (versant amazonien), le lac de Pata Kkota présente une forme circulaire d'une surface de 17 ha et d'une profondeur maximale de 11 m (Iltis, 1988). Son extrême sud a été équipé d'un petit barrage.



Figure II.3. a) Lac Pata Kkota lors de l'obtention d'une carotte. b) Côte nord-ouest limite avec le glacier d'Huayna Potosí. c) Aspect général du lac, au fond le Col de Zongo, limite avec le versant amazonien.

Les principales sources d'eau de Pata Kkota proviennent du glacier Huayna Potosí situé au nord-ouest sur un substratum granitique, mais également des accumulations temporaires de neige se trouvant sur les roches ordoviciennes métamorphisées du pic de Khala Cruz au nord-est. Le bassin est ainsi situé sur une géologie hétérogène, sa composante principale due à la proximité du batholite granitique à deux micas du Huayna Potosí, est composée principalement de quartz, plagioclase (An : 10-15%), feldspath potassique, microcline, muscovite en abondance et biotite ; en plus faible proportion, on trouve de la chlorite, de l'apatite, du zircon, de la monazite et de la tourmaline. Moins altérées, les roches ordoviciennes des Formations Amutara et Cancañiri sont composées principalement de pélites et de quartzites métamorphisées, enrichies en quartz et argiles. La première des formations a été très affectée par un métamorphisme de contact caractérisé par la présence de muscovite, biotite et andalousite. La seconde unité présente comme minéraux accessoires des oxydes de fer et de manganèse et de la pyrite (Lehmann, 1978).

L'eau du lac est cristalline, et a un pH voisin de la neutralité toute l'année, sa température fluctuant entre 12.6 et 3.2 °C. La conductivité du lac est faible ($34 \mu\text{s cm}^{-2}$), bien que les cours d'eau qui drainent le nord-est du lac aient des conductivités qui peuvent atteindre $400 \mu\text{s cm}^{-2}$ pendant l'été (austral). La réalisation des carottes dans ce lac a permis de mettre en évidence l'importante présence de macrophites.

II.1.1.2 Lac Jankho Kkota

En descendant la vallée, se trouve le lac Jankho Kkota à une altitude d'environ 4600 m a.s.l.. Il présente une forme oblongue (Fig. II.4) et sa profondeur maximale est de 9 m. Le pH varie au cours de l'année entre 6.6 et 7.4, et la température moyenne annuelle est similaire à celle du lac Pata Kkota. Les sources d'eau du lac sont variables, car le lac est assez long (1.8 Km). L'axe principal du lac est allongé presque perpendiculaire aux différentes unités géologiques (Formations : Cancañiri, Llallagua, Uncía et Cataví). Ainsi, la rive gauche reçoit des eaux en contact avec des roches sédimentaires du paléozoïque inférieur, notamment avec l'unité Uncía (des pélites noires où les pyrites sont fréquentes) ; la rive droite reçoit les eaux du glacier d'Huayna Potosí après un parcours à travers ses moraines (composé principalement de débris du granite et de la Formation Amutara). Le nombre de cours d'eau en rive droite reste mineur, peut-être en raison de l'importante porosité des dépôts d'origine glaciaire. Le nombre de cours d'eau qui atteignent le lac varie fortement selon les saisons de l'année, et notamment selon les conditions climatiques, en particulier pendant l'été avec l'occurrence des chutes de neige et de pluie.

Il faut souligner que l'extrême sud du lac atteint les alentours de la mine Milluni, de laquelle il reçoit un canal de drainage (J8). Dans la partie sud, il y a également un petit barrage qui a pour objectif principal de déverser les eaux du lac dans un canal latéral nommé « *by pass* ». C'est un canal parallèle à l'axe de la vallée, longeant l'ensemble des lacs en rive droite (Fig. II.2), et qui apporte les eaux de Jankho Kkota jusqu'à la sortie du système de Milluni où elles sont mélangées avec l'eau du Lac Milluni Grande.



Figure II.4. Le Lac Jankho Kkota en été, vu depuis la rive gauche en amont.

II.1.1.3 Lac Milluni Chico

Une énorme quantité de déchets miniers a été déposée dans le secteur et aux alentours de la Mine Milluni pendant environ un siècle (Fig. II.5a). Ces déchets sont un mélange de quartzites de la Formation Cataví (riches en quartz, tourmaline, chlorite, muscovite, séricite, pyrite, sidérite, hématite) et de minéraux de l'exploitation : cassitérite (SnO_2), sidérite (FeCO_3), pyrite (FeS_2), sphalérite (ZnS), quartz (SiO_4), arsénopyrite (FeAsS), marcassite (FeS_2), pyrrhotite (Fe_{1-x}S), galène (PbS), wolframite ($\text{Mn, Fe}[(\text{WO}_4)]_2$), stannite ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$), hématite (Fe_2O_3), apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_2$), monazite ($[\text{Ce,La,Nd}]\text{PO}_4$), etc (Lehmann, 1978).

Les déchets miniers sont dispersés sur 4 Km le long de l'axe de la vallée (Fig. II.5c) et présentent un état d'altération importante (Fig. II.5d). La surface couverte par ces déchets miniers a largement dépassé le secteur de la mine *sensu stricto* recouvrant ainsi le bassin de l'ancien Lac Milluni Chico (Fig. II.5a). Ainsi, il reste deux petites surfaces d'eau résiduelles, une en amont de la mine (Fig. II.5e) voisine du Lac Jankho Kkota, et une autre plus importante au sud (Fig. II.2 et II.5a). Ces deux laquettes sont reliées par un canal qui traverse les déchets de la mine (Fig. II.5b). Les laquettes sont caractérisées d'un point de vue physico-chimique par un pH variant entre 3.5 et 2.6, une conductivité comprise entre 1 et 3,3 ms cm^{-2} , et des valeurs du potentiel redox (Eh) entre 360 et 430 mv. Pendant la saison sèche, la laquette plus proche de la mine est asséchée, alors que la laquette plus en aval de ce secteur présente une forte diminution du niveau mais ne s'assèche pas.

La principale source d'eau de surface de la rive gauche du secteur de Milluni Chico provient du Lac Ventanani (Fig. II.2), qui traverse le secteur minier d'Allaico, et arrive à la mine avec un pH entre 4,6 et 3,8. Après avoir circulé dans les déchets (Fig. II.5d), le pH devient encore plus acide (3.2-2,8). Des drainages de la mine alimentent aussi la laquette voisine à la mine (Fig. II.5e). ces drainages présentent des pH et des conductivités extrêmes : 2.8-2.4 et $>1.5 \text{ ms cm}^{-2}$, respectivement. Pendant l'été (saison humide), une importante contribution d'eau est fournie par la sortie du Lac Jankho Kkota (522 l/s) vers les laquettes de Milluni Chico, en revanche, ce débit est nul pendant l'hiver (saison sèche).

Les sources d'eaux provenant de la rive droite sont très ponctuelles, la principale étant un cours d'eau provenant de la mine de Sn « San Antonio » (Fig. II.2). Les débits de ce cours d'eau sont faibles et le pH est neutre entre 6.9 et 7.4.



Figure II.5. a) Panorama général de la vallée de Milluni de l'amont vers l'aval : du Lac Jankho Kkota au lac de Milluni Grande. b) Canal intermédiaire reliant les deux laquettes du Milluni Chico, le canal est excavé dans les déchets miniers c) Secteur du val comblé de déchets miniers. d) Aspect des déchets très lixiviés qui arrivent jusqu'au bord du canal intermédiaire. e) Laquette résiduelle de Milluni Chico située en amont de la mine de Milluni.

II.1.1.4 Lac Ventanani

Ce petit lac, dont le bassin est un ancien cirque glaciaire, (Fig. II.2 et II.6) est taillé dans les roches siluriennes à 4780 m a.l.s.. Ces roches nommées Formation Catavi sont des grès qui comportent la minéralisation exploitée dans la mine de Milluni. Le lac est petit et circulaire (0.45 km²), mais très

profond (>27 m). A la différence du Lac de Pata Kkota, les carottes effectuées n'ont pas révélé la présence de macrophytes. Le pH est assez stable toute l'année (moyenne de 4.9), présente une conductivité faible (<100 $\mu\text{s cm}^{-2}$) et un potentiel redox (Eh) variant entre 400 et 200 mv. Les versants du lac ne présentent pas d'activités minières et pour cette raison les eaux de ce secteur sont supposées drainer le fond géochimique du secteur de la mine.



Figure II.6. Lac Ventanani.

II.1.1.5 Lac Milluni Grande

A la sortie du val de Milluni ($16^{\circ}21'S$ - $68^{\circ}10'W$, figure II-2, photo II-5a) à 4530 m a.l.s., avec une surface 237 ha et une profondeur maximale de 8.60 m, se trouve le Lac Milluni Grande (Iltis, 1988). La température du lac varie entre 10.2 et 4.9 °C au cours de l'année avec une moyenne de 8.1°C (Iltis, *op. cit.*). Les paramètres physiques et chimiques mesurés pendant les années 2002-2003 sont relativement constants. Le pH oscille entre 3 et 2.7, la conductivité minimale est de 1.1 ms cm^{-2} et le potentiel redox (Eh) autour de 530 mv. La couleur de l'eau est orange foncé avec de nuances de rouge (Fig. II.7 c et d).

Le lac reçoit comme alimentation principale les eaux acides de la sortie du Lac de Milluni Chico (M8). Les autres sources d'eau provenant notamment de la rive gauche de la vallée, drainent la Formation Cataví. Ces sources sont en général éphémères, avec des débits moyens de 6.9 l/s en été. Ces cours d'eau se trouvent en contact avec de multiples petites activités minières menées de façon artisanale dans le secteur pour l'obtention de cassitérite (SnO_2) ou pour l'extraction de l'ardoise. En dehors de ces sources éphémères, dans ce versant on trouve un cours d'eau permanent qui naît dans le lac Churumani (Fig. II.2)

et qui se jette dans le Lac Milluni Grande. D'autres cours d'eau sont quasiment permanents et ont pour origine des eaux souterraines.

Le lac présente au nord un delta dans son secteur, issu notamment du dépôt de déchets transportés depuis la Mine de Milluni. Ce delta n'est colonisé par aucun type d'espèce végétale.

Le lac Milluni Grande a été modifié à l'aval par un barrage pour augmenter sa capacité de réserve d'eau, car il constitue depuis les années 30 la principale source d'eau de la ville de La Paz (Crespo, 1936). L'eau est captée à partir du barrage et mélangée avec l'eau du canal « *by pass* » (Fig. II.7b), et puis elle est transportée par un canal à ciel ouvert jusqu'à la centrale de traitement d'Achachicala qui alimente en eau les 220700 habitants de La Paz et El Alto (Raffaillac, 2002).



Figure II.7. a) Lac Milluni Grande vu depuis le barrage à l'exutoire. b) Mélange des eaux du « canal by pass » et de la sortie du lac. A noter le changement de couleur de l'eau à l'endroit où se trouvent les tuyaux. c) Rive du lac présentant une forte couleur orange pendant l'hiver. d) Des couleurs très similaires sont aussi présentes pendant l'été.

II.1.2 Description des sites d'échantillonnage

Les points d'échantillonnage présentés sont ceux où ont été récoltés au moins un échantillon d'eau et de matière en suspension associée (MES), de sédiment ou une carotte. Quelques points ont été échantillonnés une seule fois, parce qu'ils étaient secs pendant l'hiver. Dans le bassin de Milluni l'échantillonnage est dense (Fig. II.8). La densité de l'échantillonnage a été déterminé en fonction des objectifs de la thèse, mais aussi elle a été conditionnée par le relief et les voies d'accès.

La plupart des échantillons d'eau ont été prélevés deux fois, une première fois pendant la saison humide, correspondant à l'été 2003 (janvier et février), et une seconde fois au cours de la saison sèche, pendant les mois d'août et septembre 2003 (hiver). Quelques points dans les deux bassins ont été échantillonnés en mai 2002 lors d'une première campagne de prospection par A. Probst et M. Roulet.

La position géographique des points a été déterminée à l'aide d'un GPS, mais aussi à l'aide de la cartographie géographique et géologique existante. De plus, l'image satellitaire Landsat S-19-15, à l'aide du logiciel libre Mr SID Geoviewer (v 2.1), a permis de mieux caractériser les régions analysées.

Dans le cas des carottes obtenues dans les lacs, un sonar a été utilisé pour définir la profondeur à laquelle l'extraction de la carotte a été faite. Ce sonar a permis de définir aussi des profondeurs maximales des lacs.

Les points d'échantillonnage sont référencés par une lettre et un chiffre (Fig. II.8). La lettre est liée au nom de la localité d'échantillonnage, et le numéro à sa position relative par rapport à la localité mentionnée.

II.1.2.1 Echantillonnage dans le bassin de Milluni et de Zongo

La figure II.8 présente les sites d'échantillonnage, nommés de la façon suivante :

- 1) les points avec Z font référence au secteur du Zongo
- 2) les points avec P sont autour du lac Pata Kkota
- 3) les points avec J sont autour du lac Jankho Kkota
- 4) les points V font référence au secteur du lac Ventanani
- 5) les points M sont en relation avec la Mine Milluni et les lacs résiduels de Milluni Chico
- 6) le point C fait référence à la lacune de Churimani
- 7) les points G sont dans le secteur du lac Milluni Grande

sur l'ensemble du site :

- 8) les points T font référence à la présence de tourbières
- 9) les points avec les chiffres « 0 » représentent des sites de carottage.

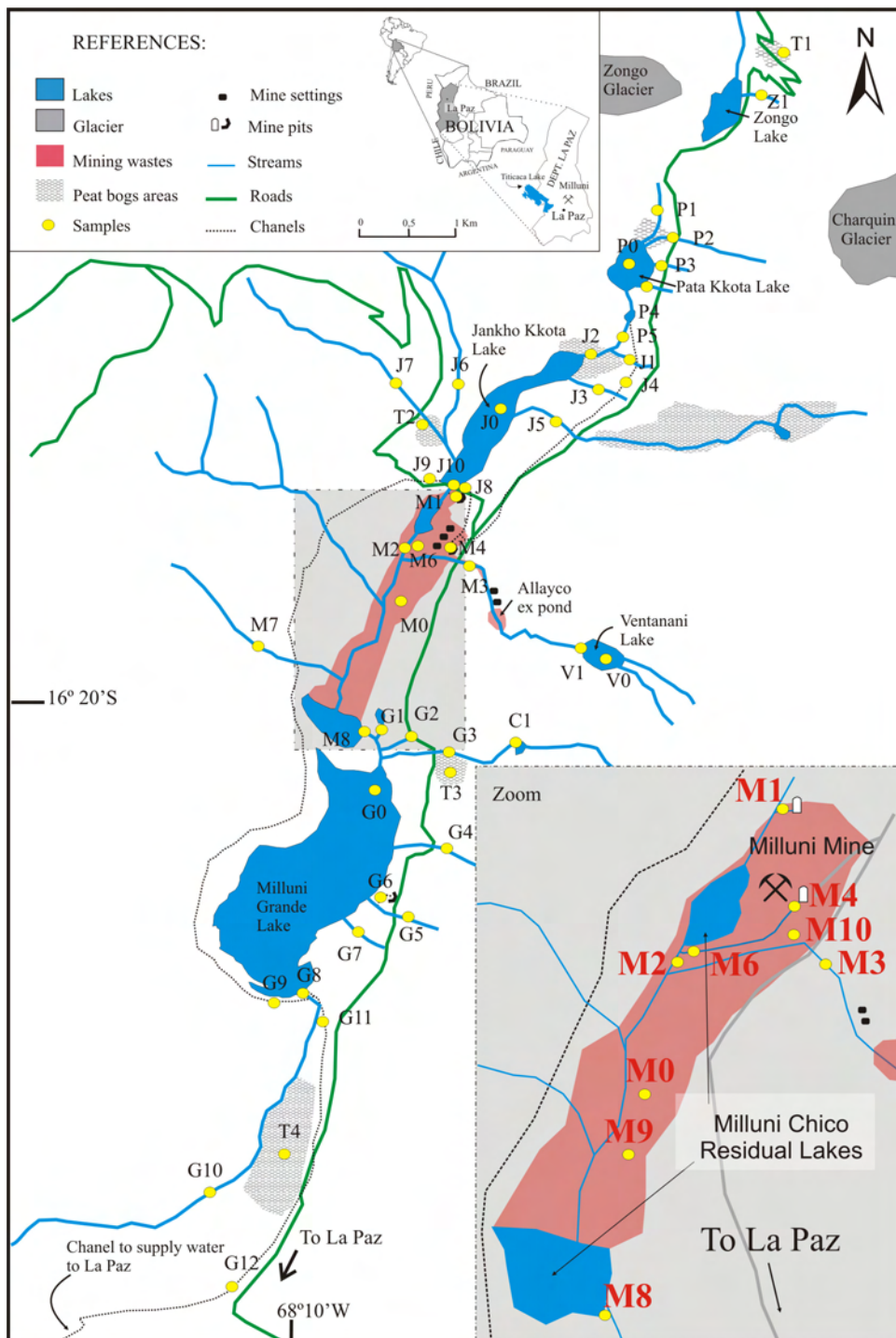


Figure II.8. Points d'échantillonnage du bassin de Milluni.

Certains points du bassin de Milluni ont été échantillonnés régulièrement pendant l'année 2003-2004 afin d'étudier la variation des paramètres physico-chimiques en fonction des conditions hydrologiques et climatiques. La récolte d'échantillons a été effectuée approximativement une fois tous les 40 jours.

II.2 Méthodes

Les échantillons d'eaux ont été prélevés conformément au protocole élaboré par A. Probst au Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie (compilé dans Savary, 2002). Ce protocole décrit non seulement la procédure à suivre au moment du prélèvement, mais aussi les étapes le précédant pour la préparation des matériels utilisés pour l'échantillonnage.

Toutes les analyses chimiques ont été réalisées au Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie (LMTG) à Toulouse.

II.2.1 Préparation du matériel d'échantillonnage

La description de la préparation du matériel est succinctement présentée ici.

Tous les flacons de prélèvement en polypropylène (PP) ont été nettoyés dans l'atmosphère contrôlée de la salle blanche (SB) du LMTG, à l'acide chlorhydrique (HCl). Chaque flacon est rempli d'acide jusqu'au 2/3 de sa capacité et est laissé pendant 24 h. Passées ces 24 h, le flacon est retourné et laissé encore 24 h. Finalement les flacons sont vidés et nettoyés au moins trois fois à l'eau MilliQ et mis à sécher à 45°C dans une étuve. Ces bouteilles sont utilisées pour les prélèvements pour l'analyse des anions, des cations et des éléments traces.

Pour les prélèvements servant à l'analyse du carbone organique dissous (COD), des flacons en verre pyrex, sont utilisés et préalablement pyrolysés au four à 530°C pendant deux heures. Une fois refroidis, ils sont recouverts de papier d'aluminium pour les protéger des effets de la lumière, qui peut favoriser le développement de bactéries.

Des filtres d'esters de cellulose (Millipore) ont été pesés au préalable pour la filtration des échantillons à 0.22 µm. Le diamètre des filtres est de 47 mm. L'appareil à filtration de type Sartorius a été nettoyé avant utilisation avec HCl 1N, puis rincé avec l'eau MilliQ trois fois. Les tuyaux en plastique de l'appareil de carottage ont été également nettoyés avec HCl 1N avant l'extraction des carottes, puis rincés avec l'eau MilliQ.

II.2.2 Protocole d'échantillonnage

II.2.2.1 Protocole d'échantillonnage des solutions et des matières en suspension (MES)

La séquence de mise en flaconnage lors des prélèvements est ainsi : anions, cations, éléments traces et carbone organique dissous (COD). Cet ordre n'est pas choisi au hasard, il permet de s'affranchir au maximum des risques de contamination par l'appareil de filtration et le filtre pour les analyses les plus sensibles (COD et ETM).

Les réactifs utilisés pour les prélèvements et la filtration sont HNO₃ bi-distillé 16.7 N et H₃PO₄ qualité suprapur 85%. Dans les deux cas, l'objectif est de stabiliser les solutions à pH 2.

La séquence de prélèvement en tous les points a toujours été la même : rinçage de l'appareil de filtration trois fois avec l'eau MilliQ, après mise en place du filtre avec l'aide de pinces en plastique. Ce filtre va être utilisé pour la filtration de l'échantillon jusqu'à sa saturation. Toutes les quantités filtrées sont notées, cette donnée sera prise en compte pour calculer par la suite les flux de matières en suspension (MES). Le premier volume filtré (environ 250 ml) est jeté, car il sert de rinçage de l'appareil de filtration avec l'échantillon, les volumes suivants sont prélevés. Tout d'abord, la quantité nécessaire pour l'analyse des anions est prélevée sans acidification. Le flacon de prélèvement est rincé avec un peu d'échantillon avant de le remplir. Ensuite, l'échantillon pour le dosage des cations est collecté et acidifié à l'acide nitrique (HNO₃) à pH 2. Un troisième volume est prélevé pour la détermination des concentrations en éléments traces ; il est aussi acidifié avec HNO₃ à pH 2. Enfin, la quantité nécessaire pour l'analyse du COD est stabilisée avec de l'acide orthophosphorique (H₃PO₄) à pH 2. Une fois tous les prélèvements effectués, le filtre est récupéré avec des pinces propres en plastique et est placé dans une boîte *petrislide*. Toutes ces manipulations sont systématiquement effectuées avec des gants stérilisés.

Tous les échantillons une fois prélevés sont conservés dans une glacière, et dans un délai maximal de 12 heures placés dans un frigo à 5°C.

Sur le terrain, au moins un blanc de manipulation a été réalisé par jour. Cette information est nécessaire pour identifier des potentiels effets de mémoire de l'appareil de filtration, des erreurs de manipulation et aussi pour tester la qualité d'eau MilliQ que nous a fourni le Laboratoire de Qualité de l'Environnement de La Paz (LCA, UMSA). Pour garantir que ces blancs soient représentatifs de la manipulation, l'opération de prélèvement est la même que celle appliquée pour le reste des échantillons.

L'appareil de filtration est nettoyé régulièrement avec HCL 1N et rincé à l'eau MilliQ pendant le travail de terrain pour éviter des effets mémoires sur les eaux prélevées.

L'appareil de filtration Sartorius est très pratique pour le travail sur le terrain en raison de sa légèreté et de sa simplicité opératoire. Toutefois, il faut noter que l'application du protocole d'échantillonnage sur le terrain a été rendue difficile par la diminution de la pression atmosphérique propre à l'altitude (>4500 m à Milluni). Le temps nécessaire aux filtrations a été considérablement rallongé. De plus, la quantité d'eau MilliQ disponible a été aussi parfois une autre limite à l'application rigoureuse du protocole.

Plusieurs paramètres ont été mesurés *in situ* pratiquement en tous les points prélevés. Cela concerne : la température, le pH, le Eh, la conductivité et le positionnement géographique. La qualité des mesures des paramètres chimiques et physiques sur le terrain a été contrôlée grâce à l'utilisation des étalons certifiés CONSORT.

Les échantillons d'eau et de MES ont été préparés dans de grandes glacières pour rester à une température inférieure à 10°C pendant le voyage de La Paz à Toulouse. Elles ont été ensuite stockées dans la chambre froide du laboratoire à 5°C avant analyse.

II.2.2.2 Validation du Protocole d'échantillonnage d'eaux et des matières en suspension (MES)

Les blancs d'eau MilliQ réalisés pendant l'échantillonnage montrent que ce protocole ne contamine pas significativement la solution (Tab. II.I). La moyenne de 65 blancs analysés montre de faibles concentrations, au-dessous de un microgramme par litre (1000 ng l^{-1}), à l'exception de l'aluminium (Al) ; du fer (Fe) ; du zinc (Zn) et du barium (Ba). Dans tous les cas les valeurs des blancs ont été soustraites aux échantillons correspondant à chaque blanc. Les blancs présentant les valeurs les plus élevées correspondent à des secteurs de pollution minière.

Les blancs de filtres ont été aussi contrôlés. En général, le poids des blancs de filtres n'a pas changé, à l'exception de 10% qui a été affectés à l'influence du vent prédominant au moment de l'échantillonnage, ce qui a été d'utile pour la correction des échantillons respectifs.

L'utilisation de l'acide orthophosphorique (H_3PO_4), pour l'acidification des échantillons pour la détermination du COD, a présenté certains inconvénients pour les eaux très acides ($\text{pH} < 3.5$) et des eaux très riches en fer ($> 100 \text{ mg l}^{-1}$). Le fer présent dans ces conditions peut précipiter en formant un phosphate de fer de couleur blanche. Ce précipité est gênant pour les analyses de COD. La formation de ce précipité a été récurrent pour les effluves miniers de Milluni. Pour ces échantillons une filtration supplémentaire (à $0.22 \mu\text{m}$) a été réalisée et de plus les analyses ont été comparées avec des analyses COD effectuées sur les aliquotes excédents des anions. Le précipité a été à la fois récolté par filtration avec la procédure décrite par le protocole ci-dessus, et l'analyse aux rayons X et par microscopie électronique à balayage confirment que l'acide orthophosphorique a provoqué, même dans de petites aliquotes, la sursaturation du fer et la formation d'un phosphate de fer mal cristallisé. Ce phosphate de fer est similaire à ceux décrits dans la fiche PDF N°15-0655 (JCPDS-ICDD, 1997). En résumé, pour ce type d'eaux l'acidification avec ce réactif s'est révélée inadéquate.

II.2.2.3 Protocole d'échantillonnage des sédiments et des carottes

Les sédiments ont toujours été prélevés sur les mêmes points d'échantillonnage que ceux utilisés pour le prélèvement d'eaux, avec quelques points additionnels. Le nombre d'échantillons prélevé avoisine ainsi la cinquantaine. Pour la récolte des échantillons de sédiments, des gants stérilisés ont été systématiquement utilisés. Les sédiments des points échantillonnés ont été placés dans des sachets plastiques, qui garantissent une fermeture isolant de l'air extérieur, et sont gardés à l'abri du soleil dans une boîte thermique. Dans un délai maximal de 12 heures, ils ont été déposés dans un freezer.

Les paramètres tel que le pH, l'Eh et la température ont été mesurés *in situ* pour pratiquement tous les échantillons de sédiments.

Les sédiments ont été séchés à La Paz, et placés dans des boîtes de pétri pour sécher au contact de l'air dans une salle fermée.

Tableau II.I. Concentrations des blancs d'échantillonnage en nanogramme par litre (ng l⁻¹).

Elément	Moyenne (ng l ⁻¹)	Max (ng l ⁻¹)	Min (ng l ⁻¹)
Al	1789	14699.9	0.0
Sc	29.9	207.4	0.0
Ti	67.7	538.4	0.0
V	12.4	154.6	0.0
Mn	487.1	3842.9	0.0
Fe	2451.2	14283.8	0.0
Ni	341.2	3014.3	24.2
Cu	467.6	6608.4	0.0
Zn	11373.6	134235.8	1493.7
As	93.3	690.2	0.0
Mo	6.0	27.0	0.0
Ag	5.5	35.3	0.0
Cd	10.1	64.4	0.0
Sn	33.8	346.4	1.3
Ba	2884.4	11996.8	13.8
La	29.1	623.8	0.5
Ce	6.7	87.5	0.1
Pr	0.3	1.9	0.0
Nd	1.7	6.0	0.0
Sm	0.9	3.7	0.0
Eu	0.5	3.3	0.0
Gd	1.0	7.7	0.0
Tb	0.1	1.9	0.0
Dy	0.5	4.2	0.0
Ho	0.1	2.1	0.0
Er	0.4	4.6	0.0
Tm	0.1	1.9	0.0
Yb	0.7	20.7	0.0
Lu	0.1	2.4	0.0
W	3.1	54.5	0.0
Pb	80.0	524.9	4.8
Tl	0.4	5.9	0.0
Bi	0.9	9.2	0.0
Th	0.1	1.2	0.0
U	0.8	4.2	0.0

Des carottages dans les différents lacs du Val de Milluni ont été réalisés. Le nombre des carottes réalisées est de 8 : lac de Pata Kkota, lac Jankho Kkota, le lac de Ventanani ; dans le Lac Milluni Grande ; les tourbières T1, T3 et T4 et une dernière dans les déchets miniers de Milluni Chico (Fig. II.8). Pour cette opération un équipement de carottage en PP a été utilisé. Les carottes ont été réalisées à des profondeurs de 3 à 5 m sous la surface de l'eau. Ces prélèvements ont été réalisés à partir d'un petit bateau gonflable avec l'aide d'un sonar et d'un GPS pour déterminer la profondeur et la position géographique avec exactitude.

Immédiatement après l'extraction de la carotte, la longueur de la carotte est mesurée. Avec beaucoup de soins, la carotte est placée sur un support spécialement conçu pour la couper. Avant la coupe, une mesure *in situ* du potentiel redox (Eh) est faite avec une sonde en Pt qui est introduite dans des petits trous situés à chaque centimètre dans la surface du tuyau de PP qui contient la carotte. Ensuite, les coupes sont réalisées *in situ*, pour éviter des perturbations pendant le transport. La carotte a été coupée et décrite à chaque centimètre de profondeur. Les échantillons récupérés tous les centimètres ont été placés dans des éprouvettes numérotées propres. La mesure du pH et de la température a été généralement faite *in situ* dans l'éprouvette. Les échantillons ont été déposés dans un freezer dans un délai maximal de 12 heures.

Pour préparer l'envoi des échantillons des carottes à Toulouse, les éprouvettes ont été pesées au préalable, puis centrifugées pour déterminer l'humidité et le volume. Ensuite, le séchage a été réalisé dans une étuve à 45°C. Pour minimiser les risques de contamination, l'embouchure des éprouvettes a été fermée avec du papier type « essuyeurs de précision ». Enfin, les éprouvettes sèches ont été pesées à nouveau.

II.2.2.4 Echantillonnage des roches

Les roches ont été échantillonnées à l'aide d'une masse métallique enveloppée avec plusieurs couches de papier et nylon pour éviter de contamination possible. Les points sélectionnés concernant les affleurements rocheux des unités géologiques principales des régions étudiées. Etant donnée que la Mine de Milluni est fermée, les roches échantillonnées pour la caractériser ont été obtenues à partir des déchets miniers en blocs dispersés aux alentours de la mine.

II.2.3 Mesures de débits

Les mesures de débits ont été réalisées dans la plupart des points d'échantillonnage à l'aide d'un micromoulinet. Les mesures ont été effectuées à différents points des sections des cours d'eau étudiés, avec plusieurs répliquats afin d'obtenir une moyenne des vitesses jaugées.

Les calculs des débits ont été effectués par le technicien de la délégation de l'IRD à La Paz, Rolando Fuertes et Anne Gousot (stagiaire à Aguas Illimani) en utilisant le logiciel Hydraccess développé par P. Vauchel.

II.2.4 Détermination des matières en suspensions (MES)

La détermination des MES est obtenue par différence de poids entre le poids du filtre avant et après la filtration. Pour la dernière mesure, le filtre doit être sec. Les filtres ont été séchés dans les boîtes *petrislide* à température ambiante sur une étagère à l'abri de la poussière extérieure. En tenant compte du volume filtré pour chaque filtre, le résultat peut être finalement exprimé en mg l^{-1} de MES.

II.2.5 Préparation des échantillons solides

A la différence des échantillons liquides, les échantillons solides (carottes, sédiments et roches) exigent une préparation particulière en fonction de type de technique d'analyse que l'on doit réaliser. Tous les échantillons arrivés à Toulouse sont secs et prêts pour effectuer les tâches suivantes de préparation. Ainsi le tamisage a été effectué pour caractériser la granulométrie des sédiments et définir les fractions sur lesquelles on doit mesurer la composition chimique totale. Le broyage a été appliqué à tous les échantillons pour éventuellement réaliser les digestions acides. Des sections polies des roches et des lames minces des sédiments ont été préparées pour les méthodes de microscopie. Ces procédures sont détaillées dans ce qui suit.

II.2.5.1 Tamisage des sédiments et séparation de la fraction inférieure à 2 mm, 63 μm et 2 μm

Les sédiments ont été tamisés avec des tamis en PP, dont la maille de tamisage est en nylon, ce qui permet d'éviter la contamination des sédiments. Le tamisage a permis de séparer les sédiments en quatre fractions (>2 mm, <2 mm, compris entre 2 mm et 63 μm , et <63 μm). Les tamis ont été nettoyés à l'alcool et à l'eau MilliQ avant d'utilisation et après le tamisage de chaque échantillon. Les grains bloqués dans la maille des tamis ont été nettoyés à l'aide d'une pissette d'eau MilliQ ou d'une brosse à dent propre.

En préalable au tamisage, les sédiments ont été quartés. Après quartage, les extrêmes opposés étaient tamisés à 2 mm. Deux quarts restant ont été utilisés pour obtenir les quatre fractions. Chaque fraction obtenue a été pesée avec une balance de précision.

Compte tenu la richesse en oxydes de certains échantillons qui tachaient la maille des tamis, ces tamis ont été laissés pendant 2 à 4 h dans une solution d'HCl 1N puis rincés à l'eau MilliQ.

Une séparation supplémentaire a été faite sur la fraction inférieure à 2 μm , utilisée notamment pour la détermination d'argiles par diffraction aux rayons X. Pour cela la méthode utilisée, basé sur la Loi de Stoke, est la suivante : autour de 5 g de sédiments sont mis dans un bêcher avec 200 ml d'eau MilliQ. Un barreau magnétique propre est ajouté et l'ensemble est mis à agiter pendant 30 minutes. Ensuite, le bêcher est laissé en repos pendant 1h 40 minutes. Passé ce délai on procède à un prélèvement avec une seringue absorbant les deux premiers centimètres de profondeur. Le contenu prélevé est versé dans un tube de centrifugation et mis à 2500 rpm pendant 5 minutes dans une centrifugeuse. Une fois l'opération terminée, il faut vérifier que la fraction solide soit bien séparée dans le fond du tube, sinon il faut répéter

la centrifugation. Une fois que le liquide est bien clair et il n'y a pas de particule en suspension, il est possible d'enlever le surnageant et il restera ainsi dans le tube, la fraction inférieure à 2 μm .

II.2.5.2 Broyage des échantillons

Les échantillons ont été broyés pour les digestions acides dans tous les cas dans un mortier en agate. Les mortiers en agate garantissent un broyage sans contamination des échantillons. En fonction du type d'échantillon, leur dureté et leur quantité, différents mortiers ont été utilisés. Pour des petites quantités et des matériaux peu résistants, un mortier manuel a été utilisé. Pour des matériaux plus résistants et des besoins de grandes quantités, le mortier mécanique Pulverisette 2 en agate a été utilisé. Pour des échantillons très résistants, comme les roches, c'est le mortier Siebtechnik en agate qui a servi au broyage. Ces deux broyeurs mécaniques de l'atelier Roches du LTMG ne présentent pas de pièces métalliques en contact avec l'échantillon.

Dans tous les cas, entre chaque échantillon, les différents mortiers en agate ont été nettoyés avec soin, de la façon suivante : d'abord à sec avec un chiffon de papier essuyeur de précision et de l'air comprimé ; puis avec un autre bout de papier, on nettoie à l'alcool ; ensuite on procède à un nettoyage à l'acide chlorhydrique pur (HCl, 1N), pendant 10 minutes à une heure, en fonction du degré de nettoyage obtenu avec les étapes précédentes ; finalement, l'acide est retiré et le mortier est lavé plusieurs fois à l'eau MilliQ. Le mortier ainsi propre est laissé à sécher à l'air ambiant. Cette procédure permet de s'affranchir de la contamination entre échantillons broyés.

II.2.5.3 Réalisation des sections polies et des lames minces

Les sections polies et les lames minces ont été préparées à l'Atelier Roches du LMTG.

II.2.5.3.1 Procédure pour produire une section polie d'une roche

Un moule rond et de diamètre variable (25 mm à 40 mm) à usage unique est utilisé. Une fois le moule choisi, un petit morceau de roche est scié, à une taille qui peut être contenue dans le moule. Le morceau de roche est séché au moins pendant 12h. Ensuite, le moule est rempli à la colle araldite, qui polymérise en deux heures environ dans une enceinte à vide pour faciliter le dégazage. Une fois la colle dégazée, le morceau de roche est placé dedans et tout est remis dans l'enceinte à vide pour un nouveau dégazage de 10 minutes. L'ensemble est laissé durcir pendant 12 h.

Ainsi, une fois la roche est solidaire avec le moule, on retire le fond pour faire affleurer la roche à l'aide des grilles diamantées, sous l'eau (De Parseval et Mena, *pers. comm.*). Une fois que la roche affleure à la surface, elle est polie à l'aide d'un abrasif doux (-SIC- carbure de silicium, grains à 15 μm). Ensuite, la section est polie de façon classique, sur des draps de polissage avec des suspensions

diamantées (diamants de 9 à ¼ µm). La section ainsi polie peut alors être utilisée pour diverses analyses comme la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ou la Microsonde électronique.

II.2.5.3.2 Procédure pour réaliser une lame mince à partir d'un matériau meuble (type sable)

La manipulation est presque la même que précédemment, à savoir qu'il faut au préalable réaliser une section avec ce matériau. L'inclusion de l'échantillon dans de la résine se passe de la même façon. L'échantillon est amené à affleurement, mais sans le polir. Une lame de verre dépolie, dont l'épaisseur très précisément connue, est collée dessus. Le couple lame-section est placé sous presse une nuit complète ; ensuite, la section est sciée sur une rectifieuse qui va laisser environ 500 µm de matière sur la lame. Puis, la lame est lissée sur une rôdeuse de précision, et amenée à 30 µm d'épaisseur. La rôdeuse use le matériau par frottement contre un plateau en fonte avec de l'abrasif SIC et de l'eau, jusqu'à 30 µm d'épaisseur. Pour vérifier si l'épaisseur est adéquate, l'observation de la lame en lumière polarisée doit alors révéler le quartz en blanc. La lame est ensuite, soit couverte d'une lamelle si elle est destinée à la seule observation microscopique, soit polie à la suspension diamantée si elle est destinée à d'autres analyses (MEB ou microsonde électronique). Les phases d'abrasion sur grilles en diamants, de rodage et de polissage se font avec de l'eau et sont susceptibles de provoquer l'arrachement de micrograins ou de minéraux fragiles.

II.2.6 Digestions Acides des solides

Les digestions acides ont été effectuées dans la Salle Blanche du LMTG.

II.2.6.1 Protocoles d'attaque totale des sédiments de fond et des carottes

Le protocole d'attaque des sédiments a été réalisé par digestion acide des échantillons solides pour faire le passage en solution à l'ICP-MS. Ce protocole a été appliqué en parallèle sur des blancs de manipulation et des échantillons étalons internationalement certifiés (STDS-2 ; CRM-320 ; LKSD-1).

Tout le matériel utilisé pour la mise en solution des solides est préalablement nettoyé. Les réactifs employés sont bi-distillés (HNO₃, pureté de 13N environ) ou de qualité 2suprapure » (HF, H₂O₂, Merck, teneurs en métaux certifié inférieure au µg Kg⁻¹).

Le protocole appliqué est biacide et utilise l'acide fluorhydrique et l'acide nitrique, ainsi que l'eau oxygénée (HF / HNO₃ / H₂O₂). Ce protocole a nécessité une mise au point pendant quelques mois pour établir les volumes et l'ordre d'introduction des réactifs en prenant en compte les matériaux particuliers de cette thèse, il est basé sur celui de Brunel (2005). En outre, les températures de chauffage de ce protocole ne dépassent jamais 90°C pour éviter la perte de l'arsenic (As) par volatilisation (Valladon, *pers. comm.*). Le protocole peut être résumé de la façon suivante :

1. 100 mg de matériel finement broyé (<40 μm) est pesé précisément dans un savillex propre.
2. On ajoute lentement 0.25 ml de HNO_3 et 0.5 ml d'HF dans le savillex.
3. Ensuite, le savillex est passé aux ultrasons.
4. Puis, on ajoute 0.6 ml de HNO_3 et on laisse réagir pendant quelques minutes.
5. Postérieurement, le savillex est placé sur la plaque chauffante à 70°C et on augmente graduellement la température jusqu'à atteindre 90°C .
6. Après plusieurs heures de digestion en plaque chauffante, on laisse refroidir avant ouverture.
7. Ensuite, on ajoute très graduellement 0.5 ml de H_2O_2 supra pur et on laisse réagir et dégazer pendant 48 h.
8. Puis, on évapore.
9. Finalement on reprend le résidu avec 2.5 ml de HNO_3 et on procède à une dilution.
10. La dilution correspond à la procédure du dosage par ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) Perkin-Elmer ELAN 6000. La limite de détection est de $0.01 \mu\text{g l}^{-1}$ et l'erreur est inférieure à 5%.

Ce protocole présente l'avantage d'introduire HF au début de la digestion, ce qui aboutit à une complète évaporation du produit de la minéralisation de ce réactif (H_2SiF_6), connu comme source d'interférences polyatomiques dans les analyses ICP-MS (Valladon, *pers. comm.*). Ce protocole a été appliqué sur la fraction de sédiments inférieure à 2 mm et inférieure à $63 \mu\text{m}$, roches, sédiments lacustres et tourbières. L'application de ce protocole à des fractions très riches en Fe et Mn, a révélé des inconvénients car ces deux éléments ont un effet catalyseur avec l'eau oxygénée qui empêche la réaction normale avec la matière organique (Walter *et al.*, 1997). Pour cela, il est très important de respecter le protocole et ajouter très graduellement H_2O_2 . La réaction chimique entre H_2O_2 et les oxydes de Fe et Mn, connue comme réaction Fenton (McKnight et Duren, 2004), est en général très rapide et exothermique avec une effervescence de courte durée. Ces caractéristiques précédentes font que cette réaction est très différente de la réaction lente, habituelle, entre de l'eau oxygénée et la matière organique. Ces critères qualitatifs et la connaissance du type d'échantillon attaqué a conduit à ne pas répéter l'étape H_2O_2 une fois que 1 ml de ce réactif a déjà été utilisé dans la procédure d'attaque.

La validation de ce protocole est présentée dans le point II.2.6.3 de ce travail.

II.2.6.2 Protocoles d'attaque totale des matières en suspension (MES)

Une première série de MES a été attaquée suivant le protocole détaillé précédemment (II.2.6.1), en attaquant le filtre dans son ensemble ; pour éviter des problèmes d'homogénéité dus à la faible quantité de matières récoltées dans les eaux du Bassin de Milluni. Cette procédure a été délicate pour plusieurs raisons :

- 1) la grande quantité de matière à attaquer (filtre+échantillon) qui dépasse largement les 100 mg préconisé par le protocole utilisé, ce qui entraîne notamment une dépense importante en réactif.

2) le constat de la non-reproductibilité de la composition chimique des filtres utilisés, fait également signalé par Brunel (2005), et qui est gênant pour la correction des valeurs obtenues.

Pour cela, une seconde série de filtres a été attaquée en suivant une stratégie différente. Les MES ont été séparés du filtre pour éviter les problèmes posés lors de la première série. Pour cela le protocole suivi a été mis au point par Aubert et Probst (*pers. comm.*). L'idéal est de traiter le filtre tout de suite après la filtration. De ce fait les MES sont plus facilement remobilisables qu'après une période de séchage qui est indiquée pour un stockage long pour prévenir de tout développement bactérien à la surface des MES. Dans un pilulier propre, on place le filtre et on recouvre à l'eau MilliQ, ensuite on applique les ultrasons. Ensuite, on retire le filtre « propre » du pilulier, et on le rince à l'aide d'eau MilliQ afin de lessiver les dernières particules qui adhèrent encore au filtre. La solution est transvasée dans un savillex, qui servira par la suite à l'attaque des MES, et on évapore. Une fois l'évaporation finie, on peut procéder à l'attaque de MES récoltés comme détaillé dans le point II.2.6.1

II.2.6.3 Validation du protocole d'attaques des solides

Afin de valider le protocole de mise en solution défini précédemment, au moins un standard international de sédiment de rivière (STDS02) et un blanc ont été introduits dans chaque série d'échantillons. Les résultats présentés dans le tableau II.II montrent que pour la plupart des éléments certifiés la différence entre valeurs obtenues et valeurs certifiées dépasse rarement les 25%, et une grande majorité des valeurs obtenues présentent une différence inférieure à 15% par rapport aux certifiées. Uniquement la valeur obtenue pour l'argent (Ag) dépasse la valeur certifiée significativement, mais cela a été également observé par Brunel (2005), en effet la valeur trouvée ici est assez proche de celle décrite par cet auteur. Les éléments dont le rendement est inférieur à 75% de la valeur certifiée sont : terbium (Tb), ytterbium (Yb), lutétium (Lu) et tungstène (W). Parmi ces éléments, certains sont contenus dans les oxydes primaires très réfractaires, difficiles à attaquer, c'est le cas du tungstène issu de la wolframite (oxyde de tungstène). En outre, le standard présente des faibles concentrations, comme dans le cas du terbium et du lutétium, et ces valeurs pourraient être affectées d'une part, par le facteur de dilution et/ou d'autre part par l'homogénéité du standard. Seulement quatre éléments sur trente six présentés dans le tableau II.II, présentent une erreur sur la mesure de concentration supérieure à 15% ; ce sont : l'argent (Ag), l'étain (Sn), le tungstène (W) et le bismuth (Bi). Toutefois, parmi les éléments signalés la concentration en étain est en accord avec la valeur certifiée.

Il est important de souligner que seuls l'étain et le tungstène ont présenté des problèmes de validation parmi les éléments auxquels nous nous sommes plus particulièrement intéressés dans ce travail. Toutefois, ces deux éléments sont inclus dans des oxydes primaires très réfractaires (wolframite et cassitérite) et de plus se trouvent en très faible concentration dans le standard (moins de 10 mg Kg⁻¹).

En dépit du travail en salle blanche, les blancs d'attaque n'ont pas été exempts de contaminations, cependant cela n'affecte pas la validité des analyses réalisées sur les échantillons. En effet, des concentrations non négligeables peuvent être mesurées dans les blancs, pour le fer et le zinc supérieurs à 0,1 mg Kg⁻¹. C'est ainsi que tous les résultats des digestions ont été déduits des blancs de manipulations.

Tableau II.II. Validation des attaques de digestion des solides. Dans la deuxième colonne à gauche les valeurs certifiées pour le standard de sédiments (STDS 02), au centre les résultats obtenus, à droite les résultats obtenus sur les blancs de manipulations.

Elément	STDS 02	STDS 02 Analysés (N = 17)				Blancs des attaques			
	Certifié mg Kg ⁻¹	Moyenne mg Kg ⁻¹	Erreur mg Kg ⁻¹	Erreur %	Rendement nt %	Moyenne µg Kg ⁻¹	Erreur µg Kg ⁻¹	Erreur %	N
Sc	16	13.79	1.72	12.46	86.21	1.25	1.79	143.63	15
Ti	4870	3876.87	436.75	11.27	79.61	11.52	12.63	109.64	15
V	101	89.76	9.56	10.65	88.87	0.64	1.49	234.31	15
Cr	116	90.39	10.69	11.83	77.93	3.33	5.39	161.90	15
Mn	1060	934.59	106.42	11.39	88.17	16.13	39.87	247.25	16
Fe		43090.16	5445.96	12.64	82.86	481.85	1056.82	219.32	15
Co	19	18.33	1.82	9.94	96.46	0.21	0.34	162.47	16
Ni	53	56.45	6.69	11.85	106.50	2.63	6.58	250.29	16
Cu	47	44.25	4.82	10.90	94.14	3.63	4.55	125.63	16
Zn	246	268.66	28.27	10.52	109.21	122.53	120.69	98.50	16
As	42	36.74	3.19	8.68	87.47	6.85	10.66	155.54	15
Rb	104	93.65	7.82	8.35	90.05	0.44	0.67	153.00	16
Sr	400	390.82	33.87	8.67	97.71	1.82	3.99	219.06	16
Ag	0.5	0.94	0.33	35.22	187.97	0.06	0.11	189.37	16
Cd		1.00	0.12	12.13	Nc	0.23	0.48	210.83	16
Sn	5	5.35	1.22	22.83	107.06	3.49	6.60	189.17	16
Ba	540	486.24	45.00	9.25	90.04	3.50	7.02	200.78	16
La	59	48.67	4.45	9.15	82.49	0.14	0.19	138.49	14
Ce	93	81.87	7.39	9.03	88.04	0.14	0.16	117.98	14
Pr		11.05	0.95	8.62	Nc	0.03	0.07	214.55	15
Nd	43	41.00	3.83	9.34	95.35	0.04	0.07	164.87	15
Sm	8	7.77	0.76	9.73	97.12	0.00	0.01	374.17	14
Eu	2	1.74	0.18	10.60	87.13	0.01	0.02	240.27	15
Gd		6.17	0.64	10.38	Nc	0.01	0.02	263.91	15
Tb	1.3	0.92	0.09	9.73	70.83	0.01	0.01	160.98	16
Dy	6.5	5.43	0.49	8.95	83.55	0.03	0.07	232.93	16
Ho		1.05	0.11	10.02	Nc	0.00	0.01	210.23	16
Er		2.97	0.28	9.58	Nc	0.00	0.01	387.30	15
Tm		0.41	0.04	10.12	Nc	0.00	0.01	255.55	16
Yb	3.7	2.64	0.26	9.81	71.35	0.01	0.03	258.00	16
Lu	0.7	0.38	0.04	9.82	54.68	0.00	0.01	242.85	16
W	7	4.97	2.06	41.41	70.96	0.24	0.19	78.85	15

Elément	STDS 02	STDS 02 Analysés (N = 17)				Blancs des attaques			N
	Certifié mg Kg ⁻¹	Moyenne mg Kg ⁻¹	Erreur mg Kg ⁻¹	Erreur %	Rendeme nt %	Moyenne µg Kg ⁻¹	Erreur µg Kg ⁻¹	Erreur %	
Pb	66	67.18	6.23	9.28	101.79	1.24	2.20	178.07	16
Bi		3.68	0.62	16.79	Nc	0.10	0.17	176.73	16
Th	17.2	13.95	1.04	7.44	81.08	0.12	0.19	159.17	16
U	18.6	15.43	1.70	10.99	82.98	0.03	0.03	108.49	15

II.2.7 Protocole d'extraction séquentielle

II.2.7.1 Choix d'un protocole et description de la procédure utilisée

L'objectif de l'utilisation de cette technique est de connaître quels sont les éléments potentiellement disponibles par échantillon et donc mobilisables dans le milieu naturel, en fonction des conditions environnementales. Etant donné que ce type de procédure est en général long et difficile, le choix d'un protocole d'extraction séquentielle doit se faire le plus en adéquation avec l'objectif du travail et de la nature des échantillons concernés (Gleyzes *et al.*, 2002). La littérature concernant les extractions séquentielles est très abondante. Une synthèse remarquable à ce sujet a été réalisée par Filgueiras *et al.* (2002) avec plus de 400 citations. Cette technique présente différents orientations que l'on peut classer en quatre catégories : 1) basé sur la procédure de Tessier (Tessier *et al.*, 1979), 2) basé sur la procédure BCR (Quevauviller, 1998a), 3) procédures spécifiques pour des matériaux particuliers tel que les matières en suspension atmosphériques (Smichowski *et al.*, 2005) ou des boues des stations d'épuration (Gupta *et al.*, 1990) ou encore vis-à-vis d'un élément en particulier (Zatka, 1992 ; Cornu *et al.*, 2004), et 4) des procédures développées pour des espèces anioniques (Gruebel *et al.*, 1988). Etant donné la nature variée des échantillons analysés dans notre étude et leur composition riche en minéraux polymétalliques, le choix d'une procédure visant un élément particulier ou un type de matériaux déterminé a été écarté. Parmi les éléments considérés dans ce travail, l'arsenic (As) est un métalloïde de nature anionique qui a été étudié par le biais de diverses méthodes d'extractions similaires à celles utilisées en agronomie pour caractériser le phosphore ou selon des procédures spécifiques comme celle proposée par Cornu *et al.* (2004), étant donné que la plupart des procédures établies concernent le comportement des métaux cationiques (Gleyzes *et al.*, 2002). Malgré ces objections, il n'y a pas de consensus sur un protocole particulier à adopter pour cette espèce anionique. Par ailleurs pour des sédiments d'environnements oxydants avec une présence importante d'oxydes, les extractions selon des protocoles conçus pour l'extraction des métaux cationiques peuvent se révéler plus adaptés que ceux prévus pour des composés anioniques (Hudson Edwards *et al.*, 2004).

Pour l'analyse des sols et des sédiments soumis à une contamination polymétallique, deux types de procédures ont été très utilisées : « BCR » et « Tessier ».

La procédure BCR conçue pour tenter d'homogénéiser l'utilisation des techniques d'extractions séquentielles au sein de l'Union Européenne pour des études d'impacts environnementales (Quevauviller *et al.*, 1997 ; Quevauviller, 1998a, b ; 2002), propose un nombre d'étapes inférieur à celles qui sont basées sur le schéma de Tessier. En conséquence, la procédure « BCR » ne possède pas le même degré de définition des compartiments porteurs métaux lourds.

Le procédure de « Tessier » (Tessier *et al.*, 1979) a été reprise par de nombreux auteurs pour caractériser les sources de pollution, évaluer la mobilité et la « biodisponibilité » d'éléments contaminants et définir les compartiments affectés par leur présence. Toutefois, cette méthode manque à la base de critères de validation. Leleyter et Probst (1999) cherchant à mieux caractériser ces enjeux, ont modifié le protocole et celui de Shuman (1985) et ont ajouté plusieurs étapes. Leur protocole répond notamment à des critères de sélectivité, d'efficacité, de reproductibilité et de répétitivité. L'échantillon est lixivié au cours de différentes étapes enchaînées à pH décroissant, avec des réactifs de plus en plus puissants, choisis pour leur sélectivité. La sélectivité et l'efficacité des réactifs ont été testées sur des minéraux « purs » naturels ou synthétiques (Leleyter et Probst, 1999), la répétabilité de la procédure vérifiée sur un échantillon de sédiment de la Garonne. La méthode de Leleyter et Probst (1999) a été au départ utilisée pour des sédiments de rivière et des matières en suspension, mais elle a été depuis largement appliquée au sein de notre équipe pour effectuer des extractions séquentielles sur plusieurs types de sols, de sédiments de rivières et de déchets miniers pour des éléments majeurs, des métaux lourds, des actinides et des terres rares (Leleyter *et al.*, 1999 ; Hernandez, 2003 ; Probst *et al.*, 2003 ; Aubert *et al.*, 2004 ; Brunel, 2005 ; Salvarredy Aranguren *et al.*, 2005b).

L'application des extractions séquentielles a été planifiée sur des échantillons de sédiments de rivière et de déchets miniers considérés représentatifs du bassin étudié. La procédure de Leleyter et Probst (1999), ni celle de Tessier *et al.* (1979) ne considèrent les métaux lourds contenus dans les sulfures pour leur caractérisation. Il a donc fallu prévoir le développement d'une nouvelle étape dans la procédure pour s'adapter à notre contexte. Tessier *et al.* (1979) avait montré que les sulfures primaires n'étaient pas attaqués dans sa procédure, car il constatait que la proportion des sulfures ne présentait pas de variations significatives au cours de processus d'extraction. Toutefois, leur présence dans l'échantillon était très minoritaire.

L'utilisation des extractions séquentielles sur des déchets miniers a été récemment appliquée par plusieurs auteurs (Fanfani *et al.*, 1997 ; Carlsson *et al.*, 2002 ; Dold, 2003 ; Pagnanelli *et al.*, 2004) avec des étapes spécifiques pour les sulfures. L'acide nitrique (HNO_3) est le réactif le plus fréquemment utilisé pour l'extraction de sulfures. En effet, ce réactif a été choisi par Brunel (2005) pour modifier l'étape 5 du protocole de Leleyter et Probst (1999) pour les sulfures, en évitant d'utiliser des mélanges avec un réactif contenant du chlore (HCl ; KClO_3), comme proposé par d'autres auteurs (Fanfani *et al.*, 1997 ; Carlsson *et al.*, 2002 ; Dold, 2003), pour éviter de créer des interférences avec d'autres éléments (As, notamment) lors des mesures à l'ICP-MS. La modification du protocole de Leleyter et Probst (1999) fait par Brunel (2005) concerne aussi l'étape d'oxydation de la matière organique, en suivant la procédure de Dold (2003). Cette étape a été réduite à un seul réactif (l'eau oxygénée, H_2O_2), pour éviter l'attaque potentielle de certains sulfures secondaires. Ce critère n'a été pas suivi dans notre travail, parce que l'étape d'oxydation de la matière organique conçue par Tessier *et al.* (1979) a été spécialement développée pour éviter que les

éléments libérés par l'oxydation, causée par l'eau oxygénée, puissent venir s'adsorber sur le sédiment oxydé. En outre, l'acide nitrique dans cette étape est à très faible concentration, et a pour but de maintenir le pH à 2. Il est clair qu'un changement de pH pourrait alors entraîner des phénomènes de readsorption que l'on cherche à éviter. Par ailleurs, l'acide nitrique mélangé avec l'eau oxygénée est conservé dans l'étape de lixiviation de la matière organique de la procédure d'extraction séquentielle conçue pour des déchets miniers de Fanfani *et al.* (1997). Ces auteurs (Fanfani *et al.*, 1997) ont observé que l'altération des sulfures pendant cette étape d'extraction de la matière organique était négligeable. Pour toutes ces raisons, le choix dans ce travail a été de conserver l'étape d'oxydation de la matière organique sans modification de la procédure de Leleyter et Probst (1999) et ensuite de rajouter une étape de plus pour l'oxydation de sulfures, qui consiste en une attaque à l'acide nitrique (5 ml, 8 N) pendant 3 heures à 85°C.

La procédure de Leleyter et Probst (1999) ainsi modifiée (Tab. II.III) permet de comparer ces nouveaux résultats avec des résultats précédents issus de ce protocole, étant donnée qu'aucune étape autre n'a été modifiée. De plus, l'étape ajoutée rend possible la discrimination des sulfures par rapport aux minéraux résiduels.

II.2.7.2 Validation du protocole d'extraction séquentielle

La procédure d'extraction séquentielle a subi plusieurs tests de validation précédemment (Leleyter et Probst, 1999 ; Leleyter *et al.*, 1999 ; Hernández, 2003 ; Hernández *et al.* ; 2003 ; Aubert *et al.* 2004 ; Brunel, 2005). Les plus récents sont ceux qu'a réalisé Brunel (2005) qui a couplé notamment des analyses chimiques de Si, Al, Fe, Mn et Ca, et ainsi que des analyses de diffractions des rayons X sur les poudres résiduelles de chaque étape pour évaluer la solubilité de la phase résiduelle au cours des différents étapes avant l'extraction de la fraction résiduelle. Brunel (2005) a montré que seulement 2% de la silice était extrait lors des étapes précédents à l'extraction de la fraction résiduelle, et que dans les diffractogrammes des rayons X, aucune variation de spectre de silicates n'est détectée au cours de l'extraction avant la phase résiduelle.

Dans notre cas, nous avons testé le protocole de Leleyter et Probst (1999) en utilisant le sédiment standard STDS-2. Les résultats contenant différents éléments sont assez proches des valeurs certifiées pour ce standard (entre 80 à 100% de rendement), ce qui implique que l'addition des différents étapes est équivalent à avoir pratiqué une digestion totale du standard, et qu'au cours de la procédure il n'est pas produit de pertes significatives par manipulation du standard.

En outre, nous avons voulu vérifier tout particulièrement les résultats de l'application de l'étape supplémentaire introduit pour ce travail à la procédure de Leleyter et Probst (1999), dite « sulfures ». Pour cela nous avons fait deux types de test : le premier a consisté en l'application de la procédure prolongée à un échantillon de galène, le second test a été de comparer des fractions résiduelles issues de l'application de la procédure originale de Leleyter et Probst (1999) à celle prolongée par l'étape « sulfures » sur un même échantillon (G8).

Un échantillon de galène naturelle (49.5 % de Pb) a été testé selon la procédure. La galène est connue pour être un des premiers sulfures à être altéré (Lin et Quvarfort, 1996), ce qui en fait un minéral

de test très sensible (Sondag, 1981). L'extraction effectuée a montré que 94% du plomb se retrouve dans la fraction résiduelle. Seulement 6 % du Pb a été récupéré dans les autres étapes, et de ces étapes aucune ne dépasse 2.4 %.

Tableau II.III. Schéma d'extraction séquentielle modifié de Leleyter et Probst (1999).

<i>Etape</i>	<i>Fraction géochimique</i>	<i>Type</i>	<i>Réactif</i>	<i>Quantité ajoutée</i>	<i>pH</i>	<i>Durée</i>	<i>Température</i>	<i>Agitation</i>	<i>Rinçage</i>	<i>séchage</i>
1	<i>soluble à l'eau</i>	<i>colloïdes, évaporites</i>	eau MilliQ	20mL	5.7	30 min	25°	Oui	10 mL d'eau	Oui
2	<i>Echangeable</i>	<i>argiles (charges permanentes ; MO ; ox. Mn (en tubes)</i>	solution 1N de nitrate de Mg	5 mL	5	2h	25°	Oui	10 mL d'eau + 5 mL de solution + 10 mL d'eau	Oui
3	<i>acido-soluble</i>	<i>Carbonates</i>	solution 1N d'acétate de sodium	10 mL	4.5	5h	25°	Oui	20 mL d'eau	Oui
4a		<i>Oxydes de Mn</i>	solution 0.1N d'hydroxy-ammonium	10 mL	3.5	30 min	25°	Oui	20 mL d'eau	Oui
4b	<i>Réductible</i>	<i>Oxydes de Fe amorphes</i>	solution 0.2N oxalate d'ammonium - acide oxalique	10 mL	3	4h	25°	Oui, dans le noir	20 mL d'eau	Oui
4c		<i>Oxydes de Fe cristallins</i>	solution 0.2 N oxalate d'ammonium - ac. oxalique - ac. ascorbique	10 mL	2.25	30 min	85°	Oui	20 mL d'eau	Oui
5		<i>Matière organique</i>	solution 0,02N de HNO ₃ + H ₂ O ₂ 35%	10 mL	2	5h	85°	Oui		Non
5b	<i>Oxydable</i>	<i>Empêche adsorption des métaux sur les sédiments oxydés</i>	solution d'acétate d'ammonium 3.2N	10 mL	2	30 min	25°	Oui	10 mL d'eau	Oui
6	<i>Sulfures</i>	<i>ETM liés aux sulfures</i>	solution 8N de HNO ₃	5 mL	2	3h	85°	Oui	20 mL	Oui
7	<i>Résiduelle</i>	<i>silicates et oxydes primaires</i>	protocole de digestion acide				90°	ultrasons	Non	Non

Les résidus d'une même échantillon (G8) traité par la procédure originale et par la procédure prolongée avec étape « sulfures », ont été soumis à la Microscopie Electronique de Balayage (MEB) pour comparer leur composition minéralogique. L'objet ultime de cette étude était de vérifier si cet échantillon traité par l'étape sulfure de la procédure prolongée présentait encore des sulfures dans la fraction résiduelle, comme c'était le cas de la fraction résiduelle obtenue pour la procédure originale de Leleyter et Prosbt (1999). En effet, cet échantillon traité par la procédure prolongée ne présente pas de sulfures, et conserve des matériaux intègres de phases minéralogiques résiduelles (silicates, oxydes primaires).

D'autres échantillons (P1, M10) traités par la procédure prolongée ont été aussi observés par Microscopie Electronique de Balayage (MEB) pour vérifier le contenu minéralogique de la fraction résiduelle. Dans aucun des cas, la présence de sulfures a été constatée. Ces mêmes échantillons ont été également testés par la technique EXASF (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) pour analyser si dans ces résidus d'extractions, le zinc était encore lié à des blends (ZnS), avec de résultats négatifs. Plus de détails sur ces études sont présentés dans le chapitre III de ce travail.

II.2.8 Techniques d'analyse

II.2.8.1 Caractérisation chimique des échantillons aqueux

II.2.8.1.1 Détermination des métaux lourds et des éléments traces (terres rares incluses).

Les concentrations des éléments traces ont été obtenues par analyse ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometer*, Elan 6000, Perkin-Elmer) au LMTG. Dans les cas de fortes concentrations, Fe, Mn et Al, ont été également analysés par d'absorption atomique (AAS, 5100 PC Perkin-Elmer).

Le service ICP-MS du LMTG utilise deux standards internes qui sont introduits dans l'échantillon en quantité connue à analyser. Le premier, ^{115}In , est utilisé pour corriger les variations du signal, le second, ^{187}Re , sert à valider la correction apportée (Valladon *et al.*, 2005). Les concentrations en solution sont déterminées selon l'équation (II.1) suivante :

$$C = (X/\text{In})_{\text{éch}} \times (\text{In}/X)_{\text{st}} \times (C_x/C_{\text{In}})_{\text{std}} \times C_{\text{aj}} \times (V_{\text{in}}/V_{\text{éch}}) \quad \text{Eq. II.1}$$

$(X/\text{In})_{\text{éch}}$, est le rapport du nombre de coups de l'isotope de l'élément X et ^{115}In dans l'échantillon ; $(\text{In}/X)_{\text{st}}$, est le rapport du nombre de coups entre ^{115}In et l'isotope de l'élément X dans le standard ; $(C_x/C_{\text{In}})_{\text{std}}$, est le rapport de concentration entre l'isotope de l'élément X et ^{115}In dans le standard ; C_{aj} , est la concentration en In de la solution In/Re ajoutée ; V_{in} , est le volume de solution d'InRe ajoutée ; $V_{\text{éch}}$, est le volume d'échantillon.

Le calcul des concentrations en utilisant l'équation ci-dessus est automatisé par une Macro VBA Excel (Fred.xls, Valladon *et al.*, 2005), Les corrections des interférences dues aux oxydes et hydroxydes décrites par Aries *et al.* (2000) pour calculer la concentration des éléments sont prises en compte.

A chaque passage des échantillons à l'ICP-MS, la qualité d'analyse a été vérifiée avec le standard international d'eau de rivière SLRS4 (Yeghicheyan *et al.*, 2001). Le limite de détection varie pour chaque analyse, mais en général les limites pour les éléments concernés dans ce travail sont :

<0.1 $\mu\text{g l}^{-1}$ pour Sc, Cd, Ni, Cu, As, Sn, Mn, Ti et Pb ;

<2.8 $\mu\text{g l}^{-1}$ pour Zn et Al ;

<7 $\mu\text{g/L}$ pour Fe.

L'écart analytique est en général inférieur à 10%.

II.2.8.1.2 Détermination des Eléments Majeurs

Toutes les analyses ont été effectuées au Service de Chimie du LMTG. Compte tenu des fortes concentrations en éléments majeurs de certains échantillons, notamment du secteur le plus affecté par la contamination minière, les échantillons ont été dosés plusieurs fois pour obtenir un facteur de dilution le plus adapté possible à la technique utilisée.

II.2.8.1.2.1 Mesure des Cations

Les concentrations des cations majeurs (Ca, K, Na, Mg, Fe, Al, Mn) ont été mesurées par spectrométrie d'absorption atomique (AAS) 5100 PC (Perkin-Elmer). Les échantillons destinés au dosage de Mg^{2+} et de Ca^{2+} subissent un ajout de La afin d'éviter des interférences. L'imprécision sur la mesure est inférieure à 5% (Causserand, *pers. comm.*). Lorsque les analyses dépassaient cette limite, les échantillons ont été systématiquement redosés. Chaque série et chaque élément dosés ont été vérifiés en analysant le standard international d'eaux de rivière (BMOOS), à la seule exception du fer.

II.2.8.1.2.2 Mesure des Anions

La chromatographie ionique a permis l'analyse des anions (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- et F^-) en utilisant une colonne AS-14 (DIONEX-DX300). Chaque série et chaque anion dosés ont été calibrés par l'analyse du standard international d'eaux de rivière (BMOOS). L'imprécision sur la mesure est inférieure à 5% (Escalier et Levet, *pers. comm.*).

Les déterminations de l'alcalinité et du pH ont été réalisées avec un titrateur automatique 716 DMS Titrimo (Metrohm). L'imprécision sur la mesure est inférieure à 3%. Pour calibrer la mesure, la fonction de Gran a été utilisée.

II.2.8.1.2.3 Autres mesures

La silice a été dosée par colorimétrie automatisée (Technicon Autoanalyzer II). L'imprécision sur la mesure est inférieure à 5% (Carayon, *pers. comm.*).

Enfin, les analyses de COD ont été obtenues grâce à un analyseur TOC 5000 (Shimadzu). Chaque série dosée a été également calibrée par l'analyse du standard international d'eaux de rivière (BMOOS). L'imprécision sur la mesure est inférieure à 15% (Lagane, *pers. comm.*).

II.2.8.2 Caractérisation chimique des échantillons solides

II.2.8.2.1 Détermination des teneurs totales des ETM

Comme pour les eaux, les solutions obtenues des digestions acides des sédiments et des roches ont été analysées par ICP-MS (Elan 6000, Perkin-Elmer) pour déterminer la teneur des métaux et des éléments traces. Dans les cas de fortes concentrations en dehors de la gamme de l'ICP-MS, notamment pour Fe, Mn et Al, ces éléments ont été également analysés par absorption atomique (AAS, 5100 PC Perkin-Elmer, §II.2.8.1.1).

II.2.8.2.2 Détermination de la composition minéralogique et chimique des minéraux

Les techniques de microscopie de réflexion, de diffraction de rayons X (XRD) et de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été utilisées pour déterminer la minéralogie et la composition chimique des minéraux des échantillons, dans le but de déterminer les minéraux primaires, secondaires et en traces en présence et leur état d'altération.

Des études de détail sur certaines éléments, notamment le zinc, l'arsenic, le cadmium, ont été réalisées à l'aide de la Microsonde électronique Camebax.

La technique EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) a été utilisée pour déterminer la position du zinc dans les différentes phases minéralogiques, notamment dans les phases secondaires et amorphes, ainsi que dans les phases mineures non détectables par les autres techniques afin de déterminer sa disponibilité potentielle.

Ces approches apportent des résultats complémentaires de ceux obtenus par l'extraction séquentielle.

II.2.8.2.2.1 Détermination minéralogique par microscopie de réflexion

Les échantillons des roches ont été examinés par microscopie de réflexion. Cette technique rend possible l'observation des minéraux opaques à la lumière transmise, tels que les sulfures. Le matériau utilisé est le microscope Olympus BH-2, qui est relié à un ordinateur doté du logiciel Focus 2000 (v 5.3) pour l'obtention des images.

II.2.8.2.2.2 Détermination minéralogique par DRX

La diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée sur poudre totale et appliquée à la fraction inférieure à 2 mm pour tous les échantillons des sédiments. Cela a permis d'identifier qualitativement les minéraux majeurs bien cristallisés (>1%) des échantillons étudiés. Technique bien connue et aux principes simples, elle applique la loi de Bragg (Eq. II.2).

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Eq. II.2

où : θ (theta) est l'angle de diffraction d'un rayonnement ; λ (lambda) est la longueur d'onde émise par une anticathode ; d est la distance atomique entre deux plans d'un même cristal ; n est un numéro entier.

La source anticathodique étant connue et les angles de diffraction mesurés, la distance atomique est obtenue par application de l'équation II.2. La distance atomique (d) ou interréticulaire des cristaux est caractéristique de chaque minéral, ceci permet l'identification des différents minéraux.

Tous les analyses ont été réalisées dans le service de DRX du LMTG sur poudre totale en utilisant une anticathode de cobalt (Co Ka), dont la longueur d'onde est : 1.789Å. Le temps d'acquisition est de 1800 s et la charge électrique utilisée fut 40 kV (Thibaut, *pers. comm.*). L'identification des minéraux a été effectuée par comparaison avec les raies décrites par les fiches minéralogiques des bases de données PCPDFWIN (JCPDS-ICDD, 1997) et X-RAY Spacing – <http://webmineral.com/X-Ray.shtml> – (Barthelmy, 2005). Les résultats ainsi obtenus donnent un panorama de la minéralogie de chaque point échantillonné.

Toutefois, pour les minéraux faiblement cristallisés où de taille granulométrique très fine, telle que les argiles, la DRX ainsi appliquée n'est pas adaptée. Pour cela, la fraction inférieure à 2 μ m a été analysée séparément.

La détermination des argiles est effectuée par diffraction des rayons X du même échantillon sur trois lames ayant subi des traitements différents : « normale », « chauffée » (disparition de la kaolinite) et « glycolée » (identification des argiles gonflantes). L'analyse est réalisée pendant 900 s. Pour l'identification des argiles, la procédure appliquée a été la même que pour les autres échantillons examinés, mais doublée d'une comparaison automatique avec des diffractogrammes témoins des

différentes argiles avec des pôles purs et mélangés (fournis par Lagane, *pers. comm.* et ceux de Fagel, 2005) en utilisant un fichier Excel développé spécialement pour ce travail.

II.2.8.2.2.3 Détermination chimique et minéralogique par MEB et EDS

Les déterminations chimique et minéralogique ont été réalisées dans le Service de Microanalyses et de Microscopie Electronique du LMTG, sur un Microscope Electronique à Balayage (MEB) 6360 LV (*Low Vacuum*) de marque JEOL associé à un Spectromètre à Dispersion d'Energie (EDS) SDD (*Sahra Silicon Drift Detector*) de marque PGT. Les échantillons analysés sont présentés sous forme de poudre recouverte, par évaporation, d'une fine couche de carbone de 20 à 50 nm d'épaisseur. Afin d'éliminer les charges résiduelles accumulées en surface durant l'analyse, les images ont été effectuées sous vide poussé :

- soit en mode rétrodiffusé (BEC, *Backscattered Electron Composition*) ;
 - soit en mode secondaire (SEI, *Secondary Electron Image*) ;
 - soit en mode dit *shadow* (BES, *Backscattered Electron Shadow*) ;
- avec une tension d'accélération comprise entre 15 et 20 kV (Aigouy, *pers. comm.*).

Les images obtenues en mode secondaire (SEI) nous ont permis de mettre en évidence la morphologie de l'échantillon. Certains échantillons ont nécessité l'emploi du vide partiel (10 à 70 Pa), les images sous vide poussé faisant apparaître des zones à fortes accumulations de charges électroniques. Ce phénomène était dû au relief trop accentué de l'échantillon qui rendait la couche de carbone inopérante à certains endroits. Le mode rétrodiffusé (BEC) nous a permis de caractériser l'échantillon en fonction de sa chimie. Les images sont alors constituées de zones claires caractéristiques de la présence d'éléments lourds (de majeur numéro atomique – Z –) comme les ETM et de zones plus sombres associées aux éléments légers (Chomel, 1990). Ce mode facilite la recherche des zones d'intérêt. Le mode « BES » a été utilisé, pour obtenir des images où se conjugaient les avantages du mode rétrodiffusé (BEC, contraste de composition) et du mode secondaire (SEI, contraste topographique).

Les spectres d'énergie acquis avec l'EDS ont permis de caractériser la chimie des minéraux étudiés. Les éléments métalliques à faible concentration dans l'échantillon, n'ont été identifiés que si plusieurs raies étaient présentes.

II.2.8.2.2.4 Détermination chimique et minéralogique par Microsonde Electronique

Cette technique a été utilisée sur un nombre réduit d'échantillons. Le travail a été réalisé avec la microsonde Cameca SX50 du Service de Microanalyses et Microscopie du LMTG. Les échantillons ont été préparés sous forme de lames minces polies (§ II.2.5.3.2) recouvertes par une couche de carbone conductrice d'environ 50 nm (évaporateur Edwards Auto 306T).

Deux types de programmes ont été utilisés : un pour les oxydes et un pour les sulfures réalisés suite à la calibration d'étalons spécifiques (métaux purs et minéraux naturels ou synthétiques). Le temps de comptage était de 10s pour chaque élément, sauf pour le cadmium dans le programme sulfures qui a été mesuré pendant 20 s. Pour le programme d'analyse d'oxydes la tension d'accélération était de 15kV et de 25kV pour les analyses des sulfures, la taille du faisceau était de 2 x 2 μm avec un courant sonde de 20 nA pour les deux programmes (De Parseval, *pers. comm.*).

En fonction des conditions décrites, les limites de détections ont pu être définies par traitement statistique des taux de décomptage pour les éléments considérés dans ce travail (Tab II.IV). Dans le tableau II.IV, sont reportées les limites de détection en fonction du type d'analyses effectué (selon le type de programme).

Tableau II.IV. Limite de détection pour les ETM analysés à la microsonde Camebax (mg Kg^{-1}).

NB : Nd : pas de données.

Programme	Fe	As	Zn	Sn	Pb	Cd	Cu
Sulfures	471	1032	703	797	1997	785	603
Oxydes	928	1118	2016	954	2930	Nd	Nd

II.2.8.2.2.5 Détermination chimique et minéralogique du zinc par EXAFS

La technique de détermination de la structure fine par le spectre d'absorption de rayons X (EXAFS - *Extended X-ray absorption Fine Structure*) a été utilisée en outre pour déterminer la position du Zn dans les minéraux et en particulier dans certains minéraux traces ou mal cristallisés. En outre, elle permet une approche complémentaire des extractions séquentielles (Isaure *et al.*, 2002). Cette technique physique présente deux intérêts majeurs : elle ne nécessite aucun conditionnement particulier de l'échantillon, et peut être mise en œuvre sur des matrices brutes non perturbées ; de plus, elle est sensible à l'ensemble des espèces chimiques présentes, et ceci avec des seuils de détection inférieurs aux concentrations rencontrées dans les milieux industriels contaminés (Manceau *et al.*, 2000). Cependant, ces espèces étant déterminées par décomposition spectrale à partir d'une base de données de composés de référence, les solutions mathématiques ne sont généralement pas uniques quand il existe plus de deux ou trois espèces principales. Dans l'idéale, il faudrait pouvoir identifier individuellement chacune des formes porteuses. Cette analyse mathématique a été effectuée dans le cadre d'un projet mené A. Probst (au LMTG) et M. P. Isaure (LGIT, Grenoble).

Les expérimentations ont été réalisées sur la ligne FAME (BM32b, *French Absorption spectroscopy beamline in Material and Environmental science*) de l'Installation Européenne de Rayonnement Synchrotron (ESRF - *European Synchrotron Radiation Facility*). Les mesures ont été faites selon deux modalités : en faisceau transmis (transmission) ou par absorption de rayons X. La première voie a été utilisée pour les échantillons où la concentration était très élevée en Zn ($>2000 \text{ mg Kg}^{-1}$). La seconde a été appliquée sur des échantillons de faible concentration ($<1000 \text{ mg Kg}^{-1}$). Pour les

échantillons proches du seuil de détection ($<200 \text{ mg Kg}^{-1}$), plusieurs spectres ont été obtenus pour avoir une meilleure moyenne statistique.

Les détecteurs utilisés sont des diodes pour le mode transmission et avec le Canberra à 30 éléments en germanium (Ge) pour l'absorption de rayons X. Les détecteurs ont été calés à l'énergie de 9.659 keV pour étudier Zn, et des étalons ont été utilisés pour Zn.

Les échantillons considérés ont porté sur un nombre réduit de points du site de Milluni, mais de nature variée (sédiments, déchets miniers) en considérant l'échantillon total, différentes tailles granulométriques et des résidus des extractions séquentielles.

Les échantillons en poudre ont été comprimés en pastilles (de taille d'une aspirine), montés ensuite sur un cadre en carton, et fixés avec un ruban adhésif spécial. Cet ensemble a été positionné sur un port-échantillon mobile (Fig. II.9). Quand l'échantillon dépasse largement 1% de concentration en Zn, la pastille était constituée d'un mélange à l'aide d'un matériau inerte, amenant donc à une dilution connue. Devant le détecteur, ont été placés un filtre de cuivre pour éviter des interférences dues au fer et un masque de plomb pour limiter l'influence du faisceau diffusé.

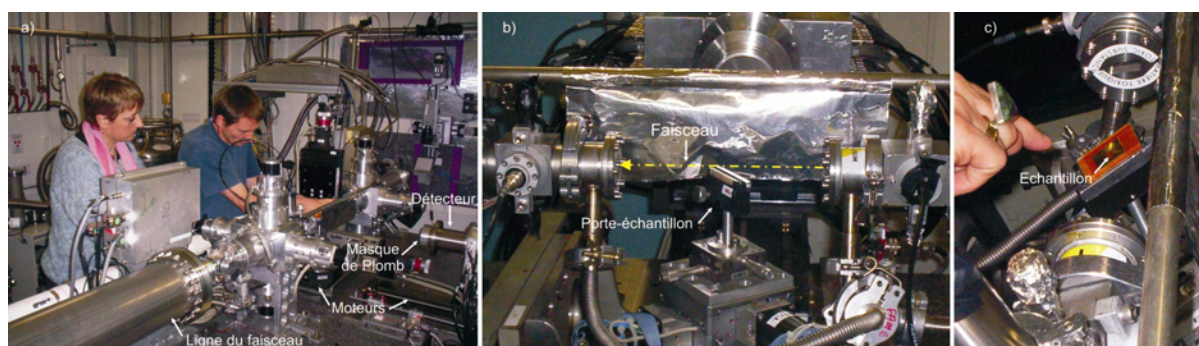


Figure II.9. a) Vue générale du dispositif. b) Détail du porte-échantillon. c) Echantillon déjà placé.

II.2.8.2.3 Déterminations supplémentaires faites sur les sédiments des carottes

Des techniques supplémentaires ont été appliquées sur les échantillons obtenus à partir des carottages effectués dans les lacs et tourbières du Val de Milluni. La détermination de certains paramètres comme la densité, le carbone organique, ou l'azote peut être révélatrice de discontinuités ou de tendances liées au processus de sédimentation au sein des sédiments échantillonnés. Il en est de même pour certains isotopes $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ et $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$. En parallèle, à l'étude de la sédimentation de métaux, l'objectif premier des carottages était de caractériser l'historique de la contamination de la région de Milluni et pour cela des datations ont été réalisées. Les techniques utilisées sont détaillées ci-dessous.

II.2.8.2.3.1 Détermination de l'humidité et de la densité

Ces mesures ont été effectuées en Bolivie avant l'envoi des échantillons en France (détaillé dans le point II.2.2.3). Les échantillons étant collectés dans des éprouvettes graduées en volume et de poids connus, la différence entre poids humide et sec représente l'humidité (Eq. II.3). La centrifugation des échantillons permet de mesurer le volume, et sa relation avec le poids sec définit la densité (Eq. II.4).

$$\text{Humidité} = \text{poids humide} - \text{poids sec} \quad \text{Eq. II.3}$$

$$\text{Densité} = \text{poids sec} / \text{volume échantillon} \quad \text{Eq. II.4}$$

II.2.8.2.3.2 Détermination du carbone organique, de l'azote et des rapports isotopiques $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ et $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$

La préparation des échantillons a été réalisée en Bolivie. Une acidification à l'acide chlorhydrique (HCl, 2N) a été effectuée pour éliminer le carbone inorganique associé aux carbonates. Ensuite, les échantillons ont été séchés à température ambiante et une quantité variable entre 5-40 g de sédiment a été pesée, broyée et placée dans des capsules d'étain (Fig. II.10). Le carbone organique (Corg.), l'azote (N) et les rapports d'isotopes stables $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ et $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ont été déterminés sur un spectromètre de masse Europa Hydra 20/20 équipé d'un module de combustion Anca-GSL (analyseur élémentaire et purificateur de gaz) par le Service d'Isotopie Stable de l'Université de Californie à Davis (EEUU).

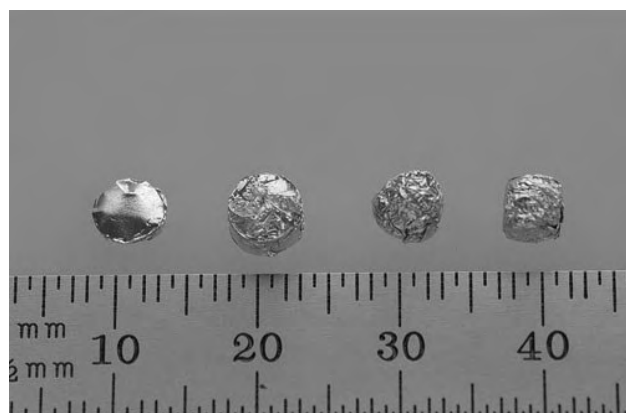


Figure II.10. Capsules d'étain (photo D. Harries).

II.2.8.2.3.3 Datation par le plomb 210 (^{210}Pb)

La méthode de datation ^{210}Pb est particulièrement intéressante pour son application dans des problèmes environnementaux qui peuvent permettre de dater la colonne sédimentaire de lacs ou de tourbières (Appleby *et al.*, 1997), en raison de la période moyenne assez courte (Appleby et Oldfield, 1978) de cet isotope (22.26 ans). Cela permet une période de datation jusqu'à 200 ans. L'analyse de ^{210}Pb

par spectrométrie est fondée sur le principe de l'équilibre radioactif entre cet isotope et son petit-fils le polonium-210 (^{210}Po). Les échantillons ont été analysés six mois après le prélèvement pour respecter cet équilibre (Roulet *et al.*, 2000).

Les échantillons ont été envoyés secs et finement broyées à My Core Scientific Co. (Ontario, Canada) pour leur préparation et datation par spectrométrie alpha. Les résultats ont été traités en utilisant le modèle CRS par M. Roulet (plus de détails sur cette méthode voir Sonke *et al.*, 2003).

II.3 Calculs pour l'estimation de l'intensité de la contamination et de flux métalliques

II.3.1 Estimation de l'intensité de la contamination

Pour estimer l'intensité de la contamination des indices ont été utilisés, leur principe est fondé sur la comparaison des valeurs mesurées par rapport à des valeurs références telle que les moyennes des teneurs en éléments de la croûte terrestre.

II.3.1.1 Définition et calcul du facteur d'enrichissement (EF)

La détermination de la teneur métallique dans le milieu naturel peut être un indicateur de contamination, cependant elle ne fournit pas d'indication sur la nature et de l'intensité de la contamination. Le facteur d'enrichissement (EF) a été proposé pour discriminer les apports anthropiques des sources naturelles, et ainsi définir l'intensité de la contamination. EF a été conçu pour des études de pollution métallique dans des tourbières (Shotyk, 1996). Sa conception a été inspirée par analogie des indices de météorisation, ces indices utilisent la comparaison entre les éléments mobiles par rapport à des éléments conservatifs. L'élément conservatif est utilisé pour quantifier le gain d'un élément dans un produit d'altération par rapport à la roche mère et ainsi définir un apport anthropique (Shotyk *et al.*, 2000). Le facteur d'enrichissement fourni le nombre de fois qu'un élément est enrichi par rapport à l'abondance de cet élément dans le matériau de référence (p.e., croûte terrestre, Eq. II.5). Son calcul a été défini en rapportant la teneur d'un élément contaminant de l'échantillon à la concentration d'un élément réputé relativement immobile de cet échantillon (éch), comparé avec le même rapport trouvé dans le matériau de référence (RM). Le scandium (Sc) a été choisi comme élément immobile de référence pour réaliser ce calcul, la discussion sur ce choix est présenté dans le chapitre III.

$$EF = \frac{([M]/[Sc])_{\text{éch}}}{([M]/[Sc])_{\text{RM}}} \quad \text{Eq.II.5}$$

où EF, facteur d'enrichissement ; [M], concentration en métal étudié ; [Sc], concentration en scandium ; éch, échantillon ; RM, matériaux de référence.

II.3.1.2 Définition et calcul de l'index de Géoaccumulation (I_{geo})

Un second critère pour évaluer l'intensité de la pollution métallique est l'index de géoaccumulation (Müller, 1969). Cet index de caractère empirique compare une concentration donnée versus une valeur considérée comme fond géochimique (Eq. II.6). En outre, Müller (*op. cit.*) a défini une échelle avec six classes d'index de géoaccumulation (Tab. II.V).

$$I_{geo} = \log_2 (C_n / 1.5 B_n) \quad \text{Eq. II.6}$$

où I_{geo} , Index de géoaccumulation ; \log_2 , logarithme de base 2 ; n, élément considéré ; C, concentration mesurée dans l'échantillon ; B, fond géochimique ; 1.5, facteur d'exagération du fond géochimique, dont la fonction est de prendre en compte les fluctuations naturelles du fond géochimique.

La simplicité du calcul de cet index nous permet de comparer facilement avec des données d'autres régions étudiées dans le monde et d'utiliser différents fond géochimiques pour effectuer de nombreuses comparaisons.

Tableau II.V. Classes définies par l'index de géoaccumulation.

Valeur de l'index (I_{geo})	Classes I_{geo}	Intensité de la pollution
$I_{geo} > 5$	6	Contamination extrême
$4 > I_{geo} > 5$	5	Forte à extrême contamination
$3 > I_{geo} > 4$	4	Forte contamination
$2 > I_{geo} > 3$	3	Contamination modérée à forte
$1 > I_{geo} > 2$	2	Contamination modérée
$0 > I_{geo} > 1$	1	Sans à légère contamination
$I_{geo} < 0$	0	Sans contamination

II.3.2 Définition et calcul du flux métallique

Le couplage de données de débits et des données de concentrations géochimiques permet d'estimer le flux métallique. Le type de transfert de chaque métal lourd (soit en solution ou en matière en suspension) peut ainsi être évalué, et l'exportation métallique au sein du bassin considéré peut être ainsi comparée avec celle d'autres bassins étudiés dans le monde.

Le flux métallique considéré est la somme de l'exportation métallique sous forme dissoute et par les matières en suspension (Eq. II.7). Les sédiments de fonds n'ont pas été pris en compte.

$$\Phi_{Totn} = \Phi_{Dn} + \Phi_{MESn} = (C_{Dn} * Q) + (C_{MESn} * Q) \quad \text{Eq. II.7}$$

Φ_{Totn} , flux total d'un élément "n"; Φ_{Dn} , flux dissous de l'élément "n"; Φ_{MESn} , flux de matières en suspension de l'élément « n »; C_{Dn} , concentration de l'élément "n" en phase dissoute; Q, débit instantané de la rivière échantillonnée; C_{MESn} , concentration de l'élément "n" dans les matières en suspension (MES) fois la teneur en MES des eaux considérées.

Le flux ainsi déterminé est instantané, cela peut s'exprimer en g s^{-1} , pour des périodes de débits « usuels », c'est-à-dire hors crues. Dans ce cas, l'extrapolation de ce flux instantané à la durée d'une journée peut être valable, le flux étant alors exprimé en Kg jour^{-1} . Les données peuvent être aussi rapportées à la surface du bassin étudié en $\text{g s}^{-1} \text{Km}^{-2}$, ce qui permet de définir le flux spécifique du bassin et le comparer à celui d'autres bassins versants.

II.4 Modélisation géochimique

La modélisation géochimique permet d'appréhender le rôle des phases minéralogiques dans le contrôle de la mobilité des métaux lourds des eaux étudiées. Les eaux de surface drainant des secteurs miniers peuvent présenter des concentrations proches ou en état de saturation pour certains éléments. La précipitation par saturation de ces minéraux peut entraîner la néoformation de phases minéralogiques qui peuvent constituer un piège pour les métaux lourds. Les index de saturation (Eq. II.8) ont été calculés grâce au logiciel de modélisation géochimique WATEQ4F (Ball et Nordstrom, 1991).

$$\text{SI} = \log (\text{IAP}/\text{Ksp}) \quad \text{Eq. II.8}$$

SI, index de saturation ; IAP, produit de l'activité ionique ; Ksp, produit de solubilité d'un minéral.

II.5 Estimation des volumes et tonnages affectés par l'activité minière

Les observations sur le terrain ont été fondamentales pour l'estimation de volumes affectés par l'activité minière. Ces observations ont été complétées avec des images obtenues de Google Earth à grande échelle pour les secteurs étudiés. Les images géoréférencées obtenues à partir de Google Earth ont été traitées à l'aide MapInfo, notamment pour déterminer des surfaces de la vallée affectées par l'activité minière. Les secteurs ont été définis à l'aide des observations de terrains (notes, photos, échantillons, position GPS) et élargis en cherchant à considérer des zones compatibles à la fois aux observations réalisées sur terrain et par les images satellitaires. Ainsi, chaque secteur défini comprend une zone d'image à caractéristique homogène. Il est bien connu que les zones à caractéristique homogène dans les images satellitaires ou les photos aériennes correspondent à des secteurs de composition lithologique ou végétale similaire (Lopez-Vergara, 1978). Une fois les superficies des secteurs établies et en fonction des épaisseurs des matériaux d'exploitation observées pour chaque secteur sur le terrain, des volumes ont pu être établis (Eq. II.9).

$$\text{Volume (m}^3\text{)} = \text{surface (m}^2\text{)} \times \text{épaisseur (m)}$$

Eq. II.9

Ensuite, en fonction des densités observées pour les échantillons de chaque secteur, ou des densités observées pour des sédiments similaires dans les carottes prélevées, le tonnage des sédiments a pu être déterminé (Eq. II.10).

$$\text{Tonnage (t)} = [\text{volume (m}^3\text{)} \times \text{densité (kg m}^{-3}\text{)}] / 1000$$

Eq. II.10

Cette approche fournit des estimations très simplifiées des volumes et des stocks présents dans la vallée. En effet, par exemple, cette approche ne prend pas en compte les variations existant dans l'épaisseur ou la densité des sédiments et des déchets miniers, une seule valeur d'épaisseur et de densité moyenne est choisie en fonction des observations de terrains. Cette considération est évidemment être très arbitraire et éloignée de la réalité dans certaines parties des secteurs considérés. Toutefois, pour une analyse plus approfondie, il faudrait davantage de mesures directes des variations de ces paramètres *in situ* que nous ne disposons pas. Cette approche simplifiée semble donc être la plus adaptée à l'information disponible pour cette analyse.

II.5.1 Détails sur les critères choisis pour la définition des secteurs considérés

Le stock considéré pour le secteur du Lac Ventanani (Fig. IV.2) comprend une fine couche de sédiments sableux mous d'un épaisseur de 2 cm environ sous laquelle se trouvent des niveaux plus grossiers où endurcis. La surface considéré (Fig. IV.2) comprend les dépôts de plage du lac dont une partie est submergée. La densité est celle obtenue pour les premiers centimètres de la carotte de Ventanani (V0).

Le canal des eaux de la mine vers le lac Jankho Kkota (J8) occupe une surface très réduite. Ce cours d'eau artificiel sur un lit de graviers, ne présente qu'un 1 cm d'épaisseur de sédiments riches en oxydes mous.

Le secteur des déchets miniers frais (M10, Fig. II.5c) se trouve aux alentours proches de la mine Milluni. La couleur gris obscur de l'image (Fig. IV.3) est clairement liée à la forte présence de sulfures frais dans ce secteur ; ce secteur est riche aussi en silicates, notamment en quartz. La puissance de ces déchets est très variable (d'un mètre à quelques centimètres), une épaisseur moyenne de 20 cm a donc été choisie en fonction des observations de terrain. Une densité de 2500 kg m⁻³ a été désignée comme représentative de ces déchets, par référence aux non oxydés riches en sulfures de la carotte de Milluni Grande.

Ces derniers déchets miniers présentent une auréole de déchets miniers oxydés (M2) à très oxydes (M6). Les densités ont été choisies d'après celles déterminées dans des sédiments analogues lors des carottages du lac Milluni Grande et des déchets miniers (M0). L'épaisseur considérée pour le secteur des déchets miniers oxydés (M2) est de 20 cm, en fonction des observations réalisées lors de

l'échantillonnage. L'épaisseur des déchets très oxydés est observable sur la figure II.5b-d, une puissance de 70 cm a été choisie pour ce secteur.

Les déchets miniers distants (M9, Fig. III.8) occupent une grande extension, l'épaisseur de ces déchets miniers peut être considérable pouvant atteindre une puissance de plus de 70 cm d'épaisseur. Toutefois, nous avons considéré une épaisseur de 15 cm compte tenue des incertitudes sur la variations de l'épaisseur dans le secteur. Une densité similaire à celle des déchets très oxydés a été sélectionnée (1700 Kg m^{-3}).

Enfin, les volumes et stocks considérés pour le secteur du lac de Milluni Chico et Milluni Grande ont pris en compte les nombreuses observations réalisées sur le secteur. Une épaisseur de 25 cm a été retenue pour tout la surface et les plages de Milluni Chico. En revanche, une épaisseur de 10 cm a été définie pour les sédiments accumulés durant la période d'activité minière (plus de détail chapitre V). Les sédiments de Milluni Chico sont essentiellement des oxydes, mais avec la présence de minéraux primaires, et déchets miniers. En revanche, les sédiments de Milluni Grande sont constitués d'un mélange d'oxydes et d'argiles de faible densité (800 Kg m^{-3}). L'extension de la surface considérée comprend les sédiments submergés lors du niveau maximal du lac et les sédiments situés dans le delta du lac.

II.6 Autres logiciels utilisés

Le logiciel libre Mr SID Geoviewer (v 2.1) nous permis d'obtenir les positions GPS des points échantillonnés sur l'image satellitaire Lansat S-19-15. Ces données ont été aussi vérifiées sur Google Earth. Ce dernier a permis également l'acquisition des images à une échelle plus grande (plus détaillée) de certains secteurs de la vallée que celle offertes par l'image Lansat S-19-15.

Les opérations de calculs ont été effectuées dans des fichiers Excel, en revanche la plupart des calculs statistiques et ainsi que les graphiques ont été réalisés à l'aide de Sigma Plot.

Les graphiques et figures plus complexes ont été préparées à l'aide de Corel Draw et Photo-Paint (v.10 et v.12).

Le traitement des références bibliographiques a été réalisé à l'aide de Endnote (v.8), et contrôlé avec les bases de données en ligne sur Internet : Georef, Scopus, Energy Citations et Ressources Documentaires de l'IRD.

II.7 Résumé des méthodologies et détail des échantillons analysés

Le tableau de l'annexe 5 présente en détail la localisation des points d'échantillonnage et la nature des échantillons étudiés, ainsi que les techniques appliquées.

Chapitre III

Caractérisation géochimique et minéralogique des sites et compartiments étudiés

III.1 Etude spatialisée des eaux de surface (éléments majeurs, métaux lourds, terres rares) en conditions hydro-climatiques contrastées

Le val de Milluni est composé de plusieurs secteurs (voir § II.1.1) physiquement distincts et qui sont drainés par des eaux aux caractéristiques géochimiques différenciées.

III.1.1 Variation spatiale et saisonnière des conditions physico-chimiques et des éléments majeurs

Les paramètres physico-chimiques et les concentrations des éléments majeurs des points de prélèvements principaux du bassin de Milluni (Fig. II.8) sont présentés dans le tableau III.1, plus particulièrement les points qui ont été échantillonnés pendant deux saisons hydrologiques contrastées, et notamment les points qui ont fait l'objet d'une suivi dans le temps. Les autres points d'échantillonnage peuvent être consultés en annexe 1.

Le total des sels dissous (TDS) des eaux varie largement pendant la saison humide (WS) de 5.3 mg.l⁻¹ à P1 (bassin amont, secteur Pata Kkota, Fig. II.3) jusqu'à 10954 mg.l⁻¹ dans le ruisseau drainant les déchets miniers au point M6 du secteur de Milluni Chico (MC, Tab. III.I, Fig. II.5d). Les valeurs de pH et de TDS (Tab. III.I) indiquent un très clair hiatus entre les eaux non contaminées ou légèrement contaminées (P1, J5, J9, V1, M3, G9, qui ont un pH neutre à légèrement acide et faible teneur de TDS) et les eaux contaminées par la mine (M1, M4, M6, M8, G8, qui présentent un pH très acide et des TDS très élevés). Tous les cations, notamment le fer (Fe) et l'aluminium (Al), présentent également une forte augmentation de concentrations après la mine. L'influence minière peut être aussi notée par la disparition des bicarbonates (HCO₃⁻¹), remplacés par des protons hydrogénés qui génèrent des eaux acides, enrichies en sulfates (SO₄⁻²).

La comparaison des différentes eaux de drainage a été réalisée à travers l'utilisation des diagrammes de Piper (1944). Ce type de diagramme représente la proportion des cations et des anions par rapport à la somme en équivalent l⁻¹ de l'ensemble des cations et des anions, respectivement. Cette représentation permet la comparaison d'eaux présentant des TDS très différents. Ainsi, la distribution des cations et anions le long de la vallée révèle trois secteurs principaux (Fig. III.I) : (1) le secteur amont du bassin, nommé Pata Kkota (PK, cercles noirs), dont les eaux sont dominées par Ca²⁺ et HCO₃⁻, (2) le secteur de Jankho Kkota (JK, carrés noirs) présente des eaux avec une composition variant d'une dominance en Ca²⁺ et HCO₃⁻ à une proportion équivalente en Ca²⁺ et Mg²⁺, et en HCO₃⁻ et SO₄²⁻; (3) enfin, un troisième secteur représenté par des triangles noirs, où les eaux sont principalement dominées par SO₄²⁻, et qui varie entre des eaux à proportions égales de Ca²⁺ et Mg²⁺ jusqu'à celles à dominance du pôle Mg²⁺. Ces dernières sont caractéristiques du secteur minier et de la zone en aval de celui-ci, i.e. les aires Milluni Chico (MC) et Milluni Grande (MG), respectivement.

Tableau III.I. Paramètres physico-chimiques et concentrations des éléments majeurs des eaux de surface des points principaux du bassin de Milluni. NB : WG WHO, normes guides pour la consommation d'eau potable de l'Organisation Mondiale de la Santé (O-P-S, 1987) ; wg : sans norme guide ; N : nombre d'échantillons ; le HCO_3^- n'a pas été mesuré pour les eaux acides ; quand il existe une seule mesure, elle est donnée comme valeur moyenne.

Pristine and slightly contaminated waters	Chemical parameters		pH						HCO_3^- (mg.l^{-1})						SO_4^{2-} (mg.l^{-1})						
	WG WHO		wg			wg			wg			wg			400			400			
	Points	n	Wet season			Dry season			Wet season			Dry season			Wet season			Dry season			
			Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max	
	P1	2			7.51			8.11			3.12			10.60			0.59			6.94	
	J5	15	6.60	6.94	7.99	6.40	6.74	7.64	7.2	15.7	19.7	10.1	16.6	20.9	10.6	14.6	22.2	13.7	38.1	74.0	
	J9	2			6.68			6.61			17.01			15.74			15.54			20.57	
	V1	2			4.87			4.74			1.36			1.40			27.99			25.00	
	M3	17	3.69	4.04	4.35	3.81	4.27	4.65						0.6	2.6	27.9	39.5	52.9	18.0	24.5	33.7
	G9	15	6.68	7.33	9.16	6.04	7.40	9.20	14.0	23.5	30.2	8.8	17.7	21.8	18.9	20.5	24.1	12.3	17.1	20.9	
	M1	15	2.56	2.72	2.86	2.58	3.05	3.29							897.4	1342.5	1553.7	756.9	1095.1	1633.9	
	M4	2			2.63			2.44									850.0			805.6	
	M6	2			2.67			2.86									1057.8			7186.1	
	M8	2			2.76			2.50									517.1			2291.2	
	G3	16	2.90	3.22	3.31	2.98	3.16	3.38							99.7	124.3	280.0	90.0	138.1	175.9	
	G8	15	2.70	2.82	2.90	2.70	2.83	3.02							310.0	463.0	540.0	260.0	349.3	471.4	

Pristine and slightly contaminated waters	Chemical parameters		TDS (mg.l^{-1})						Ca (mg.l^{-1})						Mg (mg.l^{-1})					
	WG WHO		wg			wg			wg			wg			wg			wg		
	Points	n	Wet season			Dry season			Wet season			Dry season			Wet season			Dry season		
			Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max
	P1	2			5.3			26.5			0.9			5.3			0.1			0.3
	J5	15	25.6	43.1	51.4	45.4	76.6	125.6	4.7	7.1	9.5	8.5	14.5	23.0	0.7	1.4	1.9	1.8	3.0	5.3
	J9	2			46.2			50.6			8.7			10.0			1.4			2.2
	V1	2			43.0			36.2			3.9			3.7			3.1			2.8
	M3	17	37.5	55.3	73.8	27.6	35.4	48.4	3.5	4.1	4.7	2.7	3.2	4.4	2.4	3.3	4.0	2.0	2.3	3.2
	G9	15	45.2	61.2	70.1	29.2	47.8	58.4	6.8	8.6	9.2	5.1	8.8	12.1	1.3	3.2	4.3	1.2	1.7	2.2
	M1	15	1312	1936	2218	1154	1622	2286	30.3	42.9	55.5	37.4	50.9	69.2	38.0	58.9	66.8	30.6	52.1	78.8
	M4	2			1219			1191			25.3			16.5			31.1			20.3
	M6	2			1481			10954			30.2			57.8			32.1			178.6
	M8	2			725			3454			14.4			45.1			19.5			45.2
	G3	16	132	167	379	125	187	231	5.6	6.9	11.5	5.9	9.7	12.1	6.9	8.4	14.5	7.0	10.6	12.9
	G8	15	407	643	797	379	490	634	10.5	15.1	18.0	7.2	13.3	26.8	12.3	18.8	23.0	8.8	16.9	33.9

Pristine and slightly contaminated waters	parameters		Eh (mv)						Fe (mg.l^{-1})						Al (mg.l^{-1})					
	WG WHO		wg			wg			0.3			0.3			1.43			1.43		
	Points	n	Wet season			Dry season			Wet season			Dry season			Wet season			Dry season		
			Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max
	P1	2			150			22			0.04			0.06			0.01			0.01
	J5	15	118	194	276	185	230	268	0.01	0.12	0.25	0.01	0.07	0.19	<0.01	0.01	0.04	<0.01	<0.01	0.01
	J9	2			160			153			0.08			0.01			0.01			0.01
	V1	2			384			229			0.11			0.13			0.23			0.13
	M3	17	422	438	457	285	321	384	0.14	0.54	1.22	0.05	0.16	0.65	0.23	0.76	1.46	0.16	0.31	0.57
	G9	15	129	213	308	184	293	357	0.01	0.18	0.3	0.01	0.08	0.3	0.02	0.08	0.3	<0.01	0.02	0.07
	M1	15	413	420	425	319	363	407	194.6	366.7	437.1	152.3	252.9	309.6	3.0	10.5	13.9	3.6	5.4	7.4
	M4	2			476			467			226.7			122.8			6.0			1.9
	M6	2			434			287			277.4			2905.0			21.1			24.6
	M8	2			429			362			123.0			904.7			4.5			4.4
	G3	16	476	478	480	353	434	488	4.7	7.1	11.5	7.8	14.5	21.5	1.9	3.6	13.5	0.4	1.8	3.4
	G8	15	554	562	571	522	531	537	49.0	97.9	151.9	44.1	58.3	80.1	1.8	3.8	5.9	2.3	3.1	3.7

Le potentiel redox (Eh, Tab. III.I) des eaux de surface est très élevé pour les eaux des effluents de la mine (M1, M4), mais aussi pour les eaux influencées par le drainage acide des zones d'activités minières (M3, M6, M8, G3, G8). Les eaux non contaminées, y compris celles qui drainent le fond géochimie du secteur minier (V1), présentent des valeurs d'Eh plus faibles pendant les différentes saisons échantillonnées que les zones affectées par l'activité minière. Il y a une tendance à la décroissance du potentiel redox de la saison humide à la saison sèche le long la vallée.

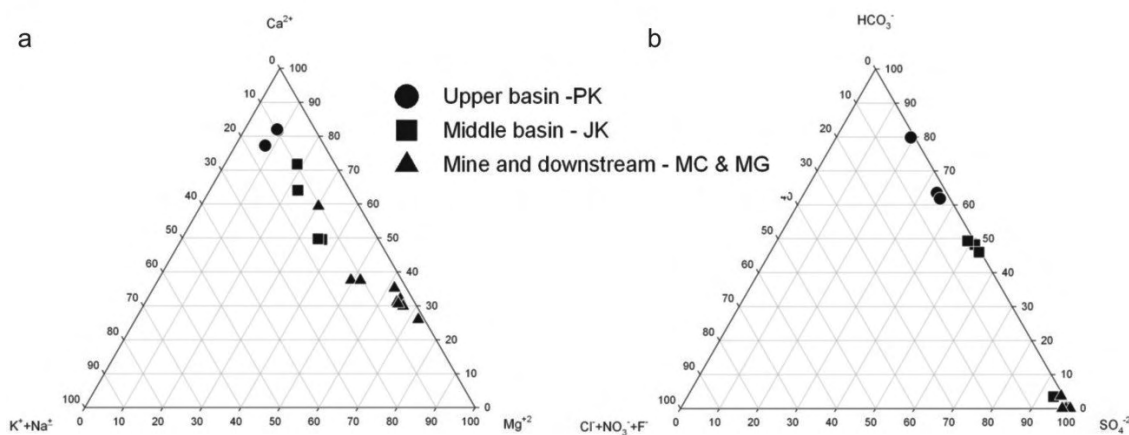


Figure III.1 Variation de la composition chimique des éléments majeurs dans les eaux du bassin du Milluni pendant la saison humide. a, distribution relative à la proportion des concentrations de chaque cation ; b, distribution relative à la proportion des concentrations des anions. NB : PK, secteur de Pata Kkota ; JK, secteur de Jankho Kkota ; MC, secteur de Milluni Chico ; MG, secteur de Milluni Grande.

Tableau III.II. Gammes de concentrations en silice et carbone organique dissous et leurs variations saisonnières pour différents points d'échantillonnage du Val de Milluni. NB : Les moyennes du COD sont calculées sur moins d'échantillons en raison de la perte de certains échantillons par éclatement de récipients d'échantillonnage en verre au cours du transport depuis la Bolivie ; quand il existe une seule mesure, elle est indiquée comme valeur moyenne.

	SiO ₂ (mg.l ⁻¹)						COD (mg.l ⁻¹)							
	Wet season			Dry season			Wet season			Dry season				
	Points	N	Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max
Pristine and slightly contaminated waters	P1	2	0.3			0.2			1.5			7.8		
	J5	15	0.1	1.6	2.7	0.1	0.2	0.4	0.5	1.8	2.5	0.6	1	1.8
	J9	2	1.8			0.1			2.8			2.5		
	V1	2	2.8			0.2			0.4			0.5		
	M3	17	0.1	2.5	3.8	0.1	0.2	0.3	0.4	0.8	2.1	0.3	1.1	3.5
	G9	15	0.1	1.7	2.6	0.1	0.3	0.9	1.6	3.3	5.2	0.8	1.6	2.2
Highly contaminated waters	SiO ₂ (mg.l ⁻¹)													
	Wet season			Dry season			Wet season			Dry season				
	Points	N	Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max
	M1	15	0.5	5.2	6.9	0.2	0.9	3.3	0.5	1.9	3.6	0.8	1.7	3.5
	M4	2	5.6			0.3			0.8			3.4		
	M6	2	10			0.9			1.3			3.5		
M8	2	4.2			0.5			1.1			1.7			
G3	16	0.5	3.6	5.2	0.2	0.5	0.9	0.4	0.7	1	0.3	0.9	3.1	
G8	15	0.2	2.3	3.7	0.1	0.5	1.4	0.7	1.3	2.1	0.4	1.2	2.3	

Les valeurs moyennes de concentration en silice et en carbone organique dissous (COD) sont présentées dans le tableau III.II. La silice est plus concentrée pendant la saison humide (WS), et les concentrations sont plus élevées dans le secteur contaminé par la mine. En revanche, le COD ne montre pas de tendance nette (Tab.III.II). Cependant, si l'on rajoute d'autres points en amont de la mine (P2, P5, Fig. III.2) et en considérant les valeurs obtenues pour les tourbières (T3, Fig. II.8), une tendance se dessine à la diminution de la concentration de COD en raison du processus de dilution opéré par l'augmentation du débit pendant la saison humide (SH, Fig. III.2). Cette tendance est beaucoup plus remarquable pour le secteur supérieur du bassin (secteur de Pata Kkota, ligne gris clair, Fig. III.2), que pour les secteurs de Milluni Chico et Milluni Grande (ligne en gris foncé pointillée, Fig. III.2). Toutefois dans le secteur de Jankho Kkota (JK, Fig. III.2), les points prélevés n'ont pas montré de grandes variations des concentrations de COD malgré les changements saisonniers. Les concentrations les plus élevées en COD se situent dans les cours d'eau du bassin amont ou dans des eaux non affectées par l'activité minière (P1, P2, P5, J7, M7) et dans les tourbières (T1, T2, T3, T4).

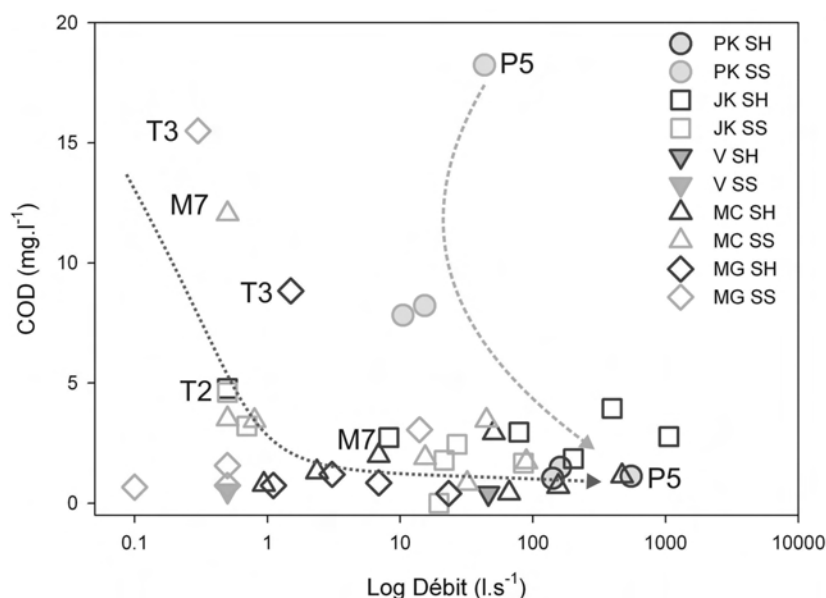


Figure III.2. Variation du COD en fonction du débit. Une couleur foncée identifie la saison humide (SH), une couleur claire est accordée à la saison sèche (SS). Le fond géochimique granitique est identifié par le trait plein clair, et le fond géochimique de la mine par le trait plein gris foncé. La ligne gris clair montre la tendance de dilution pour les secteur de Pata Kkota, et la ligne grise foncée signale la faible tendance dans les secteurs de Milluni Chico et Grande. NB : SH, saison humide ; SS, saison sèche ; PK, secteur de Pata Kkota ; JK, secteur de Jankho Kkota ; V, secteur de Ventanani ; MC, secteur de Milluni Chico ; MG, secteur de Milluni Grande.

Contrairement à la silice, les TDS présentent une diminution de la saison sèche (DS) à la saison humide (WS), pour la plupart des points échantillonnés dans la partie supérieure et intermédiaire du bassin (voir P1, J5 et J9, Tab. III.I), en raison du processus de dilution opéré par l'influence des eaux météoriques (Fig. III.3). Uniquement les eaux des effluents de la mine montrent une augmentation de la période sèche à l'humide. Les eaux qui sont composées de mélange de sources contaminées et naturelles d'origine

météorique (M3, M8, G3, G9, G8), présentent une évolution variable des TDS aux changements des saisons.

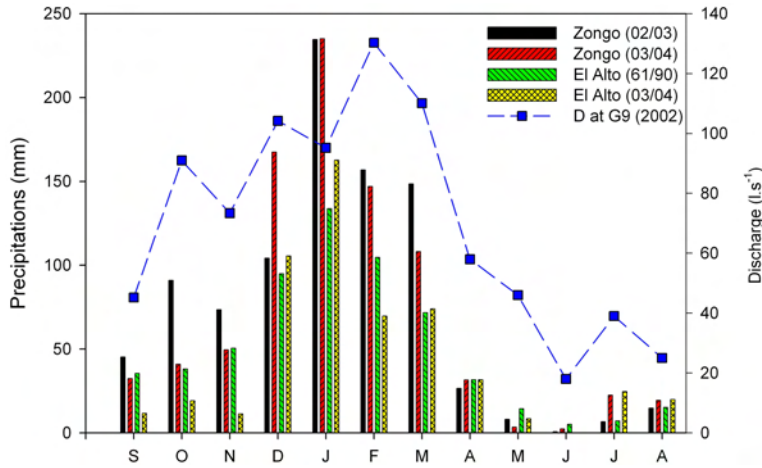


Figure III.3 Précipitation moyenne mensuelle du secteur supérieur du bassin (Zongo) de la période 2002-03 et 2003-04 (données du programme Great Ice IRD, pour plus de détails: voir Ribstein *et al.*, 1995 ; Wagnon *et al.*, 1999 ; Caballero *et al.*, 2004) ; précipitation mensuelle des périodes 1961-1990 et 2003-2004 pour le secteur d’El Alto (données du SENAMHI: <http://www.senamhi.gov.bo/meteorologia/climatologia.php>) ; débit mensuel moyen du canal by-pass (G9) mesuré pour l’année 2002 (données de Bolivian Power Company, Gousset A., *pers. comm.*).

La plupart des espèces chimiques dans les eaux très contaminées dépassent les normes de qualité de l’eau pour la consommation humaine proposées par l’Organisation Mondiale de la Santé (OMS : WG WHO, Tab. III.I). Quelques fois dans les eaux légèrement contaminées, la concentration maximale et moyenne du fer excèdent la norme guide ; très rarement, celle de l’aluminium a été dépassée au point M3.

III.1.2 Variation spatiale et saisonnière des métaux lourds

Les métaux lourds sont généralement trouvés dans l’environnement à l’état de traces, justifiant le fait qu’ils soient très souvent nommés en tant qu’Éléments Traces Métalliques (ETM). Dans notre secteur d’étude, cette dénomination n’est cependant pas adéquate compte tenu des concentrations enregistrées dans les secteurs fortement contaminés par l’activité minière (Tab. III.III). C’est pourquoi dans ce travail l’appellation courante de « métaux lourds » (suivant Callender, 2003, voir chapitre I) a été choisie englober pour les métaux et métalloïdes.

Le tableau III.III présente les concentrations en métaux lourds pour les différents points d’échantillonnage ; durant deux saisons hydrologiques contrastées du Val de Milluni. Comme pour les éléments majeurs, on note une forte augmentation des concentrations entre les eaux drainant les secteurs naturels et légèrement contaminés par l’activité minière, et les eaux fortement contaminées du secteur minier (Tab. III.III).

Tableaux III.III. Concentrations en métaux lourds aux points d'échantillonnage principaux du bassin de Milluni. NB : WG WHO, normes guides pour la consommation d'eau humaine de l'Organisation Mondiale de la Santé (O-P-S, 1987) ; wg : sans norme guide, N : nombre des échantillons ; quand il existe une seule mesure, elle est présente en tant que valeur moyenne.

Chemical WG WHO	Points	n	Zn (µg.l-1) 2000						Mn (µg.l-1) 500						As (µg.l-1) 10					
			Wet season			Dry season			Wet season			Dry season			Wet season			Dry season		
			Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max
Pristine and slightly contaminated waters	P1	2		13.4			0.5			6.4			8.3			3.7			4.4	
	J5	15	32.6	129.2	205.7	81.7	260.7	425.4	48.5	213.6	329.6	4.6	76.8	174.7	0.7	1.0	1.5	0.1	0.4	0.9
	J9	2		58.8			49.3			51.4			13.5			2.3			0.6	
	V1	2		1075.4			756.1			336.0			305.2			0.5			0.4	
	M3	17	1233.1	2111.4	3171.5	809.5	1175.3	1533.3	556.8	625.4	778.4	273.9	426.0	547.6	0.8	1.5	2.2	0.5	0.9	2.1
	G9	15	16.8	101.0	220.4	10.0	109.8	282.2	13.4	88.6	124.9	<0.1	43.1	160.1	1.1	1.9	3.0	0.5	1.5	3.2
Highly contaminated waters	M1	15	55124	74212	118794	78576	126433	165928	17512	28401	33536	14.5	27.2	35.2	23	1183	2279	40	115	232
	M4	2		53817			202327			13977			11.6		3558			573		
	M6	2		28087			488801			15508			105		4602			17756		
	M8	2		26678			114493			9346			25.6		636			1402		
	G3	16	2577	6886	25823	2086	4611	8838	1198	2527	12222	1.0	2.1	4.5	6.2	24	121	3.6	16	37
	G8	15	16053	29017	57152	22438	31373	39799	3857	8419	13247	5.5	7.2	9.2	19	77	170	16	29	37

Chemical WG WHO	Points	n	Cu (µg.l-1) 1300						Cd (µg.l-1) 3						Pb (µg.l-1) 10						
			Wet season			Dry season			Wet season			Dry season			Wet season			Dry season			
			Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max	
Pristine and slightly contaminated waters	P1	2		0.7			0.2			<0.1			<0.1			0.1			<0.1		
	J5	15	<0.1	0.5	1.1	0.1	0.3	0.5	<0.1	0.2	0.3	0.6	0.2	0.3	0.6	<0.1	0.1	0.3	<0.1	<0.1	0.3
	J9	2		3.3			0.9			0.1			0.2		19.0			<0.1			
	V1	2		51.7			31.1			3.6			2.5		0.2			<0.1			
	M3	17	49.5	85.5	129.2	37.4	60.2	92.3	4.6	9.8	15.4	3.4	5.2	7.6	1.5	3.9	10.9	0.7	2.4	3.8	
	G9	15	0.4	2.6	4.4	1.0	2.7	4.4	<0.1	0.3	0.5	<0.1	0.3	0.6	<0.1	0.3	0.9	<0.1	0.1	0.4	
Highly contaminated waters	M1	15	311	1867	2558	496	1157	1722	217	734	1010	315	441	590	5.3	22	36	3.8	8.1	13	
	M4	2		1518			2051			862			602		82			90			
	M6	2		1550			993			280			243		21			7.2			
	M8	2		877			477			185			225		17			8.2			
	G3	16	62	139	371	8.0	57	119	9.2	19	46	1.8	7.7	12	24	74	283	4.3	33	80	
	G8	15	276	511	766	344	516	649	47	103	167	76	99	127	5.9	15	24	5.5	9.5	12	

Dans les cas des eaux contaminées, une tendance générale de concentrations métalliques décroissantes peut être établie : Fe >> Zn > Mn ~ Al >> As ~ Cu > Cd >> Pb (Tab. III.I et III.III) ; elle comporte cinq ordres de grandeur de différences entre le fer et le plomb. Une tendance semblable peut être observée pour les eaux légèrement contaminées et les eaux naturelles (Fe ~ Zn > Mn ~ Al > As ~ Cu > Cd ~ Pb), mais elle ne porte que sur trois ordres de grandeur de différence entre fer et plomb, bien que quelques exceptions aient pu être détectées dans les eaux légèrement contaminées (M3 et J9).

La spéciation des métaux lourds calculée pour les eaux naturelles du fond géochimique de la mine et les eaux contaminées (J8, M1, M6, M8, G8, V1, annexe 2) montre que plus de 60% de la concentration de Zn, Cd, Cu, Ni, Fe, et Mn se trouve sous forme de cations libres et la fraction restante est complexée par des sulfates. Seul Pb présente des concentrations à plus de 60% complexées par les sulfates. As est principalement sous forme de H₂AsO₄⁻ (>70%).

De façon générale, les valeurs de concentrations moyenne en métaux lourds (Zn, Mn, As, Cd, Cu, Pb, Tab. III.III) des eaux du secteur minier (M1, M4, M6, Fig. II.8) sont au moins d'un ordre de grandeur supérieur à celles des eaux naturelles. La plupart des métaux lourds excèdent largement les normes guides de l'OMS dans les eaux contaminées par l'activité minière ; en revanche, à la sortie du système au lac de Milluni Grande, seuls Zn, Mn, As, Cd, et Pb excèdent ces normes, car les concentrations en métaux lourds décroissent fortement, mais restent de 7 fois à plusieurs ordres de grandeurs plus élevées que celles des fonds géochimiques (V1, P1), en particulier As, Zn et Mn. Pendant la saison humide (WS), même les eaux

légèrement contaminées (M3, J9) peuvent excéder certaines normes guides (Zn, Mn, Cd à M3 et Pb à J9) ; seul le cadmium dépasse la norme guide dans les eaux du fond géochimique de la zone minière (V1) pendant la saison humide. Quelques exemples des ces variations de concentrations sont données dans ce qui suit.

- Entre les concentration en Zn et Mn des eaux du secteur minier (M1, M4, M6) et celles drainant le secteur amont granitique (P1) il y a 3 ordres de grandeur (Tab. III.III).
- Les eaux naturelles et légèrement contaminées présentent quelques $\mu\text{g.l}^{-1}$, alors que les eaux du secteur minier présentent des concentrations en As qui atteint $18 \cdot 10^3 \mu\text{g.l}^{-1}$ pendant la saison sèche (DS, Tab. III.III).
- Dans le cas de Cu, les concentrations dans les eaux du secteur minier sont au moins 30 fois plus élevées que celles des eaux du fond géochimique.
- Dans le secteur de Milluni Chico (M1, M4, M6, M8), les concentrations en Cd des eaux égalent néanmoins soixante fois la valeur de la norme de l’OMS, et cinquante fois celle des zones de fond géochimique

La comparaison saisonnière met en évidence un contrôle des conditions hydrologiques sur les concentrations en métaux lourds (Tab. III.III). Généralement, les concentrations des métaux lourds (As, Pb, et de façon moins importante, Cu et Cd) augmentent pendant la saison humide, à l’exception du zinc dans les eaux fortement contaminées. L’arsenic suit généralement cette tendance, à l’exception des point M6 et M8.

II.1.3 Variation spatiale et saisonnière des terres rares (REE) dans les eaux de surface du Val Milluni

Les terres rares sont en très faibles concentrations dans les eaux de surfaces (Fleet, 1989). Les concentrations des terres rares légères (LREE) dans les rivières du monde sont plus élevées que celles des terres rares lourdes HREE (Gaillardet *et al.*, 2003), ce qui rend ces dernières plus difficiles à mesurer (Tab. III.IV). Dans le val de Milluni, les concentrations moyennes sont très faibles dans les secteurs des eaux naturelles et peu contaminées. Les concentrations moyennes sont ainsi exprimées en nanogramme par litre (Tab. III.IV). De ce fait, les concentrations moyennes des REE des eaux des ces secteurs ont des écarts-types plus élevés que les autres éléments mesurés par ICP-MS. En revanche, les eaux acides de la mine présentent des concentrations moyennes élevées en terres rares (exprimées en microgramme par litre), et des écarts-types faibles (Tab. III.IV).

II.1.3.1 Variation spatiale des concentrations et profils des terres rares (REE)

Dans le tableau III.IV, on peut distinguer les secteurs amont de la mine qui ne comportent pas l’unité géologique qui comprend la minéralisation (Fm. Cataví), où les concentrations en REE dissoutes

sont les plus faibles. Les concentrations en REE normalisées par rapport au PAAS (Taylor et Mc Lennan, 1985) présentent des profils différents selon leur origine. Le ruisseau du secteur de Pata Kkota (P1) montre des concentrations légèrement plus élevées de REE que les ruisseaux du secteur de Jankho Kkota (J5, J9) qui drainent notamment des unités sédimentaires différentes du fond géochimique de la mine (Fig. II.8 et Fig. III.4a). Toutefois, ces différences restent plus difficiles à établir pour les HREE compte tenu des écarts-types plus élevés pour ces éléments. Les eaux du secteur amont du bassin, comme P1, présente ainsi un diagramme enrichi en MREE par rapport au PAAS, tandis que les diagrammes de la zone de Jankho Kkota ont un profil presque plat.

La figure III.4b présente les profils de terres rares du fond géochimique de la mine (V1) et des eaux légèrement contaminées (G9, M3) normalisées par rapport au PAAS. Les trois profils présentent une allure similaire, avec un enrichissement en terres rares moyennes (MREE) par rapport au PAAS, mais des niveaux de concentrations différents. L'eau du canal by-pass (G9), qui est constituée de plusieurs sources d'eaux provenant du secteur de Jankho Kkota et de sources souterraines le long du parcours bordant les secteurs de Milluni Chico et Milluni Grande, présente les concentrations les plus faibles.

Les eaux du fond géochimique de la zone minéralisée (V1) ont des concentrations deux fois moins élevées que les eaux peu contaminées (M3), mais quatre fois plus élevées que les eaux du bassin supérieur (P1, J5, J9), et trois fois plus que les eaux de mélange du canal by-pass (G9). Toutefois, l'eau du canal by pass lors de la saison humide présente un rapport La^*/Gd^* (Eq. III.1) de 0.233 très proche de celui de M3 (0.232) et plus faible que celui des eaux des fond géochimiques ($V1 = 0.387$ et $P1 = 0.683$).

$$La^*/Gd^* = [(La_{ech}/La_{PAAS})/(Gd_{ech}/Gd_{PAAS})] \quad \text{Eq. III.1}$$

Où ech est l'échantillon et PAAS fait référence à la valeur donnée par le PAAS.

Les profils des terres rares des eaux acides du secteur minier de Milluni sont présentés dans la figure III.4c. Les profils des eaux sont clairement enrichis en MREE, notamment en Gd. Cet enrichissement est très visible à travers le faible rapport La^*/Gd^* situé entre 0.291 et 0.166 pour les eaux contaminées par comparaison aux rapports des zones des fonds géochimiques situés entre 0.387 à 0.809. Deux effluents, échantillonnés dans la mine Milluni (M1, M4) présentent une gamme de concentration de terres rares différentes. L'effluent issu des niveaux inférieurs de la mine (M1) est plus concentré en MREE. Les eaux du ruisseau fortement affectées par la lixiviation des déchets miniers du secteur de Milluni Chico (M6) montrent un profil de terres rares normalisé par rapport au PAAS très similaire à l'effluent principal de la mine (M1), à l'exception de Nd, et légèrement plus concentré en LREE. Les concentrations moyennes en terres rares du secteur minier sont en général plus élevées que les eaux en aval de la mine (Tab. III.IV). Les eaux de l'exutoire du lac résiduel de Milluni Chico (M8, Fig. II.8 et Fig. III.4d) ont des concentrations légèrement plus élevées que celles du lac Milluni Grande (G8, Fig. III.4d). Toutefois, les eaux du lac Milluni Grande montre un profil très semblable aux eaux du secteur de Milluni Chico (M1, M6, M8, Fig. III.4c et d), et sont plus concentrées que celles venant du principal tributaire latéral du Lac Milluni Grande (G3). Ce tributaire présente aussi une configuration de terres rares enrichies en MREE (Fig. III.4d) par rapport au PAAS. Ce tributaire affecté aussi par l'activité minière des

exploitations des ardoises présente des concentrations beaucoup plus élevées que les eaux du fond géochimique de la minéralisation (V1) et les eaux légèrement contaminées (M3).

Tableau III.IV. Concentrations moyennes des terres rares dans les eaux du bassin de Milluni pour les saisons humide et sèche avec leurs déviations standard. La partie supérieure présente les concentrations des eaux naturelles et légèrement contaminées en nanogramme par litre ; la partie inférieure montre les résultats pour les eaux contaminées en microgramme par litre. NB : <dl, inférieur à la limite de détection ; -, sans objet.

Echantillon	V1				M3				G9				
	Humide		Sèche		Humide		Sèche		Humide		Sèche		
Saison	ng.l ⁻¹ (2s-%)		ng.l ⁻¹ (2s-%)		ng.l ⁻¹ (2s-%)		ng.l ⁻¹ (2s-%)		ng.l ⁻¹ (2s-%)		ng.l ⁻¹ (2s-%)		
Elément													
Eaux pristinées et légèrement contaminées	La	307.16	3.5	172.71	2.6	544.33	3.0	303.40	2.3	71.74	6.5	24.43	4.9
	Ce	280.83	4.3	187.02	2.3	963.40	2.8	447.32	2.5	75.92	6.1	14.73	9.7
	Pr	62.01	6.9	40.22	2.9	156.90	3.4	79.89	3.2	12.08	12	1.93	19
	Nd	285.69	7.2	181.57	4.2	740.40	4.4	363.06	3.9	54.58	13	6.61	21
	Sm	66.23	11	44.32	8.1	206.43	6.4	94.25	6.2	20.22	18	2.25	28
	Eu	14.85	16	10.78	8.5	47.94	7.7	23.48	7.4	4.78	19	1.35	43
	Gd	96.84	10	60.74	5.6	286.28	5.8	139.26	5.5	37.62	17	3.23	25
	Tb	15.09	9.7	8.60	3.5	39.11	5.5	18.71	5.8	5.28	14	0.54	40
	Dy	71.76	9.6	44.81	7.2	206.05	5.2	97.57	5.6	25.75	14	1.54	41
	Ho	14.13	10	8.09	7.4	37.35	5.7	17.64	6.2	4.39	15	1.30	25
	Er	32.27	11	19.63	8.5	91.10	7.0	43.91	8.5	7.87	21	<dl	-
	Tm	4.23	20	2.09	14	11.91	9.5	5.21	13	1.50	26	0.65	26
	Yb	20.24	17	13.16	14	63.83	8.3	30.43	9.6	6.47	26	<dl	-
	Lu	3.46	12	1.95	12	9.00	9.0	3.55	12	1.21	28	<dl	-
Echantillon	M1				M4				M6				
	Humide		Sèche		Humide		Sèche		Humide		Sèche		
Saison	µg.l ⁻¹ (2s-%)		µg.l ⁻¹ (2s-%)		µg.l ⁻¹ (2s-%)		µg.l ⁻¹ (2s-%)		µg.l ⁻¹ (2s-%)		µg.l ⁻¹ (2s-%)		
Elément													
Eaux contaminées	La	5.28	2.5	3.39	2.0	2.83	2.5	1.73	1.5	6.48	2.1	11.44	2.2
	Ce	13.04	2.3	8.13	2.2	7.53	2.2	4.03	1.6	18.82	1.9	35.13	2.1
	Pr	1.97	3.2	1.17	2.2	1.16	3.0	0.63	2.1	2.74	2.3	4.52	2.2
	Nd	10.08	3.7	6.07	2.8	6.29	3.0	3.34	2.5	14.21	2.3	21.83	2.4
	Sm	2.17	4.9	2.22	3.3	0.83	3.9	1.30	3.5	2.41	3.3	6.38	2.7
	Eu	0.53	6.1	0.57	4.0	0.20	5.6	0.18	4.1	0.63	3.4	1.74	2.6
	Gd	3.24	4.6	3.47	3.4	1.18	2.8	1.98	2.9	3.20	2.8	10.59	2.6
	Tb	0.46	4.2	0.48	3.1	0.17	4.4	0.24	3.9	0.45	2.7	1.43	2.6
	Dy	2.28	3.9	2.43	3.5	0.85	2.8	1.26	3.5	2.29	2.3	6.98	2.8
	Ho	0.41	4.5	0.44	3.5	0.15	3.9	0.22	3.2	0.39	3.4	1.25	2.6
	Er	0.95	5.5	1.26	3.9	0.37	7.7	0.56	3.5	0.94	3.6	3.01	2.9
	Tm	0.14	5.9	0.14	5.2	0.05	5.0	0.07	7.2	0.13	6.0	0.36	2.9
	Yb	0.86	5.9	0.89	4.4	0.34	5.1	0.58	4.1	0.80	3.5	2.11	2.9
	Lu	0.13	6.9	0.12	5.1	0.05	7.0	0.08	3.2	0.11	4.8	0.31	2.6
Echantillon	M8				G3				G8				
	Humide		Sèche		Humide		Sèche		Humide		Sèche		
Saison	µg.l ⁻¹ (2s-%)		µg.l ⁻¹ (2s-%)		µg.l ⁻¹ (2s-%)		µg.l ⁻¹ (2s-%)		µg.l ⁻¹ (2s-%)		µg.l ⁻¹ (2s-%)		
Elément													
Eaux contaminées	La	2.25	3.7	2.36	2.1	1.51	3.2	0.94	2.7	2.20	3.0	1.52	2.6
	Ce	5.79	2.0	6.38	2.2	3.00	2.7	1.60	2.8	4.45	2.7	4.00	2.2
	Pr	0.87	3.1	0.90	2.4	0.47	3.9	0.24	4.4	0.65	3.9	0.59	2.9
	Nd	4.48	4.0	4.50	2.5	2.23	5.5	1.13	5.5	3.31	4.2	3.01	3.5
	Sm	1.14	5.6	1.50	2.9	0.63	9.1	0.32	8.9	1.03	7.1	1.04	4.5
	Eu	0.30	5.6	0.41	3.2	0.14	10.6	0.09	10.1	0.24	7.3	0.27	6.0
	Gd	1.65	4.6	2.28	2.9	0.84	7.0	0.48	9.6	1.51	5.5	1.57	4.5
	Tb	0.23	3.8	0.33	2.6	0.13	6.5	0.08	7.2	0.21	5.1	0.22	4.5
	Dy	1.18	4.2	1.68	2.7	0.71	6.2	0.37	8.3	1.06	4.8	1.11	4.0
	Ho	0.21	3.4	0.31	3.1	0.14	7.0	0.09	7.2	0.18	5.8	0.20	4.8
	Er	0.52	8.4	0.78	3.1	0.40	9.5	0.32	9.4	0.47	8.1	0.59	5.9
	Tm	0.07	6.5	0.10	4.3	0.04	11.7	0.03	19.3	0.06	9.3	0.06	8.2
	Yb	0.46	5.6	0.64	4.2	0.23	11.2	0.13	16.0	0.38	8.6	0.40	6.4
	Lu	0.06	5.2	0.09	4.9	0.03	16.5	0.03	13.9	0.05	10.8	0.06	7.9

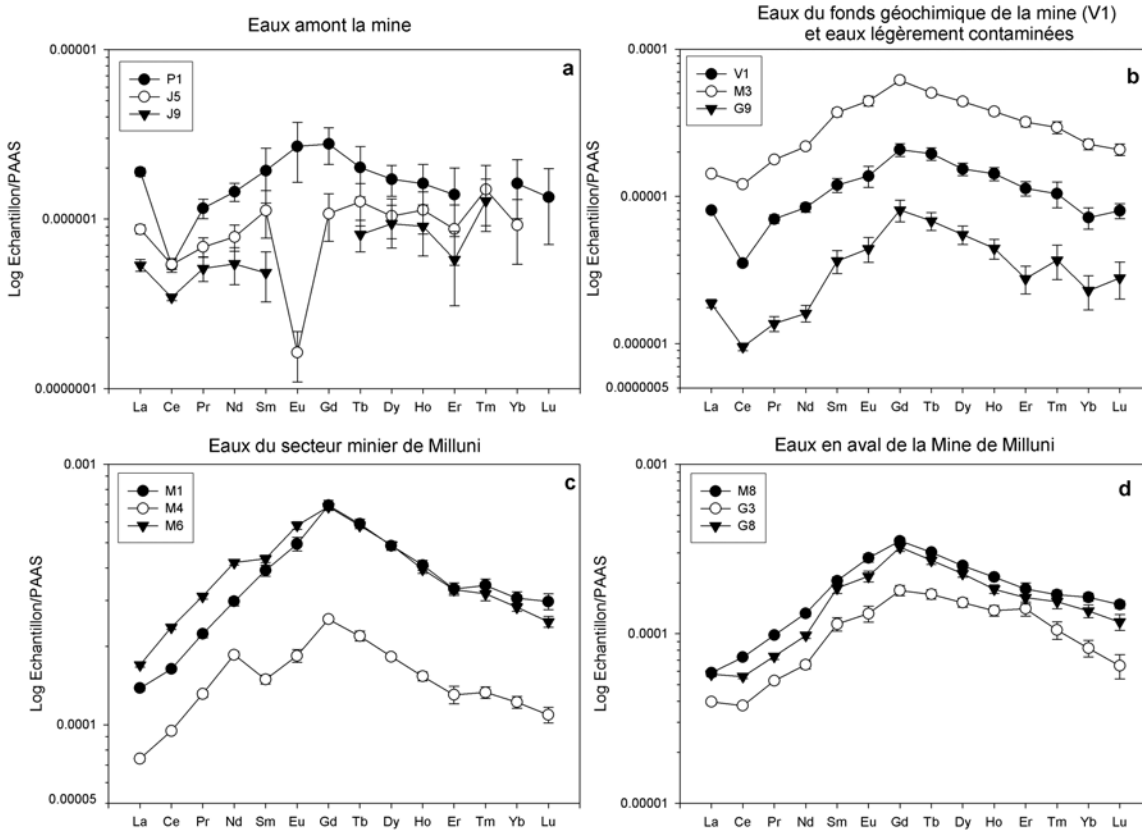


Figure III.4. Variations spatiales des profils des terres rares normalisés par rapport au PAAS durant la saison humide dans le Val de Milluni. a, Profils des secteurs Pata Kkota et Jankho Kkota en amont la mine. b, Profils des eaux du fond géochimique de la mine (V1) et des eaux légèrement contaminées (M3, G9). c, Profils des eaux du secteur minier de Milluni. d, Profils des eaux en aval de la mine de Milluni. NB : Les barres verticales présentent l'écart type de chaque élément mesuré.

II.1.3.2 Effet saisonnier sur les concentrations et profils des terres rares (REE)

Le tableau III.IV présente les concentrations moyennes des terres rares des deux saisons hydrologiques contrastées, humide (WS, d'octobre à mars) et sèche (DS, d'avril à septembre, Fig. III.3). Les concentrations de terres rares dans les secteurs naturels et peu contaminées (P1, J5, J9, M3, G9 Fig. III.5) décroissent de façon marquée de la saison humide à la sèche. Ainsi, la détections des REE, notamment des HREE, pour la saison sèche est plus difficile et comporte des écarts-types plus élevés que des analyses des échantillons de la saison humide. Malgré cette diminution des concentrations des REE pendant la saison sèche, la configuration de terres rares semble rester similaire à celle de la saison humide (Fig. III.5). Cette tendance à la réduction de la concentration et à la faible variation de la configuration est aussi observée pour les eaux du ruisseau affectées par l'exploitation des ardoises (G3).

Les eaux des effluents de la mine (M1, M4) ne présentent pas de différences significatives dans la concentration en terres rares. Toutefois, il existe un changement de configuration du profil des terres rares lorsque l'on passe de la saison sèche (DS) à la saison humide (WS) pour les deux effluents (Fig. III.5a et b). On observe ainsi un appauvrissement en MREE et HREE et un enrichissement en LREE (Fig. III.5a et b).

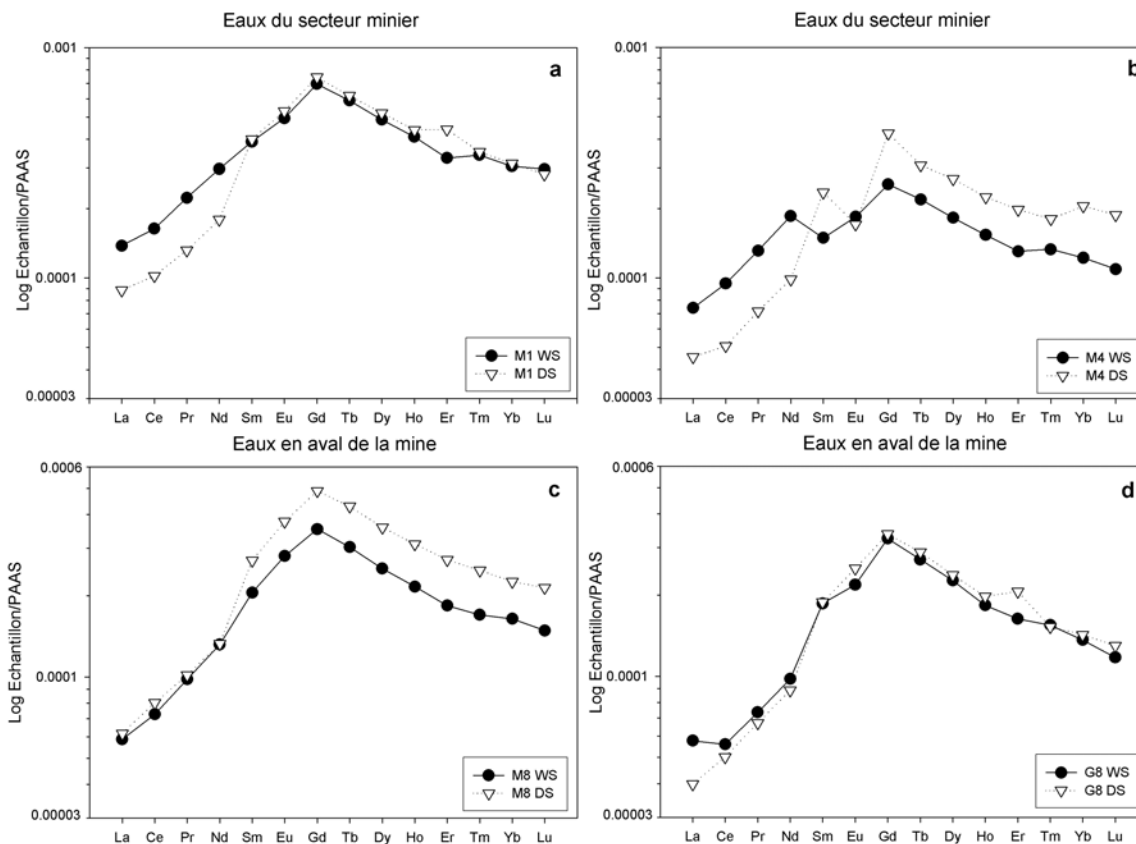


Figure III.5. Variation dans les profils de terres rares entre la saison humide (WS) et sèche (DS). a, Dans les eaux des effluents de la mine Milluni de l'effluent M1. Dans les eaux des effluents de la mine Milluni pour l'effluent M4. c, Dans les eaux sortant du lac Milluni Chico (M8) en aval de la mine Milluni. d, Dans les eaux sortant du lac Milluni Grande (G8) en aval de la mine Milluni.

Les eaux du ruisseau drainant les déchets miniers (M6) sont les seules à présenter une augmentation de concentration pendant la saison sèche par rapport la saison humide (Tab. III.IV).

En aval de la mine dans le lac résiduel de Milluni Chico (M8) comme précédemment, on note un appauvrissement marqué en MREE et HREE passant de la sèche à saison humide (Fig. III.5c). En revanche, plus en aval, à l'exutoire du système (G8), il n'y a presque pas de variation de concentration, ni de changement de configuration de terres rares (Fig. III.5d). Seul un faible enrichissement en MREE pendant la saison sèche (DS, Fig. III.5d), est notable.

En résumé, les eaux de surface des différents secteurs du Val de Milluni présentent des profils des concentrations de REE variées le long de la vallée. Les eaux affectées par l'activité minière présentent une configuration typiquement enrichie en MREE, dénotées par une diminution du rapport La^*/Gd^* , et des fortes concentrations comparées aux eaux en amont de la mine. En outre, les terres rares subissent un fort contrôle de concentrations de la part des conditions hydrologiques, présentant une forte réduction des concentrations des REE, et notamment des HREE, lors de la saison sèche dans la partie supérieure du bassin. En revanche, ce contrôle devient beaucoup moins net dans les eaux affectées par l'activité minière.

III.2 Etude spatiale des sédiments des cours d'eau, des déchets miniers et des roches minéralisées

L'étude spatiale des sédiments des cours d'eau, des déchets miniers et des roches minéralisées a pour objet d'essayer de définir les sources possibles et les pièges des métaux lourds dans le contexte du Val de Milluni. Plusieurs approches ont été appliquées pour mener à bien cette étude (voir §II.2.8.2). Le couplage des approches minéralogiques et géochimiques permet de fournir une caractérisation plus détaillée, de discerner entre les phases minéralogiques résistantes à l'altération et celles plus aisées à altérer qui contiennent des métaux lourds. Il s'agit aussi de déterminer si l'altération des minéraux porteurs de métaux lourds produit d'autres minéraux ayant le pouvoir de piéger ces métaux. Finalement, la connaissance des phases minéralogiques présentes a pour but de déterminer les processus et les réactions géochimiques potentiels qui sont à l'origine de la contamination.

III.2.1 Minéralogie des roches minéralisées, des sédiments et des déchets miniers

La minéralogie générale de la région et de la mine Milluni a été détaillée dans la section II.1.1. Les études réalisées dans la région ont eu pour objet principal la minéralogie du gisement de Milluni, bien que quelques observations générales aient été faites aussi sur la minéralogie du granite de Huayna Potosi et des sédiments des lac Milluni Grande et autres cours d'eau de la région (Lehmann, 1978 ; Raffailac, 2002). Toutefois, ces études ont été principalement réalisées dans le but de caractériser la paragenèse du gisement ; or notre but d'identifier les sources potentielles de métaux lourds est bien différent. Ainsi, la minéralogie des différents compartiments physiques (roches minéralisées, sédiments et déchets miniers) a été étudiée ici à la lumière d'un objectif différent. Tout d'abord on a analysé sommairement la minéralogie des roches minéralisées de la Mine Milluni, car elle a déjà fait l'objet d'une étude assez complète précédemment (Lehmann, 1978). Ensuite, la minéralogie principale des différentes roches de la vallée, ainsi que les sédiments de fonds des cours d'eau et lacs et des déchets miniers a été déterminée par diffraction aux rayons X. Cette étude nous fournit les variations régionales et les caractéristiques principales de la minéralogie dans la vallée. Enfin, pour caractériser plus finement les différentes minéralogies et notamment détecter les minéraux traces, qui peuvent parfois être appelées à jouer un rôle

majeur dans les processus géochimiques, une étude détaillée de certains échantillons jugés représentatifs des différents secteurs de la vallée, ont été analysés à l'aide de la microscopie électronique à balayage.

III.2.1.1 Caractérisation optique de la minéralogie des roches minéralisées

La principale source de métaux lourds pour l'environnement de cette région est a priori liée à la minéralogie de la mine riche en sulfures (Jauregui-Castillo, 1969 ; Lehmann, 1978 ; Raffaillac, 2002). Il était donc fondamental d'aborder sa caractérisation et de comparer les résultats avec les descriptions précédentes de la littérature.

L'accès à la mine étant interdit, les résidus en blocs (plus de 256 mm, décombres) d'extraction miniers accessibles peuvent servir de support à l'étude de la composition minéralogique de la mine.

Les résidus en blocs ont été observés à l'aide d'un microscope à réflexion. La figure III.6 présente des microphotographies de différents secteurs des lames étudiées. Une grande partie des résidus en blocs est majoritairement composée par de la pyrite massive, moyennement fracturée, et légèrement altérée (Fig. III.6a). La sphalérite (ou blende) est également très abondante (Fig. III.6b), mais est plus altérée et d'une couleur plus foncée que la pyrite. Les fractures sont remplies notamment de sidérite, mais la présence de petits cristaux de chalcoppyrite et d'arsénopyrite (Fig. III.6b, indiquées par fléchettes en noir et en blanc, respectivement) est fréquent. La chalcoppyrite est présente en petites quantités imprimant une structure en pastèque (*watermelon*), i.e. des petits grains jaunâtres éparpillés dans la sphalérite (Fig. III.6b et d). Plus rarement, un autre carbonate, l'ankérite au clivage caractéristique remplit les fractures (Fig. III.6c). La galène a été identifiée par sa réflexion plus sombre que les minéraux associés aux alentours, la sphalérite et la pyrite. La galène est présente en petits cristaux peu abondants (Fig. III.6d).

Sur la figure III.7, les microphotographies représentent l'association de minéraux où les sulfures massifs (pyrite et sphalérite) sont moins abondants par rapport aux lames examinées précédemment. Généralement, ces secteurs sont fortement fracturés, remplis de sidérite ou de quartz (non montré, notamment observé dans les macroéchantillons), mais comportent également de la pyrite, de la sphalérite, et aussi de la chalcoppyrite (Fig. III.7a et b). Cette dernière se présente sous forme de cristaux sous-édre qui ont grandi au détriment de la sphalérite (Fig. III.7a et b). L'arsénopyrite est aussi très fréquente dans les secteurs fracturés, généralement sous forme de cristaux prismatiques de taille moyenne (Fig. III.7c et d), plus grands que ceux de la chalcoppyrite. L'arsénopyrite a une réflectivité plus élevée que celle de la pyrite, et présente par comparaison un aspect plus blanchâtre (Fig. III.7c et d).

En résumé, la minéralogie observée sur les sections polies de roches est en accord avec les études précédemment réalisées sur la minéralogie de la mine de Milluni (notamment, Lehmann, 1978). Elle est constituée majoritairement de pyrite et de sphalérite ; l'arsénopyrite et la chalcoppyrite sont fréquentes, la première étant présente dans des cristaux indépendants, alors que la seconde est paragénetiquement liée à la sphalérite. La galène est très peu présente dans les échantillons étudiés. Les zones de fractures sont principalement remplies par de la sidérite et du quartz.

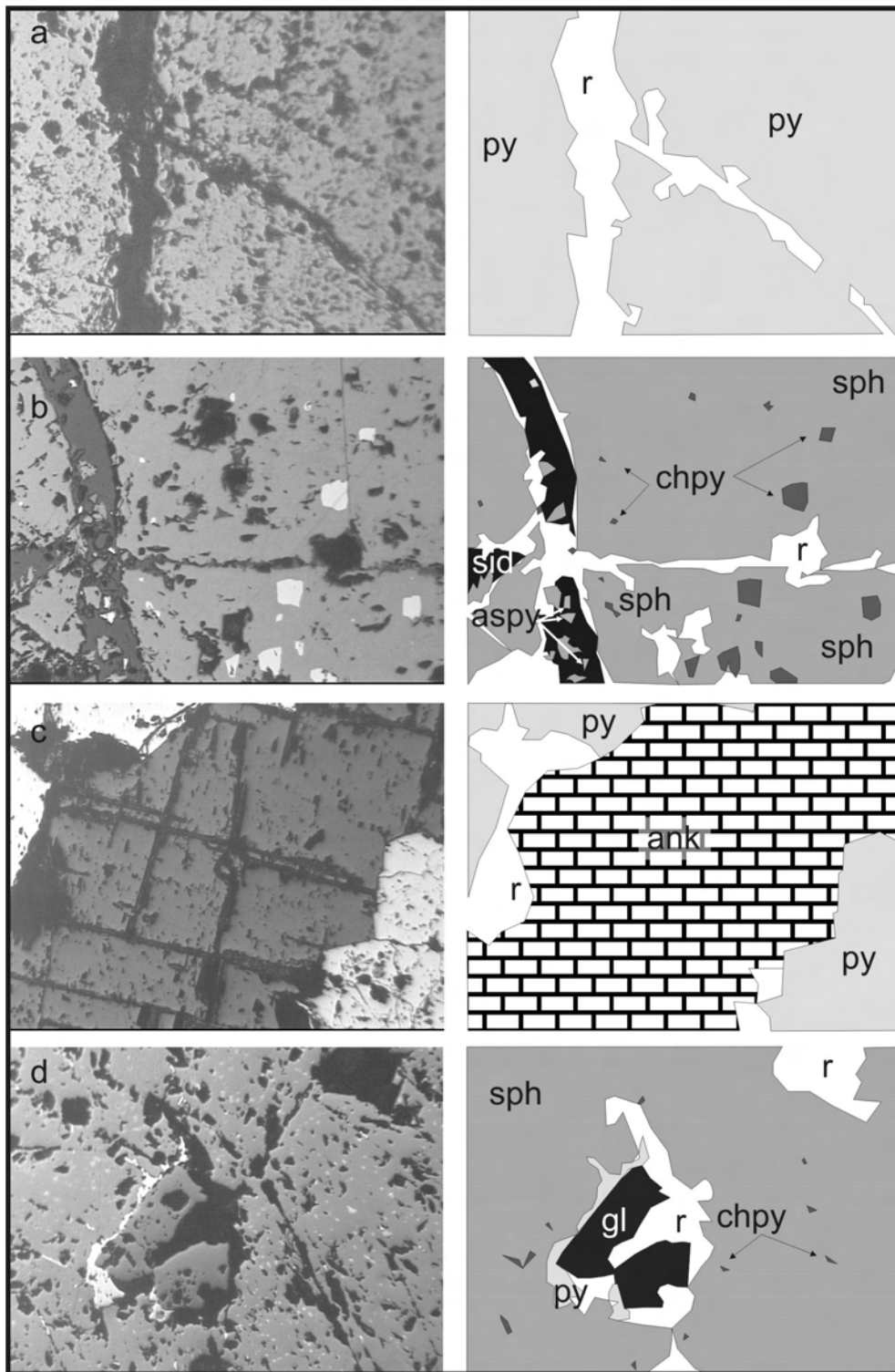


Figure III.6. Microphotographies des sections polies (partie gauche) et esquisses d'interprétation des caractéristiques minéralogiques principales (partie droite). NB : py, pyrite ; sph, sphalérite ; aspy, arsénopyrite ; chpy, chalcopyrite ; gl, galène, sid, sidérite ; ank, ankérite ; r, résine.

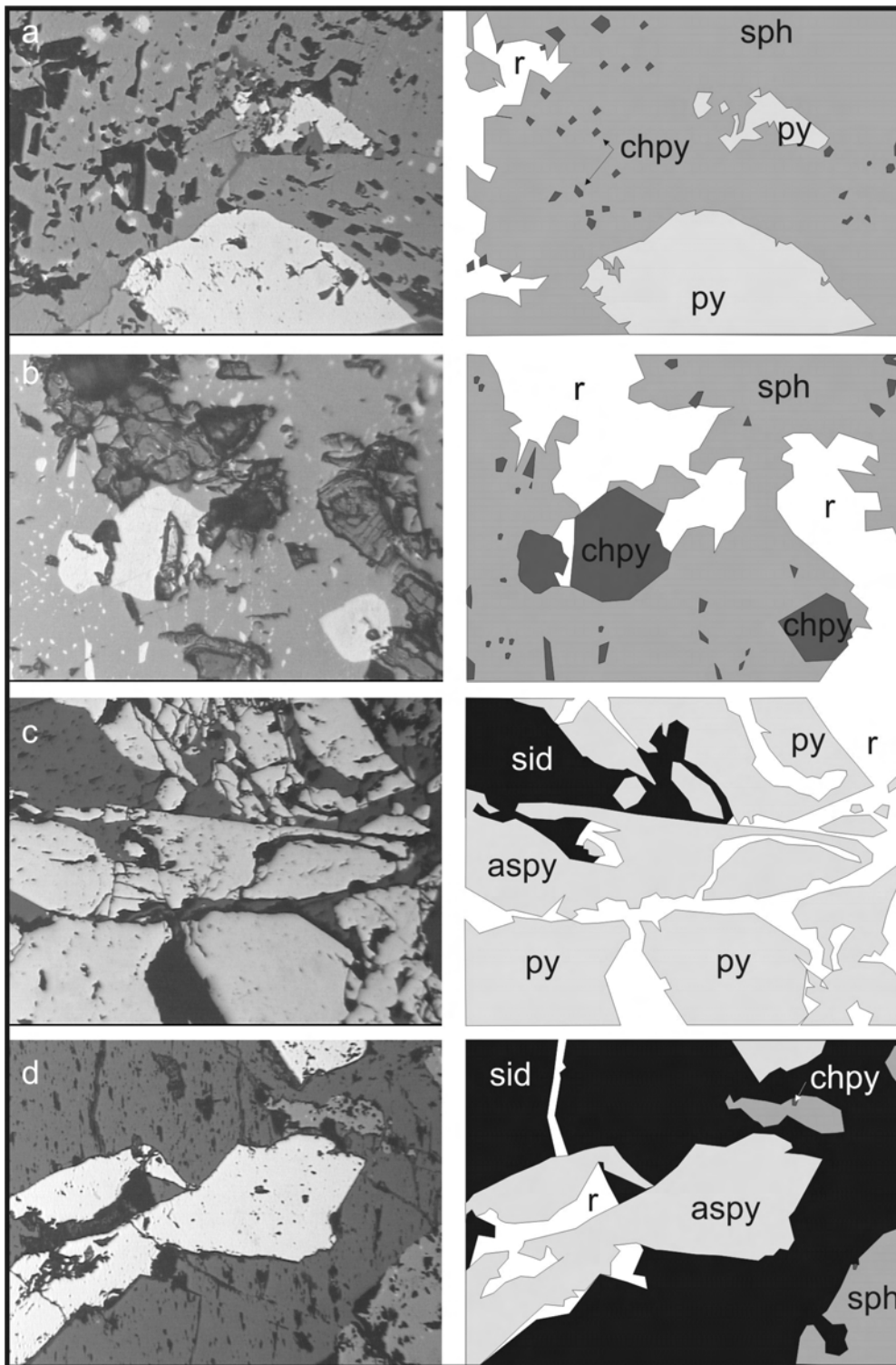


Figure III.7. Microphotographies des sections polies (partie gauche) et esquisses d'interprétation des caractéristiques minéralogiques principales (partie droite). NB : py, pyrite ; sph, sphalérite ; chpy, chalcopryrite ; aspy, arsénopyrite, sid, sidérite ; r, résine.

III.2.1.2 Caractérisation des composants majeurs de la minéralogie des roches du bassin, des sédiments des cours d'eau et des déchets miniers par diffraction de rayons X

Les minéraux majeurs des sédiments de fonds des ruisseaux et des déchets miniers ont été étudiés par diffraction aux rayons X (DRX) sur 49 échantillons. Cette analyse considère la composition minéralogique des roches des principales unités géologiques de la région étudiée (Tab. III.V), de la minéralisation des mines correspondantes, mais également des sédiments des cours d'eau drainant le bassin (fraction inférieure à 2 mm). La minéralogie des sédiments des cours d'eau du Val de Milluni varie du nord au sud en accord avec les différentes unités géologiques le long de la vallée. Pour une meilleure compréhension, les résultats sont présentés selon le secteur où ils ont été récoltés.

III.2.1.2.1 Minéralogie des roches des différents unités géologiques et roches minéralisées du Val de Milluni

La minéralogie des unités géologiques du bassin est résumée dans le tableau III.V ; elle est en accord avec les descriptions géologique et minéralogique de la région effectuées par Lehmann (1978). La chlorite est présente dans toutes les unités car elle est un produit minéralogique du métamorphisme régional. Les unités cambro-ordoviciennes (Amurata, Cancariñi, Uncía) sont notamment des grès marins, avec une forte présence de quartz. L'unité silurienne Cataví présente des minéraux liés à la minéralisation de la mine dont elle est porteuse. La minéralogie du granite à deux micas (muscovite et biotite) de Huayna Potosí est conforme à ce type de roche, où la chlorite est probablement un produit d'altération des biotites.

Les résidus miniers en blocs étudiés par microscopie de réflexion, ont été également soumis à la diffraction des rayons X. Les minéraux trouvés sont en accord avec ceux évoqués précédemment (pyrite, quartz, sidérite, sphalérite et arsénopyrite), mais la DRX a aussi permis de révéler la présence de stannite et de magnétite.

Tableau III.V. Description minéralogique des roches des unités géologiques principales du Val de Milluni, issue de la diffraction par rayons X. NB : Fm., Formation ; (t), en trace.

Unité géologique	Principaux minéraux
Fm. Amutara	quartz ; muscovite ; plagioclase ; chlorite
Fm. Cancariñi	quartz ; muscovite ; plagioclase ; chlorite
Fm. Uncía	quartz ; chlorite ; muscovite ; plagioclase
Fm. Cataví	quartz ; pyrite ; muscovite ; chlorite ; stannite (t)
Granite Huayna Potosí	quartz ; muscovite ; orthoclase ; chlorite ; albite ; anorthite
Résidus miniers en blocs	pyrite ; quartz ; sidérite ; sphalérite ; arsénopyrite ; stannite ; magnétite

III.2.1.2.2 Minéralogie des sédiments des différents sédiments du secteur de Pata Kkota

La minéralogie du secteur de Pata Kkota, qui repose sur le granite de Huayna Potosí et les grés cambro-ordovicien (Fig. II.8), est présentée dans le tableau III.VI. L'échantillon P1 reflète la composition du granite, notamment comme l'indique l'abondance de l'albite, en revanche P2 qui vient du ruisseau drainant le versant des grés présente une dominance d'orthose et de micas. L'exutoire du Lac de Pata Kkota (P5) reflète un mélange de ces minéralogies dominantes.

Tableau III.VI. Minéraux dominants dans les sédiments de fond des ruisseaux du secteur de Pata Kkota déterminés par DRX. L'ordre des minéraux reflète leur abondance qualitative.

Station	Principaux minéraux
P1	quartz ; albite ; orthoclase ; anorthite ; muscovite ; chlorite ; illite
P2	quartz ; orthoclase ; muscovite ; chlorite ; albite ; illite
P5	quartz ; muscovite ; chlorite ; albite

III.2.1.2.3 Minéralogie des sédiments des différents sédiments du secteur de Jankho Kkota

La minéralogie des sédiments des cours d'eau du secteur de Jankho Kkota est relativement variée (Fig. II.4 ; Tab. III.VII), probablement en raison des multiples sources lithologiques différentes (Fig. II.2).

Les échantillons J5 et J7, situés rives gauche et droite respectivement, indiquent une composition similaire à celle du secteur de Pata Kkota. En revanche en J8, station d'échantillonnage à l'extrémité sud du Lac Jankho Kkota, la goethite s'ajoute à la minéralogie précédente. Ce minéral est un indicateur de l'influence de la Mine de Milluni dans ce secteur.

Tableau III.VII. Minéraux dominants dans les sédiments de fond des ruisseaux du secteur de Jankho Kkota déterminés par DRX. L'ordre des minéraux reflète leur abondance qualitative.

Station	Principaux minéraux
J5	quartz ; muscovite ; albite ; chlorite
J7	quartz ; muscovite ; chlorite ; albite
J8	quartz ; muscovite ; goethite

III.2.1.2.4 Minéralogie des sédiments des différents sédiments du secteur de Ventanani (fond géochimique de la minéralisation), site minier du Milluni et secteur de Milluni Chico

Le tableau III.VIII concerne les secteurs de Ventanani, site minier de Milluni et de Milluni Chico. Il présente la minéralogie des sédiments de fonds et des déchets miniers du site minier de Milluni, mais aussi ceux du fond géochimique de la mine (V1). Parmi les sédiments de la rive droite (M7) qui ne sont pas affectés par des activités minières d'envergure, comme ceux de l'ancien site d'Allaico (M3)

précocement abandonné par rapport à la mine de Milluni. Les échantillons M1, M2, M4, M6, M8, M10 sont situés dans le secteur de la vallée fortement affecté par les opérations minières. Les sous-échantillons nommés M9 ont été recueillis dans un secteur de dépôt de stérile éloigné de la mine (Fig. II.8). Ces sous-échantillons (M9) sont des sels précipités pendant les périodes sèches, cette zone de prélèvement de M9 présentait plusieurs couleurs dans ces sels (Fig. III.8), ainsi les lettres font référence à des secteurs des couleurs différentes les sels « a » étant plutôt blancs ou bleu ciel, alors que « f » sont plutôt rougeâtres.

Les échantillons des sédiments situés hors du site de la Mine de Milluni (V1, M3, M7, Tab. III.VIII) ont un même type de composition minéralogique qui reflète une minéralogie proche de celle des unités géologiques sédimentaires environnantes, notamment des grès de l'unité de Catavi.

Tableau III.VIII. Minéraux dominants dans les sédiments de fond du secteur du Milluni Chico et du fond géochimique de la mine déterminés par DRX. L'ordre des minéraux reflète leur abondance qualitative. NB : (t), en trace.

Station	Principaux minéraux
V1	quartz ; muscovite ; chlorite ; albite
M1	Quartz
M2	quartz ; pyrite ; sphalérite ; muscovite ; chlorite ; sidérite
M3	quartz ; muscovite ; chlorite ; albite
M4	quartz ; muscovite ; chlorite ; ferrihydrite et oxyhydroxides ; albite
M6	quartz ; muscovite ; chlorite ; albite ; jarosite ; anatase
M7	quartz ; muscovite ; chlorite ; albite
M8	quartz ; muscovite ; chlorite ; albite ; goëthite (t)
M10	pyrite ; quartz ; sphalérite ; cassitérite ; sidérite
M9 (a)	quartz ; pyrite ; sphalérite ; bohémite ; anatase ; analcime ; copiapite (t)
M9 (b)	quartz ; pyrite ; sphalérite ; bohémite ; anatase ; analcime ; albite ; lepidocrocite ; copiapite (t)
M9 (c)	mélantérite ; sphalérite ; pyrite ; quartz (t)
M9 (d)	rozénite ; mélantérite ; sphalérite ; pyrite ; diaspore ; quartz (t)
M9 (e)	quartz ; jarosite ; sphalérite ; schwertmannite ; muscovite
M9 (f)	quartz ; jarosite ; schwertmannite ; marcasite ; orthoclase ; anatase

Dans l'effluent minier principal (M1), qui à vue d'œil présente des précipités ocre, on n'a pu identifier que le quartz comme seul minéral, probablement en raison de la forte concentration en Fe des oxydes en présence qui induisent une interférence dans la diffractométrie par effet de fluorescence du Fe. La station M2 est située à quelques centaines de mètres de l'échantillon M1 (Fig. II.5b) : son sédiment reflète la minéralogie primaire de la mine mélangée à celle des unités géologiques provenant du nord de la vallée. La station M4, qui est un autre effluent de la mine, indique la présence de ferrihydrite et d'oxyhydroxides de Fe. La minéralogie de déchets miniers (M10) est très semblable à celle décrite dans les déchets rocheux de la mine (microscopie par réflexion et DRX), et indique que ce point ne possède pas d'autres sources que celles liées à la minéralisation des sulfures de la mine (à la différence de M2). Les sédiments de fond, prélevés dans un petit cours d'eau qui traverse les déchets miniers lixiviés (M6, Fig.

II.5d), sont composés par des hydroxydes de fer (notamment la jarosite) mélangés avec des minéraux propres aux unités géologiques de la vallée. La minéralogie de l'exutoire de la laquette de Milluni Chico sud (M8, Fig. II.5a) présente une composition majoritairement liée aux minéraux primaires des unités géologiques de la vallée, avec toutefois la présence d'oxydes de fer qui tracent l'influence de l'activité minière.

Finalement à plus d'un kilomètre des effluents de la mine, un stérile très fin (M9, sous-échantillons a à f, Fig. III.8) associé à des efflorescences, révèle une minéralogie complexe (Tab. III.VIII). Elle se compose de produits de minéraux issus de néoformation (rozénite et mélanterite), de minéraux primaires de la mine (pyrite, sphalérite, marcasite), mais aussi de minéraux issus des unités géologiques de l'amont de la mine (quartz, muscovite, orthoclase).



Figure III.8. Efflorescences apparues dans les déchets miniers éloignés (M9) de la mine, notez les différentes couleurs de sels qui ont suscité un échantillonnage minutieux.

III.2.1.2.5 Minéralogie des différents sédiments du secteur de Milluni Grande

Le tableau III.IX présente la minéralogie des échantillons du secteur de Milluni Grande (Fig. II.7). La plupart des stations se trouvent sur la rive gauche du lac Milluni Grande, à l'exception de G8 et G11.

Tableau III.IX. Minéraux dominants dans les sédiments de fond du secteur du Milluni Grande déterminés par DRX. L'ordre des minéraux reflète leur abondance qualitative.

Station	Principaux minéraux
G3	quartz ; muscovite/illite ; goethite ; Fe oxyhydroxide (type ferrihydrite/ feroxyhite) ; albite
T3	quartz ; muscovite/illite ; goethite ; chlorite
G6	quartz ; muscovite ; chlorite ; orthoclase ; albite
G7	quartz ; muscovite/illite ; goethite ; chlorite
G8	quartz ; chlorite ; muscovite/illite ; Fe oxyhydroxydes ; goethite ; anatase (t)
G11	quartz ; chlorite ; muscovite/illite ; albite ; microcline ; Fe oxyhydroxyde ; anatase (t)

La minéralogie de sédiments d'un cours d'eau affecté par l'exploitation des ardoises (G3) est enrichie en oxyhydroxides de fer. Dans une tourbière voisine (T3), le sédiment récupéré présente des minéraux primaires et de la goethite. La composition minéralogique de G6 est similaire à celles des unités sédimentaires, bien que la présence d'oxyhydroxides de fer mal cristallisés soit probable. La station G7 présente une composition minéralogique très voisine de celle de T3. Les sédiments du fond du lac de Milluni Grande (G8) à l'exutoire du système du Val de Milluni sont riches en silicates et produits d'oxydation du fer. Finalement, les sédiments récupérés après l'exutoire du système dans le canal fournisseur d'eau pour la ville de La Paz (G11), présentent une minéralogie de mélange entre minéraux primaires provenant des unités géologiques de l'amont de la mine via le canal by-pass (G9), et des oxyhydroxides de fer provenant du Lac Milluni Grande.

III.2.1.2.6 Synthèse des caractéristiques de la minéralogie des différents sédiments et des déchets miniers du bassin de Milluni

La synthèse des ces différentes caractéristiques minéralogiques d'amont en aval du bassin, sont présentées dans le tableau III.X, pour les trois compartiments principaux : secteur en amont de la mine (secteurs de Pata Kkota et Jankho Kkota – Upper Basin), secteur minier (secteur de Milluni Chico et fond géochimique de la mine – Mining Sector) et secteur en aval de la mine (secteur de Milluni Grande – Lower Basin).

Le secteur amont du bassin est riche en minéraux primaires (silicates). Le secteur minier est notamment caractérisé par la présence de sulfures et de minéraux d'altération tertiaire. Les minéraux tertiaires sont notamment composés par des oxyhydroxides de fer (amorphes et cristallins, jarosite et goethite) produits par une intense lixiviation. Durant la saison sèche, apparaissent des efflorescences de sulfates de fer, comme la mélantérite (Fig. III.8). Les sédiments en aval de la mine sont très riches en oxyhydroxides de fer, en mélange avec de silicates primaires et des minéraux accessoires (Tab. III.X).

III.2.1.3 **Caractérisation de la minéralogie des sédiments des cours d'eau et des déchets miniers par microscopie à balayage**

Les études minéralogiques réalisées à partir de DRX ont été renforcées et approfondies par l'analyse d'images au microscope électronique à balayage (MEB) et les déterminations des spectres de dispersion d'énergie (SDE). Les trois secteurs délimités dans le tableau III.X, et les études précédentes, nous ont permis de restreindre l'application de ces techniques complémentaires à quelques échantillons représentatifs de chaque secteur.

Tableau III.X. Présentation synthétique qualitative de la minéralogie des sédiments et déchets miniers du Val de Milluni par secteur géographique. Upper Basin : secteurs de Pata Kkota et Jankho Kkota ; Mining Sector : secteur de Milluni Chico et fond géochimique de la mine ; Lower Basin : secteur de Milluni Grande.

NB : Présence (+++) abondante ; (++) moyenne ; (+) faible ; (t) en traces.

	Type	Basin Sector	Upper Basin	Mining Sector			Lower Basin			
		Sample	Pata Kkota and Jankho Kkota streams sediments (PK-JK)	Catavi Background (Ventanani)	Fresh Tailing Mine	Neoformation minerals in distal tailings	Lixiviated Tailings	Mining activity (material rock extraction)	Milluni Grande L. bottom sediments	Output Channel
Minerals	Primary	quartz	(+++)	(+++)	(++)		(+++)	(+++)	(+++)	(+++)
		orthoclase	(++)							
		muscovite	(++)	(++)				(++)	(++)	(++)
		albite	(+)				(++)			(++)
		microcline	(+)							(+)
		anorthite	(+)							
		cassiterite				(+)				
		sphalerite				(++)	(+)			
	pyrite				(+++)	(+)	(t)			
	Secondary	Siderite				(t)				
		chlorite	(+)	(+)			(+)		(+)	(+)
	Tertiary	rozenite				(+++)				
		melanterite				(+++)				
diaspore					(+)					
jarosite						(+)				
goëthite								(+)		
Fe oxyhydroxydes							(+)	(+)	(+)	
Accessory	anastase								(+t)	

III.2.1.3.1 Secteur amont

Ainsi, pour le secteur amont du bassin, le point P1 a été retenu. L'analyse des images MEB montre une minéralogie semblable à celle établie dans le tableau III.VI. La figure III.9 présente une synthèse des minéraux les plus fréquents et ceux trouvés à l'état de traces, dans cet échantillon du secteur amont du bassin.

Cette figure (III.9) montre que même dans le secteur amont de la mine (P1), les sédiments présentent des minéraux sources de métaux lourds comme des sulfures (chalcoppyrite -Cu, Fe-, arsénopyrite -As, Fe- et pyrite -Fe-) et des métaux primaires (cassitérite -Sn-, ilménite -Fe,Ti-, wolframite -W-, et oxydes de fer). Mais leur présence est très minoritaire par rapport à celle des silicates

primaires (quartz, feldspaths, plagioclase) et secondaires (notamment, illite). Les argiles sont très abondantes et enveloppent les silicates primaires en formant des agglomérés. Les images de ces sédiments fournissent plusieurs indications sur la richesse du milieu vivant où ils ont été récoltés. Les ruisseaux traversent des tourbières et comportent par exemple des mélanges de charbon avec des argiles, ainsi que des coquilles de diatomées (Fig. III.9-1).

III.2.1.3.2 Secteur minier

Pour caractériser le site minier, trois échantillons ont été choisis : M10, M6, M9, qui représentent respectivement les déchets miniers frais, des déchets très lixiviés et des déchets miniers précipités. La composition minéralogique de M10 est la plus variée et la plus riche en sulfures (Fig. III.10). La pyrite est la plus abondante ce qui est en accord avec les données qualitatives obtenues d'après les DRX (Tab. III.VIII). La sphalérite est aussi très fréquente, mais relativement moins préservée. La chalcoppyrite se présente en association à la sphalérite, comme déjà observé au microscope optique (Fig. III.6b et 7a et 7b). L'arsénoxyde et la jarosite sont les moins abondantes.

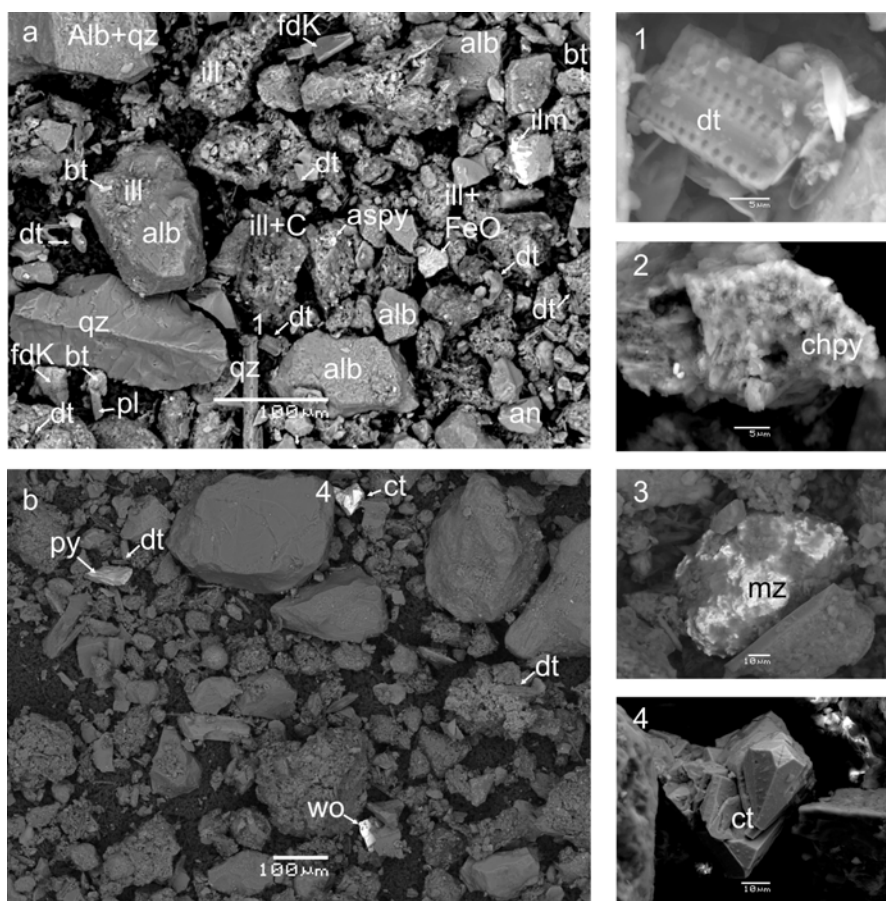


Figure III.9. Minéralogie des sédiments du bassin amont (P1) : a, Image rétrodiffusée (IR) détaillant la minéralogie riche en silicates primaires et en argiles ; b, IR montrant la présence de minéraux métalliques en traces ; 1, Détail IR

« a » d'une diatomée (dt) ; 2, IR de chalcopryrite (chpy) ; 3, IR de monazite (mz) ; 4, Détail de l'image « b » en image secondaire d'une cassitérite (ct). NB : alb, albite ; qz, quartz ; fdK, feldspath potassique ; ill, illite ; bt, biotite ; an, anorthite-orthoclase ; ilm, ilmenite ; C, charbon ; FeO, oxyde de fer ; pl, plagioclase ; aspy, arsénopyrite ; py, pyrite ; wo, wolframite.

La figure III.11 montre des agrandissements des points 1 et 2 notés sur la figure III.10. L'image « a » présente l'association entre la sphalérite et la chalcopryrite (Fig. III.10, point 1), la zone de sphalérite pure se trouve moins altérée que celle associée à la chalcopryrite. La sphalérite est la source principale de Zn et de Cd, mais peut présenter aussi des traces de fer. Une autre sphalérite se trouve localisée dans une grande masse d'oxyhydroxides de fer (point 2 de la Fig. III.10, image b de la Fig. III.11), composée notamment par de la jarosite et quelques plaques d'oxyde de silice. Dans les deux cas, des grains de pyrite non altérés sont observables immédiatement à côté de ces sphalérites altérées.

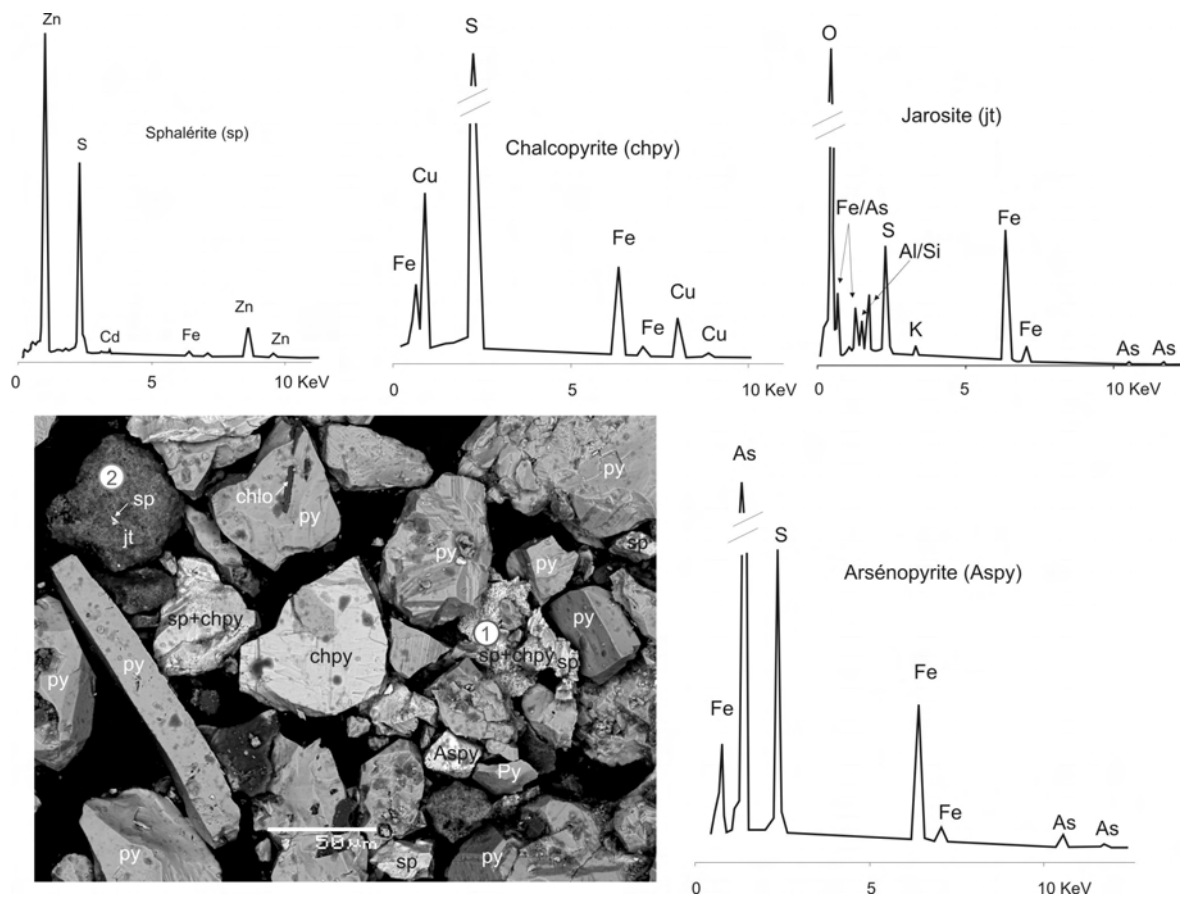


Figure III.10. Déchets miniers frais, riches en sulfures : images MEB et spectres EDS. Les points 1 et 2 sont détaillés dans la figure III.11. NB : py, pyrite ; sp, sphalérite ; chpy, chalcopryrite ; Aspy, arsénopyrite ; chlo, chlorite ; jt, jarosite.

Dans les déchets miniers frais existe une faible quantité de minéraux produits par altération météorique. Il s'agit notamment des oxyhydroxides de fer (jarosite -Fig.III.11b ; schwertmannite -Fig.

III.11c, etc), mais aussi des petites plaques siliceuses et des illites (Fig. III.11 b et c). L'anglésite, produit de l'altération de la galène (Fig. III.6d), a également été identifiée (Fig. III.12a).

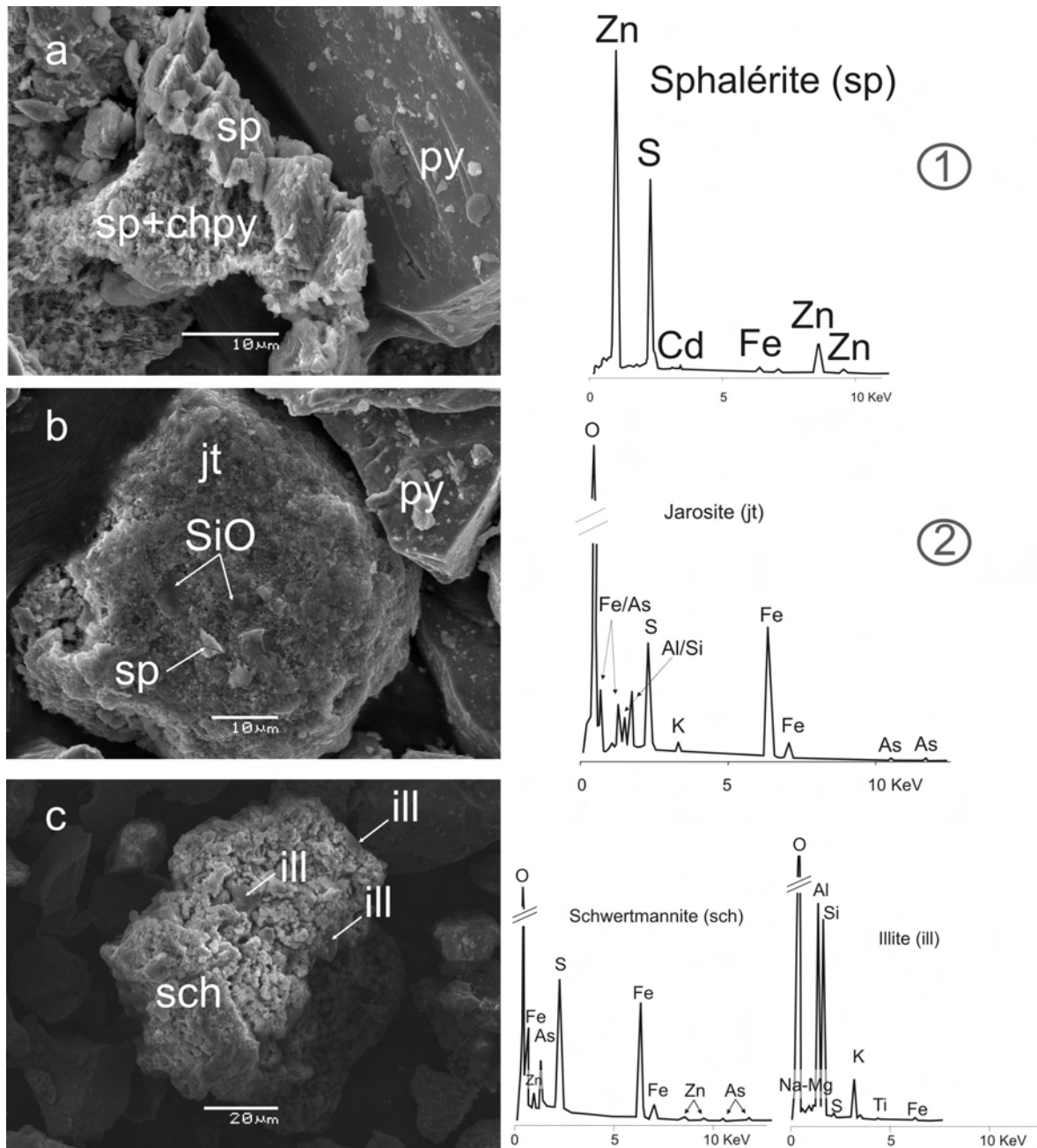


Figure III.11. Images MEB secondaires de M10 montrant : a, sphalérite –sp- et chalcopyrite –chpy- altérées ; b, masse de jarosite –jt- contenant un petit grain de sphalérite et couverte par des plaques d'oxyde de silice –SiO- ; c, schwertmannite (sch) mélangée avec de l'illite –ill-, et leurs spectres EDS respectifs.

Bien que les figures précédentes montrent en général des pyrites bien conservées, ces minéraux ont également subi des altérations (Fig. III.12b), toute comme l'arsénoxyrite dans les déchets frais (Fig.

III.12c). En outre, les grains de sphalérite ont été trouvés souvent altérés, mais il y en avait aussi plusieurs qui ne présentaient pas de traces notables de météorisation (Fig. III.12d).

Le broyage des minéraux dans l'usine de traitement a produit d'étranges mélanges d'oxydes et de sulfures (Fig. III.12e), dans ce cas notamment d'étain, mais associés aussi aux autres métaux de la mine. Ce mélange particulièrement riche en stannite et cassitérite, probablement liés par des oxyhydroxides de fer riches en As (voir spectre EDS), associe aussi la chalcopyrite et la sphalérite. Des fragments d'étain, qui est l'élément exploité par son intérêt économique, reliquat de la séparation par flottation, sont retrouvés en association à des amas d'oxyhydroxides de fer mal cristallisés (Fig. III.12f). De plus dans les déchets miniers (M10), des amas de sulfate de plomb (anglésite, Fig. III.13a) sont trouvés associés avec la pyrite et le soufre natif (Fig. III.13b).

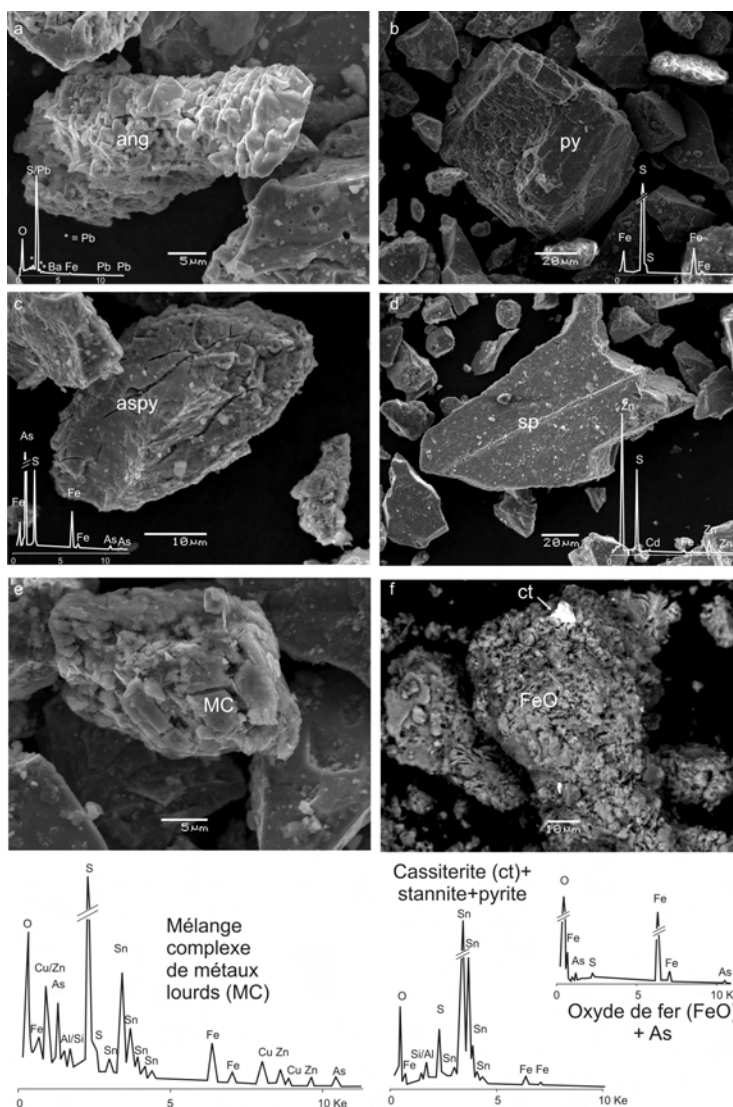


Figure III.12. Images MEB : a, anglésite –ang-; b, pyrite –py-; c, arsénopyrite –aspy-; d, sphalérite –sp-; e, mélange complexe de métaux lourds –MC- ; f, amas d'oxydes de fer (FeO) contenant de l'arsenic accompagné par des minéraux riches en étain –ct-.

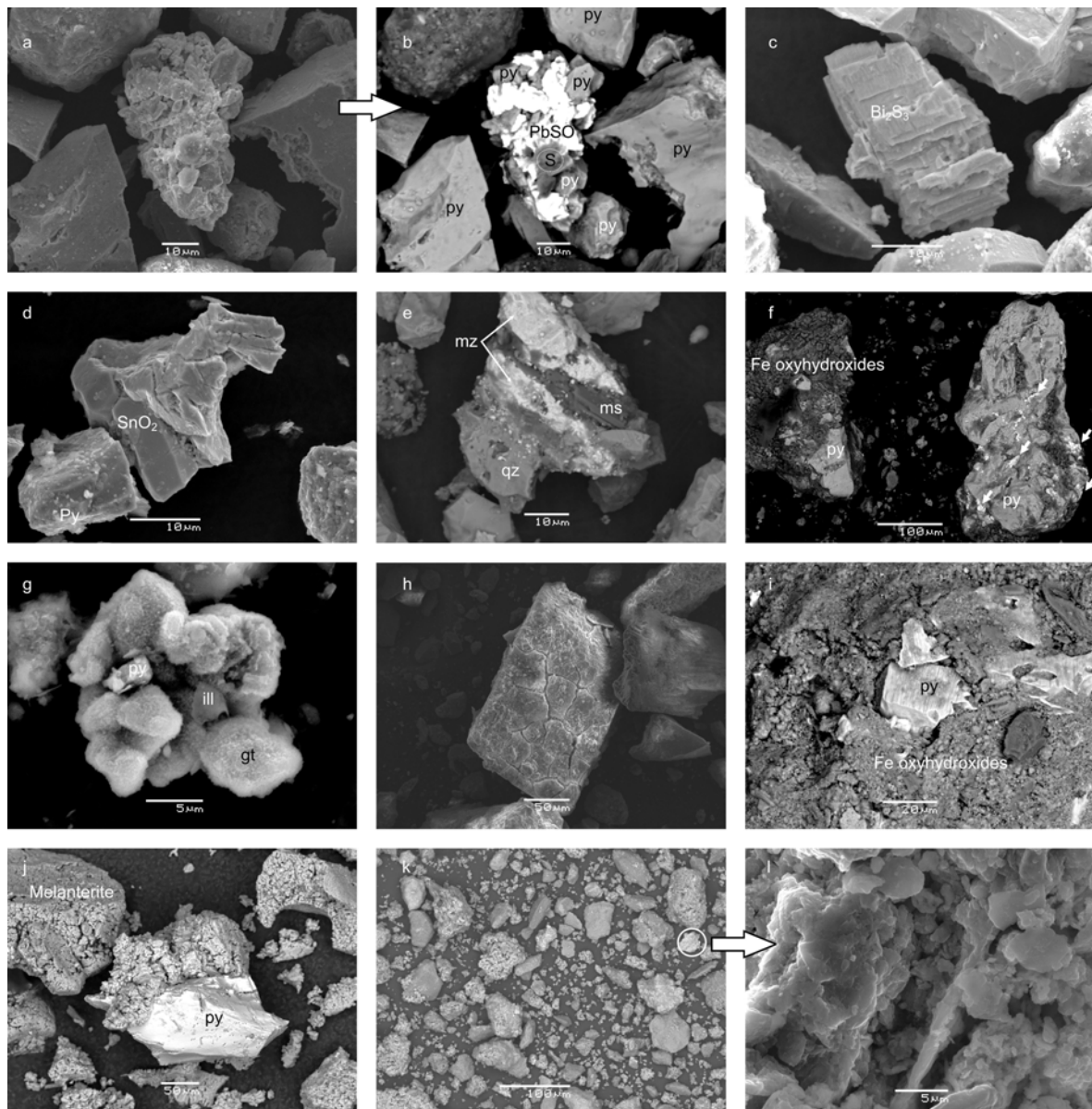


Figure III.13. Images secondaires (SEI), rétrodiffusées (BEC) et rétrodiffusées en mode dit shadow (BES) : a, sulfate de plomb dans M10 (SEI) ; b, la même image que “a”, mais en BEC montrant : la pyrite (py), le soufre natif (S) et le sulfate de plomb (PbSO) ; c, bismuthinite (Bi_2S_3) dans M10 (BEC) ; d, cassitérite (SnO_2) dans M10 (BEC) ; e, monazite (mz), quartz (qz) et muscovite (ms) dans M10 (BEC) ; f, à gauche: oxyhydroxides de fer autour de la pyrite, à droite : les flèches blanches montrent les inclusions de cassitérite dans la masse pyritique dans M2 (BEC) ; g, étroit mélange de pyrite oxydée, de feuillettes d’illite (ill) et goéthite (gt) dans M2 (SEI, à vide partiel) ; h, oxyhydroxides de fer couvrent un grain minéral dans M6 (SEI) ; i, pyrite très altérée restée dans un amas d’oxyhydroxides de fer dans M6 (BES) ; j, sulfate précipité (mélanterite) pendant la saison sèche mélangé avec de la pyrite résiduelle dans M9 (BEC) ; k, grains de silicates (notamment, quartz) liés par mélange indissociable avec des phyllosilicates (illite) et des oxyhydroxides de fer dans G8 (BEC) ; l, détail du mélange intime entre phyllosilicates et oxyhydroxides de fer dans G8 (SEI).

Les sédiments du canal creusé dans le sous-bassin de Milluni Chico pour drainer cette partie de la vallée remplie de déchets miniers (M2, Fig. II.8), ont été examinés au MEB. Ils présentent aussi souvent des sulfures et des oxydes (Fig. III.13 f et g) conformément à la minéralogie établie par DRX (Tab. III.VIII).

La présence d'autres sulfures signalés par Lehmann (1978), comme la bismuthinite (Bi_2S_3), ont été aussi rarement identifiés (Fig. III.13c). La cassitérite (SnO_2) n'a été seulement trouvée qu'en tant que grains cassés par le broyage pratiqué par l'activité minière, parfois ces grains conservant leur faciès prismatique (Fig. III.13d). Finalement, la présence de minéraux silicatés (quartz, chlorites) et phosphatés (monazite) était faible, mais pas rare (Fig. III 10 et 13e).

Les déchets miniers très lixiviés (M6) sont très riches en oxyhydroxides de fer, mal cristallisés en revêtement d'autres minéraux (Fig. III.13h), ce qui explique leur faible détection par DRX et la prépondérance de silicates (Tab III.VIII). Les sulfures de cet échantillon, même la pyrite, généralement plus résistante que les autres sulfures, sont fortement attaqués (Fig. III.13i).

Les précipités sulfatés sur déchets miniers éloignés (M9) ont été largement décrits lors de l'étude par DRX (Tab. III.VIII). Ces minéraux constituent une série minéralogique, dont les composants chimiques sont les mêmes éléments pour toute la série. La seule différence entre minéraux réside donc dans leur type de faciès minéral, ce caractère physique étant seulement établi par l'étude minéralogique au DRX (Jambor *et al.*, 2000). Le sous-échantillon choisi pour l'observation au MEB a été M9(c), dont les sulfates présentes ont été déterminés par DRX comme étant notamment de la mélantérite. L'étude au MEB sur cet échantillon a montré la présence de petits grains de sulfures dans les amas de sulfates (Fig. III.3j et 14a), ainsi que de petites plaquettes d'oxydes de fer enrichis en arsenic (Fig.III.14B). Les sulfates, comme la mélantérite ou la copiapite présentent diverses faciès de cristallisation : bâtonnés (notamment, pour la mélantérite, Fig. III.14A) ou massive (surtout pour la copiapite).

La figure III.14b présente un grain de pyrite relativement altéré, les sulfates présents sont pour la plupart riches en fer et zinc, et il y a du gypse en plus faible proportion. Des petits grains de sphalérite sont aussi détectés (Fig. III.14c).

III.2.1.3.3 Secteur en aval de la Mine

Enfin, les sédiments du lac de Milluni Grande ont été également observés au MEB (Fig. III.13k et l). Ces sédiments présentent des minéraux primaires (notamment du quartz, et en plus faible proportion de l'anatase (ou rutile, selon la cristallographie), de l'ilménite, de la cassitérite, du zircon et des pyrites) reliés par une association d'argiles et d'oxyhydroxides de fer (Fig. III.13k). Cette association présente un mélange intime d'argiles et d'oxyhydroxides de fer (Fig. III.13l et III.15a). L'analyse de cette association en mode rétrodiffusé, a permis d'identifier des secteurs plus riches en oxyhydroxides (teintes blanchâtres) et des secteurs plus argileux (teintes grisâtre, Fig. III.15b). Les spectres EDS montrent très clairement que même dans les secteurs où ces minéralogies sont plus distinctes, il existe des traces de spectres d'un autre minéral voisin. Ainsi le spectre d'oxyhydroxides de fer présente des traces d'éléments issus des argiles

(Al, Si, Mg), et dans le spectre de fins feuillets d'illite (Fig. III.15a), il y a des traces d'éléments provenant des oxydes (Fe, Ti).

Les oxyhydroxydes de fer en présence sont mal cristallisés, et sont probablement de la goethite. En outre, la présence de soufre peut induire à penser qu'une partie de ces oxyhydroxydes pourraient être de la jarosite ou de la schwertmannite. Cette identification précise n'est pas possible car la détermination du degré d'hydratation des oxydes ou des sulfates de fer à partir des spectres EDS est impossible, en raison du faible poids atomique de l'hydrogène qui n'est pas détecté par la spectrométrie de dispersion d'énergie (EDS). La faible cristallisation de ces produits d'altération a aussi empêché d'avoir plus de précisions sur leur nature minéralogique. De plus, le mélange intime entre des argiles et des oxyhydroxydes de fer rend difficile l'obtention de résultats précis par DRX.

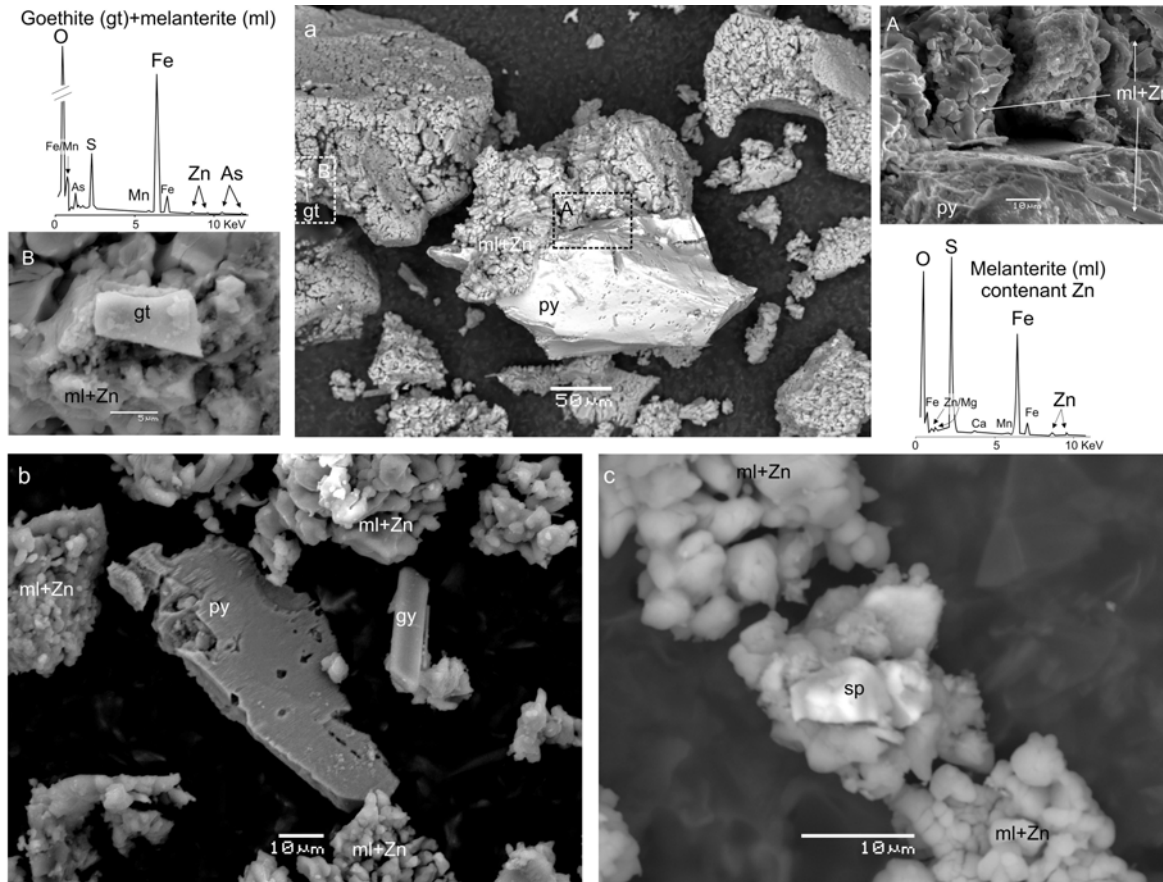


Figure III.14. Images MEB des déchets miniers riches en sulfates de fer. a, image rétrodiffusée (IR) d'amas de sulfate de fer (mélantérite -ml-) et pyrite -py- ; A, agrandissement de l'image « a » montrant les faciès cristallines de la mélantérite (Image Secondaire, IS) ; B, agrandissement de l'image « a » montrant des plaquettes de goethite -gt- (IR) ; b, pyrite très altérée, gypse -gy- et mélantérite contenant Zn (IS) ; c, sphalérite -sp- en mélange avec mélantérite (IR).

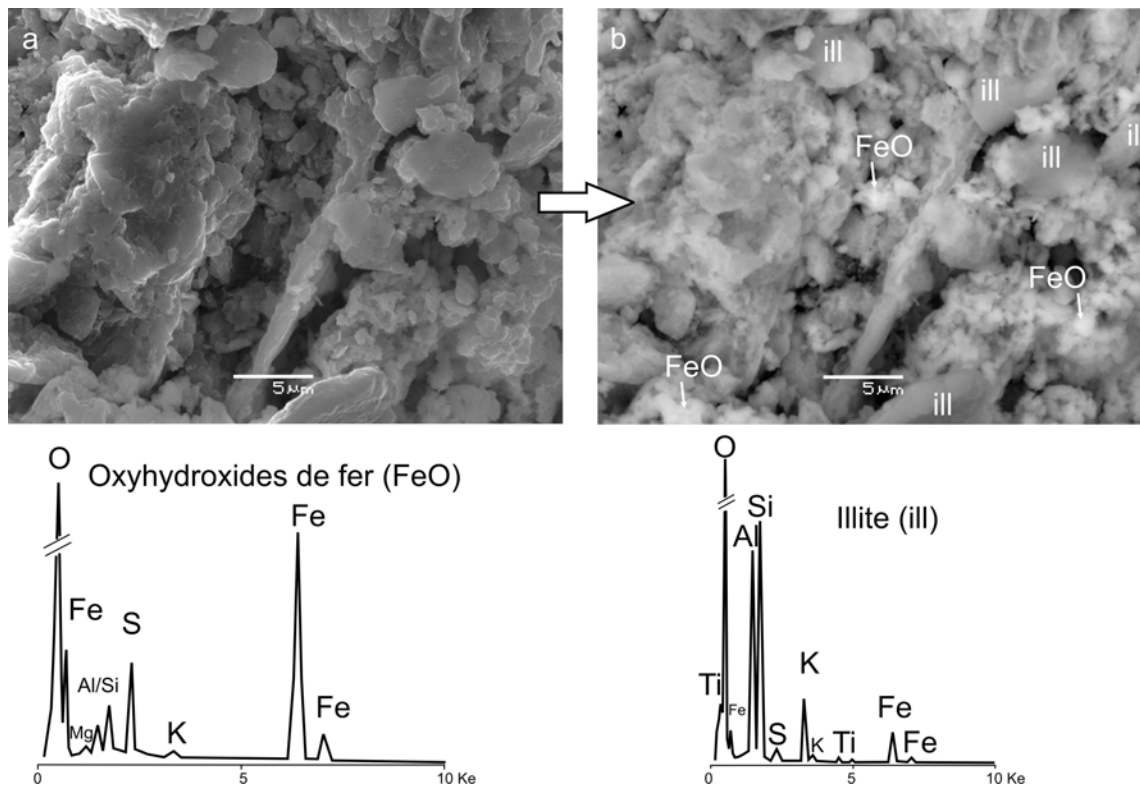


Figure III.15. Association intime des argiles et oxyhydroxides de fer dans les sédiments du lac Milluni Grande. a, même image secondaire agrandie, présentée en Fig. III.13l. b, même secteur montré en mode rétrodiffusé : oxyhydroxides de fer (FeO), illite (ill) et leurs spectres EDS respectifs.

III.2.2 Composition chimique des sédiments, des déchets miniers et des roches

Trois approches complémentaires ont été utilisées pour caractériser la composition chimique des sédiments, des déchets et des roches du Val de Milluni. Les analyses par microsonde permettent de déterminer la composition chimique en éléments majeurs (en %, i.e. plus de 1000 mg.kg^{-1}) des phases minérales identifiées en tant que sources et contrôle de la contamination précédemment présentée lors de l'analyse minéralogique (§III.2.1). La minéralisation par attaque chimique a pour but de connaître notamment les teneurs totales en métaux lourds (en mg.kg^{-1}) des sédiments, des déchets et des roches de la vallée. Enfin, les extractions séquentielles servent à définir les compartiments minéralogiques et organiques principaux d'absorption préférentielle des métaux lourds et terres rares.

III.2.2.1 Composition chimique des phases minérales sulfurés

La composition des différents sulfures liés au minerai d'étain a été déterminée dans les déchets miniers du secteur de Milluni Chico (M2, M6, M9, M10, Tab. III.XI). Les échantillons contiennent de

manière très abondante de la pyrite et de la sphalérite, et dans une moindre mesure de la chalcopryrite et de l'arsénopyrite, conformément à la composition minéralogique présentée antérieurement pour ces échantillons (Tab. X ; Fig. III.11 et 13). En revanche, les sulfures d'étain (kestérite ou stannite) sont plutôt rares, parce que cet élément est présent notamment sous forme d'oxyde primaire (cassitérite).

Tableau III.XI. Composition chimique moyenne des sulfures des déchets miniers et roches du secteur de Milluni Chico déterminée à partir des analyses pratiquées par microsonde. NB : <dl, sous le seuil de détection.

Nom du Minéral	Eléments en % (1% = 10000 mg.kg ⁻¹)							Recouvrement %
	S	Fe	Zn	As	Cu	Sn	Cd	
Arsénopyrite	20.2	34.35	<dl	44.8	<dl	<dl	<dl	99.82
Chalcopryrite	34.87	29.23	1.67	>dl	33.64	<dl	<dl	99.51
Kestérite	28.81	10.13	3.23	<dl	29.2	26.99	0.09	98.46
Pyrite	52.01	46.47	<dl	0.41	<dl	<dl	<dl	99.03
Sphalérite	33.51	6.26	56.12	<dl	4.12	<dl	0.23	100.34

L'arsénopyrite est la principale source d'arsenic, alors que la teneur de cet élément dans la pyrite est négligeable. La chalcopryrite comporte la majeure partie du cuivre, mais la kestérite (surtout) et la sphalérite peuvent être aussi des sources secondaires. La kestérite (Cu₂ (Zn,Fe) Sn S₄, Tab. III.XI) ou la stannite (Cu₂ Fe Sn S₄, Tab. III.V) sont les sulfures sources de l'étain, mais d'autres éléments également. Bien que le fer soit une composante fréquente de plusieurs de ces sulfures, la pyrite est la première source de fer en raison de son abondance. Zn et Cd ont été localisés presque exclusivement dans la sphalérite, le cadmium se trouvant rarement aussi en tant que trace dans la kestérite. Logiquement, le soufre est présent dans la composition de tous ces minéraux, mais il est présent à plus de 30% dans la pyrite, la chalcopryrite et la sphalérite. Le plomb, le nickel et le cobalt n'ont pas été détectés dans les différents échantillons analysés.

III.2.2.2 Composition chimique des phases minérales oxydées

La composition chimique des oxydes a été analysée dans des échantillons du secteur de Milluni Chico et Grande (M2, M6, M9, G8). L'objectif principal était de quantifier la présence des métaux lourds dans cette phase (Tab. III.XII).

En préambule à l'examen de ces résultats, il faut noter que certains taux de recouvrement des analyses sont parfois éloignés de 100% car les radicaux hydroxyles ne peuvent pas être déterminés. Ainsi, les sédiments ou déchets miniers à minéraux très hydratés ont des pourcentages de recouvrement très inférieurs à 100%. D'autre part, la forte porosité présente dans ce type de matériaux est un autre facteur affectant le recouvrement. En outre, la perte de phases très mous déjà signalée (§II.2.5.3.b) peut également affecter le recouvrement. Enfin, la faible teneur en soufre détectée, pourrait être considérée comme un indicateur de la perte préférentielle des oxyhydroxydes sulfatés lors de la préparation des échantillons

(§II.2.5.3.b), puisque les déterminations minéralogiques signalent la présence de jarosite et de schwertmannite (Tab. III.VIII) qui contiennent généralement 12.8 et 4.2 % de soufre, respectivement.

L'arsenic est le seul élément toxique qui a été identifié en association avec les oxydes en concentrations significatives dans les sédiments et déchets miniers de la vallée. Ceci est en bon accord avec les observations obtenues à partir des images MEB (Fig. III.10, 12 et 14B). Le plomb est très rarement trouvé dans des concentrations dépassant la limite de détection dans les sédiments et déchets miniers de la vallée.

Tableau III.XII. Composition chimique des oxydes étudiés dans les sédiments et les déchets miniers de différents points du Val de Milluni déterminée à partir des analyses pratiquées par microsonde.

NB : O₂ est., oxygène estimé ; -, non pertinent ; % de Réc., Pourcentage de recouvrement ; <dl, au-dessous de la limite de détection ; MG, Milluni Grande.

Echantillon		Eléments en % (1% = 10000 mg.Kg ⁻¹)											% de Réc.
		O ₂ est.	Fe	As	Pb	Si	Al	K	Na	Ca	Mg	S	
Sédiments du canal Milluni Chico: très contaminés et peu lixiviés	M2	30.15	59.00	0.71	<dl	0.44	0.08	0.09	0.34	0.67	0.21	2.25	94.26
	M2	34.20	46.07	0.84	<dl	1.28	0.73	0.35	0.46	0.27	0.11	7.67	92.39
	M2	29.46	56.16	1.31	<dl	0.37	0.06	<dl	0.37	0.45	0.14	2.60	91.44
	M2	31.21	46.36	1.52	0.30	3.76	2.06	0.92	0.24	0.24	0.20	2.51	90.08
	M2	33.52	44.73	1.59	<dl	6.16	3.83	1.49	0.20	0.78	0.62	1.30	95.01
	M2	26.45	45.05	9.31	<dl	0.21	0.70	0.08	0.42	0.28	0.08	1.88	84.76
	M2	27.52	47.36	9.15	<dl	0.27	0.71	0.08	0.39	0.65	0.21	1.73	88.82
	M2	24.92	42.47	9.46	<dl	0.23	0.70	0.06	0.41	0.42	0.11	1.51	80.66
	M2	30.77	51.25	2.72	<dl	2.77	1.50	0.45	0.36	0.72	0.52	1.64	93.03
	M2	25.13	35.76	20.08	<dl	0.13	0.04	0.45	1.55	0.31	0.11	1.50	85.23
Déchets miniers très lixiviés	M6	25.45	38.08	16.09	<dl	0.07	<dl	0.38	1.37	0.34	0.04	2.02	84.17
	M6	25.94	37.50	18.40	<dl	0.13	<dl	0.36	1.74	0.31	0.14	1.86	86.69
	M6	24.44	34.25	18.91	<dl	0.14	0.04	0.32	1.50	0.39	0.21	1.65	82.12
	M6	35.14	49.03	1.39	<dl	5.21	3.93	0.25	0.94	0.53	0.18	2.13	99.02
	M6	31.70	49.56	2.71	<dl	3.90	2.67	0.79	0.37	0.68	0.42	1.05	94.35
	M6	29.60	55.07	4.66	<dl	0.54	0.06	0.07	0.40	0.81	0.23	1.84	93.77
Précipités saison sèche	M6	26.73	50.91	2.40	<dl	0.72	0.11	<dl	0.33	1.12	0.31	1.35	84.50
	M6	28.35	53.65	1.74	<dl	0.76	0.08	0.05	0.27	0.83	0.19	1.80	88.35
	M6	24.08	37.92	1.90	<dl	1.70	0.79	0.37	0.22	1.21	0.38	2.10	71.40
Sédiments du lac MG	M9	31.87	17.69	1.01	0.31	9.52	5.77	2.45	<dl	0.43	0.28	4.53	74.71
	M9	27.05	42.59	6.12	<dl	1.50	0.59	0.21	0.74	0.50	0.44	2.40	82.75
	M9	28.05	46.81	10.47	<dl	0.72	0.23	0.07	<dl	0.82	0.71	1.61	90.49
Sédiments du lac MG	G8	39.32	24.74	0.10	<dl	14.33	11.17	3.33	0.72	0.41	0.54	0.21	96.04
	G8	30.22	19.21	<dl	<dl	11.86	7.25	2.41	0.34	0.49	0.94	0.22	73.28
Limites de détection %		-	0.09	0.10	0.29	0.03	0.03	0.03	0.06	0.03	0.04	0.04	

Logiquement, la concentration en silice et aluminium est faible dans les assemblages examinés, à l'exception des deux sédiments du lac de Milluni Grande (G8) et d'un des échantillons précipités (M9). Dans ces trois échantillons, les oxydes de fer sont intimement mélangés avec des argiles, comme observé précédemment pour l'imagerie dans les sédiments du lac de Milluni Grande (Fig. III.15b). La présence d'une teneur plus élevée de potassium dans ces échantillons est très en adéquation avec la détermination d'illite ((K,H3O)(Al, Mg, Fe)₂(Si, Al)₄O₁₀[(OH)₂ (H₂O)]) dans ces sédiments (Tab. III.IX). L'augmentation de Al, Si, K s'accompagne d'une réduction du fer qui est présent dans l'échantillon à une valeur <30%. Na, Ca, Mg sont présents dans tous les échantillons mais en très faibles concentrations.

Le tableau III.XII montre très clairement que les valeurs les plus concentrées d'arsenic se trouvent dans les sédiments du canal reliant les deux laquettes résiduelles de Milluni Chico (M2). Les déchets miniers très lixiviés (M6) présentent en général, -à l'exception d'un seul échantillon-, des concentrations plus faibles mais très homogènes d'arsenic, probablement en raison d'un fort enrichissement en oxydes de fer (Fig. III.13i).

Dans les déchets miniers mélangés avec des précipités lors de la saison sèche (M9, Fig. III.15B), plus la proportion des illites mélangées aux oxydes de fer augmente, moins la concentration arsenic est élevée, probablement en raison d'un effet de dilution causé par l'augmentation de la proportion d'argiles.

III.2.2.3 Composition chimique totale des sédiments, des déchets miniers et des roches

La composition chimique totale des sédiments, des déchets miniers et des roches de la vallée, ainsi que les valeurs guides de qualité environnementale pour des sédiments (Ingersoll *et al.*, 2000) pour les différents éléments, sont présentées dans le tableau III.XIII. Dans le cas de l'étain, c'est une valeur recommandée, et non une valeur guide.

Les sédiments ont été récoltés dans les ruisseaux et les lacs dans des conditions oxydantes (Tab. III.XIII). Le pH dans les sédiments affectés par l'activité minière est très bas (points M2 à G8), assez proche des valeurs correspondantes des eaux des surfaces prélevées aux mêmes endroits (Tab. III.I). Les déchets miniers non altérés (M10) présentent la plus forte concentration en métaux lourds, à l'exception du manganèse et du plomb. Les concentrations sont aussi élevées pour les roches encaissantes de la minéralisation de la mine (*rock waste ore*), en particulier pour le plomb et le manganèse. Les concentrations en arsenic sont clairement plus importantes dans les sédiments et déchets miniers des secteurs affectés par l'activité minière que dans les roches des différentes unités géologiques. La valeur guide de Zn pour la qualité environnementale des sédiments est largement dépassée (jusqu'à 65 fois par M10) pour plusieurs des échantillons analysés (J8, M2, M6, M8, M9, M10, G3, G8), et même pour certains sédiments du fond géochimique (V1). Il en est de même pour le manganèse, l'arsenic et l'étain, pour lesquels même les sédiments des fonds géochimiques (P1, P2, V1) dépassent les valeurs guides respectives. Toutefois, les sédiments en aval de la mine (M8, G3, G8, G11), à l'exception de M9, ont des faibles concentrations en Mn. En revanche, les sédiments en aval de la mine présentent des concentrations en arsenic et en étain beaucoup plus élevées que celle des fonds géochimiques (V1, P1). Les concentrations de cuivre, de cadmium et de plomb ne dépassent leurs valeurs guides respectives que dans

le secteur affecté par l'activité minière. Le fer présente une concentration très élevée dans les déchets miniers (très riches en pyrite) et ainsi que dans les sédiments riches en oxydes.

Tableau III.XIII. Composition chimique totale des sédiments, des déchets miniers et des roches des unités géologiques du Val de Milluni. NB : SG EPA, valeurs guides pour la qualité des sédiments (Ingersoll *et al.*, 2000) ; Conc, concentration, SD%, écart type en pourcentage ; HPG, granite Huayna Potosi ; Rock waste ore, roche encaissante de la minéralisation ; nd, données no déterminées ; -, non approprié. Le fer est exprimé en % (0.1% équivalente à 1000 mg.kg⁻¹).

Element	Fe %		Zn (mg.Kg ⁻¹)		Mn (mg.Kg ⁻¹)		As (mg.Kg ⁻¹)		Cu (mg.Kg ⁻¹)		Cd (mg.Kg ⁻¹)		Pb (mg.Kg ⁻¹)		Sn (mg.Kg ⁻¹)		pH	Eh (mv)
SG EPA			410		260		70		270		9.6		218		3.4		wg	wg
Bed Sediments	Conc	SD %	Conc	SD %	Conc	SD %	Conc	SD %	Conc	SD %	Conc	SD %	Conc	SD %	Conc	SD %	Conc	Conc
P1	nd	nd	252	2.7	983	3.4	220	2.2	14	3.1	0.9	8.7	44	5.5	9.4	4.9	nd	nd
P2	nd	nd	83	2.8	nd	nd	99	2.8	4	2.9	0.2	6.3	32	3.8	5.4	3.3	nd	nd
J5	nd	nd	368	2.9	715	3.2	56	2.8	20	3.8	1.5	7.3	30	6.1	5.1	11.4	6.5	240
J8	nd	nd	868	2.5	97	3.5	6863	2.4	105	3.2	1.0	8.6	349	4.3	4.6	8.8	4.8	383
V1	nd	nd	1491	2.8	851	3.4	90	2.2	161	2.8	3.0	3.1	62	4.5	23.9	2.8	5.2	334
M2	nd	nd	8295	2.5	1360	2.9	3414	2.2	562	2.9	39.3	3.1	160	4.1	152.2	22.5	3.4	286
M3	nd	nd	229	3.1	nd	nd	1168	3.0	52	2.9	1.0	5.0	197	3.6	68.9	3.4	3.7	367
M6	10.6	1.2	788	6.0	841	4.0	2902	1.1	149	5.7	2.2	6.6	245	6.2	399.7	15.0	nd	nd
M8	nd	nd	499	2.7	172	2.9	3117	2.4	194	3.1	1.6	8.1	1398	4.4	1085.0	11.9	3.2	447
M9	17.4	6.1	12123	4.0	2122	4.6	844	6.6	131	17.0	5.1	8.4	53	2.8	243.5	21.0	-	-
M10	31.6	4.9	26712	2.0	77	0.7	5599	0.5	3551	3.5	117.6	2.5	846	0.4	1999.0	3.4	3.0	289
G3	29.6	2.9	979	2.7	110	2.7	4030	2.5	242	2.7	0.9	8.7	672	8.1	655.6	6.5	3.6	499
G8	18.1	6.2	403	3.8	164	5.7	1032	4.0	79	5.5	1.6	8.2	61	4.9	30.7	17.6	2.3	383
G11	11.3	3.0	309	4.0	272	2.8	234	2.7	53	2.8	0.6	17.0	37	3.9	8.6	3.4	nd	nd
Geological Units																		
HPG	nd	nd	1491	2.8	357	3.3	90	2.2	9	4.1	0.6	11.9	33	4.9	11.4	3.2	-	-
Fm Uncia	nd	nd	134	2.8	321	2.7	17	2.8	19	3.4	0.3	14.8	14	5.3	4.3	8.7	-	-
Fm Catavi	nd	nd	1947	2.4	84	2.9	269	2.1	60	3.1	6.3	4.6	174	4.6	nd	nd	-	-
Rock Waste Ore	nd	nd	1559	2.7	7975	3.5	389	2.6	1750	3.0	5.8	6.2	2680	4.2	730.1	3.0	-	-

III.2.2.4 Distribution géochimique des métaux lourds dans les phases des sédiments et des déchets miniers

La distribution des métaux lourds entre les phases géochimiques porteuses a été étudiée principalement dans trois échantillons, en cherchant ainsi à caractériser la variation en terme de sources et de stockages le long de la vallée. L'objectif est de connaître la disponibilité pour l'environnement des métaux lourds logés dans les sédiments de la région étudiée. Pour cela des extractions séquentielles ont été effectuées sur un sédiment du fond géochimique (P1), sur des déchets miniers (M10) et sur les sédiments du lac de Milluni Grande (G8), considéré comme représentatif de la sortie du système. Pour cette étude le protocole d'extraction original de Leleytier et Probst (1999) a été prolongé pour introduire une étape de lixiviation des sulfures compte tenu de son application dans un contexte minier. Ainsi, en premier lieu, les tests effectués pour cette étape ajoutée sont présentés. Ensuite les résultats obtenus lors de l'application de la procédure sont discutés.

III.2.2.4.1 Tests complémentaires à la procédure appliquée

La technique d'extraction séquentielle appliquée a été conçue pour des sédiments et largement testée dans toutes ses étapes (Leleyter et Probst, 1999 ; Hernandez *et al.*, 2003 ; Brunel, 2005). Toutefois, pour l'appliquer à notre étude, la procédure d'extraction séquentielle a été prolongée pour caractériser la présence de sulfures (voir §II.2.7). Une comparaison entre la phase résiduelle de l'échantillon G8 de la procédure originale et la procédure prolongée avec l'étape de lixiviation des sulfures a été effectuée (Fig. III.16a-d) à l'aide du microscope électronique à balayage ; les deux autres résidus d'échantillons (P1 et M10) ont été aussi analysés (Fig. III.16e-h) par cette technique de microscopie pour évaluer les résultats des extractions. Ces études montrent que les minéraux silicatés, les oxydes primaires (ilménite, rutile, sphène ou titanite, wolframite, cassitérite, zircon, Fig. III.16 b, c, f, g) et les argiles (illites) sont bien préservés à la fin de l'extraction, y compris en rajoutant l'étape de lixiviation de sulfures.

L'application de l'extraction séquentielle dans sa version originale ou prolongée par « l'étape sulfures » va induire une minéralogie simplifiée pour la fraction résiduelle par rapport à celle de l'échantillon brut. Par exemple, les sédiments lacustres de Milluni Grande sont constitués d'un mélange complexe d'oxyhydroxides de fer et argiles (G8, Fig. III.16a, voir aussi §III.2.2.1 et Fig. III.15), en revanche les fractions résiduelles après par l'application des deux versions de l'extraction séquentielle : procédure originale (Fig. III.16b) et prolongée (Fig. III.16c) ne présentent plus d'oxyhydroxides de fer, seules argiles demeurent. Toutefois, la fraction résiduelle suite à la procédure originale conserve de la pyrite (Fig. III.16d). En revanche, après une recherche poussée au MEB dans toute la phase résiduelle obtenue après application de la procédure prolongée par l'étape de lixiviation de sulfures n'indique aucune présence de pyrite ni d'autres sulfures (Fig. III.16b).

Un résultat analogue est observé pour les sédiments du fond géochimique du secteur de Pata Kkota (P1), où les minéraux de la phase résiduelle sont bien conservés et où on ne retrouve aucune présence de sulfures (Fig. III.16 f-g), bien que l'échantillon en ait présenté avant l'extraction (Fig. III.16e). Ainsi, l'efficacité de l'étape de lixiviation de sulfures a bien été constatée dans les trois échantillons traités : sédiments du fond géochimique (P1, Fig. III.16f) ; déchets miniers (M10, Fig. III.16h) et sédiments du lac de Milluni Grande (G8, Fig. III.16b). Bien que la digestion des sulfures ait été totale dans le cas des déchets miniers, la précipitation de mélantérite sur des grains de quartz (Fig. III.16h) révèle pour cet échantillon très concentré un rinçage insuffisant. L'opération de rinçage nécessite donc dans ce cas d'augmenter le volume indiqué dans le protocole (Tab. II.III) pour retirer complètement le lixiviat des sulfures avant de commencer l'étape finale de l'extraction séquentielle. Ce précipité a complexé une partie du fer et du zinc, qui seront donc considérés comme résiduels. Une surestimation sera effectuée pour ces deux éléments dans la fraction résiduelle pour cet échantillon riche en sulfures.

En résumé, l'analyse des résidus des différents échantillons montre l'efficacité de l'extraction séquentielle lors de l'étape de lixiviation des sulfures. Toutefois, pour des échantillons exceptionnellement riches en sulfures, tel que les déchets miniers (M10, Fig. III.10), il serait nécessaire d'augmenter la quantité d'eau milliQ utilisée pendant le rinçage pour la récupération totale de matériaux lixiviés lors de

l'étape lixiviation de sulfures. Malgré tout, le précipité de sulfate observé n'a concerné qu'un faible pourcentage de la phase minéralogique lixiviée.

III.2.2.4.2 Résultats obtenus suite à l'application de l'extraction séquentielle

Les résultats de l'extraction séquentielle pour les trois échantillons étudiés sont présentés figure III.17.

Le zinc est bien reparti parmi les différentes phases, en particulière en ce qui concerne l'échantillon du fond géochimique (Fig. III.17). Dans cet échantillon, Zn est associé sensiblement à parts égales aux oxydes de fer, aux sulfures et à la phase résiduelle. En aval, les échantillons influencés par la mine (M10, G8) présentent une part significative de Zn lessivable à l'eau. Le zinc est principalement lié aux sulfures dans les déchets miniers. En revanche les sédiments lacustres de Milluni Grande (G8), outre la fraction lessivable à l'eau, présentent la majeure partie du zinc en association avec les fractions organique et la résiduelle.

En général *l'arsenic* révèle un comportement plus homogène que le zinc le long du bassin. Les oxydes de fer (amorphes et cristallisés, Fig. III.17) jouent un rôle très important dans le contrôle de l'arsenic, bien que quelques différences dans le comportement de l'arsenic aient été détectées parmi les échantillons. Ainsi dans les déchets miniers (M10), l'arsenic est principalement contrôlé par les sulfures, alors que dans le sédiment des fond géochimique (P1) il est notamment contrôlé par les oxydes. Cette fraction est aussi le principal contrôle de l'As dans les sédiments lacustres (G8), mais secondairement l'arsenic est associé à la matière organique.

Le plomb a été extrait essentiellement à l'étape matière organique dans tous les échantillons (Fig. III.17), mais comme le zinc, il est aussi présent dans plusieurs autres fractions. Dans l'échantillon de sédiment du fond géochimique (P1), la fraction organique et la phase résiduelle représentent plus de 50% du plomb de l'échantillon. Le plomb dans les déchets miniers (M10) est lié fondamentalement aux étapes de matière organique et sulfures, bien que la quantité de plomb associée aux oxydes soit significative. Finalement, dans les sédiments du lac de Milluni Grande (G8), la fraction organique s'est révélée importante comme dans le cas du zinc ; en outre les oxydes de fer et la fraction résiduelle réunies contrôlent 40% du plomb stocké dans ces sédiments.

Le fer présente un comportement très distinct pour chaque échantillon (Fig. III.17). Dans les sédiments du fond géochimique (P1), il apparaît bien réparti entre les différentes fractions. En revanche, dans les déchets miniers (M10) il est presque exclusivement lié aux sulfures. Les sédiments du lac de Milluni Grande montrent que le fer est principalement associé aux oxydes amorphes et cristallins, mais la matière organique joue aussi un rôle important dans le contrôle du fer, comme c'était le cas pour les autres éléments.

L'étain est typiquement associé à la phase résiduelle (Fig. III.17), surtout dans les sédiments du fond géochimique (P1). Les sulfures représentent une fraction importante de stockage de l'étain dans les déchets miniers (M10). Alors que dans les sédiments du lac de Milluni Grande (G8), les oxydes de fer cristallins contrôlent jusqu'à 20% de l'étain de l'échantillon.

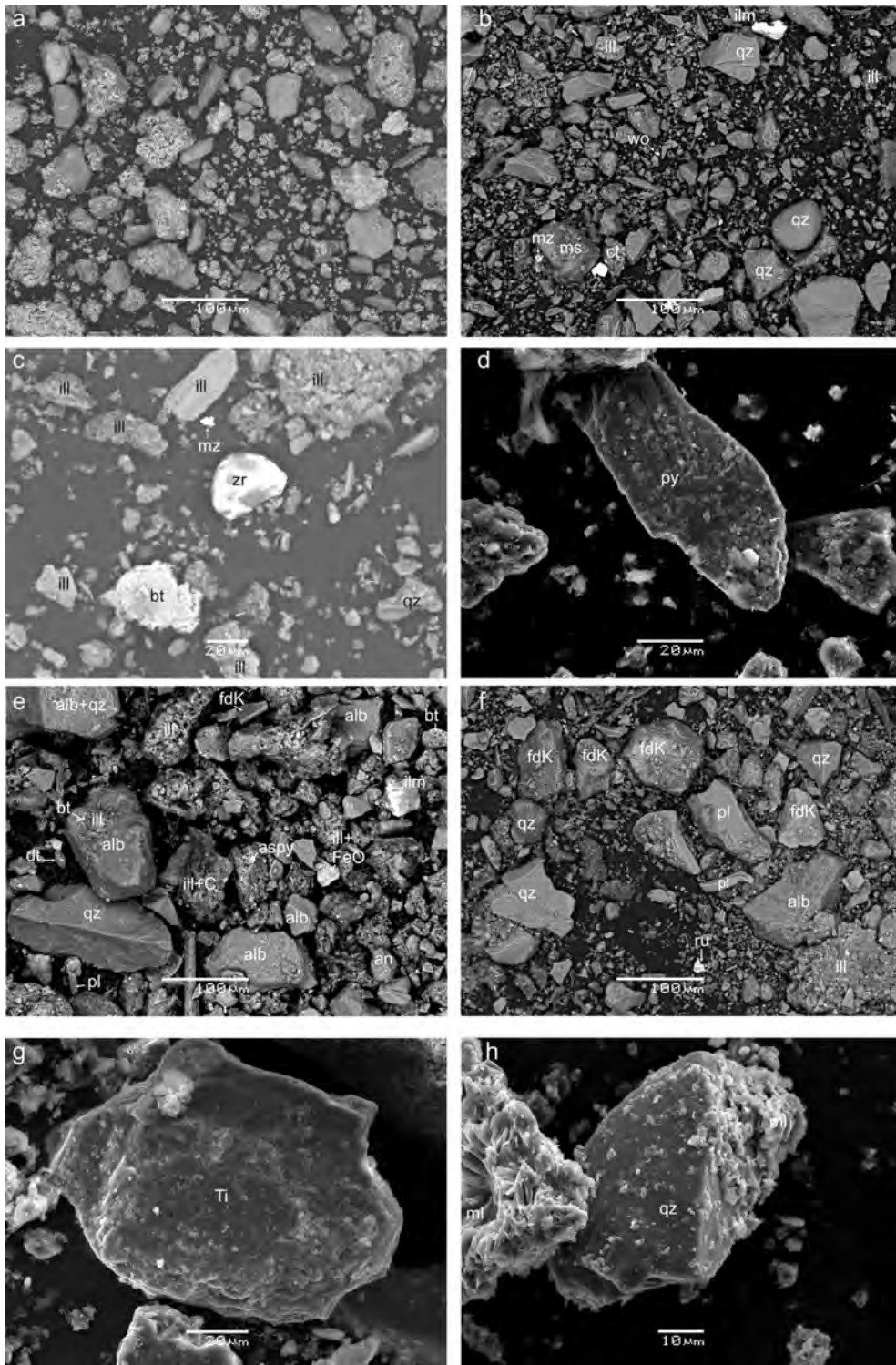


Figure III.16. Etude comparative entre les images MEB des échantillons avant la procédure de l'extraction séquentielle et les fractions résiduelles respectives après les extractions séquentielles : a, image rétrodiffusée (IR) de l'échantillon de sédiments lacustres de Milluni Grande avant l'application de la procédure (G8) ; b, IR du même échantillon (G8) suite à l'application de la procédure d'extraction séquentielle prolongée pour la lixiviation des

sulfures ; c, IR de la fraction résiduelle du même échantillon (G8) produite par la procédure originale selon Leleyter et Probst (1999) ; d, dans cette dernière fraction la pyrite (py) a été détectée ; e, sédiment du fond géochimique du secteur de Pata Kkota (P1) avant l'extraction séquentielle ; f, fraction résiduelle du même échantillon (P1) après l'application de l'extraction séquentielle prolongée pour la lixiviation des sulfures ; g, dans cette fraction résiduelle (de P1) la présence d'oxydes primaires bien préservés telle que la titanite (Ti) a été souvent détectée ; h, fraction résiduelle de déchets miniers (M10) où on note la présence de quartz (qz) et de mélantérite (ml), cette dernière étant issue de la re-précipitation à cause d'un lavage insuffisant. NB : ilm, ilménite ; mz, monazite; ms, muscovite ; ill, illite ; wo, wolframite; ct, cassitérite ; bt, biotite ; zr, zircon ; alb, albite ; aspy, arsénopyrite ; pl, plagioclase ; fdK, feldspath potassique ; C, charbon ; an, anorthite et anorthoclase ; dt, diatomée ; FeO, oxyhydroxide de fer ; ru, rutile.

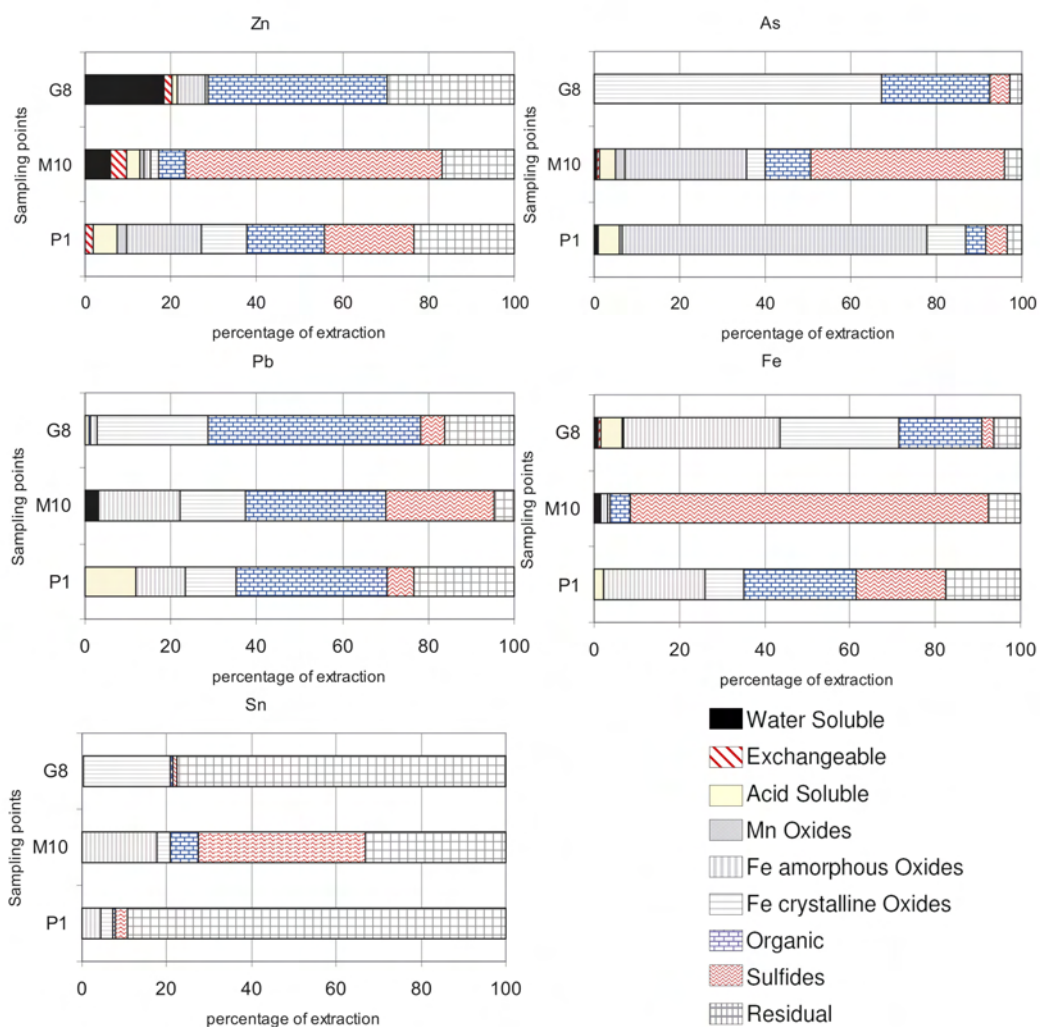


Figure III.17. Proportions de zinc, arsenic, plomb, fer et étain liés aux différentes phases déterminées par extraction séquentielle (protocole modifié de Leleyter et Probst, 1999) appliquée à trois échantillons des sédiments et déchets du Val de Milluni. NB : P1, sédiments du fond géochimique de l'amont du bassin ; M10, déchets miniers frais du site minier de Milluni ; G8, sédiments lacustres du Milluni Grande en aval de la mine.

III.2.2.5 Teneur en matière organique des sédiments du lac de Milluni Grande

Les extractions séquentielles ont indiqué qu'une partie importante des métaux lourds des sédiments du lac de Milluni Grande est liée à la matière organique. Ce résultat était à un certain degré surprenant parce que les rives du lac sont peu végétalisées et les conditions physico-chimiques du lac sont très oxydants et acides, donc très peu favorable pour le développement de la vie et la conservation de la matière organique. C'est pourquoi nous avons voulu vérifier la teneur en matière organique de ces sédiments lacustres. L'analyse thermogravimétrique a déterminé une teneur de 5.5% en matière organique dans ces sédiments du lac de Milluni Grande (G8).

III.2.2.6 Spéciation du Zinc dans les sédiments et déchets miniers

Les études de différents compartiments ont montré clairement que parmi les métaux lourds (à l'exception du fer), c'est le zinc qui est le plus concentré dans les eaux (§ III.1.2), les sédiments (§ III.2.2.3) et les MES (§ III.3) du Val de Milluni. Cet élément toxique à de fortes concentrations a été étudié par le biais d'une approche supplémentaire, l'EXAFS (voir II.2.8.2.b.5), afin d'identifier la ou les formes physico-chimiques du métal dans les différents compartiments. Cette approche apporte des informations sur des composés et leur voisinage proche, c'est à dire les distances atomiques entre les différents atomes de l'élément d'intérêt et les autres atomes de la substance le contenant. Ces distances atomiques sont toute à fait spécifiques à chaque type de substance (organique ou inorganique). Si les distances atomiques de cette substance ont été préalablement répertoriées dans la base de données utilisée pour l'étude la substance sera identifiée, en permettant de connaître la spéciation de l'élément étudié.

Les sédiments et les déchets miniers se sont révélés être le principal réservoir de Zn dans le Val de Milluni (à part la mine proprement dite). L'étude EXAFS a donc été réalisée sur les sédiments et déchets miniers, notamment pour la fraction inférieure à 2 mm. La figure III.18 montre les différents spectres collectés par cette technique ainsi que les fonctions de distributions radiales correspondantes pour les échantillons : P1, sédiment du fond géochimique granitique ; M10, déchets miniers riches en sulfures ; M2, sédiments du canal de Milluni Chico ; M6, déchets miniers très oxydés ; M9, précipités lors de la saison sèche et G8, sédiments lacustres du lac de Milluni Grande.

Les spectres et leurs fonctions de distributions radiales (RSF) présentés dans la figure III.18 peuvent être regroupés selon trois grands types : le fond géochimique (P1) ayant un spectre bien structuré et un premier pic vers 1.7 \AA ($R+\Delta R$) ; les déchets miniers et sédiments du canal de Milluni Chico (M10, M2) avec des spectres très similaires et un premier pic à 2.0 \AA ($R+\Delta R$) ; et les spectres moins bien structurés des déchets très oxydés, des précipités de saison sèche et des sédiments lacustres de Milluni Grande (M6, M9 et G8, respectivement) présentant un premier pic vers 1.7 \AA ($R+\Delta R$).

Les spectres EXAFS obtenus ont été comparés à des composés de zinc modèles enregistrés lors de la même expérience ou issus de la bibliographie (Manceau *et al.*, 2000 ; Isaure *et al.*, 2002 ; Isaure *et al.*, 2003 ; Juillot *et al.*, 2003 ; Isaure *et al.*, 2005 ; Pokrovsky *et al.*, 2005). Une approche par simulation numérique a également été menée afin de déterminer la nature des premiers voisins du zinc, et leur

distance. En effet, le zinc possède un environnement structural relativement simple : lorsqu'il se trouve en coordinence tétraédrique, les distances Zn-O sont généralement comprises entre 1.90 et 2.00 Å, alors que lorsqu'il se trouve en coordinence octaédrique, les distances Zn-O sont comprises entre 2.00 et 2.20 Å (Sarret *et al.*, 1998). Il est donc possible de déterminer la coordinence du zinc sur la base des distances Zn-O.

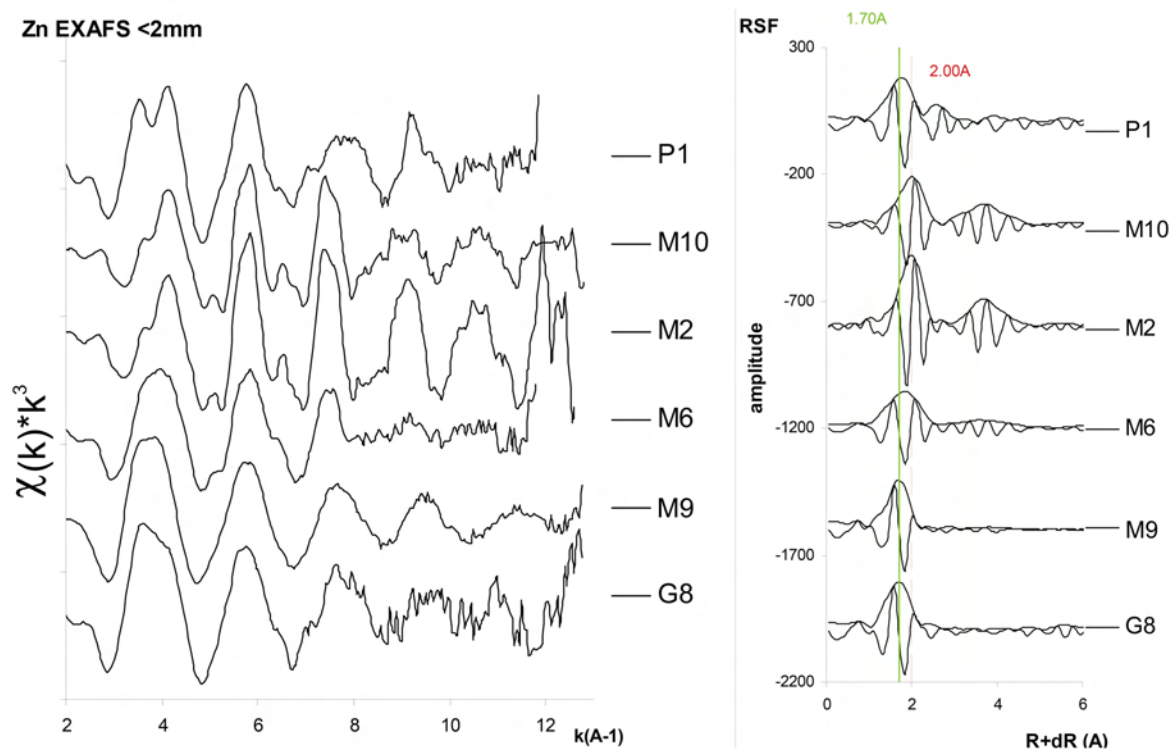


Figure III.18. Spectres EXAFS au seuil K du Zn pour différents échantillons (<2mm) du Val de Milluni à gauche et plot des fonctions de distributions radiales (RSF) à droite, correspondantes pour chaque échantillon.

La comparaison du spectre, obtenu pour le fond géochimique granitique (P1, Fig. III.18) avec les spectres de phases pures (Fig. III.19), place cet échantillon proche des spectres d'argiles, telle que la kérolite et l'illite. Etant donné que nous ne disposons pas de ces spectres de référence dans notre base de données, nous avons effectué un simple ajustement de notre échantillon avec des diagrammes de ces spectres publiés dans la littérature (Fig. III.19, Juillot *et al.*, 2003 ; Isaure *et al.*, 2002), et il est difficile de conclure quant à la nature de cette phase argileuse. La comparaison des spectres de Milluni avec différents spectres de kérolites et d'illite ne permet pas de conclure sur l'adéquation préférentielle avec l'une des argiles plutôt que l'autre. Il se peut que la différence entre le spectre de l'illite et l'échantillon (P1) soit due à une concentration différente en Zn par rapport au spectre de Juillot *et al.* (2003) pris comme référence (avec 140 mg.kg⁻¹ en Zn). Les résultats des extractions séquentielles ont montré que la fraction de Zn associée à la fraction résiduelle était prépondérante sur les fractions aussi présentes de sulfures, oxydes ou organique dans les sédiments du fond géochimique granitique (P1, 25%, 69.7 mg.kg⁻¹, III.2.2.4.2). Cette fraction comprend les minéraux résistants à la lixiviation comme les silicates parmi

lesquels les argiles où le zinc serait en substitution. D'après la reconnaissance par DRX et images MEB, les argiles de cet échantillon sont des illites (Tab. III.VI, Fig. III.9). D'autre part, le spectre EXAFS ne présente pas d'évidences de liaison du Zn aux autres fractions (sulfures, oxydes ou organique), comme déjà mis en évidence par l'extraction séquentielle (Fig. III.20). Cette différence des résultats entre les deux techniques est dû probablement à ce que les autres fractions décrites par l'extraction séquentielle ont des teneurs très faibles en Zn ($\leq 50 \text{ mg.kg}^{-1}$), très inférieures au seuil de détection ($< 200 \text{ mg.kg}^{-1}$).

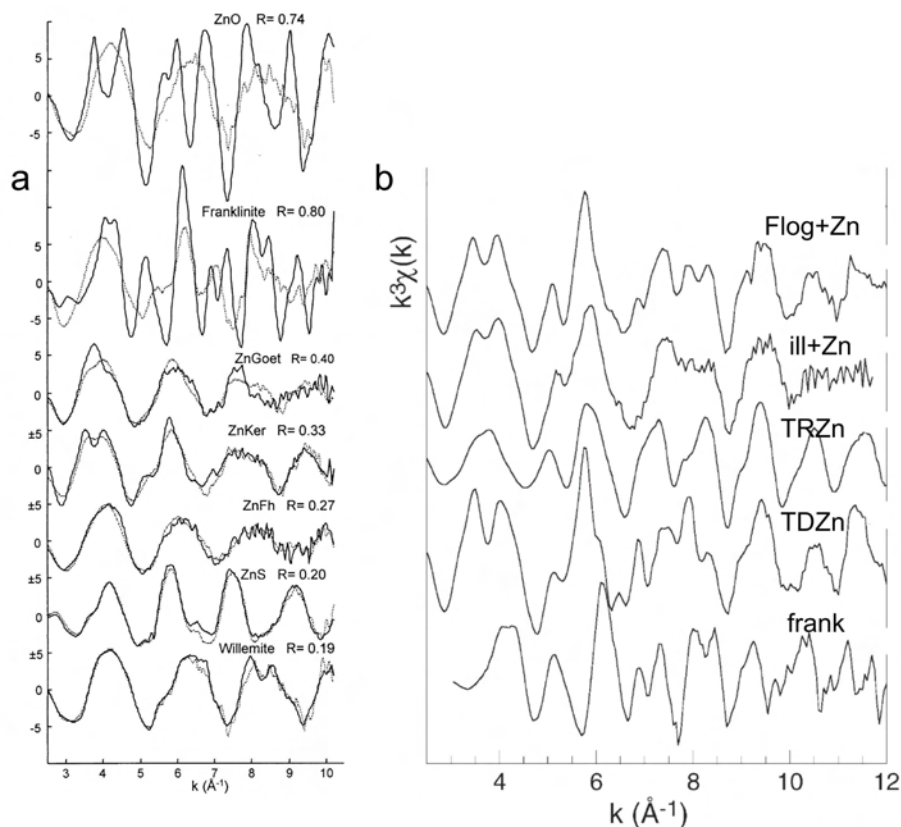


Figure III.19. Spectres EXAFS de différentes phases minéralogiques contenant du Zn.

- a, spectres en trait plein pour des expérimentation et lignes en pointillés pour les phases pures obtenues sur les références de : ZnO, zincite (ZnO) ; frank, frankinite (ZnFe_2O_4) ; ZnGoet, goethite contenant du Zn ($\alpha[\text{Fe}, \text{Zn}]\text{OOH}$) ; ZnKer, kérolite avec du Zn en substitution ($\text{Si}_4(\text{Zn}_{0.75}\text{Mg}_{2.25})\text{O}_{10}[\text{OH}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ; ZnFh, Zn absorbé dans la ferrihydrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ; ZnS, sphalérite ; willemite (Zn_2SiO_4) par Isaure *et al.* (2002) ;
- b, spectres de phases pures (d'après Juillot *et al.*, 2003) obtenus sur les références de : Flog+Zn, phlogopite avec du Zn en substitution ($\text{Zn}[\text{K}_{0.95}\text{Na}_{0.02}(\text{Mg}_{2.21}\text{Fe}_{0.52}\text{Al}_{0.10}\text{Ti}_{0.09}\text{Mn}_{0.02})(\text{Si}_{2.78}\text{Al}_{1.22})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$) ; ill+Zn, illite contenant du Zn ($\text{K}_{0.73}\text{Ca}_{0.05}\text{Na}_{0.03}(\text{Al}_{1.28}\text{Fe}_{0.37}\text{Mg}_{0.38}\text{Ti}_{0.04})(\text{Si}_{3.60}\text{Al}_{0.40})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ; TRZn, talc riche en Zn ($\text{Zn}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ; TDZn, talc pauvre en Zn ($\text{Zn}(\text{Mg}_{2.98}\text{Zn}_{0.02})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ; frank, frankinite (ZnFe_2O_4).

Le second groupe des spectres caractérisés par un premier pic à 2.0 \AA ($R + \Delta R$) appartient aux déchets miniers et aux sédiments contaminés du canal de Milluni Chico (M10, M2). Les spectres de ces

échantillons ont été comparés au spectre de la sphalérite (ZnS, Fig. III.21a). La similitude des spectres indique que le zinc se trouve essentiellement sous forme ZnS dans ces déchets miniers (M10) et sédiments (M2). Dans les échantillons et dans la sphalérite, les fonctions de distributions radiales indiquent un premier pic Zn-S positionné à 2.0 Å (R + ΔR) et un deuxième pic caractérisant les distances Zn-Zn à 3.7 Å (R + ΔR, Fig. III.21b). Finalement, pour les sédiments du canal de Milluni Chico (M2) un meilleur ajustement a été obtenu pour une combinaison linéaire composée majoritairement de ZnS et minoritairement de Zn associé aux oxyhydroxides de fer.

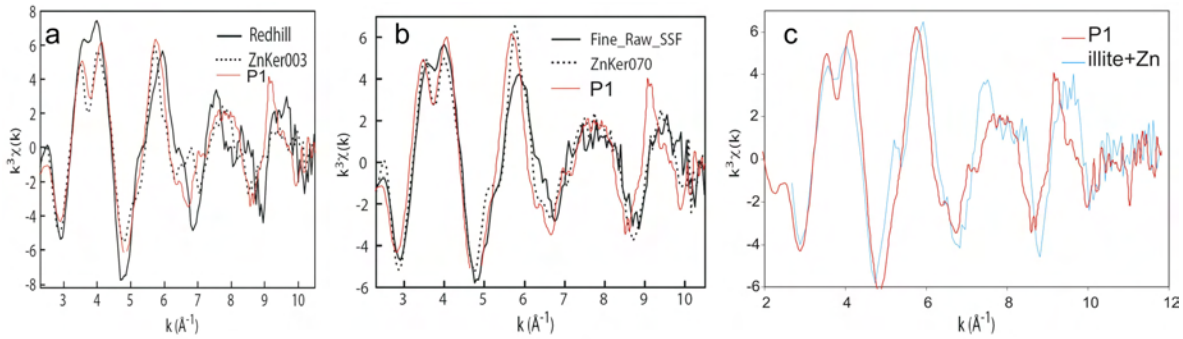


Figure III.20. Spectres du sédiment du fond géochimique en ligne rouge comparé aux spectres de différentes kérolites (ZnKer003, $\text{Si}_4(\text{Mg}_{2.97}\text{Zn}_{0.03})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; ZnKer070, $\text{Si}_4(\text{Mg}_{2.3}\text{Zn}_{0.7})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) et Zn substitué dans la montmorillonite (Redhill avec une teneur en Zn de 85 mg kg⁻¹, $(\text{Na},\text{Ca})_0,3(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) d'après Isaure *et al.* (2005) ; et l'illite contenant du Zn (140 mg.kg⁻¹, $\text{K}_{0.73}\text{Ca}_{0.05}\text{Na}_{0.03}(\text{Al}_{1.28}\text{Fe}_{0.37}\text{Mg}_{0.38}\text{Ti}_{0.04})(\text{Si}_{3.60}\text{Al}_{0.40})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) d'après Juillot *et al.* (2003).

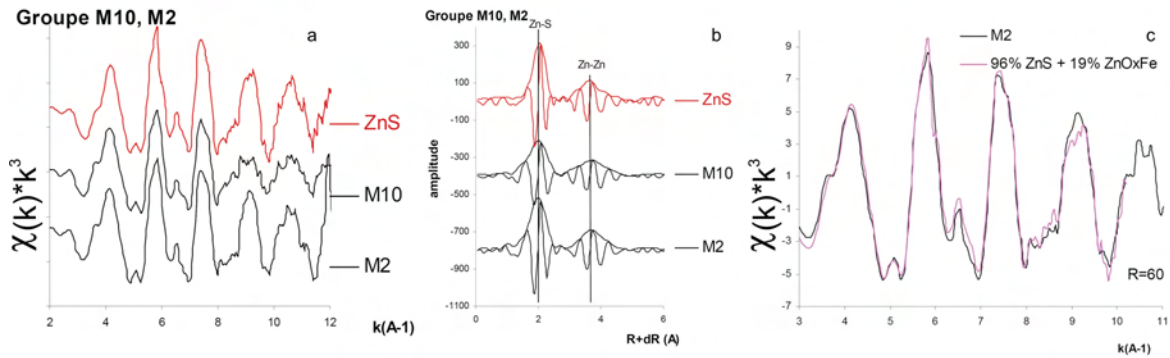


Figure III.21. a, Spectres des échantillons du site minier (M10, déchets miniers et M2, sédiments du canal Milluni Chico) et de sphalérite (ZnS) ; b, fonctions de distribution radiale pour les échantillons considérés et la sphalérite (ZnS) ; c, ajustement du spectre de M2 avec ZnS et combiné à des oxyhydroxides de fer (ZnOxFe, composé majoritairement de Zn substitué dans la goéthite). Les pourcentages donnés pour certains échantillons sont à titre indicatif.

Parmi les spectres les moins bien structurés de la figure III.19, se trouve le spectre des déchets miniers lixiviés (M6). Un bon accord du spectre M6 (<2 mm) a été obtenu pour un mélange composé de Zn-oxyhydroxide de fer et de ZnS (Fig. III.22 a et b). Sur cet échantillon, non seulement la fraction

inférieure à 2 mm a été analysée, mais aussi la fraction inférieure à 63 μm (Fig. III.22c), compte tenu du fait que certains types de minéraux sont présents préférentiellement dans les fractions granulométriques plus fines, comme les argiles. Toutefois, la comparaison des spectres EXAFS de Zn pour les deux fractions granulométriques ne montre pas de différences remarquables (Fig. III.22 c et d).

Un deuxième échantillon présente un spectre peu structuré. Il correspond aux précipitées dans les déchets miniers distants de la mine pendant la saison sèche (Fig. III.8). Ce spectre se corrèle bien avec Zn sous forme de complexe de sphère externe ($\text{Zn}_6\text{H}_2\text{O}$, Fig. III.23 a et b), c'est-à-dire que Zn est lié électrostatiquement à un complexe de surface, dans ce cas ce sont les précipités de sulfates de fer (mélantérite, rozénite, etc., Tab. III.VIII). Malgré une concentration de Zn élevée, nous n'avons pas identifié de précipitation de sulfates de zinc (comme la zincocopiapite). En effet, le Zn pourrait être resté en étant qu'ion libre en solution jusqu'à la déshydratation totale et la précipitation.

Un résultat similaire est obtenu pour l'échantillon de résidus de l'extraction séquentielle sur les déchets miniers (M10ES) après attaque des sulfures (Fig. 23c et d). Ces résultats montrent très clairement que l'étape de la fraction sulfure a très bien réussi à lessiver la sphalérite dont il n'est pas resté de traces. En revanche, le lavage de Zn a été insuffisant pour retirer le lixiviat qui a été rapidement complexé sous forme de sphère externe. Ces résultats sont en bon accord avec les observations effectués à l'aide du MEB (§ III.2.1.3 et III.2.2.4.1 ; Fig. III.16).

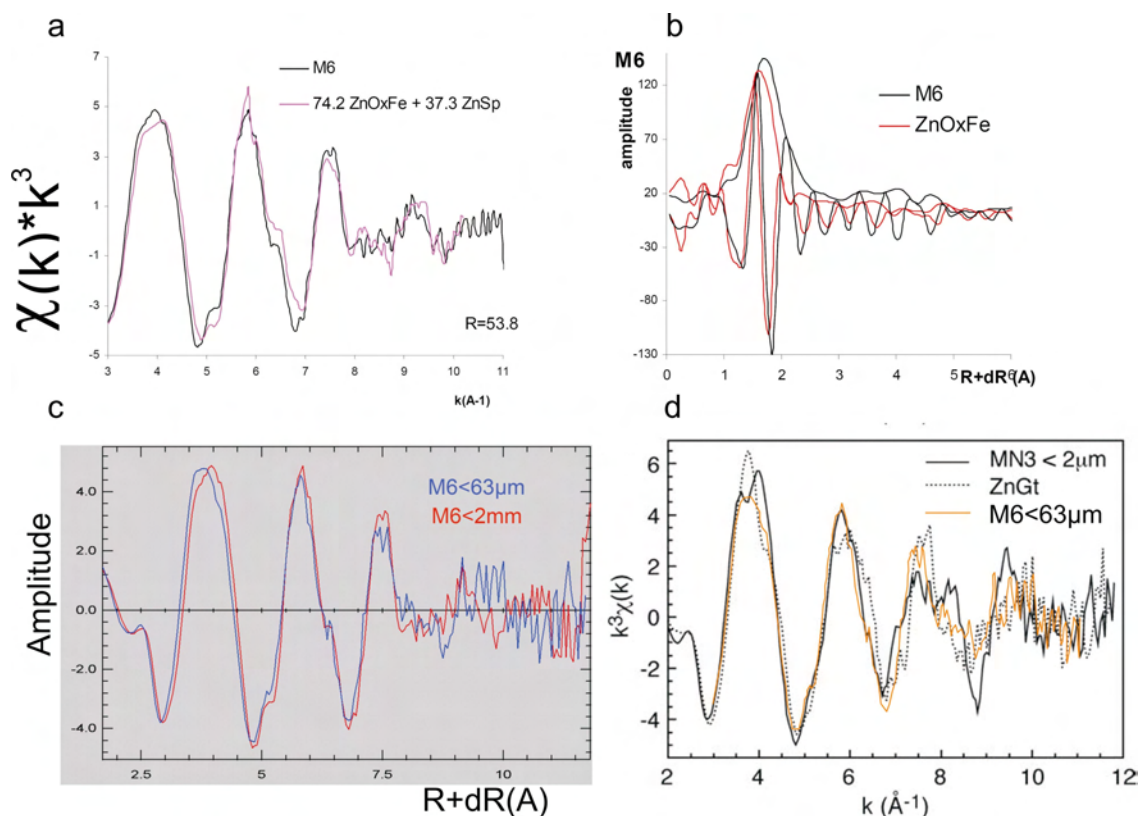


Figure III.22. a, spectre EXAFS et modèle d'ajustement pour les déchets très oxydés (M6, <2 mm) avec oxyhydroxides de fer (ZnOxFe) et sphalérite (ZnS) ; b, fonction de distribution radiale (FDR) pour M6 comparé à ZnOxFe ; c, comparaison des FDR pour les deux fractions de déchets miniers oxydés (M6) ; d, comparaison de la

fraction inférieure à 63 μm de M6 au spectre de goéthite contenant du Zn (d'après Manceau *et al.*, 2000). Les pourcentages donnés pour certains échantillons sont à titre indicatif. NB : MN3, fraction inférieure à 2 μm de l'échantillon du profil du sol de la Mortagne du Nord pris dans l'intervalle de profondeur de 40-50 cm (Manceau *et al.*, 2000).

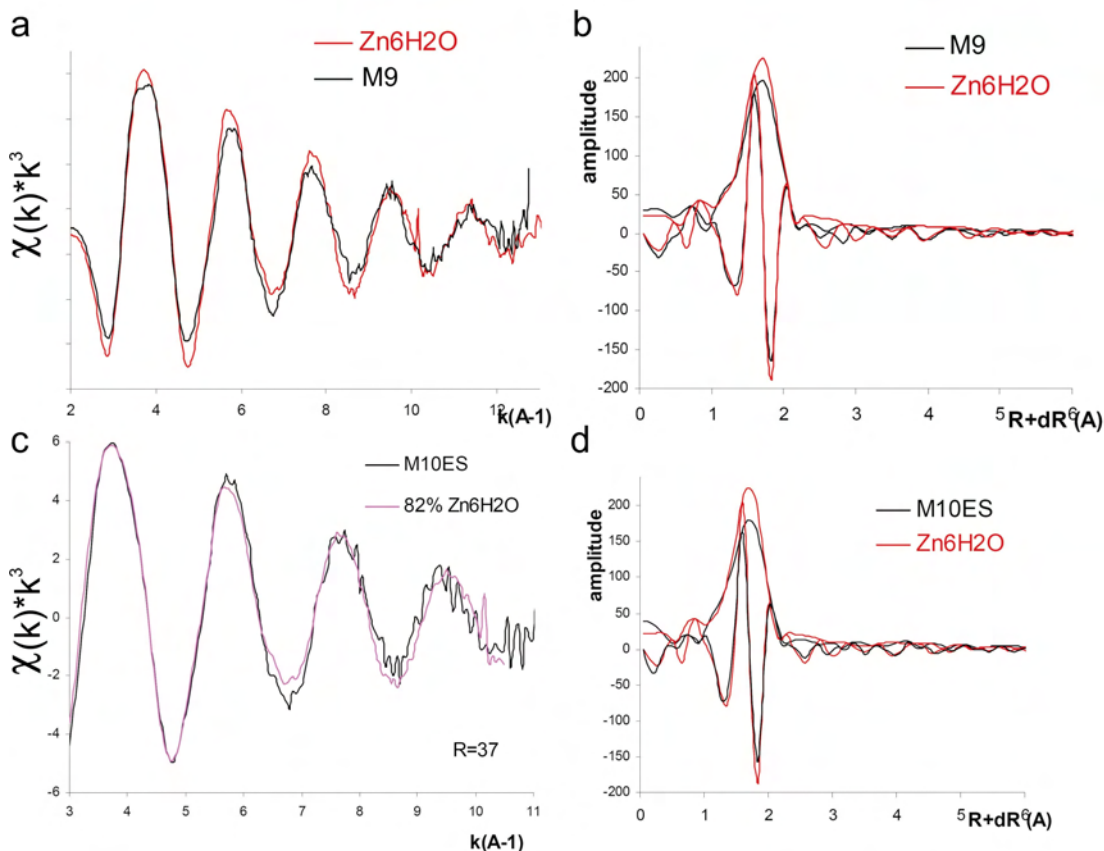


Figure III.23. Spectres EXAFS obtenus pour les sels sulfatés des déchets miniers distants de la mine pendant la saison sèche (M9) et fraction résiduelle de déchets miniers après extraction séquentielle (M10ES). a, Spectre M9 et comparaison avec Zn sous forme de sphère externe ($\text{Zn}_6\text{H}_2\text{O}$) ; b, Fonction de distribution radiale pour M9 ; c, Spectre du résidu d'extraction séquentielle après étape sulfure M10ES et comparaison avec Zn sous forme sphère externe ($\text{Zn}_6\text{H}_2\text{O}$) ; d, Fonction de distribution radiale pour M10ES. Les pourcentages donnés pour certains échantillons sont à titre indicatif.

Le dernier spectre peu structuré de la figure III.18 concerne l'échantillon des sédiments du lac de Milluni Grande (G8). Pour cet échantillon, nous avons enregistré les spectres de différents traitements : sur la fraction inférieure à 2 mm ; sur la fraction inférieure 63 μm ; étude de la fraction résiduelle de l'extraction séquentielle avec et sans étape de sulfures. Les résultats de ces différentes analyses sont détaillés dans la figure III.24.

Les images a et b de la figure III.24 présentent respectivement le spectre et la fonction de distribution radiale pour la fraction inférieure à 2 mm les sédiments du lac de Milluni Grande (G8). Selon

l'ajustement effectué, Zn se trouverait notamment sous forme de sphère externe, et dans une moindre mesure associé aux oxyhydroxides de fer. La fraction plus fine (<63 μm) présente un spectre EXAFS légèrement différent qui pourrait indiquer non seulement que Zn est sous forme de sphère externe, mais aussi dans une moindre mesure associé aux oxyhydroxides de fer, enfin également pour une faible part en substitution dans la goéthite (donnée par Manceau *et al.*, 2000 ; Fig. III.24c). Les deux fractions granulométriques de l'échantillon G8 sont présentées ensemble sur la figure III.24d, ces spectres ne montrent pas de Zn associé aux sulfures, ce qui est en accord avec les résultats des études minéralogiques et des extractions séquentielles pour ces sédiments lacustres.

Le spectre de la fraction inférieure à 2 mm est comparé au spectre de la fraction résiduelle de l'extraction séquentielle (Fig. III.24e). Il ressort clairement que l'application de différentes étapes d'extraction aboutit à la modification du spectre de l'échantillon. Le spectre G8ES montre des structures proches de celles observées dans les modèles de phyllosilicates. Finalement, les spectres des fractions résiduelles de deux extractions séquentielles, l'une comportant l'extraction de sulfures et l'autre sans (Fig III.24f, G8ES2 et G8ES respectivement), ont été comparés. Les spectres obtenus se ressemblent, et ils montrent Zn associé aux fractions résiduelles de phyllosilicates. La similitude de résultats entre les spectres de deux procédures d'extractions est logique étant donnée l'absence de sphalérite dans cet échantillon. Ces résultats sont en concordance avec l'extraction séquentielle et les études réalisées avec des images MEB (Fig. III.16).

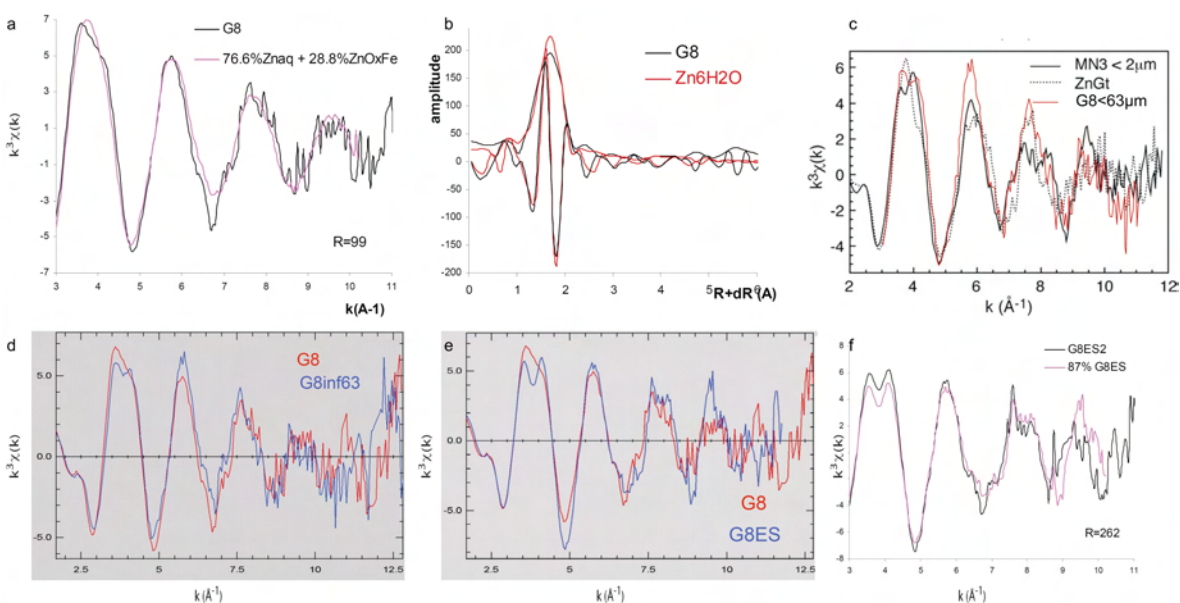


Figure III.24. a, Spectre EXAFS pour le sédiment lacustre G8 inférieur à 2 mm et son ajustement avec des spectres de Zn sous forme de sphère externe (Znq) et associé aux oxyhydroxides de fer ; b, fonction de distribution radiale pour G8 inférieur à 2 mm montrant un premier pic à 1,7 Å ; c, spectre pour la fraction inférieure à 63 μm comparé au spectre de Zn en substitution dans la goéthite (d'après Manceau *et al.*, 2000) ; d, comparaison des spectres des fractions granulométriques de G8, où G8 représente la fraction inférieure à 2 mm et G8inf63 la fraction inférieure à 63 μm ; e, comparaison des spectres de G8 : avant et après l'application de l'extraction séquentielle ; f, comparaison et ajustement entre les deux fractions résiduelles résultant de l'application de l'extraction séquentielle en utilisant la

procédure originale (G8ES) et celle incluant l'étape sulfures (G8ES2). Les pourcentages donnés pour certains échantillons sont à titre indicatif. NB : MN3, fraction inférieure à 2 μ m de l'échantillon du profil du sol de Mortagne du Nord pris dans l'intervalle de profondeur de 40-50 cm (Manceau *et al.*, 2000).

III.2.2.7 Distribution géochimique des REE dans les phases des sédiments et des déchets miniers

La distribution des REE dans les différentes fractions minéralogiques qui composent les sédiments et déchets miniers du Val de Milluni a pu être déterminée par extraction séquentielle. Cette étude permet notamment de déterminer les possibles fractionnements potentiels des REE qui ont lieu dans les sédiments ou les matières en suspension des cours d'eau (Leleyter *et al.*, 1999 ; Gimeno Serrano *et al.*, 2001 ; Hannigan et Sholkovitz, 2001 ; Harlavan et Erel, 2002 ; Yang *et al.*, 2002 ; Aubert *et al.*, 2004 ; Bozau *et al.*, 2004).

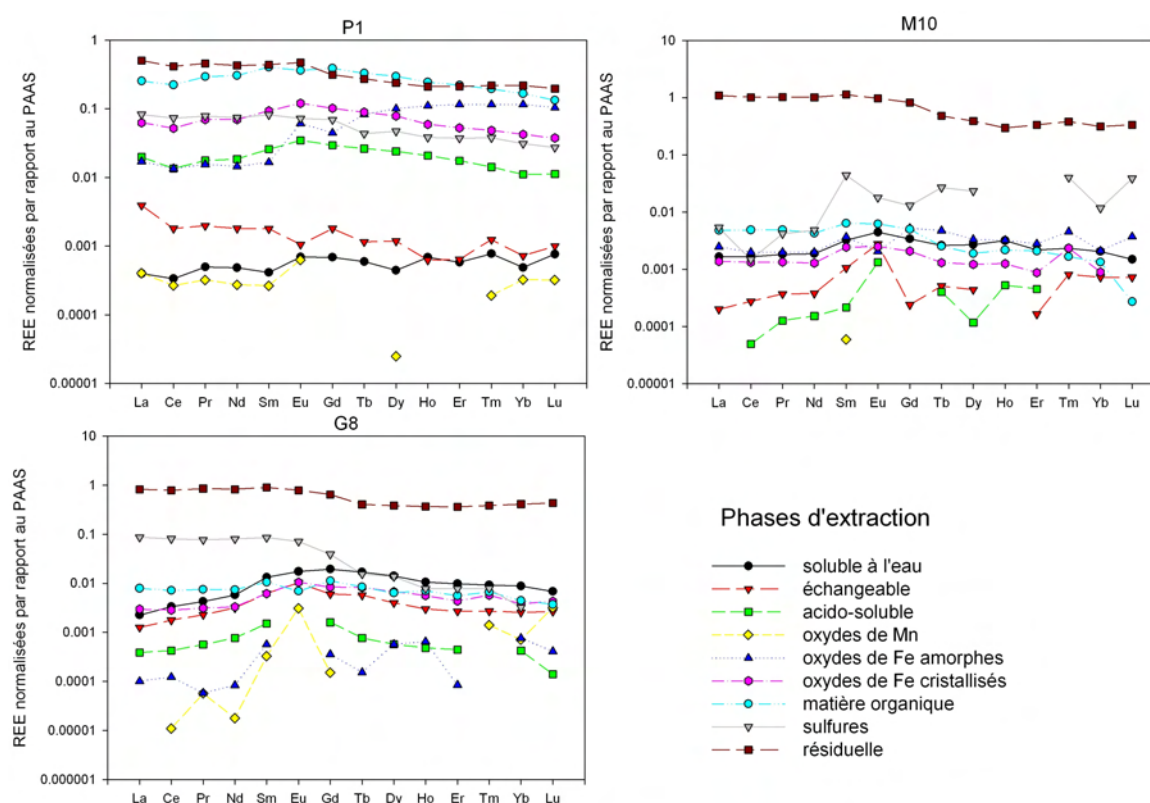


Figure III.25. Profils de REE normalisés par rapport au PAAS des différentes fractions issues de l'extraction séquentielle réalisée sur les sédiments du fond géochimique granitique (P1), les déchets miniers (M10) et les sédiments lacustres du lac de Milluni Grande (G8).

La procédure d'extraction séquentielle de Leleyter et Probst (1999) a déjà été appliquée pour connaître la distribution des REE dans des MES de cours d'eau à pH neutre par Leleyter *et al.* (1999).

Cette étude avait montré une bonne performance de cette procédure pour ce type d'éléments. Les résultats de ces auteurs peuvent être résumés par le fait que les HREE étaient notamment complexées aux oxyhydroxides de fer, alors que les LREE et MREE étaient liées à la matière organique et à la fraction acido-soluble, bien qu'une grande partie reste piégée dans la fraction résiduelle comme complexes de sphère interne dans les matières en suspension.

En général, les eaux de surface du Val de Milluni présentent des faibles quantités de MES, donc leur rôle est négligeable. En revanche, les sédiments de fond de cours d'eau et déchets miniers constituent une source importante métaux pour les eaux de surface. C'est pourquoi nous les avons choisis pour cette étude. En conséquence, les échantillons des sédiments du fond géochimique granitique, des déchets miniers et des sédiments lacustres du lac de Milluni Grande (P1, M10 et G8, respectivement) ont été étudiés par extraction séquentielle. Les résultats sont présentés par profils de REE de chaque fraction lessivée (Fig. III.25).

III.2.2.7.1 Les REE dans les sédiments du fond géochimique granitique

Les profils issus de l'extraction séquentielle de sédiments du fond géochimique granitique (P1, Fig. III.25) montre que la fraction la plus enrichie en REE, mis à part la fraction résiduelle, est la matière organique. La fraction soluble à l'eau présente un très léger enrichissement en HREE, alors que la fraction échangeable est plutôt enrichie en LREE. La fraction acido-soluble montre un enrichissement en MREE, avec une anomalie positive en Eu déjà signalée pour des sols en France par Aubert *et al.* (2004). Ces auteurs ont montré que pendant cette phase d'extraction, l'apatite est préférentiellement lessivée. La fraction d'oxydes de Mn ne montre pas un rôle important parce que certaines REE n'ont pas été dosées à cause de trop faibles concentrations, alors que les oxyhydroxides amorphes complexent fortement les HREE en accord avec ce qui a pu être observé précédemment par Leleyter *et al.* (1999) sur des sédiments de rivière. Au contraire, les oxydes de fer cristallisés montrent une moindre affinité pour les HREE, mais retiennent les MREE notamment. Enfin, les fractions sulfures et résiduelle présentent un enrichissement en LREE à des teneurs différentes.

III.2.2.7.2 Les REE dans les déchets miniers frais de la mine Milluni

Le profil des REE obtenu lors de la première étape de l'extraction séquentielle des déchets miniers (M10) montre qu'il existe une grande disponibilité de REE lessivables par simple contact avec l'eau (Fig. III.25). Cela indique que les minéraux sources sont très altérés et le simple lavage des déchets miniers met en solution facilement de fortes teneurs en REE. Les fractions échangeables et acido-soluble, -bien que toutes les REE n'ont pas pu être dosées à cause des trop faibles concentrations-, présentent une anomalie positive en Eu, comme dans le cas de P1. Les REE complexés dans la fraction des oxydes de Mn ne sont détectables que pour Sm. En revanche, la fraction des oxydes de fer amorphes révèle un profil complet pour toute la série des REE, et est particulièrement enrichie en HREE (Fig. III.25). L'enrichissement en

HREE observé est en accord avec les observations de Leleyter *et al.* (1999). La fraction des oxydes de fer cristallisés présente une concentration plus faible que l'extraction soluble à l'eau et que les oxydes de fer amorphes. Dans cette fraction seulement les MREE sont enrichies par rapport au PAAS, et seulement le thulium (Tm) est enrichi dans cette phase parmi les HREE. La fraction correspondant à l'étape matière organique n'est pas aussi importante que dans les sédiments du fond géochimiques (P1), et son profil montre principalement un enrichissement en LREE. En revanche, la fraction sulfure est notamment enrichie en MREE et dans certaines HREE (Fig. III.25). Enfin, comme pour les sédiments du fond géochimique, la fraction résiduelle est enrichie en LREE, en étant la fraction à plus forte concentration en REE de toute l'extraction séquentielle de cette échantillon, en accord avec l'observée par Leleyter *et al.* (1999).

III.2.2.7.3 Les REE dans les sédiments lacustres à la sortie du système du bassin de Milluni

Enfin, la figure III.25 présente des profils de REE normalisés issus de résultats de l'extraction séquentielle réalisé sur les sédiments lacustres de Milluni Grande (G8), situés à la sortie du système. La première étape de l'extraction séquentielle pour ces sédiments a libéré la plus grande quantité des REE (centrée sur Gd), par simple lessivage à l'eau, à l'exception de l'étape sulfures et de la phase résiduelle. La fraction échangeable est enrichie en MREE, et dans une moindre mesure en HREE. La fraction acido-soluble est seulement légèrement enrichie en MREE et certaines REE n'ont pas été dosées en raison de trop faibles concentrations. Comme dans l'échantillon précédent, la fraction des oxydes de Mn ne joue pas un rôle important, et présente en général les concentrations les plus faibles des étapes d'extraction, à l'exception de celles d'Eu, Tm, Yb, Lu. Les oxydes de fer amorphes comme pour les autres échantillons (P1, M10) sont enrichis en HREE. Les oxydes de fer cristallins présentent une configuration riche en MREE, semblable à celle trouvée pour les déchets miniers (Fig. III.25), avec aussi la présence d'une anomalie positive en Tm. La quantité de REE absorbées dans les oxydes de fer cristallins est beaucoup plus importante que dans les oxydes amorphes. Les REE liées à la matière organique présentent des concentrations relativement importantes du même ordre de grandeur que celle des oxydes cristallisés ; ce profil est enrichi en MREE et centré sur Gd. La fraction sulfures, comme pour les sédiments du fond géochimique (P1) est enrichie en LREE (Fig. III.25). Enfin, la fraction résiduelle présente un profil relativement plat avec un léger appauvrissement en HREE.

III.3 Caractérisation des débits et des matières en suspension (MES) des eaux de surface du Val de Milluni

Dans le val de Milluni, la plupart des points échantillonnés sont des cours d'eaux de premier ordre hydrologique, car ils constituent une des sources du système hydrologique de l'altiplano. De ce fait, la majorité de cours d'eau présentent un faible débit, rarement turbides (Tab. III.XIV). Ainsi les teneurs en matières en suspension (MES) dans ces ruisseaux sont faibles, à l'exception de J5 et G9 en forts débits de

la période humide (Tab. III.XIV). Compte tenu de ces faibles teneurs en MES, l'idéal aurait été de pouvoir filtrer des grands volumes d'eau pour avoir une bonne estimation de la quantité moyenne en MES des ruisseaux. Cela aurait également permis d'avoir des quantités de MES plus importantes pour pratiquer des digestions acides (§ II.2.6.2). Malheureusement, en raison des limites pratiques imposées par le système de filtration et les conditions d'altitude (§ II.2.2.1), nous n'avons pu récupérer de grands volumes d'eau filtrée. Toutefois, nous avons pu évaluer les quantités de MES pour les eaux de la vallée à partir des échantillons récoltés. Les faibles teneurs de MES dans les eaux de surface de la vallée, et notamment celles affectées par l'activité minière, laisse supposer que la phase en suspension ne représente pas un contrôle majeure des métaux lourds dans le système de Milluni. Contrairement au bassin voisin du Val de Zongo (Caballero *et al.*, 2004), il n'existe pas ici de réseau de mesures hydrologiques. En conséquence, les données de débits présentés ici (Tab. III.XIV) sont des données uniques, mais ponctuelles et instantanées. Toutefois, leurs mesures en différents points du bassin montrent bien les variations saisonnières le long de la vallée, avec une diminution des débits pendant la saison sèche (avril-septembre, hiver austral), en accord avec les données présentées dans la figure III.3. Ce changement saisonnier des conditions hydrologiques peut être noté à l'entrée du canal by-pass (J9, Fig. III.26 a et b'), mais de façon encore plus spectaculaire sur le niveau de l'eau stockée dans le réservoir amont de Zongo (Fig. III.26 c et d). Le changement des conditions hydrologiques se manifeste aussi sur la variation du paysage du secteur central aplani de Milluni Chico, partiellement inondé et bien végétalisé pendant la saison humide (octobre-mars, été austral, Fig. III.26a), asséché et rougeâtre pendant la saison sèche (hiver, Fig. III.26b).

Tableau III. XIV. Débits et teneur en matières en suspension (MES) dans les eaux de surface du Val de Milluni pour des saisons hydrologiques contrastées ; quand il existe une seule mesure, elle est présente en étant que valeur moyenne. NB : -, sans données.

Paramètres physiques	Points	N	Débit (l.s ⁻¹)						MES (mg.l ⁻¹)								
			Saison Humide			Saison Sèche			Saison Humide			Saison Sèche					
			Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max			
Eaux de pH neutres	P1	2		160.9				10.5					10.6				12.0
	J5	16	12.7	128.5	221.1	21.4	25.8	30.2	7.8	87.7	235.9	3.2	19.5	87.2			
	J9	2		1059.0				26.8					45.2				1.4
	J10	2		522.0				0.0					-				-
	G9	16	45.4	160.4	396.0	32.4	57.7	84.8	13.3	58.7	145.0	2.2	12.6	33.5			
Eaux de pH acides	V1	2		46.2				>0.5					0.9				0.8
	M3	15	26.4	77.0	129.5	12.2	53.6	94.9	0.0	0.7	3.9	0.4	1.8	4.1			
	M1	13	8.9	60.6	155.0	32.0	38.5	44.9	0.0	1.5	5.0	1.2	5.5	8.3			
	M4	2		0.9				>0.5					20.0				1.4
	M6	2		2.4				>0.5					4.1				6.8
	M8	2		470.0			60.1	74.75	89.4				3.7				4.0
	G3	14	6.8	25.7	57.0	14	14.6	15.2	0.0	1.9	11.3	0.7	2.3	7.9			
	G8	12	473.6	358.6	123.0	1195.6	1170.3	1143.2	2.0	3.3	7.6	1.0	1.3	1.9			
G11	2		519.0				1228.0					-				-	

L'étude des débits des cours d'eau de la vallée (Tab. III.XIV) montre que pendant la saison humide, les principales sources d'eau proviennent du glacier situé en Huayna Potosi en amont de la mine et de la fonte des neiges du bassin supérieur reflété par les cours d'eau comme P1 et J5. Dans le secteur

minier, seul l'effluent de drainage acide M1 présente un débit important, semblable au débit du cours d'eau provenant du secteur de Ventanani (M3). Cet effluent se mélange avec des eaux provenant du lac Jankho Kkota, qui apporte un débit de 522 l.s^{-1} (J10, Fig. II.8). Ces deux sources sont essentielles dans le stockage d'eau en aval de la mine, M1 représentent 23%. Le lac Milluni Chico stocke au moins 32% de l'eau arrivant au secteur de Milluni Chico, le restant est évacué vers le lac de Milluni Grande par le point M8. Le drainage aval de ces eaux fournit autour de 90% de l'eau superficielle arrivant au réservoir de Milluni Grande.



Figure III.26. a, canal by-pass et détail du niveau d'eau pendant la saison humide, notez la verdure du secteur aplani de la vallée ; b, même secteur avec la trace du canal by-pass en saison sèche, notez les couleurs ocrées de la plaine de la vallée ; b', détail du niveau d'eau dans le canal ; c, deux photos montrant le niveau du réservoir d'eau du Zongo pendant la saison humide ; d, même réservoir d'eau pendant la saison sèche : notez la diminution du niveau d'eau.

Cette configuration change radicalement pendant la saison sèche, car les précipitations atmosphériques sont très réduites (Fig. III.3), ce qui provoque un assèchement des cours d'eaux superficielles du secteur supérieur du bassin (points : P1, J5, J9, G9, V1, M3, Tab. III.XIV). Les débits sont très réduits de 7 à 90 fois par rapport à la saison humide. Cela a une grande influence sur le niveau du Lac de Jankho Kkota qui peut à peine assurer l'écoulement entre l'entrée (J9) et la sortie (G9) du canal by-pass (Fig. III.26b'). La chute du niveau du Lac Jankho Kkota empêche également l'écoulement des eaux de l'amont de la mine vers le secteur de Milluni Chico, ce qui provoque l'assèchement de la laquette de Milluni Chico proche de la mine et une diminution très importante du niveau du lac résiduel de Milluni

Chico en aval de la mine. Ainsi, pendant la saison sèche, les eaux en aval de la mine n'ont pas d'autres origines que les eaux météoriques, les eaux souterraines, les drainages acides de la mine et des eaux de surface en contact avec le fond géochimique de la mine et leurs déchets. Dans le secteur de la mine et en aval, le changement saisonniers se fait aussi sentir, mais de façon moins spectaculaire que dans le secteur amont. Les débits sont de 1.5 à 6 fois plus élevés pour la saison humide que pendant la saison sèche. Ce changement hydrologique moins intense que dans le bassin amont est probablement dû à une influence mineure des apport météoriques dans le bilan hydrologique de ce secteur (voir la réduction considérable de précipitation à El Alto par rapport au Zongo, Fig. III.3), mais également à l'apport significatif des eaux souterraines via les effluents de la mine (M1, M4), ainsi que probablement à la contribution d'eaux de nappe issues de dépôts morainiques (Fig. II.2). Il est important de signaler que dans ce secteur le contraste hydrologique le plus fort est observé dans les points M6 et M8, où les processus d'évaporation jouent certainement un rôle important.

Pendant la saison humide, le canal by-pass (J9-G9) a un débit suffisant pour fournir l'eau au canal d'alimentation de la ville de La Paz, et très peu d'eau est prélevé au réservoir de Milluni Grande. En revanche, pendant la saison sèche presque la totalité de l'eau fournie à La Paz provient de la source contaminée par la mine de Milluni. Le débit sortant du réservoir est contrôlé par l'homme en fonction de la quantité d'eau à fournir à la ville de La Paz, différente selon la saison hydrologique (données mesurées à G11, 519 et 1228 l.s⁻¹ pour la saison humide et sèche, respectivement). Ceci est probablement dû au fait que ce bassin devient la principale source d'eau au niveau régional pour la ville pendant la saison sèche.

Le contenu en matière en suspensions (MES) des cours d'eau est faible dans tout le bassin (Tab. III.XIV). Malgré tout, un contraste évident existe dans la quantité de MES que présentent les eaux à pH neutre (P1, J5, J9, G9) et acide (V1, M3, M1, M4, M6, M8, G3, G8), avec une diminution marquée pour ces dernières. Le changement hydrologique se reflète partiellement au niveau des matières en suspension, notamment dans le bassin en amont de la mine (Tab. III.XIV), par une augmentation nette des MES pendant la saison humide. En revanche, après la mine les MES varient peu sur l'année, même si elles sont légèrement plus abondantes en période sèche, comme c'est le cas pour l'effluent de la mine M4 (Tab. III.XIV, Fig. III.27).



Figure III.27. Point M4, effluent acide de la Mine de Milluni à faible débit assez turbide pendant la saison sèche.

Le tableau III.XV présente les quantités de MES utilisées pour les digestions acides et les valeurs de concentrations en métaux lourds dans différents points du bassin de Milluni. Les quantités utilisées sont proches de la limite de précision de la balance (0.01 mg), ceci est particulièrement vrai pour l'échantillon G8 en saison sèche (SS). Pour s'affranchir des erreurs de pesée, il est recommandé de travailler au-dessus 5 mg (Valladon M., *pers. comm.*). Etant donné que plusieurs échantillons se trouvent en dessous de cette limite, les pesées ont été réalisées avec une attention particulière en pesant pendant des longtemps. Par ailleurs, tous les réactifs d'attaque ont été utilisés en quantités proportionnelles à la faible quantité de matière à attaquer, et des précautions ont été aussi prises pour les dilutions.

Les données présentées ici (Tab. III.XV) nous permettent d'avoir une vision générale sur les variations spatiales et saisonnières des MES des cours d'eau de la vallée, en prenant en compte les MES des fonds géochimiques différents (secteurs Pata Kkota et Ventanani) et de la sortie du système (G8). Les métaux lourds déjà signalés dans les autres compartiments comme principaux polluants (Fe, Zn, As, Cd), sont plus élevés dans les MES de la partie aval de la vallée. Les éléments restants (Mn, Pb, Sn) ont en général aussi de concentrations dans les MES plus élevés dans la partie aval de la vallée. L'unique exception est le cuivre qui présente en toutes saisons, des concentrations plus élevées dans les MES du fond géochimique de la mine (V1).

Tableau III.XV. Quantités de MES utilisée lors de la digestion acide et concentrations en métaux lourds et en Sc des MES pour différents points du Val de Milluni. Les concentrations sont exprimées en mg.Kg⁻¹, à l'exception du Fer en % (1%=10000 mg. .Kg⁻¹). NB : SH, saison humide; SS saison sèche ; -, sans données.

Elément	Quantité attaquée de MES (mg)		Fe %		Zn (mg.Kg ⁻¹)		Mn (mg.Kg ⁻¹)		As (mg.Kg ⁻¹)	
	SH	SS	SH	SS	SH	SS	SH	SS	SH	SS
P5	1.8	4.39	4.76	2.13	660.01	378.91	954.30	321.00	517.50	321.40
V1	3.26	1.16	3.09	7.10	374.66	1064.00	194.83	601.18	158.17	477.64
G8	1.76	0.57	31.07	8.06	1787.80	12451.84	478.37	2868.73	4239.52	654.20
G12	-	9.34	-	21.20	-	4984.32	-	1591.03	-	118.28
Elément	Cu (mg.Kg ⁻¹)		Cd (mg.Kg ⁻¹)		Pb (mg.Kg ⁻¹)		Sn (mg.Kg ⁻¹)		Sc (mg.Kg ⁻¹)	
	SH	SS	SH	SS	SH	SS	SH	SS	SH	SS
P5	40.67	168.00	1.40	1.68	69.97	25.37	20.33	9.55	20.53	4.10
V1	202.02	732.52	0.80	17.28	37.87	123.85	108.86	217.86	9.29	20.08
G8	68.33	182.13	4.51	38.11	74.77	67.90	237.01	47.70	4.03	9.86
G12	-	422.17	-	12.54	-	28.37	-	1.13	-	4.61

Le point G12 a été prélevé exceptionnellement en saison sèche à la sortie d'un moulin qui ajoute de la chaux au canal d'alimentation en l'eau de la ville de La Paz (Fig. III.28). L'objectif était de percevoir des changements créés par cette action qui fait monter les teneurs en MES à 154.6 mg l⁻¹. De ce fait, la fraction des MES devient beaucoup plus importante qu'en amont pour ces eaux. Cette action a pour finalité d'élever le pH pour ne pas attaquer les turbines que se trouvent en aval pour la génération d'électricité. L'effet géochimique observé dans les MES se traduit par une réduction des teneurs en

métaux lourds pour presque tous les éléments (Zn, Mn, As, Cd, Pb, Sn). Cette réduction est produite principalement par une simple dilution physique. Le fer et le cuivre sont les seuls éléments dont les teneurs augmentent dans les MES après l'ajout de chaux, ce qui produit une réduction des concentrations de ces deux éléments dans la phase dissoute des eaux.



Figure III.28. a, Moulin où est ajouté la chaux à une fraction du canal fournisseur d'eau à La Paz ; b, Détail du moulin ; c, Mélange des eaux avec la chaux dans la partie restante du canal.

III.4 Discussion géochimique et minéralogique

Les résultats décrits précédemment ont permis de caractériser les différents compartiments géochimiques de la vallée et les variations spatiale et saisonnière des paramètres physiques et chimiques. La discussion qui suit a pour but de comprendre le comportement et les relations entre les éléments et leur origine minéralogique dans les différents compartiments, ainsi que de mettre en évidence les principaux facteurs qui contrôlent les processus géochimiques dans cette région.

III.4.1 Métaux lourds : sources minéralogiques, disponibilité et fractions porteuses dans les sédiments et déchets miniers du Val de Milluni

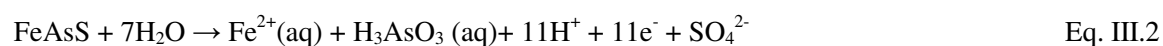
Les sédiments de fond des cours d'eau et les déchets miniers ont été étudiés pour identifier les teneurs en métaux lourds et leur origine selon les différents minéraux. Ainsi, les sources potentielles, les fractions porteuses et la disponibilité des métaux ont pu être déterminées pour évaluer l'ampleur de la contamination.

La minéralogie et la géologie de la zone affectée par la mine contrôlent très clairement la concentration totale des métaux lourds présents dans les sédiments et les déchets miniers, étant donné que

c'est dans ce secteur que l'on trouve les plus fortes teneurs en métaux (Tab. III.XIII). Si, la variation des concentrations en métaux lourds dans les roches et sédiments a été fortement contrôlée par la minéralogie, les opérations minières ont contribué à augmenter considérablement les concentrations en métaux lourds dans l'environnement (eaux de surface et sédiments, Tab. III.I ; III.III et III.XIII). D'après les résultats obtenus à partir des différentes techniques minéralogiques (microscopie réflexion ; XRD, MEB et SED et analyses de microsonde), les sulfures ont été identifiés comme les principales sources de métaux dans la vallée. Cependant, les oxydes primaires peuvent aussi être d'importants fournisseurs de métaux comme l'étain, notamment. La plupart des métaux lourds considérés sont souvent spécifiques d'un minéral en particulier. Seul le fer trouve sa source dans plusieurs minéraux (Tab. III.XI). Toutefois, compte tenu de son abondance, la pyrite est la principale source de fer.

III.4.1.1 As

Les concentrations en arsenic dans les sédiments de fond de cours d'eau des régions du fond géochimique et dans les différentes roches mères constituant le soubassement du bassin sont très faibles en comparaison de celles des sédiments contaminés et des déchets miniers (Tab. III.XIII). L'exploitation minière influence fortement la concentration en arsenic dans les sédiments en aval du secteur d'exploitations. L'arsenic (Tab. III.XI, voir III.2.2.1), -ce sous-produit indésirable de l'activité minière-, résulte de l'oxydation de l'arsénopyrite (Eq. III.2, Vink, 1996). Toutefois, des différentes concentrations en arsenic observées dans les sédiments contaminés et dans les déchets miniers sont aussi à mettre en relation avec la composition minéralogique spécifique des échantillons (en particulier la présence des oxyhydroxides de fer). L'arsenic est uniquement contrôlé par les sulfures dans les déchets miniers frais (M10, Fig. III.11 et III.19). En général dans les sédiments de fond des cours d'eau et des déchets miniers, cet élément est préférentiellement associé aux oxyhydroxides de fer, qui peuvent contenir jusqu'à 20% d'arsenic (M2, Tab. III.XII). Cette association arsenic- oxyhydroxides de fer est particulièrement évidente pour la concentration totale des sédiments riches en oxyhydroxides de fer contaminés par la mine (~0.7% d'As, J8, Tab. III.XIII). En effet, les oxyhydroxides de fer sont bien connus pour séquestrer de l'arsenic dans l'environnement et ils constituent un important puits et un contrôle temporaire de la contamination (Carlson *et al.*, 2002 ; Smedley et Kinniburgh, 2002 ; Garcia-Sanchez et Alvarez-Ayuso, 2003 ; Filippi, 2004 ; Savage *et al.*, 2005). Le pH est le paramètre de contrôle principal pour la stabilité des oxyhydroxides de fer. Ainsi, la jarosite a été trouvée seulement dans les sédiments de fonds des cours d'eaux les plus acides (M1, M6, Tab. III.I et III.XIII) et non dans les zones où le pH est supérieur à 3, en accord avec les données de la littérature (Baron et Palmer, 1996; Gasharova *et al.*, 2005). Bigham *et al* (1996) ont signalé que la schwertmannite précipite dans des eaux à un pH compris entre 2.8 et 4.5, associé à la jarosite ou à la goethite. En effet, nous avons observé un précipité de jarosite et de schwertmannite simultanément dans l'échantillon M6 (secteur de la mine) d'eau non acidifiée après 6 mois de stockage d'un échantillon d'eau en chambre froide (Fig. III.29).



La diagenèse pourrait aussi jouer un rôle important dans le contrôle de la spéciation des oxyhydroxides de fer : les phases amorphes riches en arsenic pourraient évoluer vers une structure plus ordonnée et appauvrie en arsenic, comme la goéthite, en produisant un relargage progressif d'arsenic dans l'environnement (Courtin-Nomade *et al.*, 2003). Ainsi, les oxyhydroxides de fer pourraient être une source secondaire non négligeable d'arsenic (Courtin-Nomade *et al.*, 2003). Ceci est probablement la raison pour laquelle la goéthite est uniquement détectée dans les sédiments acides des lacs (pH~3, M8, G8, Tab. III.VIII et III.IX), où la diagenèse précoce a induit la transformation des oxyhydroxides de fer amorphes en goéthite ; ainsi que dans les tourbières où le pH est supérieur à 4 (T3, Tab. III.IX). La combinaison des investigations minéralogiques (MEB/SED, microsonde, DRX) et chimiques (extractions séquentielles) argumente pour la rétention préférentielle de l'arsenic dans les oxyhydroxides de fer. Toutefois, l'extraction séquentielle dans les sédiments lacustres de Milluni Grande (G8, Fig. III.17) révèle une proportion inattendue d'arsenic contrôlé par la matière organique. En effet, les mesures réalisées montrent que les sédiments de ce lac contiennent une proportion significative de matière organique (5.5%), dont l'origine est à rechercher en amont par la présence des nombreuses tourbières et pâturages dans le bassin amont. Les eaux des cours d'eau du sous-bassin amont montrent d'ailleurs une teneur en carbone organique dissous supérieur au reste du bassin (Tab. III.II).

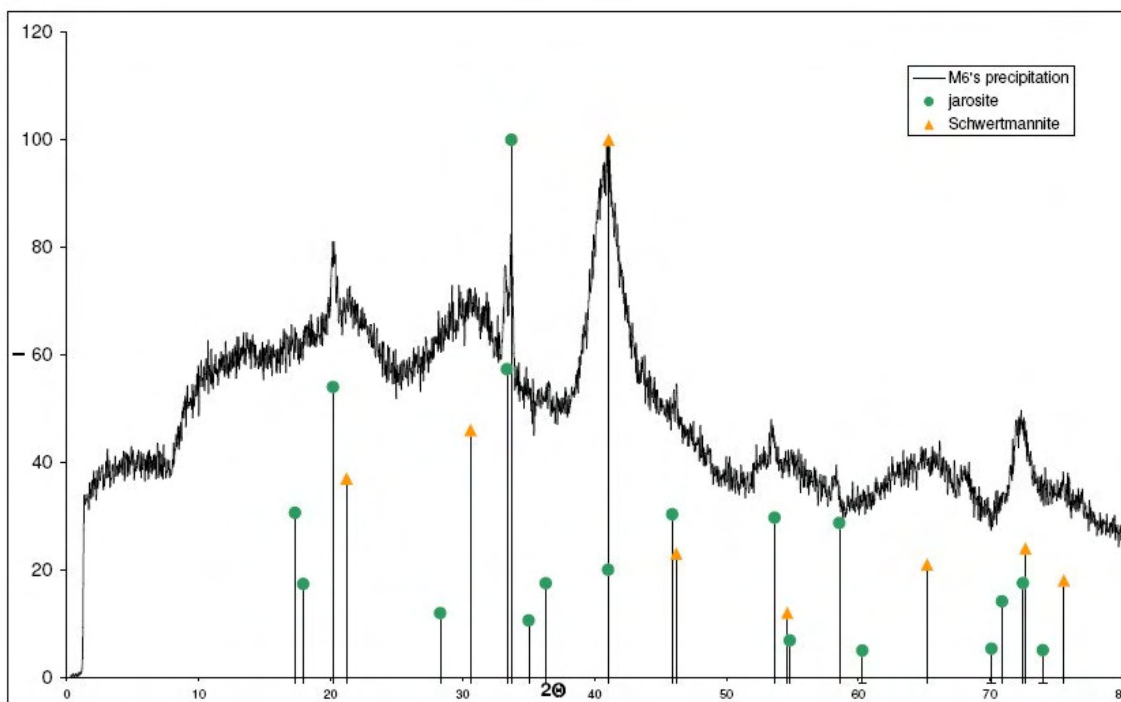


Figure III.29. Spectre DRX des précipités formés à partir de l'échantillon d'eau M6 non acidifiée après 6 mois de stockage, où on observe un mélange de jarosite et schwertmannite.

III.4.1.2 Cd

La sphalérite est la source principale de zinc et de cadmium (Tab. III.XII). Le cadmium est un élément trace dans la sphalérite (Wedepohl, 1995). Bien que sa concentration dans les sédiments soit généralement faible même à de très faibles concentrations, Cd est fortement toxique. Le cadmium est facilement mis en solution par les drainages acides (Licheng et Guijiu, 1996 ; Gomez Ariza *et al.*, 2000 ; Callender, 2003). Toutefois, l'exploitation minière et les traitements de séparation minérale ont produit une concentration préférentielle de sphalérite dans les déchets miniers et les sédiments du secteur minier, dont les concentrations en Cd sont beaucoup plus élevées (M2, M10, Tab. III.XIII) que celles de la Formation Catavi ou que les déchets en blocs de la mine.

En aval de la mine vers l'exutoire du système, les concentrations en Cd sont plus faibles (M8, G8, Tab. III.XIII) assez proches de la valeur de 2.2 mg.kg^{-1} proposée par Callender (2003) pour des sédiments récents lacustres. Cette teneur en cadmium dépasse largement la valeur pour des sédiments lacustres pré-industriels (0.3 mg.kg^{-1} , Callender *op. cit.*). Mais la normalisation par rapport au titane nous indique un enrichissement de 11 fois pour les sédiments lacustres de Milluni Grande (G8), ce qui est presque le double de la valeur de 7 trouvée pour des sédiments lacustres récents (Callender, 2003).

L'extraction séquentielle appliquée aux déchets miniers (M10) a indiqué que 61% du cadmium est lié aux sulfures, 16% est sous forme résiduelle, 14% est très labile (cumul des trois premières étapes). Dans les sédiments du fond géochimique et de la sortie du système (P1, G8), autour de 30% de cadmium dans les sédiments est issu des premières étapes de l'extraction séquentielle, résultats qui sont similaires à ceux obtenus par Licheng et Guijiu (1996) et Morillo *et al.* (2002), confirmant la grande disponibilité de cet élément. Plus précisément, le cadmium est principalement issu de l'étape acido-soluble (25%) dans les sédiments du bassin amont (P1), alors que dans les sédiments lacustres de Milluni Grande (G8), 24% du cadmium est libéré lors de la première étape lessivable à l'eau. Ainsi en aval de la mine, le cadmium devient beaucoup plus disponible pour les organismes et de plus sa concentration totale est plus élevée, ce qui le rend donc potentiellement dangereux (Galay Burgos et Rainbow, 2001). En effet, cet élément est très toxique notamment en tant que néphrotoxique puissant (Gunawardana *et al.*, 2006).

Sa grande solubilité a permis au Cd d'être stocké dans des minéraux tertiaires (Alpers *et al.*, 2003) comme dans la mélantérite, qui a précipité dans les déchets miniers éloignés de la mine (M9, Tab. III.XIII) pendant la saison sèche. Ces sédiments, normalisés par rapport à Ti, montrent un enrichissement très élevé de 374 par comparaison à la valeur de 255 de déchets en blocs de la mine. Ces déchets miniers distants sont enrichis en Cd, qui est issu de la dissolution de la sphalérite du minerai de la mine. La grande solubilité de Cd a permis sa concentration dans des solutions très chargées en sulfates, ce qui a abouti à la précipitation de sels sulfatés riches en Cd (entre autres éléments). Toutefois, ce puits de Cd est transitoire parce que ces sels sulfatés sont également très solubles, à tel point que la fraction soluble à l'eau de l'extraction séquentielle représente 73% du Cd total de cet échantillon (M9).

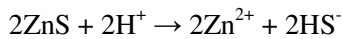
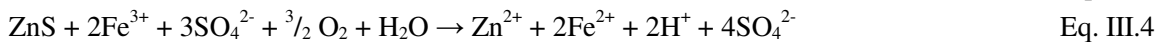
III.4.1.3 Zn

Même si Cd et Zn ont pour origine commune la sphalérite, ils ne partagent pas le même comportement tout au long du bassin, à l'exception des phases minéralogiques trouvées dans les déchets miniers et les précipités sulfatés (M10, M9) qui peuvent être considérés respectivement comme des points initiaux et finaux du processus de météorisation minérale. Dans les échantillons à la minéralogie plus complexe, comme les sédiments non contaminés du fond géochimique (P1) ou les sédiments lacustres (G8), le zinc comme le cadmium est lié à différentes fractions. Dans les sédiments non contaminés, le zinc est moins concentré que dans les sédiments en aval de la mine, bien que ces concentrations en Zn du fond géochimique soient plus élevées que les valeurs de références données par Callender (2003) pour des sédiments de régions naturelles. La raison des concentrations plus élevées que les valeurs de références pour des régions naturelles est dû à un contexte géologique régional riche en minéralisation du zinc (Runnels *et al.*, 1992).

L'extraction séquentielle appliquée dans les sédiments non contaminés (P1) a montré que Zn était très bien distribué parmi les différentes fractions minéralogiques (Fig. III.17). La fraction des sulfures est une fraction source non négligeable de Zn dans ces sédiments (20%), et est donc préservée probablement en raison du pH neutre du secteur, ce qui n'autorise qu'une altération lente des sulfures. Le pH neutre permet également l'absorption de 30% du Zn distribué parmi les trois fractions d'oxydes de Mn et Fe (17% étant absorbés dans les oxydes de fer amorphes). Si 18% du Zn est associé à la matière organique, 23% du Zn reste dans la phase résiduelle, probablement lié aux phyllosilicates (Fig. III.20). Dans ces sédiments non contaminés lors de l'expérience EXAFS, Zn a été déterminé en association avec les phyllosilicates. En revanche, les autres fractions n'ont pu être identifiées probablement pour être très au-dessous du seuil de détection de cette technique. Dans le secteur de la mine (M10) Zn est préférentiellement associées aux sulfures, comme le confirment les études minéralogiques (Tab. III.VIII, Fig. III.10), la composition chimique (Tab. III.XI), l'extraction séquentielle et l'étude EXAFS (Fig. III.17 et III.21). En aval du site minier, les sédiments lacustres de Milluni Grande (G8) présentent un fractionnement différent de ceux de la région non contaminée (P1) et de ceux des déchets miniers riches en sulfures (M10). Une large portion de Zn (18%) est extraite par simple lessivage à l'eau dans l'extraction séquentielle (en accord partiellement avec Zn trouvé sous forme de sphère externe dans l'étude EXAFS), et seulement 7% sont absorbés à des oxyhydroxides de fer (principalement aux amorphes, Fig. III.17). L'acidité très forte du lac n'a pas favorisé une absorption dans la fraction des oxyhydroxides de fer, ni la précipitation des oxydes de Mn (Tessier *et al.*, 1996). Selon l'extraction séquentielle, Zn est lié principalement à la matière organique (MO, 41%). Toutefois, bien que la présence de MO ait été vérifiée (§ III.2.2.5), Zn n'a pas pu être trouvé en association avec la MO lors de l'expérience EXAFS. Ce volet incohérent entre les deux techniques reste à approfondir, et il peut être produit par plusieurs causes : absence d'une référence de matière organique similaire à celle du lac (probablement partiellement dégradée par l'acidité et l'état oxydant des eaux) lors de l'étude EXAFS ; hétérogénéités dans l'échantillon ; mauvaise réponse de ces sédiments à la procédure d'extraction séquentielle. Cette dernière possibilité reste plus difficile à concevoir étant donné que nous avons pratiqué

sur cet échantillon la procédure originale et la procédure prolongée avec des résultats très similaires (<10% de différence dans le résultat sur la fraction de MO entre les deux extractions).

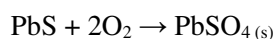
Il est important de souligner l'absence de Zn lié aux sulfures dans ces sédiments (vérifiée par MEB, extractions séquentielle et EXAFS), ainsi que la partie importante de Zn liée à la phase résiduelle (30%, Fig. III.16a, b et c). Cela signifie que depuis le secteur minier, la sphalérite a été complètement altérée par l'action de l'oxydation (Eq. III.3, Lin et Qvarfort, 1996) et du drainage acide riche en fer ferrique (Eq. III.4, Lin et Qvarfort, 1996) et en protons (Eq. III.5 et III.6, Jennings *et al.*, 2000 ; Weisener *et al.*, 2004). Le processus d'acidification favorise le maintien de fortes concentrations de Zn en solution dans l'eau, inhibe son absorption dans les oxyhydroxides de manganèse et de fer, et fini par permettre la précipitation de sulfates riches en Zn pendant la saison sèche (ex. M9, Tab. III.XIII). La précipitation des sulfates comme la mélanterite (Fig. III.14), la rozénite ou la copiatite (Hammarstrom *et al.*, 2005) qui forment une solution solide, peuvent inclure du Zn (Jambor *et al.*, 2000), notamment sous la forme de complexes de sphère externe d'après les résultats EXAFS (Fig. III.23). Ceci explique les fortes concentrations en Zn (1.2%) dans les sédiments de M9, qui sont très facile à mettre en solution (96% du Zn lessivé lors de l'étape de lessivage à l'eau de l'extraction séquentielle).



III.4.1.4 Pb

La principale source de plomb pour les sédiments de fond des cours d'eau est la galène. Sous des conditions très oxydantes, la galène est altérée en l'anglésite qui est faiblement soluble pour des pH inférieurs à 6 (Eq. III.7, Blowes *et al.*, 2003). La galène n'est pas tellement abondante contrairement à la sphalérite dans la composition minéralogique de la mine de Milluni (Fig. III.6, Ahlfeld et Schneider-Scherbina, 1964; Lehmann, 1978), bien qu'une certaine quantité ait été introduite dans le site de Milluni depuis d'autres mines voisines pour le broyage minier (Ríos, 1985). La galène a été uniquement identifiée par microscopie optique par réflexion dans des sections polies des déchets en blocs de la mine (Fig. III.6). Dans les déchets miniers et les sédiments, la galène n'a pas été détectée par les techniques MEB/SED ou microsonde. L'absence de la galène et la présence de sulfates de plomb (Fig. III.12a, Fig. III.13a et b) peut être liée à une altération rapide de la galène sous des conditions acides (Lin et Qvarfort, 1996; Moncur *et al.*, 2005). Ces observations sont en accord avec les résultats de dissolution minérale en réacteurs d'expérimentations développés par Gleisner et Hebert (2002). Ces auteurs ont trouvé une augmentation rapide des teneurs en plomb en solution dès les premières heures de dissolution, suivi d'une diminution rapide, qui a été interprétée comme une conséquence de la précipitation d'une surface protectrice de

sulfate de plomb sur les cristaux de galène. Cette surface protectrice de sulfate de plomb pourrait expliquer pourquoi, contrairement au Zn, Pb est présent dans tous les échantillons associés à la fraction sulfure (Fig. III.17), même à la sortie du système du bassin (G8).



Eq. III.7

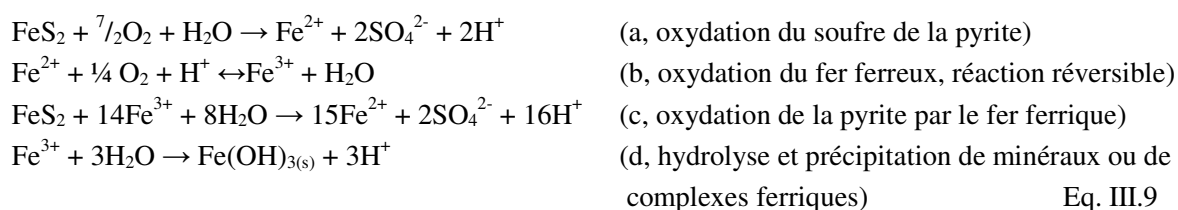
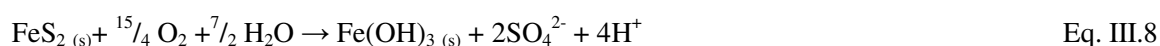
A la différence des autres métaux, le plomb est principalement lié à la phase d'extraction de la matière organique (33%) dans les déchets miniers (M10, Fig. III.17), bien que les observations effectuées à la loupe et au MEB sur les déchets miniers frais (M10) n'ont pas révélé la présence de matière organique (comme observé pour P1), et qu'il peut être assumé que le contenu en matière organique pour cet échantillon (M10) est négligeable. En outre, les résultats de l'extraction séquentielle réalisée sur une galène pure ont montré que la procédure est sélective pour ce minéral (voir §II.2.7). Ainsi, cela nous a amené à penser que davantage que d'études sur la sélectivité de l'extraction séquentielle pour le plomb étaient nécessaires. Ces résultats et réflexions ont conduit à l'hypothèse d'une phase minéralogique porteuse du Pb différente de celle de la galène et pour laquelle la sélectivité de l'extraction séquentielle n'était pas performante. Le fort pourcentage de plomb obtenu dans l'étape d'extraction censée être associée à la matière organique indiquerait la présence d'une phase minérale du plomb (autre que la galène) susceptible de lessivage par les réactifs de cette étape. L'étape en question utilise l'acétate ammonium pour éviter la re-absorption des métaux en fin d'extraction (Leleyter et Probst, 1999) ; or ce réactif attaque l'anglésite (minéral tertiaire du plomb, Eq. III.7), comme l'on déjà signalé Fonseca et Martin (1986). Ces considérations ont conduit à conclure que dans cet échantillon (M10), le plomb extrait à l'étape « matière organique » devait correspondre à la dissolution de l'anglésite (Fig. III.12a, Fig. III.13a et b). Si on assume que le contenu d'anglésite est lié à la quantité de galène dans une proportion de 1.3, on peut appliquer un coefficient de correction maximal (ACC) pour estimer la fraction de sulfate de plomb lessivée pendant l'étape d'extraction de la matière organique.

Les sédiments du bassin amont (P1) ont présenté une distribution du plomb semblable à celui du zinc. Seulement 6% du Pb est associé aux sulfures. Ainsi, en utilisant l'ACC comme correction maximale, au moins 27% du Pb reste tout de même lié à la matière organique. Une proportion significative du plomb (11%) est soluble aux acides ; cette phase de stockage correspondant aux carbonates s'explique dans ces conditions neutres, et le pouvoir tampon relatif du substrat rocheux de ce secteur est important (Tab. III.1, III.V et III.VI).

En aval de la mine, pour les sédiments du lac de Milluni Grande (G8), l'application du facteur de correction ACC permet de définir que néanmoins 43% du Pb reste lié à la matière organique. Le contrôle du plomb par la matière organique dans des sédiments de fonds affectés par l'activité minière a déjà été signalé (Singh *et al.*, 1998 ; Pagnanelli *et al.*, 2004). Le plomb est également absorbé dans les oxyhydroxides de fer (~26%). Comme pour des autres métaux (voir As, Pb, Sn et Fe dans la Fig. III.17), l'association du plomb aux oxydes bien cristallisés augmente d'amont en aval, ce qui est en accord avec les observations minéralogiques qui montrent dans le même sens l'augmentation de la présence de phases d'oxydes mieux cristallisées (Tab. III.X).

III.4.1.5 Fe

Dans les sédiments non contaminés (P1), l'extraction du fer a été très fractionnée, semblable à Pb. Le pH neutre et les conditions peu oxydantes ont favorisé la préservation des sulfures et limité la précipitation des oxydes (Eq. III.8, Jennings *et al.*, 2000). Dans les déchets miniers frais (M10), le fer est principalement lié aux sulfures comme les autres métaux lourds (Fig. III.17), probablement en raison de la cinétique d'altération lente de la pyrite comparée aux autres minéraux (Gleisner et Herbert, 2002) et de son abondance. Finalement en aval de la mine, dans les sédiments lacustres de Milluni Grande, le fer est notamment lié aux oxydes de fer (Fig. III.15), comme il était attendu pour des conditions si oxydantes et acides qui favorisent l'oxydation de la pyrite par la participation du fer ferrique (Eq. III.9, Lin et Qvarfort, 1996). Mais le fer est aussi associé à la fraction organique, probablement en raison du contenu élevé en matière organique (5.5%) de ces sédiments lacustres (Fig. III.17).



III.4.1.6 Sn

L'étain est très peu mobile (Fig. III.17), car il provient de la cassitérite qui domine la phase résiduelle dans tous les sédiments et déchets miniers étudiés par extraction séquentielle (par exemple dans les sédiments G8, Fig. III.19b). Seule une faible proportion est liée aux oxyhydroxydes de fer (Fig. III.17). Dans les déchets miniers frais, une partie importante de l'étain est associée aux sulfures telle la stannite et la kestérite comme l'ont confirmées les analyses de XRD, de microsonde (Tab. III.V et III.XI) et des images MEB (Fig. III.12e).

III.4.1.7 Résumé sur la disponibilité des métaux lourds

Finalement à l'exception de l'étain, dans le Val de Milluni, la plupart des métaux sont potentiellement mobiles, comme l'ont révélées les extractions séquentielles par la dominance des métaux associés aux phases les plus labiles. Un ordre général de disponibilité des métaux lourds a pu être établi : $\text{As} > \text{Fe} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn} \sim \text{Cu} > \text{Sn}$. La disponibilité la plus élevée a été attribuée aux déchets miniers frais (M10), alors que le minimum de disponibilité de métaux est trouvée dans les sédiments non contaminés en amont du bassin (P1). En aval, dans les sédiments lacustres de Milluni Grande (G8), les métaux sont plus

disponibles qu'en amont du système en raison de l'intense altération chimique opérée par l'oxydation et le drainage acide qui conduit à libérer et à redistribuer les métaux issus du contexte minier sur les phases plus labiles. De façon générale, le pH joue ainsi un rôle important dans la disponibilité des métaux en contrôlant l'absorption dans les différentes fractions. Seulement en amont de la mine, les carbonates et les oxydes de manganèse peuvent séquestrer de métaux. Les oxyhydroxides de fer contrôlent une fraction significative des métaux lourds absorbés, mais ce contrôle est gouverné par l'équilibre intrinsèque entre oxydes et chacun des métaux, lequel varie en fonction du pH. Toutefois, d'autres facteurs, comme notamment le contenu en matière organique, jouent un rôle important dans la complexation des métaux comme il a été montré pour les sédiments lacustres de Milluni Grande.

III.4.2 Les sources et disponibilité des REE dans les sédiments et déchets miniers dans le Val de Milluni

Dans la partie suivante nous essayerons d'établir quelle est la source minéralogique à l'origine de la configuration des profils des REE trouvées dans les différentes fractions des sédiments et déchets miniers. Pour cela, un rappel sur les sources minéralogiques principales des REE est présenté, ensuite les résultats des extractions séquentielles sont analysés.

III.4.2.1 Sources minéralogiques des REE

Les terres rares (REE) sont majoritairement présentes dans les phases minérales accessoires de roches plutoniques acides : sphène, allanite, épidote, grenat, apatite, monazite, et en concentration plus faible dans la biotite, la muscovite, l'orthoclase, les plagioclases, les feldspaths potassiques (Bea, 1996). Des minéraux accessoires, l'apatite et la monazite, sont présents en traces dans le granite de Huayna Potosi et de la minéralogie de la mine dans la région du Val de Milluni (§ II.1.1.3, Lehmann, 1978).

Chaque minéral accessoire mentionné présente un type de configuration de REE plus ou moins caractéristique ; celui des apatites et monazites est beaucoup plus enrichi en REE que les autres minéraux, et notamment en MREE (Fig.III.30a et b). La composition en REE de l'apatite bien que moins variable que celle d'autres minéraux (p. e. phyllosilicates, plagioclase, grenat, feldspath potassique) varie en fonction du degré de fractionnement pétrologique de la roche à laquelle elle appartient (Bea, 1996). Ainsi, l'origine différente fait varier les concentrations et les profils des REE des apatites (Fig. III.30b) obtenus par Aubert *et al.* (2001) et Bea (1996).

L'apatite est au moins deux ou trois fois plus facile à altérer que le sphène (Harlavan et Erel, 2002), et son altération est beaucoup plus rapide que la monazite et l'anorthite (Oelkers et Schott, 1995 ; Oelkers et Poitrasson, 2002 ; Kohler *et al.*, 2005). La vitesse de dissolution de ces minéraux peut augmenter en fonction de paramètres physico-chimiques, comme l'acidité des eaux naturelles du milieu. L'apatite est justement très facilement dissoute en milieu acide (Kohler *et al.*, 2005), bien que le rôle de la monazite, - plus résistante à l'altération-, ne doit pas être négligé car ses teneurs en REE sont une centaine de fois

plus importantes que celles de l'apatite (Fig. III.30b). Ainsi, même une altération légère de ce minéral peut contribuer aussi à la signature en REE retrouvée dans les sédiments et les eaux. En outre, Oelkers et Poitrasson (2002) ont signalé que les MREE et HREE sont préférentiellement libérées par altération de la monazite, et ont remarqué au cours d'expérimentations que Sm et Gd ont été lessivés plus rapidement que les autres REE. Ceci pourrait expliquer en partie l'anomalie positive en Gd des profils des REE dans les eaux de surface du Val de Milluni en aval de la mine (Fig. III.4 et III.5). Toutefois, la présence de monazites dans la fraction résiduelle des extractions séquentielles pratiquée aux sédiments lacustres du lac de Milluni Grande (Fig. III.16b et c) plaide pour le fait que ce minéral ne peut pas être le principale responsable de la signature des REE dans les eaux et sédiments du lac de Milluni Grande. Mais, bien que la présence d'apatite ait été signalée comme accessoire de la paragenèse de la minéralisation de la mine (Lehmann, 1978), nos investigations minéralogiques n'ont pas permis de détecter d'apatite dans les déchets miniers (M10), probablement en conséquence de son altération rapide dans ce milieu très acide.

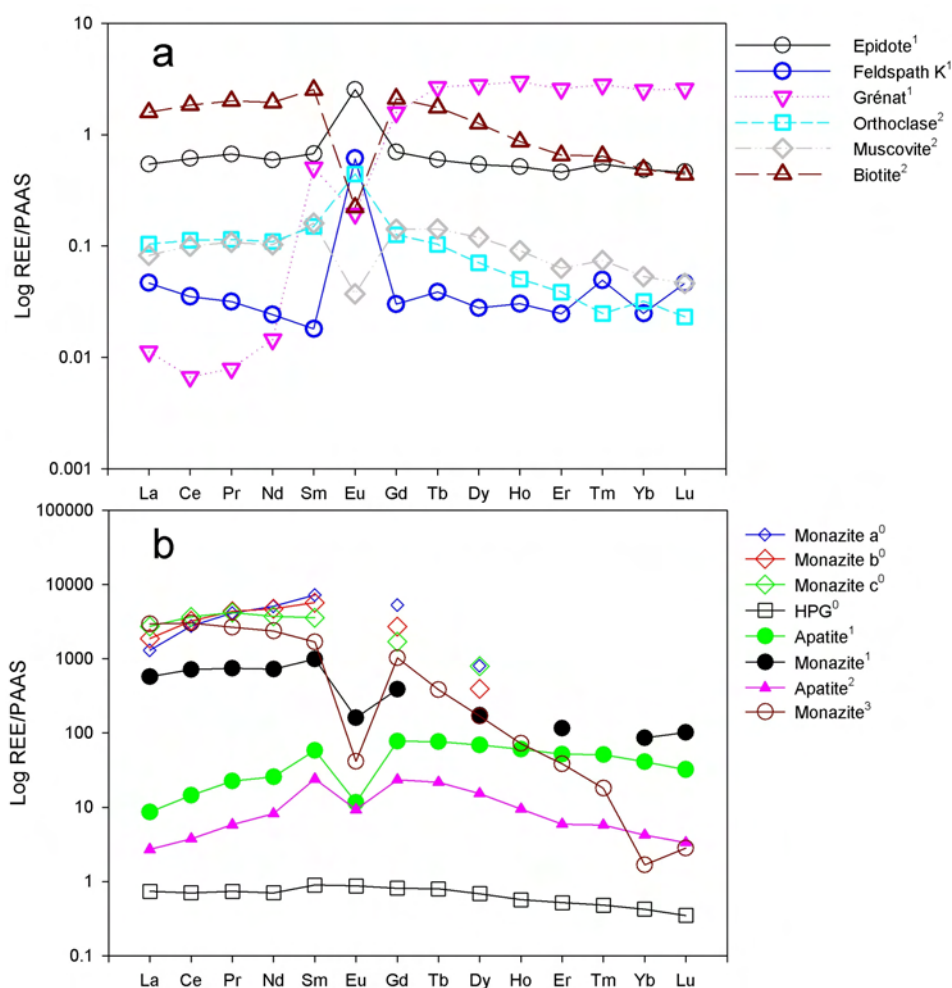


Figure III.30. Diagrammes des REE normalisées au PAAS pour différents minéraux et roches.

a, profils des REE pour l'épidote de Vierkiset, le feldspath potassique d'Albuquerque, le grenat de Peña Negra, l'orthoclase, la muscovite et la biotite du granite du Brézouard. b, profils des REE pour les monazites a, b, c

Taquési, le granite Huayna Potosi (HPG), la monazite et l'apatite de Pedrobernardo, la monazite de Manangototy, l'apatite et le plagioclase du granite de Brézouard. NB : ⁰, d'après cette étude ; ¹, d'après Bea (1996) ; ², d'après Aubert *et al.* (2001) ; ³, Poitrasson (*pers. comm.*).

Deux travaux sur la composition des minéraux porteurs de REE ont été pris comme référence (Bea, 1996 ; Aubert *et al.*, 2001) pour comparer aux données obtenus des différents compartiments (sédiments, roches, eaux) du Val de Milluni. On note que les monazites du granite Pedrobernardo (Bea, 1996) ont une composition assez proche de celles de la région granitique de Taquési, bien plus proche de celle des monazites de Madagascar (Poitrasson, *pers. comm.*). Le granite de Taquési est voisin du granite Huayna Potosi (HPG), ces deux granites partagent une genèse géologique commune dans la Cordillère Royale, et donc une composition géochimique et minéralogique voisine. Ces caractéristiques géochimiques, minéralogiques et de mise en place sont très semblables à celles décrites pour le granite de Pedrobernardo (Bea, 1996), dont le profil de REE des monazites ressemble à celles de Taquési. C'est pourquoi la composition des apatites du granite de Pedrobernardo ont été choisies pour normaliser les profils de terres rares obtenus à partir des extractions séquentielles, et ainsi vérifier si une partie importante des REE trouvées dans les différentes fractions minérales des sédiments et des déchets sont en relation avec l'altération de l'apatite.

III.4.2.2 Distribution des REE dans les différentes fractions géochimiques des sédiments et des déchets miniers

Les profils des REE des différentes phases géochimiques obtenues lors de l'extraction séquentielle de sédiments et déchets miniers du Val de Milluni ont été normalisées par la composition des REE de l'apatite du granite Pedrobernardo (d'après Bea, 1996 ; Fig. III.31). Plusieurs de ces profils ainsi normalisés présentent en général une configuration aplatie, qui peut être interprétée comme un contrôle majeur de l'apatite sur la composition des REE des sédiments et des déchets miniers, bien que ces compositions sont toujours assez appauvries par rapport à la teneur de l'apatite étant donné que ces profils sont inférieurs à 1. Aubert *et al.* (2004) ont signalé que l'apatite pouvait être notamment extraite dans les étapes acido-soluble et oxydes de fer amorphes des extractions séquentielles par la procédure de Leleyter et Probst (1999). Toutefois dans notre expérimentation, non seulement on trouve des profils de REE normalisés à l'apatite aplatis pour les étapes déjà mentionnées, mais aussi pour des étapes antérieures et postérieures de la procédure d'extraction. Les profils de REE aplatis sont seulement perturbés par une anomalie positive en Eu. Ceci indique que les concentrations de cet élément n'ont pas pour origine l'apatite, mais d'autres minéraux tels que l'orthoclase et les feldspaths potassiques (Fig. III.30a) qui sont fréquents dans la composition minéralogique du granite HPG et des sédiments des cours d'eau du bassin amont (Tab. III.V et III.VI, Fig. III.9).

III.4.2.2.1 Les REE de la fraction soluble à l'eau

La première fraction obtenue des extractions séquentielle est la fraction soluble à l'eau (Fig. III.25 et III.31). Cette fraction devient plus concentrée d'amont en aval, ce qui est en accord avec une disponibilité plus importante déjà observée pour les métaux lourds plus solubles (§III.4.2.2). La composition de cette fraction devient également davantage contrôlée d'amont en aval par la composition de l'apatite.

En outre, notez que le lixiviat à l'eau (normalisée au PAAS) obtenu à partir des sédiments des échantillons M10 et G8 est d'un et de deux ordres de grandeur plus concentré que les eaux de l'effluent de la mine M1 et du lac de Milluni Grande G8 (normalisées au PAAS), respectivement (Fig. III.32a). Toutefois, la configuration du profil des REE normalisé au PAAS dans la phase soluble à l'eau des échantillons M10 et G8 est très proche de celle retrouvée dans les eaux de l'effluent de la mine et du lac de Milluni Grande, légèrement plus enrichie en HREE, Eu, et certaines LREE (Fig. III.32). Les lixiviats de la fraction soluble de ces échantillons normalisés par la concentration des eaux des secteurs respectifs montrent bien que les lixiviats sont plus concentrés que les eaux de surface, les variations dans la configuration des profils de REE étant relativement réduites (Fig. III.32b).

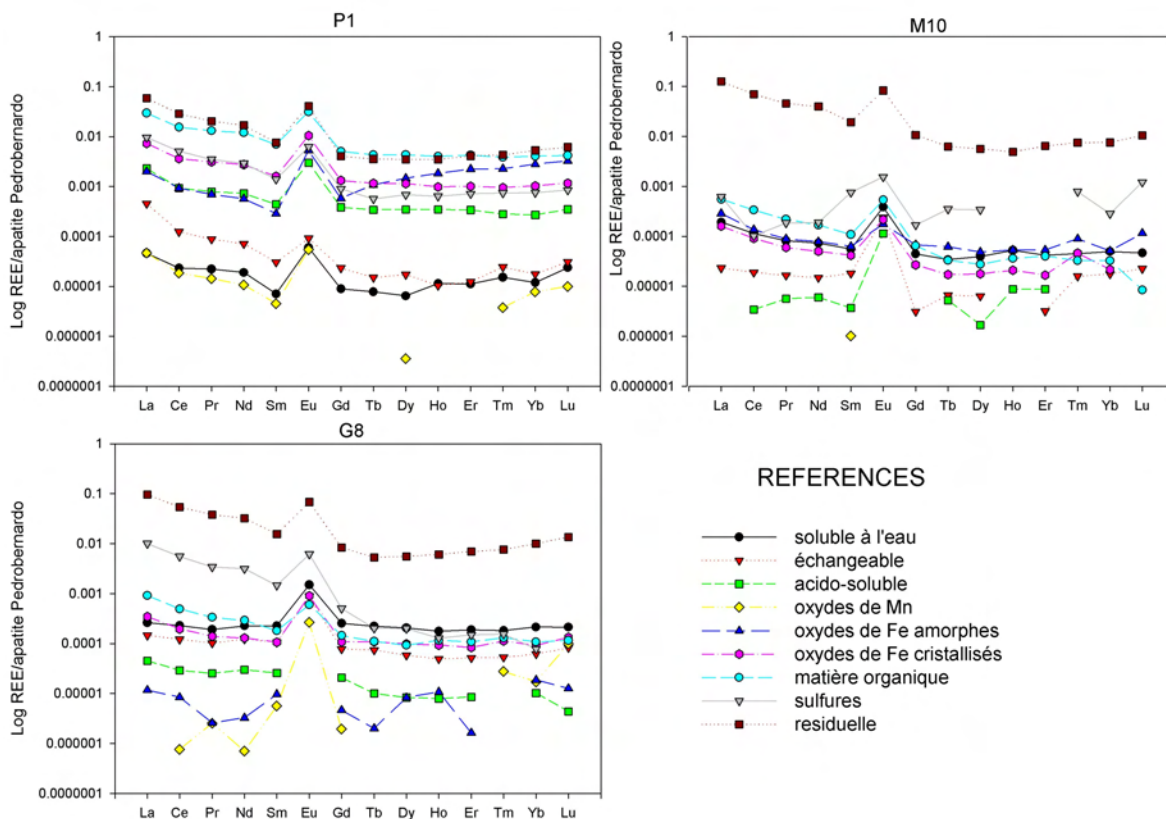


Figure III.31. Profils des REE des différentes fractions des sédiments de fonds du cours d'eau (P1), des déchets miniers (M10) et des sédiments lacustres de Milluni Grande (G8) normalisés par les teneurs en REE de l'apatite de Pedrobernardo (d'après Bea, 1996).

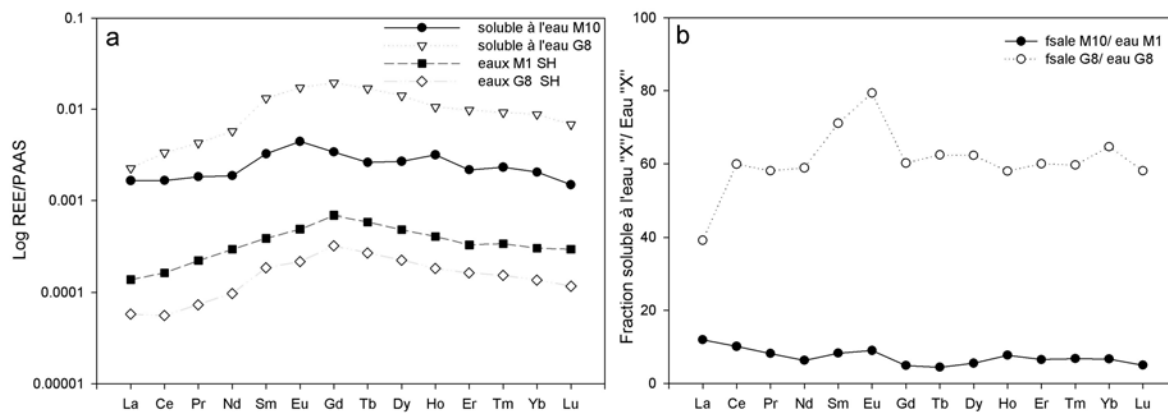


Figure III.32. a, profils de REE normalisés au PAAS de la fraction soluble à l'eau de déchets miniers (M10) et des sédiments lacustres (G8) ; des eaux de l'effluente de la mine M1 (cours d'eau très proche des déchets miniers M10) et des eaux du lac Milluni Grande (G8) ; b, la fraction soluble à l'eau des déchets miniers (M10) et des sédiments lacustres de Milluni Grande (G8) normalisée par les teneurs en REE des eaux de M1 et G8, respectivement. NB : fsale, fraction soluble à l'eau.

III.4.2.2.2 Les REE de la fraction échangeable

La fraction échangeable présente une concentration en REE faible en P1 et M10 (Fig. III.31). Elle est légèrement plus concentrée dans les sédiments lacustres (G8), probablement en raison de la présence abondante des argiles (Fig. III.15). Dans les sédiments lacustres du lac du Milluni Grande, cette fraction semble reproduire l'empreinte de l'apatite, et présente aussi l'anomalie positive en Eu, en revanche les sédiments P1 et les déchets miniers semblent être relativement différents avec un enrichissement en LREE et un léger appauvrissement en HREE, qui pourrait indiquer l'influence de la composition en REE des orthoclases ou des plagioclases.

III.4.2.2.3 Les REE de la fraction acido-soluble

L'étape acido soluble présente aussi un profil en général aplati (Fig.III.31), dans les sédiments d'un cours d'eau non contaminé et de pH neutre (P1). Cette fraction présente une concentration importante en REE, avec une configuration assez proche de l'apatite, bien que légèrement enrichie en LREE et avec une anomalie en Eu marquée. Ce profil de REE est respectivement de un et deux ordres de grandeurs plus concentrés que les profils de G8 et M10, respectivement (Fig. III.31). Ceci est probablement en relation à l'acidité du milieu dans ces derniers ; en effet les eaux très acides générées par l'oxydation de la mine favorisent une altération importante de l'apatite dans les déchets miniers (M10), empêchant sa préservation, et réduisant ainsi les teneurs en REE potentiellement lessivables de la fraction acido soluble. Le lac de Milluni Grande reçoit un mélange de sédiments de l'amont du bassin et de la

mine, ce qui peut expliquer les concentrations plus faible que les sédiments en amont mais plus élevées que celles des déchets miniers.

III.4.2.2.4 Les REE des fractions des oxydes de Mn et Fe

La fraction d'oxydes de Mn présente peu d'intérêt, car elle est la fraction qui porte le moins de REE dans toutes les échantillons étudiés (Fig. III.25 et III.31). Cela est aussi probablement lié à la grande solubilité de Mn, tout particulièrement dans de milieux acides. En revanche, les fractions d'oxydes de fer amorphes et cristallisés ont en rôle important dans ce milieu acide et oxydant. La fraction des oxydes de fer est généralement enrichie en HREE et MREE (Fig. III.25), en accord avec ce qui a été observé par Leleyter *et al.* (1999). Toutefois, les HREE sont généralement davantage associées aux oxyhydroxides de fer amorphes (P1, M10, notamment), alors que les MREE sont trouvées plus fréquemment associées aux oxydes de fer cristallisés. Dans les profils de REE obtenus, il est possible de noter que l'importance liée aux fractions amorphes et cristallisées, varient en importance en fonction des caractéristiques minéralogiques de l'échantillon. Ainsi, dans les déchets miniers frais (M10) les hydroxydes de fer prépondérants sont mal cristallisés ou amorphes (jarosite, schwertmannite, Tab. III.VIII, Fig. III.11) ; ainsi la fraction des oxydes de fer amorphes est plus concentrée en REE que celle des oxydes cristallisés. Au contraire, dans les sédiments lacustres du lac Milluni Grande (G8), la fraction des oxydes de fer cristallisés est bien plus concentrée en REE que celle des oxydes de fer amorphes (Fig. III.31), ce qui est bien en accord avec les observations minéralogiques effectuées.

III.4.2.2.5 Les REE associées à l'étape d'extraction de la matière organique

La proportion des REE associée à la fraction de matière organique est importante pour les sédiments (P1, G8, Fig. III.25), et dans une moindre mesure pour les déchets miniers (M10). Les profils de REE des échantillons P1 et G8 présentent des ressemblances (Fig. III.25), alors que le profil des déchets miniers (M10) est très différent, très enrichi en LREE et appauvri en HREE par rapport à l'apatite de Pedrobernardo (Fig. III.31). Dans la discussion précédente (§ III.4.1.4), nous avons signalé que l'étape d'extraction de la matière organique pour cet échantillon de déchets miniers (M10) a probablement attaqué une phase minérale spécifique : l'anglésite. Ceci pourrait expliquer pourquoi la configuration du profil de REE obtenu est bien distincte de celle trouvée pour la même étape dans le cas des échantillons P1 et G8 (Fig. III.25). Ainsi le profil lié à cette étape, -bien que nous n'ayons pas trouvé de spectre de REE pour ce minéral dans la littérature-, soit le reflet des REE absorbées dans l'anglésite (Fig. III.27).

En revanche, les profils obtenus lors de l'étape matière organique pour les échantillons P1 et G8 sont certainement bien associés à cette fraction, qui est plus ou moins abondante selon l'échantillon. En effet, les sédiments du fond géochimique granitique (P1) ont été prélevés dans un secteur amont du bassin qui est riche en tourbières et pâturages d'altitude (Fig. II.3b) ; les tourbières comportent généralement une association de graminées, de mousses et de bactéries, -cette association d'organismes constitue un lichen-, qui génèrent des sédiment riches en matière organique (pour plus de détails voir Meneses-Quisbert,

1997). Dans le cas de l'échantillon de sédiments lacustres de Milluni Grande (G8), la présence de matière organique n'était pas si évidente (contrairement à P1 où la matière organique était visible macro et microscopiquement). Toutefois sa présence a pu être déterminée en G8 (§ III.2.2.5) à une teneur de 5.5% de matière organique.

L'importance des REE associées à la matière organique des sédiments du fond géochimique granitique est remarquable (Fig. III.25). En effet, les concentrations en REE obtenues lors de cette étape d'extraction sont presque aussi importantes dans cet échantillon que celle de la fraction résiduelle, qui dans tous les cas est la fraction la plus concentrée en REE. La normalisation par l'apatite de Pedrobernardo montre que cette fraction a une composition relativement proche de ce minéral (Fig. III.31). Or, des mécanismes biologiques d'altération de l'apatite ont été décrits précédemment pour les éléments majeurs comme Ca et P (van Breemen *et al.*, 2000 ; Hutchens *et al.*, 2006). Van Breemen *et al.* (2000) ont montré que l'activité biologique des mousses dans des sols issus de roches granitique aide à la libération des éléments essentiels comme le phosphore, pour autres végétaux. Dans des sols pauvres en phosphore (comme ceux d'origine granitique), les mousses cherchent ce nutriment dans les apatites (van Breemen *et al.*, 2000). En outre, des études de remédiations environnementales ont montré que les végétaux et les bactéries absorbent des REE, reproduisant ainsi des profils de REE en relation avec la composition en REE des eaux du site (Merten *et al.*, 2005). Il est donc probable que dans le secteur supérieur du bassin de Milluni (Pata Kkota), qui présente un substratum granitique, l'activité biologique participe à l'altération préférentielle des apatites. Ainsi, les lixiviats obtenus de la fraction organique de P1, qui présentent ces fortes teneurs en REE (P1, Fig. III.25 et III.31), peuvent indiquer l'importance des mécanismes biologiques sur l'altération des minéraux, notamment l'apatite, dans le secteur amont du bassin de Milluni où le pH neutre des eaux a une faible incidence sur l'altération météorique des roches du substratum. Les acides organiques, issus de l'activité biologique, peuvent ainsi jouer un rôle non négligeable dans l'altération de l'apatite des sols, sédiments et roches et être responsables de la signature en REE des eaux du bassin amont, mais aussi d'un stockage de REE dans les végétaux ou autres organismes (p. e. bactéries). En fin de cycle vital des organismes, une partie des REE pouvait ainsi intégrer la fraction matière organique des sédiments du bassin, et être transportés jusqu'à la sortie du système (le lac Milluni Grande, G8), où la fraction de matière organique conserve encore une configuration de REE semblable à celle du bassin amont (Fig. III.33). Toutefois, leurs concentrations y sont moins importantes par effet de dilution sédimentaire et certainement par transferts vers d'autres fractions plus labiles (Fig. III.33).

III.4.2.2.6 Les REE présentes dans les sulfures et la fraction résiduelle

La concentration des REE localisées dans la fraction associée aux sulfures est relativement importants dans tous les échantillons étudiés (Fig. III.25). Les profils des REE trouvées dans les sédiments en amont et aval du bassin (P1 et G8, respectivement) sont principalement enrichis en LREE, est dans une moindre mesure en MREE par rapport au PAAS (Fig. III.25). La fraction des sulfures dans les sédiments amont du bassin (P1) a un rôle moins important de stockage des REE que dans les sédiments d'aval (G8).

Le profil de REE trouvée dans la fraction sulfure des sédiments lacustres de Milluni Grande peut être interprété comme le résultats des REE présentes notamment dans les pyrite et dans une moindre mesure de l'arsénopyrite, qui sont les seuls sulfures présents dans cette fraction dans les sédiments actuels de ce lac (Fig. III.25).

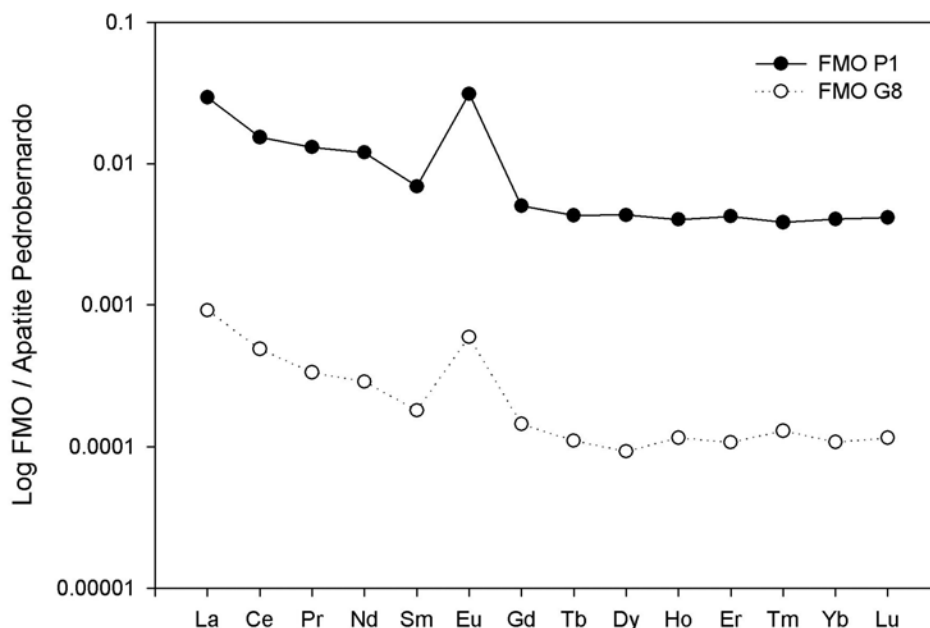


Figure III.33. Profils des REE normalisés par rapport à l'apatite de Pedrobernardo (Bea, 1996) pour les fractions de matière organique (FMO) obtenues lors de l'extraction séquentielle des sédiments du fond géochimique du bassin amont (P1) et des sédiments lacustres du Milluni Grande (G8).

La fraction de sulfures joue un rôle plus important dans les échantillons de déchets miniers, dans laquelle elle représente la seconde fraction la plus enrichie en REE. Le profil de REE de la fraction sulfures de cet échantillon est complexe, avec un enrichissement en MREE et en certaines HREE, en revanche il est appauvri en LREE. Il est très probable que ce profil complexe est le résultat du mélange des apports en REE de plusieurs sulfures différents qui composent ces déchets (Tab. III.V, III.VIII et III.XI ; Fig. III.10).

Enfin, les profils de REE obtenus pour les fractions résiduelles des sédiments et des déchets miniers du Val de Milluni ne sont pas très différents entre eux, malgré les caractéristiques minéralogiques très distinctes de chaque échantillon analysé (Fig. III.25). La raison de cette homogénéité pour la fraction résiduelle est qu'elle est constituée notamment par des silicates primaires, qui sont très abondants dans tous les échantillons. Les profils de REE des fractions résiduelles normalisés à l'apatite de Pedrobernardo (Fig. III.31) montrent un enrichissement en LREE et une anomalie positive en Eu (Fig. III.31). Ces enrichissements en LREE et Eu sont probablement dû à la présence des silicates, très abondants dans le granite de Huayna Potosi (HPG), et beaucoup plus résistants à l'altération météorique que les apatites. Ces silicates primaires présentent en général une teneur importante en LREE (Fig. III.30), et se trouvent

justement dans cette fraction résiduelle (Fig. III.25). Des minéraux comme l'orthoclase peuvent être à l'origine de ces enrichissements en LREE et Eu. Ainsi, la normalisation des profils de REE des fractions résiduelles par ce minéral montre des profils en LREE aplatis (Fig. III.34) et une anomalie négative en Eu, en raison de la forte teneur de cet élément dans l'orthoclase. Ainsi, les profils de REE normalisés présentent un enrichissement en HREE qui a probablement comme origine les monazites, qui sont présentes dans la fraction résiduelle (Fig. III.16b et c).

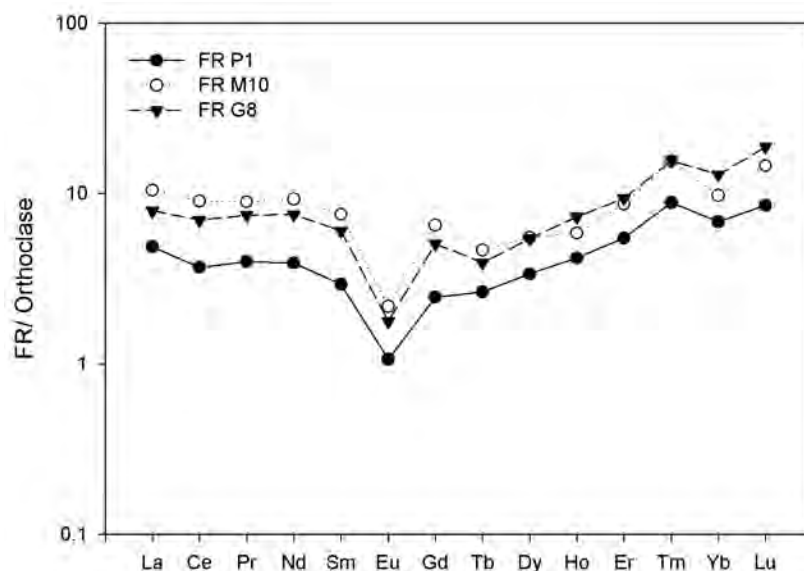


Figure III.34. Profils des REE normalisés par rapport à l'orthoclase (d'après Aubert *et. al.*, 2001) pour les fractions résiduelle (FR) obtenues lors de l'extraction séquentielle des sédiments du fond géochimique du bassin amont (P1), des déchets miniers (M10) et des sédiments lacustres du Milluni Grande (G8).

III.4.2.2.7 Synthèse sur les sources des REE dans les sédiments et déchets miniers du Val de Milluni

Les études réalisées montrent que les minéraux présents dans le granite de Huayna Potosi sont la source principale des REE dans la vallée. Toutefois, comme la minéralisation de la mine se trouve liée paragenétiquement à ce granite, certains minéraux sources sont présents également dans le gisement. Cette absence de contraste majeur dans les sources minéralogiques est très clairement révélé par la similitude des fractions résiduelles. Toutefois, les phases minéralogiques les plus sensibles à l'altération météorique présentent une importance majeure ou mineure dans le contrôle des REE dans chaque échantillon en fonction de leur abondance relative, mais également selon les conditions physico-chimiques du milieu. Ainsi dans les zones amont du bassin à pH tamponné (P1), les processus biologiques sont essentiels dans l'altération des minéraux, ce qui se reflète très clairement par l'importance des teneurs en REE de la matière organique. Au contraire dans les déchets miniers (M10), les composants qui contrôlent les teneurs en REE sont les sulfures et les oxydes. Enfin, l'acidité du système provoque une altération importante des minéraux porteurs de REE, qui se traduit par une teneur très importante de la fraction soluble à l'eau dans

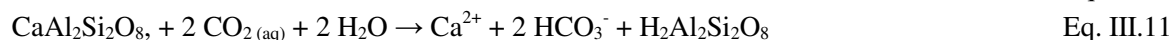
les sédiments du lac de Milluni Grande (G8). En général ces phases minéralogiques des sédiments et des déchets miniers présentent une signature de REE très fortement liée à l'altération des apatites, et dans une moindre mesure aux silicates (comme l'orthoclase) ou à d'autres phosphates plus résistants que l'apatite (la monazite).

III.4.3 Contrôle lithologique et minéralogique des éléments majeurs, des métaux lourds et des terres rares (REE) dans les eaux de surface

Les produits d'altération minérale du secteur supérieur du bassin de Milluni sont issus de l'hydrolyse des carbonates et des silicates riches en calcium. En revanche, dans le secteur minier et en aval de la mine, la caractéristique géochimique principale est l'acidification des cours d'eau, qui est produite par l'oxydation de la pyrite. Dans ce bassin, le substratum rocheux dispose d'un faible pouvoir tampon, qui ne peut pas neutraliser l'acidité générée par le gisement métallique de Milluni et les déchets de son exploitation.

III.4.3.1 L'origine des éléments majeurs des eaux de surface

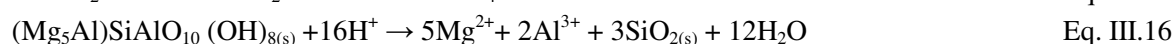
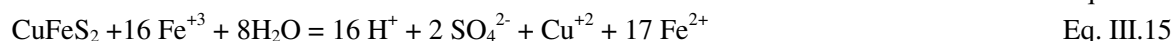
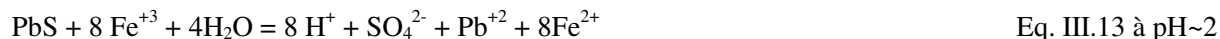
Le calcium domine la composition des eaux de surface qui drainent le secteur supérieur du bassin et qui proviennent notamment du glacier de Zongo, recouvrant principalement un substratum granitique. La neutralité des eaux est ainsi le résultat de l'altération météorique de la calcite (présente dans les veines du granite, Eq. 10), mais aussi de l'altération des plagioclases comme l'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, Eq. III.11 et III.12), minéral très fréquent dans le granite (Tab. III.V et III.VI). Tranter *et al.* (2003) ont indiqué que dans les environnements proglaciaux, la composition chimique de l'eau est toujours dominée par le calcium, quel que soit le type de lithologie ; cela pourrait expliquer pourquoi il n'y a pas de différences majeures dans les composition chimiques entre les eaux drainant le secteur granitique (P1) et celles de grès ordoviciens (P2, Fig. III.1).



Les cours d'eau du secteur intermédiaire (Jankho Kkota, JK) représentent la transition entre des eaux empreintes de la zone glacière-granitique et celles drainant le secteur minier (Fig. III.1). Les variations de composition chimique des eaux reflètent le mélange d'eaux marquées par l'altération météorique des silicates du secteur des roches granitiques et sédimentaires et l'oxydation des sulfures de la région minéralisée.

Les eaux des secteurs de Milluni Chico et Grande sont dominées par une composition chimique de type sulfatée-magnésienne (Fig. III.1). L'acidité est élevée (Tab. III.I) et le fer et les sulfates présentent

une corrélation positive significative ($r^2=0.95$, $p<0.001$) dans les eaux de surface du secteur minier aval (Fig. III.35), consécutivement à la dissolution de la pyrite (Eq. III.9a et c, Nordstrom et Alpers, 1999). Toutefois, l'altération d'autres sulfures, sphalérite (Eq. III.4), arsénopyrite (Eq. III.2), galène (Eq. III.13, si le pH est proche à 2), chalcopryrite (Eq. III.14 et III.15), peuvent aussi accroître le contenu en sulfates et l'acidité (Jennings *et al.*, 2000). Cette acidité contribue à l'altération météorique de minéraux plus résistants dans les grès de Catavi, i. e. les phyllosilicates (comme la chlorite Eq. III.16) qui sont la principale source en Mg^{2+} des eaux de surface, et expliquent pourquoi le magnésium est devenu dominant dans les eaux affectées par l'activité minière (Fig. III.1, Salmon et Malmstrom, 2001 ; Salmon et Malmström, 2004).



Dans les eaux non contaminées et dans les eaux contaminées, $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ et SO_4^{2-} sont positivement et significativement corrélés ($r^2=0.97$, et $r^2=0.96$, $p<0.001$; respectivement, Fig. III.35). Cette relation est légèrement plus diffuse pour les eaux influencées par l'activité minière. Cette bonne relation dans les eaux non « naturelles » suggère que les sulfates sont probablement issus de l'altération du gypse (Eq. III.17), alors que dans le secteur minier l'oxydation de sulfures (notamment la pyrite) est la source dominante de sulfates, comme le montre clairement la relation Fe versus sulfate (Fig. III.35). La dissolution de la pyrite est restreinte aux eaux des secteurs contaminés.

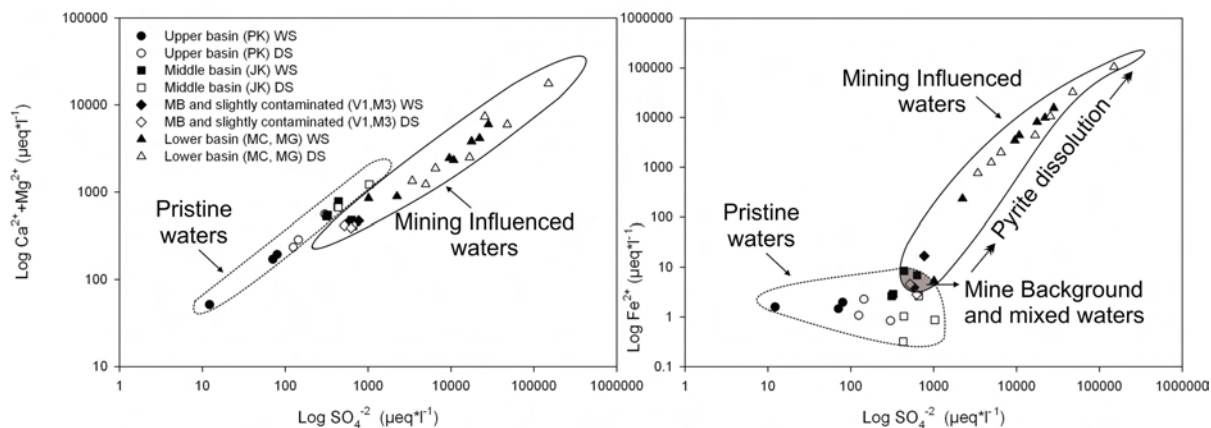


Figure III.35. Relations log-log entre $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ et SO_4^{2-} (à gauche) et Fe^{2+} et SO_4^{2-} (à droite). Les symboles en noir représentent les eaux en saison humide (WS), alors que les symboles blancs correspondent à la saison sèche (DS) ; PK : eaux du secteur de Pata Kkota ; JK : eaux du secteur de Jankho Kkota ; MB : eaux drainant le fond géochimique de la mine et les secteurs faiblement contaminés ; MC : eaux du secteur de Milluni Chico ; MG : eaux du secteur de Milluni Grande.

III.4.3.2 L'origine des métaux lourds des eaux de surface

L'influence de l'activité minière sur la concentration en métaux lourds dans l'eau a été évaluée par le calcul du facteur d'enrichissement (FE, §II.3.1.1), pour lequel plusieurs éléments de références ont été considérés (Zr, Hf, Ti, Al et Sc). Zr et Hf ont été écartés en raison de leurs très faibles concentrations dans les eaux, proches de la limite de détection. L'aluminium n'est pas conservatif en raison des conditions acides et oxydantes du secteur minier (Tab. III.I). Ti est un bon candidat, notamment en ce qui concerne la mise en évidence du contrôle hydrologique dans le bassin, mais à la différence de Sc, Ti n'est pas assez performant pour discriminer les eaux non contaminées des eaux contaminées. En conséquence, Sc a été retenu comme élément de référence. Le FE a été calculé en utilisant les différents fonds géochimiques et les valeurs de la croûte terrestre ; ces différentes approches ont permis de discriminer les zones affectées par l'activité minière. Ainsi finalement sur la figure III.36, ce sont les FE normalisés par rapport à la croûte terrestre (Wedepohl, 1995) qui sont présentés.

Compte tenu des incertitudes, un facteur d'enrichissement entre 0.5 et 2 est considéré être dans la gamme de la variabilité naturelle, alors qu'au-dessus de 2, il indique un enrichissement anthropique (Schütz et Rahn, 1982 ;Hernandez *et al.*, 2003).

L'ordre général d'enrichissement des eaux influencées par l'activité minière est : Cd>Zn>>As>>Cu~Ni>Pb>Sn. Le cadmium est l'élément le plus enrichi ($1.10^{+3}<FE<1.10^{+5}$), en relation avec sa solubilité très élevée (Suriya et Branica, 1995 ; Licheng et Guijiu, 1996) et sa grande disponibilité mise en évidence par les extractions séquentielles (§III.2.2.4), dans un contexte minier où les concentrations sont élevées. Logiquement, le second élément le plus enrichi dans les cours d'eau est Zn, qui partage avec Cd la même source minérale : la sphalérite. L'élément suivant dans l'ordre d'enrichissement est l'arsenic ($2.10^{+2}<FE<4.10^{+4}$), ce qui est en accord avec le fait qu'il est facilement lessivable dans les sédiments et des déchets (Fig. III.17). De plus, As est bien connu pour être soluble en conditions acides (Eq. III.2) pendant les pluies intenses de la saison humide (Craw *et al.*, 2003). Le cuivre et le nickel sont enrichis d'un même ordre de grandeur (~100), et comme Zn, ils sont restés fortement enrichis en aval de la mine. Cette tendance pourrait être due à la relative solubilité de Cu et Ni dans des conditions d'acidité extrême (Sigg *et al.*, 2000), et à leur paragenèse minérale. En outre, la source de Cu est notamment la chalcopryrite, qui est clairement associée à la sphalérite (Fig. III.11a). Le plomb est seulement légèrement enrichi dans les eaux ($1.7<FE<65$), probablement en raison de la présence limitée de la galène, et à son importante séquestration par complexation avec la matière organique. A l'exception de certains points d'échantillonnage aux alentours de la mine, et lors de conditions hydrologiques spécifiques (Fig. II.8, J8 pendant la saison humide, M4 et M6 pendant la saison sèche), les FE pour Sn n'ont jamais excédé la valeur de dix. De très faibles concentrations en étain ont été détectées dans les eaux de l'intégralité du bassin, certainement en raison de sa localisation majoritaire dans les oxydes primaires sur sédiments de fond des cours d'eau (Fig. III.9b, III.12f, III.13d, III.16b, III.17), ce qui le rend hautement insoluble.

L'ensemble des investigations a montré des concentrations très élevées en Zn et As dans les eaux de surface. La grande disponibilité dans les sédiments et déchets miniers en relation avec les conditions physico-chimiques, font de ces deux éléments les plus à risque dans ce bassin.

La figure III.36 présente le FE pour le zinc et l'arsenic dans les eaux de surface. La valeur des fonds géochimiques (FG) a été définie comme le FE le plus élevé des régions non contaminées. Pour le zinc, la valeur correspond au fond géochimique de la région minéralisée (V1), en revanche pour l'arsenic, elle correspond à la région granitique (P1). LE FG est relativement élevé pour les deux éléments (notez l'échelle logarithmique, Fig. III.36) et il change brusquement entre les eaux en amont (non et légèrement contaminées, P1 à G9) et en aval de la mine (eaux contaminées, M1 à G8). Le premier secteur présente des valeurs proches ou légèrement inférieures au FG. Immédiatement en aval de la mine, les effluents miniers (M1 et M4) dépassent plusieurs fois les valeurs des fonds géochimiques (FG). A la sortie du système (G8), le FE est élevé mais reste plus bas que dans le secteur de Milluni Chico (M1 à M8, Fig. III.30). Cette situation peut être expliquée par : (i) une dilution de la contamination par des tributaires latéraux au lac de Milluni Grande (avec des EF plus faibles, comme G3) ; (ii) par l'atténuation de certains processus géochimiques, que l'on décrit ici après.

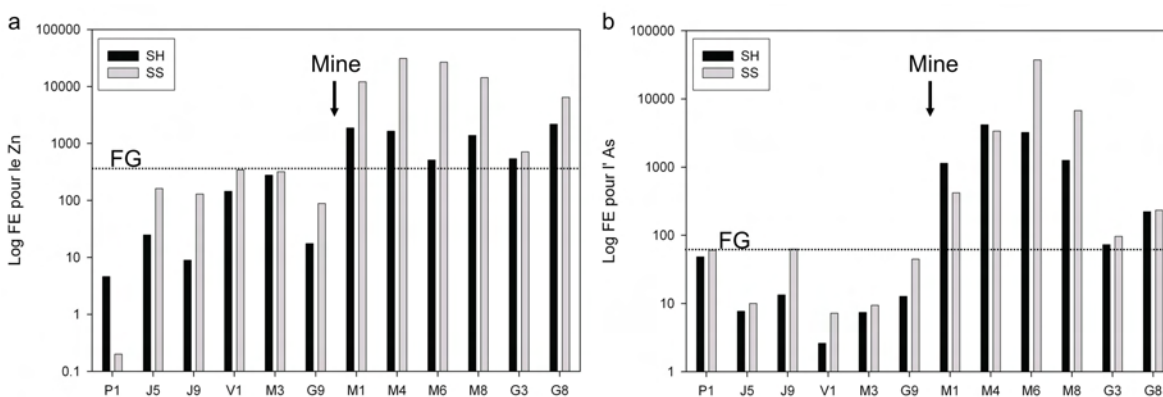


Figure III.36. Facteur d'enrichissement pour Zn et As dans les eaux de surface pour le bassin de Milluni normalisés par rapport à la croûte terrestre (d'après, Wedepohl, 1995). NB : FG, Fond Géochimique ; SH, saison humide et SS, saison sèche.

En dépit de ces similitudes, As et Zn ont révélé un comportement géochimique bien différencié. Une décroissance importante du FE a été observée pour As à la sortie du système (G8, $EF < 250$), qui peut être expliquée par l'absorption de cet élément dans les oxyhydroxides de fer en aval de la mine, comme cela a été démontré par les études minéralogiques et chimiques (Tab. III.XII et Fig. III.17, respectivement). En revanche, le maintien d'enrichissements de Zn élevés dans les eaux des surface en amont de la mine, pourrait être corrélée à l'importante fraction soluble dans les sédiments lacustres de Milluni Grande (G8, Fig. III.17). De plus, le pH acide joue un grand rôle en limitant l'absorption du Zn dans les sédiments, et contribue également à maintenir Zn en phase dissoute dans les eaux du lac.

III.4.3.3 L'origine des REE des eaux de surface

Les REE sont en faibles concentrations dans les cours d'eau en raison de leur faible solubilité lors des processus d'altération météorique. En conséquence, elles sont généralement utilisées comme traceurs

de l'origine lithologique dans les cours d'eau (Nesbitt, 1979). En raison de cette spécificité de traceurs, les REE ont été utilisées dans ce travail comme outil supplémentaire pour caractériser la contamination minière.

Les REE peuvent aussi refléter des processus de fractionnement géochimique au cours du cycle sédimentaire (Piper, 1974). En conséquence, l'analyse de cette série d'éléments traces (Fleet, 1989) peut être efficace pour différencier les sources d'eau dans le Val de Milluni et de contraindre certains processus géochimiques. Les études de terres rares qui font référence aux eaux de surface et souterraines acides sont relativement restreintes (Auque Sanz *et al.*, 1993 ; Auque *et al.*, 1994 ; Elbaz-Poulichet et Dupuy, 1999 ; Deberdt *et al.*, 2002 ; Gimeno Serrano *et al.*, 2000 ; Johannesson et Lyons, 1995 ; Leybourne *et al.*, 1998 ; Johannesson et Zhou, 1999 ; Verplanck *et al.*, 1999 ; Johannesson et Hendry, 2000 ; Leybourne *et al.*, 2000 ; Gimeno Serrano *et al.*, 2001 ; Protano et Riccobono, 2002 ; Gammons *et al.*, 2003).

Dans la section III.1.3, les résultats ont été présentés normalisés par rapport au PAAS pour éviter les différences de concentrations entre éléments de poids atomique pair et impair (Piper, 1974; Verplanck *et al.*, 1999). Bien qu'il y ait des variations de concentrations et certaines caractéristiques propres à chaque point d'échantillonnage, la plupart des eaux du bassin de Milluni présentent une configuration en forme « de toit pentu », caractéristique d'un enrichissement dans les terres rares intermédiaires (MREE). Cette configuration a été souvent répertoriée dans des eaux acides (Auque Sanz *et al.*, 1993 ; Auque *et al.*, 1994 ; Johannesson et Lyons, 1995 ; Astrom, 2001 ; Johannesson et Zhou, 1999 ; Verplanck *et al.*, 1999 ; Leybourne *et al.*, 2000 ; Verplanck *et al.*, 2004 ; Gammons *et al.*, 2005 ; Merten *et al.*, 2005). Toutefois, cette configuration a été également signalée dans des eaux légèrement acides à neutre dans des bassins monolithologiques ou avec un substratum notamment constitué par des granites (Smedley, 1991 ; Aubert *et al.*, 2001 ; Harlavan et Erel, 2002 ; Aubert *et al.*, 2004). Ces données issues principalement de terrain sur granite, mais aussi en accord avec les données d'expérimentation de laboratoire (Oelkers et Schott, 1995 ; Oelkers et Poitrasson, 2002 ; Kohler *et al.*, 2005), montrent que l'apatite, en dépit de son *status* de minéral trace, peut conditionner la configuration du spectre de terres rares des eaux de surface (Aubert *et al.*, 2001 ; Aubert *et al.*, 2002 ; Aubert *et al.*, 2004). En effet, les données de REE des cours d'eau de la zone granitique (P1, Fig. III.4a) sont dans le même ordre de concentration que celles de Aubert *et al.* (2002) pour une région granitique tempérée froide en France. Compte tenu de la lithologie granitique dominante du secteur, il est probable que l'enrichissement en MREE reflète l'altération de l'apatite comme montré par ailleurs par Aubert *et al.* (2001). En outre, dans la section III.4.2.2 il a été établie que la source de REE pour les sédiments et déchets miniers du Val de Milluni est notamment liée à l'altération des apatites, et dans une moindre mesure aux silicates (comme l'orthoclase) et autres phosphates plus résistants que l'apatite (la monazite).

Une façon de montrer l'influence de l'altération de l'apatite sur la composition en REE des eaux est de normaliser la composition des eaux vis-à-vis de la composition de ce minéral. Comme pour les sédiments, nous avons choisi de normaliser les eaux de Milluni par la composition des apatites du granite espagnol Pedrobernardo (Bea, 1996), qui a permis de combler le manque de données sur la composition des apatites du granite HPG (Fig. III.37a). Le profil des REE des eaux est sensiblement plat, à l'exception d'un léger enrichissement en LREE (La à Eu). La configuration aplatie indique que la source minérale principale des REE des eaux est l'apatite. Etant donné que la phase porteuse en LREE par excellence dans

ce type de granite est la monazite (Bea, 1996), la normalisation des eaux a été également réalisée par rapport à ce minéral. La monazite utilisée est celle que nous avons trouvé dans les sédiments du bassin granitique voisin de Taquésí, qui partage le même type de composition minéralogique que le bassin de Milluni. Le résultat (Fig. III.37b) montre une configuration aplatie pour la série Ce à Sm, ce qu'indiquerait la participation de la monazite dans la configuration des REE des eaux du bassin. Toutefois, l'altération combinée de l'apatite et de la monazite, ne justifie pas les enrichissements en La et Eu. Aubert *et al.* (2001) ont signalé pour le bassin du Strengbach (France) que la phase porteuse de l'anomalie positive en Eu la plus significative est l'orthoclase, suivi du plagioclase dans le granite du Brézouard. En conséquence, les eaux du bassin de Milluni ont été aussi normalisées par rapport à l'orthoclase et plagioclase du granite du Brézouard (Fig. III.37c et d). L'altération de ces deux minéraux pourrait être des sources de REE complémentaires à celle de l'apatite et la monazite pour expliquer les profils de REE trouvées dans les eaux du bassin de Milluni, en apportant en particulier La et Eu.

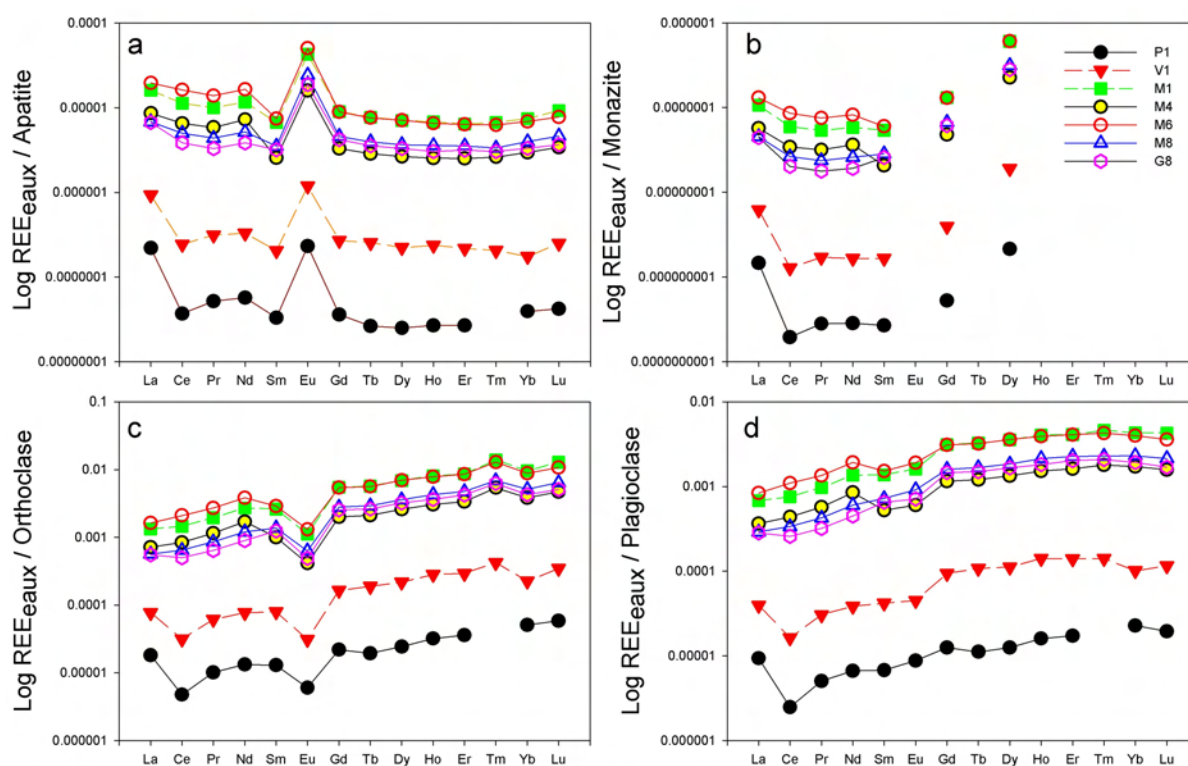


Figure III.37. Normalisation des eaux de surface du bassin de Milluni par rapport à différents minéraux : a, apatite, granite Pedrobernardo (Bea, 1996) ; b, monazite du bassin de Taquésí (ce travail) ; c et d, orthoclase et plagioclase, respectivement du granite Brézouard (Aubert *et al.*, 2001).

III.4.3.3.1 L'effet des MES et colloïdes sur le type de profils de REE et sur leurs concentrations dans les eaux de surface

Sur la figure III.4a, on peut noter que les cours d'eau drainant les roches sédimentaires non minéralisées (J5, J9), drainant des pélites, et dans une moindre mesure des grés, montrent un profil aplatie REE normalisé au PAAS. Ceci indique clairement qu'il n'y a pas d'enrichissement majeur par rapport à la référence (PAAS) en raison de l'absence de minéraux source de REE dans ces roches sédimentaires. Par ailleurs, ces roches sédimentaires possèdent une composition très semblable à la référence (PAAS), ce qui explique le profil plat des REE des eaux de surface issues de leur altération. Si l'on regarde plus en détail, des appauvrissements en Ce et Eu sont notables. Ces deux éléments ont une configuration électronique différente qui fait que ces éléments sont sensibles aux états d'oxydation (Roman-Ross *et al.*, 1995), qui provoque un appauvrissement en Ce et Eu (Fig.III.4a) dans les eaux de source. Finalement, on note un très léger enrichissement en terres rares lourdes (HREE, de Tb à Tm, Fig. III.4a). L'appauvrissement relatif en LREE pourrait indiquer une absorption de terres rares légères (LREE) par les colloïdes des matières en suspensions (MES, Sholkovitz, 1992). La comparaison des teneurs en REE des eaux et des MES (Fig. III.38) indique que ces dernières sont plus chargées en LREE, alors que les eaux en sont appauvries. Toutefois, cela ne signifie pas forcément l'évidence de processus d'absorption, car les MES sont en général enrichies en LREE (Goldstein et Jacobsen, 1988). Mais, les HREE qui ne seraient pas affectées par une rétention préférentielle par les colloïdes dans les MES, présentent une variation semblable dans les MES et la phase dissoute, ce qui pourrait argumenter en faveur d'une absorption préférentielle des LREE dans les MES. Par ailleurs ces processus d'absorption ont lieu dans des eaux neutres et dont la quantité de MES transportée est la plus grande de toute la vallée (J5, J9, Tab.III.I, Tab. III.XIV).

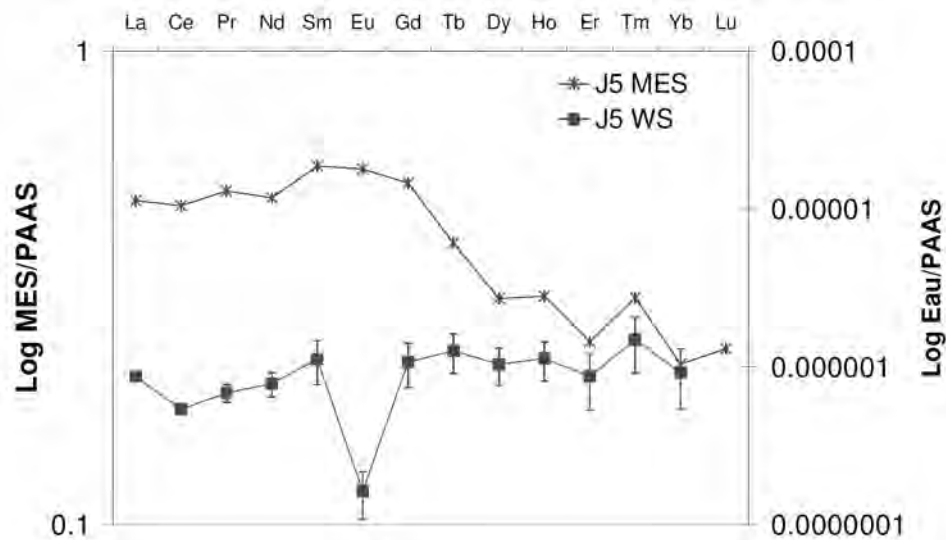


Figure III.38. Comparaison entre les profils des REE normalisées au PAAS dans la phase dissoute (Eau) et les Matières En Suspension (MES) en J5, pendant la saison humide (WS). L'appauvrissement observé des LREE dans la phase dissoute semble lié à la rétention des LREE dans les colloïdes des MES.

Afin de mettre en évidence le rôle des colloïdes dans le fractionnement de terres rares, certains auteurs (Sholkovitz, 1992 ; Viers *et al.*, 1997 ; Ingri *et al.*, 2000 ; Deberdt *et al.*, 2002 ; Pokrovsky et Schott, 2002 ; Nelson *et al.*, 2003) ont utilisé différentes coupures de filtration. Des études dans des eaux riches en matières organiques et pauvres en matières en suspension des régions tropicales ont montré que les REE sont liées préférentiellement aux colloïdes organiques (Viers *et al.*, 1997 ; Deberdt *et al.*, 2002). Des études aux caractéristiques semblables effectuées dans des régions nordiques boisées ont trouvé que les HREE étaient transportées par des colloïdes d'acides organiques de faible poids moléculaire (1-10 kD) et que les LREE sont co-précipitées dans des oxydes de fer colloïdaux (Ingri *et al.*, 2000 ; Pokrovsky et Schott, 2002). Malgré cela, en général peu de fractionnement des REE a été observé entre les filtrations à 0.45 et 0.1 µm, seule une réduction des concentrations, sans changement majeur de la configuration des REE a été notée (Sholkovitz, 1992 ; Nelson *et al.*, 2003). Des fractionnements significatifs ont été observés pour les eaux neutres à alcalines, mais peu significatifs pour des eaux plus acides même en utilisant des ultrafiltrations très poussées (5 kD, Deberdt *et al.*, 2002).

Le cérium est réputé pour être très sensible aux états d'oxydation (de Baar *et al.*, 1985) et présente souvent des anomalies négatives dans les cours d'eau, dû à son fractionnement préférentiel par précipitation avec des colloïdes riches en oxydes (Eq. III.18, Elderfield *et al.*, 1990). Dans le Val de Milluni, le calcul des anomalies en cérium (Ce*, Eq. III.19) montre que les eaux non contaminées ou peu contaminées possèdent une anomalie négative classique, alors que les eaux contaminées ne montrent que de très légères anomalies ou aucune (Fig. III.39). Les eaux légèrement contaminées du point M3 ont des anomalies très proches de cette valeur limite. Pendant la saison humide, les eaux de M3 se trouvent positionnées dans le pôle des eaux contaminées, alors que pendant la saison sèche, elles sont localisées dans le domaine des eaux peu contaminées et non contaminées (Fig. III.39).

Les anomalies de Ce mises en relation avec le potentiel d'oxydo-réduction (Eh) et le pH des eaux de surface (Fig. III.39) permettent de différencier les eaux contaminées des autres types d'eaux du bassin. L'absence d'anomalie ou de très légère anomalie de Ce indique que cet élément particulièrement sensible, se trouve en solution dans les eaux acides. En revanche dans les eaux non contaminées à légèrement contaminées, il a été probablement fractionné en précipitant avec des colloïdes de matières en suspension (Fig. III.38).



$$\text{Ce}^* = \text{Ce}_{\text{PAAS}} / (\text{La}_{\text{PAAS}} * \text{Pr}_{\text{PAAS}})^{1/2} \quad \text{Eq. III.19}$$

NB : PAAS indique que les valeurs sont normalisées par le PAAS.

La figure III.39 montre que l'anomalie est contrôlée par le pH et l'Eh, mais la dépendance vis-à-vis du pH est plus significative, ce qui est en accord avec les résultats de Elderfield *et al.* (1990). La valeur de l'anomalie autour de 0.7 peut être utilisée comme une limite pour séparer les eaux contaminées de celles que ne le sont pas dans le val de Milluni. Les eaux neutres du bassin amont qui possèdent plus fortes teneurs en MES et en COD du bassin (Tab. III.II et III.XIV), présentent des anomalies négatives en Ce (Ce*). En revanche, les eaux affectées par l'activité minière exhibent une absence de Ce* ou une anomalie très faible (Fig. III.39). Cette caractéristique peut être prise en compte comme un traceur de la

contamination minière. En outre, l'absence de Ce^* peut signifier que l'élément est véritablement dans la phase dissoute, c'est-à-dire que cet élément ne serait pas piégé dans les colloïdes dans ces eaux acides, dont le rôle dans le fractionnement des REE serait négligeable.

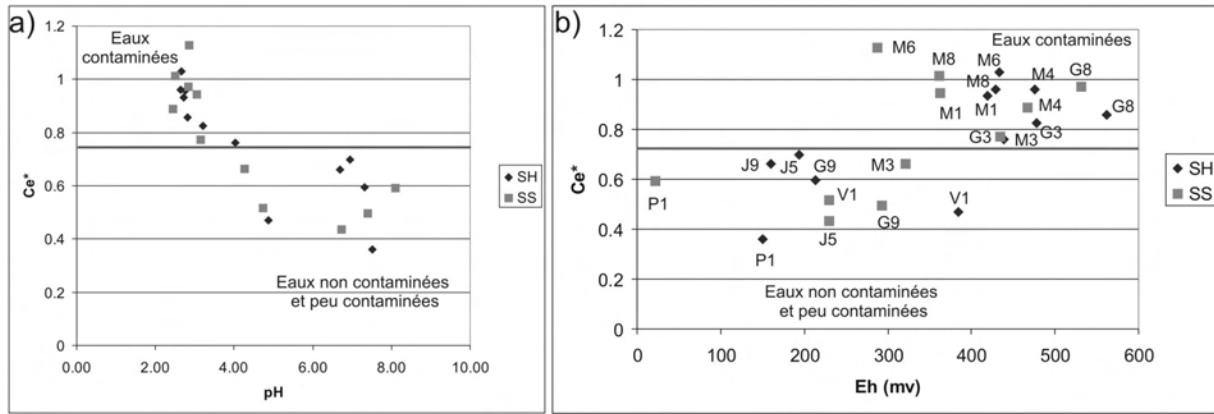


Figure III.39. Relations entre anomalies en cérium (Ce^*) et (a) pH et (b) Eh. $Ce^*=0.7$ permet de différencier les eaux contaminées de celles qui le sont peu ou pas. NB, SH : saison humide, SS : saison sèche.

III.4.3.3.2 Le rôle des précipités de Fe sur le type de profils de REE et sur leurs concentrations dans les eaux de surface acides

Dans les eaux acides, les MES et les colloïdes sont principalement composés par des oxyhydroxides de fer précipités par ces eaux saturées en fer. Le rôle de précipités de fer dans le fractionnement des REE des eaux acides a été signalé par certains auteurs (Johannesson et Zhou, 1999; Verplanck *et al.*, 2004). Un précipité riche en jarosite-schwertmannite (Fig. III.29) issu de l'échantillon M6 non acidifié après une période de six mois de stockage au laboratoire, nous a permis d'étudier le rôle des oxyhydroxides de fer dans le fractionnement des REE des eaux de surface du Val de Milluni, notamment pour les eaux acides.

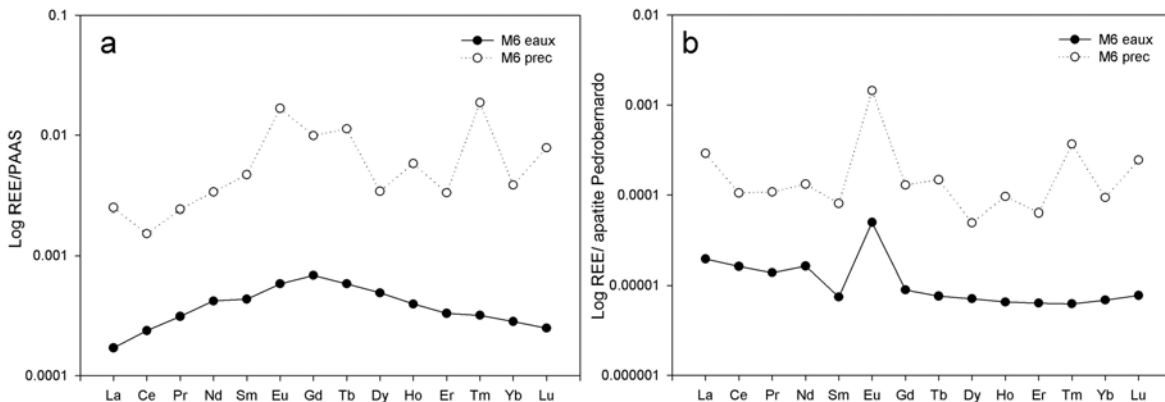


Figure III.40. Comparaison entre profils de l'eau et des précipités normalisés au PAAS dans l'échantillon M6.

La composition du précipité d'hydroxydes de fer reproduit le profil de REE des eaux de surface, mais elle est enrichie en La, MREE (Eu, Gd, Tb) et HREE (Ho, Tm, Lu ; Fig. III.40a) en accord partiel avec Leleyter *et al.*(1999). Il semble donc que les hydroxydes de fer sont limités partiellement à hériter la configuration des REE de l'altération de l'apatite (Fig. III.40b), avec des enrichissement en La, Eu, Tm et Lu, notamment. Les REE issues de cette altération peuvent être séquestrées par les oxyhydroxydes de fer présentes dans les sédiments ou produites par la précipitation des eaux saturées. En conséquence, cette phase minéralogique peut contrôler partiellement et modifier légèrement la configuration des REE dans les eaux, ainsi que leurs teneurs. En résumé, nos observations suggèrent que l'on accorde une importance relativement mineure au fractionnement des REE par précipitation des oxyhydroxydes de fer dans les eaux de surface du Val de Milluni.

III.4.3.3.3 Le contrôle du pH sur la concentration des REE dans les eaux de surface

Le pH contrôle très fortement la concentration en terres rares (REE, Fig. III.41) dans les eaux du Val de Milluni. Au cours des deux saisons, les relations entre le pH et les concentrations totales des REE suivent une fonction puissance négative. L'augmentation de la concentration en REE avec l'acidité des eaux a déjà été signalée par d'autres auteurs (Goldstein et Jacobsen, 1987 ; Goldstein et Jacobsen, 1988 ; Elderfield *et al.*, 1990 ; Deberdt *et al.*, 2002). Cette augmentation en REE est à mettre en relation avec une augmentation de l'altération des minéraux les plus altérables (apatite, monazite), mais également par l'inhibition de l'adsorption des REE sur les MES (Fig. III.39).

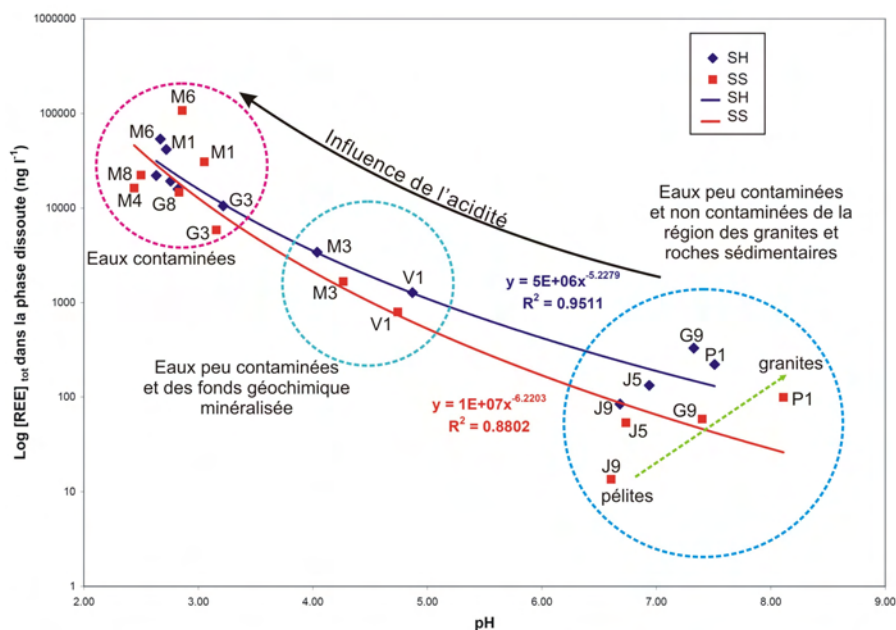


Figure III.41. Relation entre la concentration moyenne totale en terres rares (exprimée en log) dans la phase dissoute et le pH. Les symboles en bleu foncé et rouge représentent les concentrations en saison humide et saison sèche, respectivement. NB : SH, saison humide ; SS, saison sèche.

En outre, les roches du substratum du bassin jouent aussi un rôle important, notamment en amont du secteur minéralisée, où à égal pH les eaux de surface présentent une teneur supérieure en REE pour les secteurs granitiques (plus riches en minéraux altérables comme l'apatite, comme P1) que pour les roches sédimentaires qui présentent des minéraux très résistants à l'altération (comme J9, Fig. III.41).

Enfin, il est évident que les teneurs en REE sont en général plus élevées pendant la saison humide (Fig. III.41).

III.4.3.3.4 Synthèse sur les REE dans les eaux de surface du Val de Milluni

Les paragraphes précédents montrent la tendance des REE à être mises en solution dans des eaux à pH acides. Plusieurs auteurs (Auque Sanz *et al.*, 1993 ; Auque *et al.*, 1994 ; Johannesson et Lyons, 1995 ; Elbaz-Poulichet et Dupuy, 1999 ; Johannesson et Zhou, 1999 ; Gimeno Serrano *et al.*, 2000 ; Leybourne *et al.*, 2000 ; Gimeno Serrano *et al.*, 2001 ; Verplanck *et al.*, 2004) ont simulé la spéciation chimique des REE pour évaluer les mécanismes de fractionnement. Dans des eaux acides, les simulations ont montré que les REE sont notamment complexées par les sulfates, alors que les carbonates, les phosphates, et les fluorates ne joueraient pas un rôle important dans la spéciation dans ces conditions d'acidité. De plus, les sulfates de lanthanides présentent des constantes de stabilité qui varient très peu avec l'augmentation de la masse atomique. Ainsi, s'il existe un fractionnement aqueux des REE, celui-ci ne dépend pas de cette complexation (Gimeno Serrano *et al.*, 2000; Verplanck *et al.*, 2004).

En outre, la faible teneur en MES observée en général dans la vallée, et leur effet limité sur les concentrations des REE, qui provoque une rétention des LREE dans les eaux de surface (principalement de bassin amont, Tab. III.XIV), ainsi que le rôle probablement négligeable des colloïdes et des précipités de fer dans les eaux acides, ne peuvent pas justifier les profils enrichis en MREE. Il est donc envisagé un « héritage » des REE dû à l'altération des minéraux présents dans les sédiments des cours d'eau et roches de la région étudiée, en accord avec les résultats d'autres auteurs (Leleyter *et al.*, 1999 ; Hannigan et Sholkovitz, 2001 ; Aubert *et al.*, 2004). La normalisation des eaux par la composition de l'apatite, permet de pointer cette phase minérale comme principale source des REE pour les eaux de surface dans le Val de Milluni (Hannigan et Sholkovitz, 2001 ; Aubert *et al.*, 2004).

Enfin, seulement l'augmentation de la concentration des REE et l'absence d'anomalie négative en cérium (Ce*) peuvent constituer un critère pour montrer l'influence de la contamination minière combinée à celle du pH. En revanche, la seule caractéristique des profils de REE ne permet pas de discriminer les origines naturelles et anthropiques, car le gisement minéral de la région est lié à la roche du fond géochimique qui est la plus facilement altérable, le granite. Le manque de contraste lithologique entre les roches dans un bassin hydrologique a déjà été signalé comme une limite majeure à l'utilisation des REE comme discriminer efficacement les eaux (Worrall et Pearson, 2001).

III.4.4 Contrôle hydrologique sur la compositions des eaux de surface

La diminution drastique des précipitations pendant la saison sèche (Fig. III.3) entraîne une réduction des débits des cours d'eau significative (Tab. III.XIV) pendant l'hiver. Ce changement hydrologique majeur se reflète dans la composition chimique des eaux de façon différente selon le type d'éléments : majeurs, métaux lourds et traces (Sc, REE).

III.4.4.1 Variation saisonnière des éléments majeurs dans les eaux de surface

La diminution des précipitations pendant la saison sèche (Fig. III.3), associée à l'action du gel, entraîne une concentration des solutés dans les eaux (TDS) plus importante (Tab. III.I). Cet effet est particulièrement évident dans le bassin supérieur et dans les eaux de surface du secteur de Milluni Chico. Sur la figure III.35 (notez l'échelle log-log), on peut observer les augmentations significatives des concentrations en fer et en sulfates pendant la saison sèche (DS). Toutefois, les concentrations en fer sont moins élevées que celles de sulfates, probablement en raison : (i) de la séquestration du fer par les oxyhydroxides de fer (Fig. III.13i et Fig. III.29) ; (ii) de la dissolution des sulfures autre que la pyrite (p. e. : sphalérite, Eq. III.3 ; galène Eq. III.13) ; (iii) d'un comportement plus conservatif des sulfates (Bencala et Ortiz, 1999).

La variation saisonnière de la concentration en silice dissoute illustre également l'importance du rôle hydrologique dans la composition géochimique des eaux de surface (Tab. III.II). En effet, la silice présente une variation de concentrations de deux ordres de grandeur plus importante lors du passage de la saison hivernale sèche à la saison estivale humide. Cette tendance est contraire à la loi de dilution par les eaux météoriques appauvries en silice. Ainsi, il semble que les températures légèrement plus élevées et les fortes précipitations estivales (Fig. III.3) favorisent l'altération météorique des silicates comme évoqué par White *et al.*(1999). Toutefois, étant donné que la variation des quantités précipitées est beaucoup plus importante que celles des températures, il est évident que le débit reste le principal facteur de contrôle de l'altération des silicates dans le Val de Milluni.

Enfin, le carbone organique dissous (COD) présente une augmentation de concentration lors du passage de la saison humide à la saison sèche, notamment pour les secteurs non contaminés comme ceux de Pata Kkota (amont du bassin), les eaux non contaminées de Milluni Chico (M7), ainsi que pour la plupart des tourbières (Fig. III.2).

III.4.4.2 Variation saisonnière des métaux lourds et Sc dans les eaux de surface

La plupart de métaux lourds présents dans les eaux de surface de la vallée sont produits par la dissolution des sulfures. L'eau est le principal agent de la météorisation et le vecteur du transport des métaux hors de la mine vers l'aval. C'est pourquoi, à l'exception du Zn dans les eaux de surface contaminées, des concentrations plus élevées en métaux ont été observées pendant la saison des pluies

dans les eaux de surface de tout le bassin (Tab. III.III), particulièrement pour Mn, Cu, Cd et Pb. Cette tendance est notablement accentuée pour As, d'au moins 10 fois, dans les eaux des effluents miniers (M1, M4). Toutefois, deux échantillons situés dans le secteur de Milluni Chico (M6, M8) présentent des concentrations en As plus élevées pendant la saison sèche. Cette différence dans le comportement des concentrations en ces points d'échantillonnage pourrait s'expliquer par : (i) une évaporation majeure produite par les très faibles débits (M6 présente un très faible débit, voir Tab. III.XIV) ; (ii) la faible pente de la zone, qui favorise la présence des eaux peu profondes dans les cours d'eau ainsi que dans le lac de Milluni Chico (M8) qui aident également à une évaporation majeure ; (iii) enfin, une éventuelle contribution d'eaux interstitielles des sédiments beaucoup plus chargées que les eaux de surface.

Le facteur d'enrichissement (FE) en As est significativement plus élevé pendant la saison humide, à l'exception des effluents miniers (Fig. III.36). Cela semble contradictoire avec la tendance observée pour les concentrations, mais cela peut s'expliquer par un contrôle hydrologique plus important des concentrations en Sc qu'en As (§ II.3.1.1 et III.4.3). Sc est principalement produit par altération météorique des silicates et des phosphates (Barthelmy, 2005). L'altération préférentielle des silicates pendant la saison humide entraîne une concentration plus élevée en scandium, par rapport à As. Ceci est très claire pour les facteurs d'enrichissement calculés pour J9, G9 et G8 (Fig. III.36).

Contrairement à As, les concentrations en Zn ainsi que les valeurs de FE sont plus élevées pendant la saison humide dans le secteur minier. Une relation négative entre le débit et les teneurs en Zn a été aussi observée dans les eaux d'Iron Mountain aux Etats Unis (Alpers *et al.*, 2003). L'oxydation de la sphalérite, principale source de Zn n'est pas strictement dépendante de l'eau (Eq. III.3), à la différence de la pyrite et de l'arsénopyrite (Eq. III.8 et III.2, respectivement). Le contrôle préférentiel des autres métaux par les oxydes et les sulfates (Alpers *et al.*, 2003 ; Craw *et al.*, 2003) pourrait expliquer leur comportement contrasté par rapport au Zn pendant la saison sèche.

III.4.4.3 Variation saisonnière des REE dans les eaux de surface

Comme le scandium, les REE ont pour origine l'altération des silicates et des phosphates (Bea, 1996), et reflètent le même type de tendance que le scandium et la silice (Tab. III.IV) dans les eaux non contaminées et légèrement contaminées. Les effluents miniers (M1, M4) et les eaux de surface (M8, G8) n'ont pas montré de fortes variations en teneur de REE avec les conditions hydrologiques (Fig. III.5), mais en revanche ils présentent en général un enrichissement en MREE et HREE pendant la saison sèche. Pendant la période sèche, seulement le cours d'eau drainant les déchets miniers (M6, Tab. III.IV) a présenté une augmentation significative de toute la série des REE.

Les enrichissements en MREE et HREE dans les eaux contaminées pendant la saison sèche pourraient s'expliquer par une contribution des eaux interstitielles des déchets miniers et des sédiments contaminés, très abondantes dans ce secteur. Ces déchets miniers et sédiments sont riches en oxyhydroxides de fer (Fig. III.13i ; Fig. III.15b) et ces fractions minérales montrent un enrichissement particulier en MREE et HREE (Fig. III.25 et III.40) qui pourrait être à l'origine de cette variation mineure de profils de REE des eaux.

III.4.4.4 Synthèse sur la variation saisonnière de la composition des eaux de surface

Les différents éléments chimiques des eaux de surface du bassin subissent un contrôle important par les conditions hydrologiques, mais pas de façon uniforme en terme d'effets. Par exemple, le secteur de Milluni Chico (M6, M8) a subi une évaporation importante pendant la saison sèche comme en témoigne l'augmentation de la concentration dans la phase dissoute de plusieurs éléments (majeurs, Zn, As, REE). Un comportement contrasté entre les eaux en amont et en aval de la mine est observé pour Zn et REE. En revanche, les éléments majeurs et la plupart des métaux lourds présentent un comportement analogue le long du bassin, les premiers étant dilués et les seconds concentrés pendant la saison humide.

III.4.5 Le rôle des matières en suspensions (MES) dans le transport des métaux lourds dans le Val de Milluni

L'analyse présentée ici aura ainsi pour but de déterminer le rôle des matières en suspensions (MES) dans le transport des métaux lourds dans le Val de Milluni. Pour cette analyse, une comparaison (qui ne prétend pas être exhaustive) sera effectuée entre les teneurs en MES et en métaux dans les MES du Val de Milluni avec celles d'autres cours d'eau du monde, notamment avec celles fleuves ou rivières d'Amérique sans contamination majeure, de fleuves ou rivières d'Europe avec contamination anthropique et des MES de cours d'eau drainant d'autres types de sites miniers.

Le rôle des matières en suspension (MES) dans le transport des métaux dans les cours d'eau est en général beaucoup plus important que celui de la phase dissoute (Martin et Meybeck, 1979 ; Walling et Fang, 2003). Il est connu que les MES représentent 90% du flux sédimentaire dans les rivières (Walling et Fang, 2003).

III.4.5.1 Les MES dans les eaux acides

Les MES jouent donc un rôle très important dans les cours d'eau en tant que vecteurs d'éléments, car les métaux notamment sont souvent contrôlés par les processus d'interaction entre la phase dissoute et la phase solide, comme l'adsorption, la complexion, la nucléation ou la dissolution, processus qui sont contrôlés notamment par le potentiel redox de surface (Stumm, 1992). Tout cela est particulièrement vrai dans des eaux naturelles à pH neutre ou alcalin (Douglas *et al.*, 1999 ; Shafer *et al.*, 1999), mais qui peut être très différent dans un contexte d'eaux acides (Schemel *et al.*, 2000). En effet, une comparaison des teneurs en MES observées dans les eaux du Val de Milluni et d'autres teneurs en MES des eaux des rivières et des fleuves du monde permet d'observer qu'en dehors des facteurs très importants qui régulent les concentrations de MES comme : taille du bassin, type de substratum lithologique, débit, régime hydrologique ; les eaux acides présentent une teneur très faible en MES, où le pH est un facteur relativement important dans les teneurs en MES des ces eaux acides (Fig. III.42).

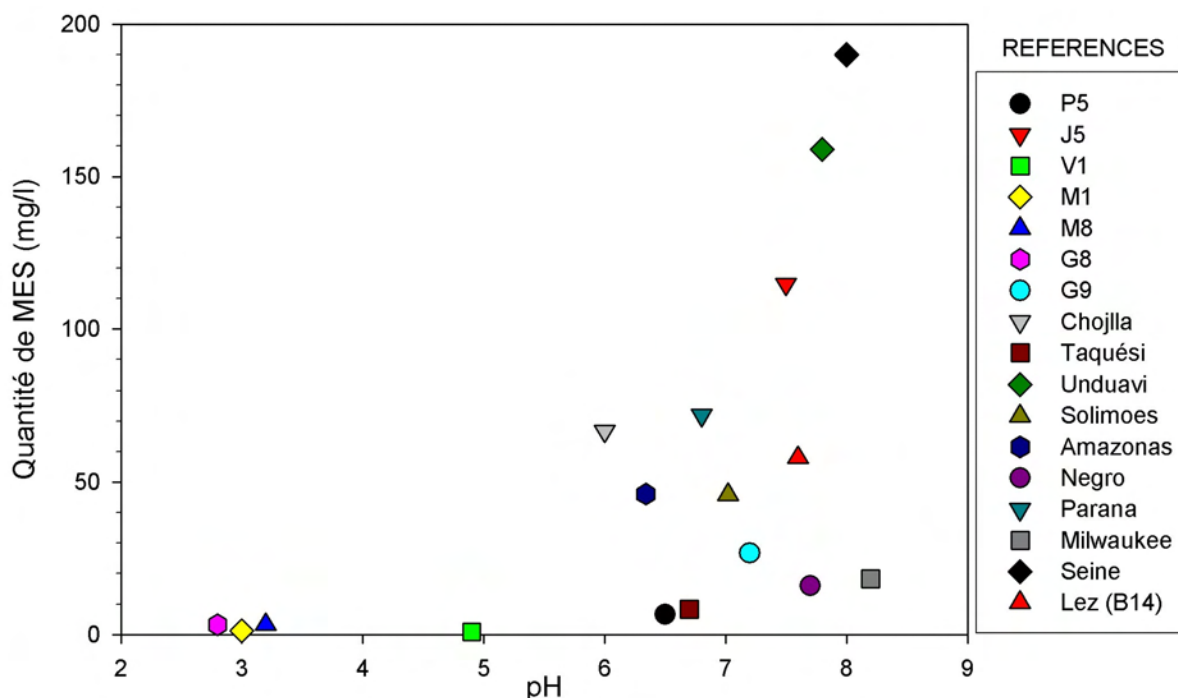


Figure III.42. Relation entre teneur en MES et pH pour différents cours d'eau dans le Val de Milluni et dans le monde. Les données présentées sont issues de ce travail pour les cours d'eau du Val de Milluni (P5, J5, V1, G8, G9), l'effluent de la mine Chojlla et les rivières Unduavi et Taquésí ; Seyler et Boaventura (2003) pour le Solimoes (à Santo Antonio) et l'Amazonas (à Itacoatiara) ; Gaiero *et al.* (2003) pour le Rio Negro (à Gral. Conesa) ; Depetris et Kempe (1993) pour le Parana (à Parana) ; Shafer *et al.* (1997) pour le Milwaukee (North Branche) ; Gaillardet *et al.* (1999a) pour la Seine (Ile de Saint Louis) ; Brunel (2005) pour le Lez (B14 en aval du site minier) ; Schäfer et Blanc (2002) pour la Garonne (Gironde).

Dans le Val de Milluni les eaux acides (V1, M1, M8, G8) ont de teneurs très faibles en MES, alors que les eaux neutres (P5, J5, G9) ont des teneurs plus proches des teneurs des autres cours d'eaux dans le monde. Les eaux neutres du secteur granitique (P5) sont moins riches en MES que celles du substratum constitué par les pélites, une situation similaire a été observée dans les régions voisines de Taquésí et Unduavi, sur substratum granitique et de pélites, respectivement. Cela pourrait indiquer une influence du type de substratum géologique dans les teneurs en MES des cours d'eau neutres dans cette région andine. Bien que les cours d'eau des secteurs granitiques semblent avoir une quantité de MES inférieure à celle des cours d'eau des autres régions, ils sont plus riches en MES que les eaux acides (Fig. III.42). En outre, la figure III.42 montre que les données sur les teneurs en MES dans des eaux acides ne sont pas fréquentes, probablement parce que le transport des métaux lourds dans les MES est moins important dans les eaux acides que dans les eaux neutres (Schemel *et al.*, 2000 ; Kimball *et al.*, 2003).

III.4.5.2 Les teneurs en métaux lourds des MES du Val de Milluni comparées avec celles d'autres cours d'eau dans le monde

Les teneurs en métaux des MES des eaux du Val de Milluni (Tab. III.XV) varient d'amont en aval dans leurs compositions chimiques. L'échantillon G8, prélevé dans les eaux sortant du lac de Milluni Grande, reflète l'influence de l'activité minière sur les MES des eaux de surface du bassin de Milluni dans son ensemble. Dans cet échantillon, les teneurs en Fe, Zn, As, Cd, et dans une moindre mesure en Sn, sont importantes par rapport aux teneurs de ces métaux dans les MES des fonds géochimiques (V1, P5, Tab. III.XV). Cet échantillon représentatif de l'impact minier sur les MES des eaux en aval de la mine de Milluni a été comparé avec les MES des eaux de surface d'autres sites miniers. Les références sur les teneurs en métaux des MES dans de sites miniers ne sont pas très abondants, c'est pourquoi nous comparerons avec seulement deux sites miniers : le district de Marmato en Colombie (Prieto, 1998) et le bassin du Lez en France (Brunel, 2005). En outre, à différence du site minier de Milluni, les bassins des sites miniers considérés ici présentent un pouvoir tampon des eaux important. En effet, dans le bassin du Lez (Brunel, 2005), même les effluents miniers sont tamponnés, alors que les effluents du site minier Marmato sont acides (pH situé entre 2.9 et 3.5 unités). Ces derniers sont toutefois tributaires de la rivière de Cauca, qui présente un pouvoir tampon suffisant pour faire remonter le pH à 7.4 (Prieto, 1998). Dans les deux cas, ces sites miniers présentent un substratum géologique riche en carbonates.

Le tableau III.XVI présente les teneurs en métaux lourds des MES du site de Milluni ainsi que celles des autres sites miniers. Dans les trois sites présentés, les teneurs plus élevées sont souvent trouvées pendant les bas débits. En général, les teneurs en métaux lourds des MES du Val de Milluni (à l'exception de As) sont du même ordre de grandeur ou d'un ordre en dessous des valeurs des autres sites considérés, malgré l'acidité des eaux.. Les teneurs en Cd sont plus faibles que celles trouvées dans les autres sites miniers, probablement en raison de la grande solubilité de cet élément dans des eaux acides, comme l'ont montrées les extractions séquentielles. En revanche, la faible teneur en Pb des MES des eaux du Val de Milluni par rapport aux valeurs trouvées dans d'autres sites miniers et très probablement la conséquence de la rareté de sources minéralogiques en plomb dans le gisement de Milluni.

Etant donné le faible nombre des données des teneurs en MES des eaux de surface affectées par l'activité minière pour une comparaison plus élargie nous avons également normalisé les teneurs en métaux lourds des MES du Val de Milluni et d'autres cours d'eau dans le monde par rapport à la composition chimique de la croûte terrestre supérieure. Cette normalisation a été réalisée pour tenir compte des variations lithologiques entre les sites (Fig. III.43). Dans les cours d'eau peu contaminés d'Amérique, les concentrations en métaux dans les MES (normalisés par rapport à la croûte supérieure) sont dans une gamme comprise entre 0.1 et 10, repérée par la surface en jaune (Fig. III.43). Dans cette gamme, figurent les concentrations en Pb, Cu, Fe et Cu des eaux du Val de Milluni.

Zn, Cd et dans une moindre mesure Pb sont les métaux des MES les plus concentrés dans les fleuves et rivières anthropisés d'Europe par rapport aux fleuves et rivières d'Amérique peu contaminées, comme le montre la figure ci-dessous. Ces métaux mais aussi As, sont beaucoup plus concentrés dans les MES des sites miniers considérés (Fig. III.43).

Tableau III.XVI. Teneurs en métaux lourds des MES des eaux de surface affectées par des activités minières.

NB : HD, haut débit ; BD, bas débit.

MES	Références	Elément							
		Fe %		Zn (mg.Kg ⁻¹)		Mn (mg.Kg ⁻¹)		As (mg.Kg ⁻¹)	
		HD	BD	HD	BD	HD	BD	HD	BD
DM1	Prieto (1998)			2750	4640			180	630
Qpa	Prieto (1998)			5120	5220			1850	1400
G8	ce travail	31.1	8.1	1788	12452	478	2869	4240	654
B11	Brunel (2005)	5.3		7369	31786	1579	1995	85	118
MES	Références	Elément							
		Cu (mg.Kg ⁻¹)		Cd (mg.Kg ⁻¹)		Pb (mg.Kg ⁻¹)		Sn (mg.Kg ⁻¹)	
		HD	BD	HD	BD	HD	BD	HD	BD
DM1	Prieto (1998)	207	224	81	95	550	540		
Qpa	Prieto (1998)	619	322	111	122	2400	1340		
G8	ce travail	68	182	4.5	38	75	68	237	48
B11	Brunel (2005)	122	178	23	74	4282	11006		

Par rapport aux MES des fleuves et rivières anthropisés d'Europe, le Val de Milluni ne présente pas de concentrations importantes en plomb, les teneurs en Pb étant proches de celles trouvées dans des rivières d'une densité de population moyenne comme c'est le cas du bassin inférieur de l'Uruguay (Fig. III.43). En revanche, il présente des valeurs plus élevées en étain par rapport aux autres fleuves et rivières anthropisés d'Europe, dont certains présentent aussi l'influence des activités minières (Fig. III.43). Si, les valeurs en Cd et Zn sont voisines de celles retrouvées dans des fleuves et rivières anthropisés européens influencés aussi notamment par des sites miniers (comme la Garonne), elles restent plus faibles que dans ceux drainant les bassins directement affectés par des sites miniers considérés dans cette comparaison (Lez, Marmato). En revanche, les valeurs en As sont beaucoup plus importantes que celles de sites miniers pris pour comparaison, notamment pendant la saison de forts débits (Tab. III.XVI, Fig. III.43). Ces différences dans le type d'élément enrichis dans les MES est en relation d'une part, avec la paragenèse minérale du gisement de chaque site minier, et d'autre part, avec l'acidité de l'eau. Le site de Milluni présente notamment des MES enrichies en As, ce qui est très en accord avec les études minéralogiques et géochimiques. Ces études ont montré que cet élément est retenu préférentiellement par les oxyhydroxides de fer qui sont très abondants dans les sédiments de la région affectée par l'activité minière et qui sont moyennement stables dans les conditions acides et oxydantes du Val de Milluni. Il est donc normal que les MES soient enrichies notamment en cet élément qui se montre dans ces conditions physico-chimiques moins soluble que les autres métaux lourds.

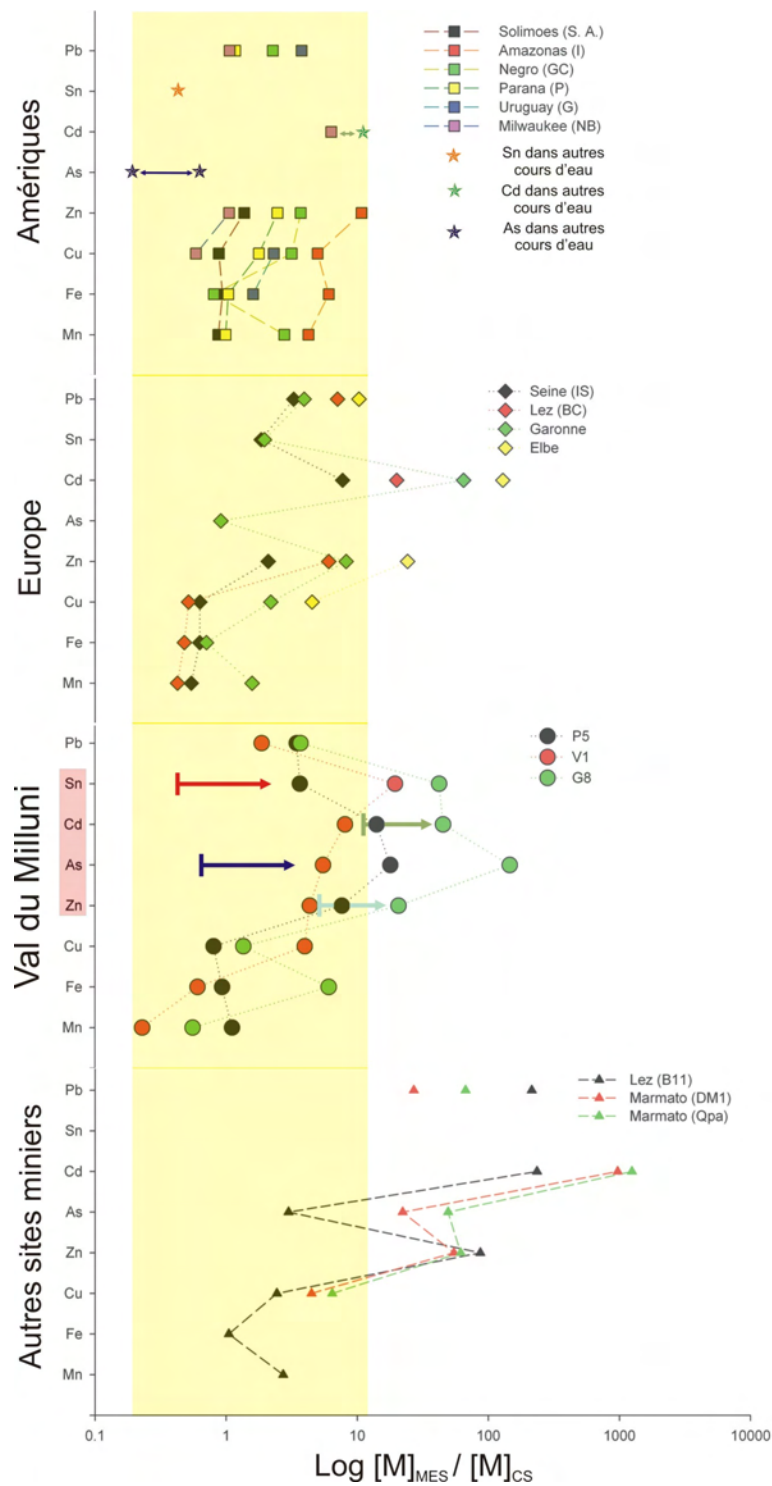


Figure III.43. Comparaison entre les teneurs en métaux lourds des MES des eaux de Milluni, des fleuves et rivières d’Amérique sans contamination majeure, des fleuves et rivières d’Europe avec contamination anthropique et des MES d’autres sites miniers, normalisées par rapport à la composition de la croûte supérieure (Wedepohl, 1995) en échelle logarithmique. La surface en jaune montre la gamme des teneurs en métaux dans des eaux peu anthropisées.

Les flèches au niveau des teneurs en métaux dans le Val de Milluni, signalent les déplacements des teneurs par

rapport aux cours d'eau peu anthropisés. Les données présentées sont issues de : Seyler et Boaventura (2003) pour le Solimoes (à Santo Antonio) et l'Amazones (à Itacoatiara) ; Gaiero *et al.* (2003) pour le Rio Negro (à Gral. Conesa) ; Depetris *et al.* (2003) pour le Parana (à Parana) et l'Uruguay (à Gualeguaychu) ; Schäfer *et al.* (1997) pour le Milwaukee (North Branche) ; Gaillardet *et al.* (1999a) et Grousset *et al.* (1995) pour les valeurs de Sn dans d'autres cours d'eau ; Gaillardet *et al.* (1999a), Grousset *et al.* (1995) et Gordeev *et al.* (2004) pour les valeurs de Cd dans d'autres cours d'eau ; Grousset *et al.* (1995) et Gordeev *et al.* (2004) pour les valeurs d'As dans d'autres cours d'eau ; Gaillardet *et al.* (1999a) pour la Seine (Ile de Saint-Louis) ; Brunel (2005) pour le Lez (BC, après le barrage Castillon) ; Schäfer et Blanc (2002) pour la Garonne (Gironde) ; Brugmann (1995) pour l'Elbe (à Schnackenburg-Boizenburg) ; Brunel (2005) pour le Lez (B11, en aval du site minier) ; Prieto (1998) pour la zone de Marmato (à DM1, effluent de la mine à pH 3, et Qpa, pour les eaux de Marmato après la mine à pH 7).

Il est possible d'observer des variations spatiales dans les teneurs en métaux des MES le long du bassin de Milluni (Tab. III.XV). Ces variations sont également perceptibles pour les valeurs normalisées par la croûte terrestre (Fig. III.43). Par exemple dans le fond géochimique du granite amont (P5), seuls l'arsenic et le cadmium ont des concentrations normalisées plus élevées que celles observées dans des milieux peu contaminés des rivières et fleuves d'Amérique (Fig. III.43). En revanche dans le fond géochimique de la mine (V1), c'est Sn l'élément principal qui présente des concentrations importantes, dans une gamme de concentration de 10 à 100 plus élevés que les rivières et fleuves anthropisés (Fig. III.43). Toutefois, pendant la saison sèche (Fig. III.44) les MES de ces eaux sont aussi enrichies en Cd, Zn et Cu par rapport aux rivières et fleuves faiblement affectées par des activités anthropiques. Enfin, les MES en aval de la mine (G8) sont enrichies pour tous les éléments énumérés pour les deux fonds géochimiques (Zn, Cd, As, Sn, Fig. III.43), leur degré d'enrichissement dans les MES variant au cours de l'année hydrologique (Fig. III.44)

En résumé, dans les MES du Val de Milluni, les éléments métalliques les plus affectés par l'activité minière dans les matières en suspension (MES) sont : Cd, Zn, Sn et As.

III.4.5.3 Contrôle hydrologique et lithologique des MES

L'effet saisonnier n'est pas ressenti de façon homogène en termes des MES dans le bassin, et il est moins perceptible que la variation spatiale (Fig. III.44). L'influence de l'effet saisonnier est différente selon les secteurs de la vallée. Ainsi, à part Cu et Cd, les métaux sont plus concentrés dans les MES (P5 SH) des eaux du fond géochimique du granite d'amont (HPG, granite Huayna Potosi) pendant la saison humide, comme il est également observé pour la phase dissoute. Au contraire, les métaux des MES du fond géochimique de la Mine (V1) sont plus concentrés pendant la saison sèche. Bien que les sédiments du substratum granitique présentent en général des concentrations totales en métaux lourds moins élevées que les sédiments du fond géochimique de la mine (Tab. III.XIII), les teneurs en métaux lourds (à exception de Sn et dans une moindre mesure pour Cd) des MES des deux secteurs sont en général du même ordre de grandeur de concentration. Par ailleurs, Mn et As des MES des eaux du fond géochimique granitique (P5) présentent des teneurs plus élevées que celles des MES des eaux du fond géochimique

minéralisée (V1, Tab. III.XV). Cela peut s'expliquer par le fait que sur le substratum granitique les eaux d'altération avoisinent la neutralité, ce qui favorise l'adsorption des métaux lourds sur les MES.

Pendant la saison sèche les MES du fond géochimique minier de la région (Ventanani, V1, Fig. III.44), -où plusieurs métaux liés à la minéralisation dépassent en général la gamme de teneurs des MES des sites peu contaminés-, la teneur en fer est doublée dans les MES par rapport à la saison humide (Tab. III.XV). Des augmentations de concentrations en oxyhydroxides de fer pendant la saison sèche ont été observées dans d'autres sites affectées par l'activité minière (Holmstrom *et al.*, 2000 ; Sullivan et Drever, 2001). Ainsi, c'est l'augmentation des teneurs en oxyhydroxides de fer qui pourrait être la principale responsable du surcroît de métaux dans les MES pendant la saison sèche. Il est aussi possible que la diminution des débits (Tab. III.XIV) entraîne une diminution des apports détritiques latéraux au lac de Ventanani pendant la saison sèche. Cela favoriserait ainsi la précipitation des oxyhydroxides de fer et l'absorption majeure des métaux lourds par les particules.

La concentration en métaux dans les MES après la mine (G8) est en général plus élevée que dans les MES des eaux de surface des fonds géochimiques (P5, V1). Les MES du lac Milluni Grande ne présentent pas une tendance claire vis-à-vis de l'influence de la variation hydrologique (Fig. III.44). Le lac est à la sortie du système, et collecte ainsi les MES de tout le bassin. Ce mélange pourrait expliquer une certaine compensation des deux tendances saisonnières différentes trouvées pour les MES des eaux de surface de chaque fond géochimique (Fig. III.44). Plus en détail, il est important de signaler qu'en G8, Fe est plus concentré pendant la saison humide, comme Sn, As et dans une moindre mesure Pb. Ces métaux sont en générale liés de préférence aux oxyhydroxides de fer dans les extractions séquentielles des déchets miniers et sédiments de fond de cours d'eau de la vallée (Fig. III.17). Cette relation est aussi mise en évidence par le calcul du coefficient de partage entre les MES et les eaux de surface (Kd, Fig. III.45).

III.4.5.4 Distribution des métaux entre la phase solide et liquide dans les cours d'eau du Val de Milluni

Le coefficient de partage (Kd) décrit la relation entre les teneurs en métaux de la phase dissoute et de la phase particulaire (Eq. III.20). Cela peut être assimilé à une relation sorbat et sorbant (Langmuir, 1997; Lu et Allen, 2001).

$$Kd = \frac{[M]_{MES}}{[M]_{Eau}} = \frac{[\mu g . kg^{-1}]}{[\mu g . l^{-1}]} = l . kg^{-1} \quad \text{Eq. III.20}$$

Le coefficient de partage (Kd) est dépendent du pH (Peng *et al.*, 2003) et l'adsorption des métaux sur la phase solide est favorisée par des pH neutres à alcalins (Webster *et al.*, 1998). En revanche dans des cours d'eau affectés par des drainages acides, les métaux se trouvent préférentiellement en solution (Johnson, 1986), parce que les principaux produits sorbants sont les oxyhydroxides de fer, dont le pouvoir d'absorption est réduit en drainage acide (Webster *et al.*, 1998).

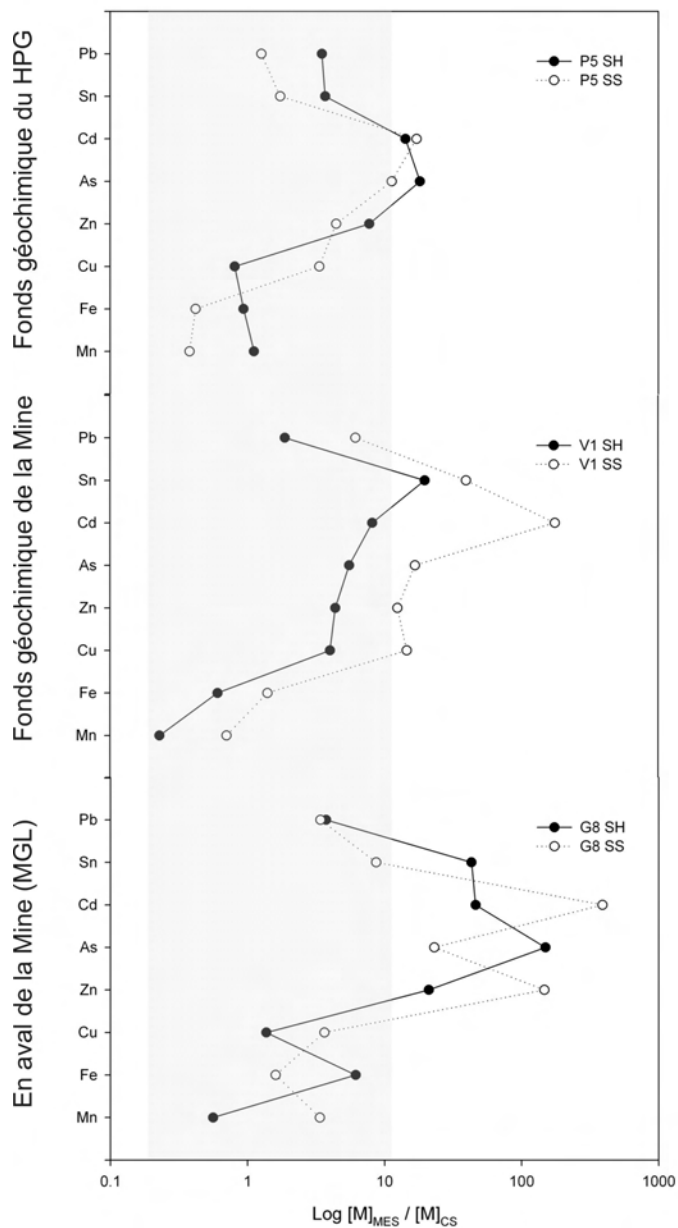


Figure III.44. Variation saisonnière et spatiale des métaux dans les MES des eaux du Val de Milluni normalisées par rapport à la croûte supérieure (échelle log). La surface en grisé représente la composition des MES en métaux des cours d'eau peu contaminés. NB : HS, saison humide ; SS, saison sèche ; MGL, lac du Milluni Grande ; HPG, granite de Huayna Potosi.

Nous avons calculé les K_d pour différents échantillons du bassin de Milluni (d'amont en aval : P5, V1, G8, G13, Tab. III.XVII). Les échantillons choisis représentent les deux fonds géochimiques différents (P5 et V1, granitique et minéralisé, respectivement), l'exutoire des eaux du bassin en aval de la mine (G8), et l'eau provenant du bassin en aval du système après traitement de neutralisation par la chaux (G13). Les

valeurs calculées sont présentées selon leur variation spatiale (Fig. III.45 a et b), et ont été mises en relation avec les valeurs de pH des eaux de surface correspondantes (Fig. III.45 c et d).

Tableau III.XVII. Teneurs en MES, pH eau et valeurs de Kd pour les différents métaux en saisons humide (SH) et saison sèche (SS) dans les eaux de surface du Val de Milluni.

NB : - , sans valeur ou impossible à calculer ; Qt., quantité.

Point	Qt. de MES (mg.l ⁻¹)		Kd Fe		Kd Zn		Kd Mn		Kd As	
	SH	SS	SH	SS	SH	SS	SH	SS	SH	SS
P5	6.6	7.41	1172210	711930	114268	688245	254477	127697	188512	44410
V1	0.91	0.84	280261	553601	348	1407	579	1970	312030	1153532
G8	3.32	1.28	3173	1382	62	397	57	396	54618	22202
G13	-	154.56	-	187010	-	88	-	122	-	659032

Point	pH		Kd Cu		Kd Cd		Kd Pb		Kd Sn	
	SH	SS	SH	SS	SH	SS	SH	SS	SH	SS
P5	8.20	6.72	71318	890784	-	374793	874319	1089321	1510495	
V1	4.87	4.74	3907	23561	225	6918	180300	2179173	17246072	15639785
G8	2.82	2.83	134	353	44	383	4953	7150	246939	69104
G13	-	4.15	-	782	-	69852	-	102881	-	14281

La figure III.45 montre très clairement (a et b) que les matières en suspension jouent un rôle plus important dans le contrôle des métaux dans le secteur des fonds géochimiques en amont de la mine (P5, V1) par rapport à l'aval (G8). Les valeurs de Kd dans ce secteur sont très proches de celles trouvées dans d'autres études réalisées dans des eaux influencées par diverses activités humaines dans des gammes de pH neutres similaires (Sanudo-Wilhelmy *et al.*, 1996 ; Benoit et Rozan, 1999 ; Shafer *et al.*, 1999 ; Gueguen et Dominik, 2003 ; Brunel, 2005). Les matières en suspension du secteur amont du bassin sont composées notamment par des argiles et des oxyhydroxides de fer. La valeur du Kd du fer, élément composant des oxyhydroxides de fer, montre une tendance très claire à la diminution d'amont en aval pendant les deux saisons (Fig. III.45a), ce qui indique une augmentation de la concentration en fer dissous en relation avec la diminution du pH dans les eaux en aval de la mine (Fig. III.45 a et c). As, Pb et Sn suivent plus étroitement les variations amont-aval du fer que Cd et Zn (Fig. III.45 a et b). En effet, Sn, Pb et As sont absorbés à pH plus bas par les oxyhydroxides de Fe que Zn et Cd (Langmuir, 1997 ; Webster *et al.*, 1998). En outre, en général la relation entre le Kd et le pH pour le Val de Milluni (Fig. III.45 c et d) est corrélée positivement, et reflète bien une dépendance des Kd vis-à-vis du pH.

Après la mine en raison de l'acidité des eaux, il y a eu une désorption des métaux des MES, et donc une concentration en métaux plus élevée dans la phase dissoute (G8). En G13, le moulin où l'eau du bassin est mélangée avec de la chaux augmente légèrement le pH (de 2.8 à 4.1) et permet ainsi une readsorption des métaux sur les MES. Cette mesure est particulièrement efficace pour limiter les concentrations en As, Pb, Cd et dans une moindre mesure pour Sn et Fe (Fig III.45, a et b, III.46 et III.47) dans la phase dissoute, en revanche elle ne l'est pas pour Mn, Cu et Zn (Tab. III.XVI, Fig III.45a et b).

III.4.5.5 Facteurs de contrôle de la distribution des métaux dans les différentes phases (dissoute et MES)

Bien que le coefficient de partage entre la phase dissoute et particulaire varie en fonction du pH des eaux (Fig. III.45 c et d), cette variation n'est pas parfaitement linéaire. Ceci peut être expliqué par différents facteurs : (i) la variation des teneurs en MES (effet de la concentration en particules, p.c.e., Benoit et Rozan, 1999) ; (ii) la nature des particules (Brunel, 2005) (iii) la présence de complexes organo-oxyhydroxides de fer dans les matières en suspension qui pourrait entraîner une augmentation de l'adsorption des métaux sur les MES dans des eaux acides (Duker *et al.*, 1995; Gundersen *et al.*, 2001; Jonsson *et al.*, 2006) ; (iv) effets d'absorption liés aux variations du potentiel redox (Pontér *et al.*, 1992). En outre, les phénomènes de charge de surface du sorbant peuvent jouer un rôle important. A pH acide (~4), la plupart des espèces métalliques sont sous la forme d'ions libres chargés positivement et les surfaces des particules sont aussi chargées positivement, produisant un phénomène de répulsion électrostatique entre les ions métalliques et les particules ce qui empêche l'adsorption des métaux sur les MES (Sullivan et Drever, 2001 ; Achterberg *et al.*, 2003). Plusieurs auteurs (Duker *et al.*, 1995 ; Gundersen *et al.*, 2001 ; Sullivan et Drever, 2001 ; Jonsson *et al.*, 2006) pensent que les acides organiques peuvent favoriser l'absorption de métaux dans ces conditions acides sur les particules (notamment sur les oxydes fer, comme la goéthite). Les observations effectuées dans les sédiments de fond du lac de Milluni Grande, où la fraction organique contrôle une fraction significative de métaux adsorbés, pourraient être en accord avec ces points de vues. Toutefois, il n'a pas été trouvée de corrélation significative entre les coefficients de partage et le COD dans les eaux, bien qu'il faille noter que le nombre de données utilisé soit faible.

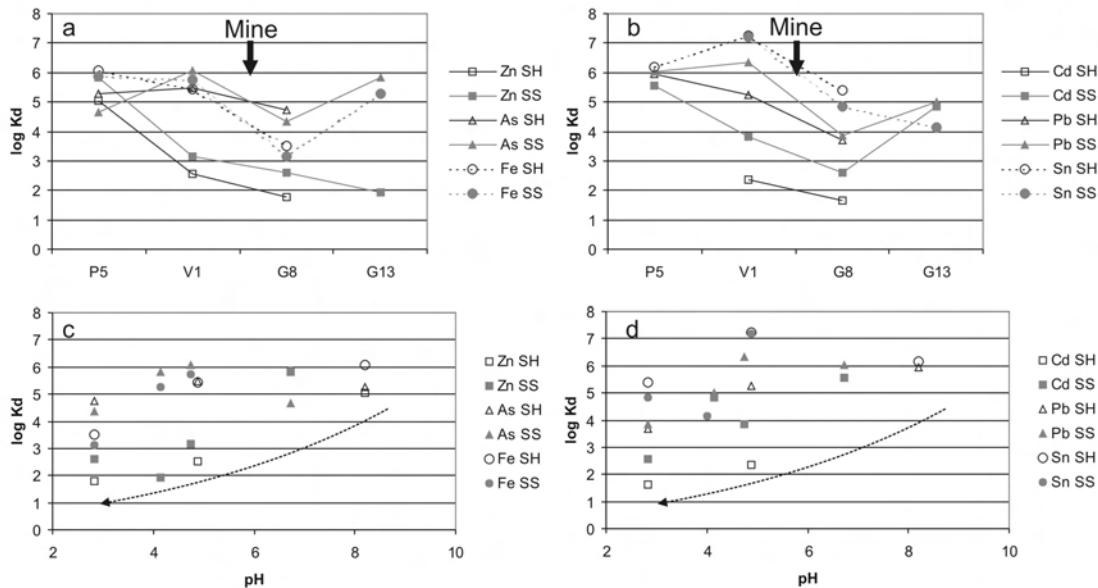


Figure III.45. a, b Variations spatiale d'amont en aval (P5 à G13) du Kd. b, c Relation entre Kd et pH dans les eaux du Val de Milluni pour les différents métaux. NB : SH, saison humide ; SS, saison sèche.

En dehors de ces considérations, il est évident que le Kd est régulé par le pH, ce qui régule l'importance respective de la phase solide ou dissoute dans l'adsorption des métaux lourds (Fig. III.45). Certains éléments sont des constituants typiques de la fraction particulaire en suspension comme Fe, qui est trouvé de préférence dans les MES plutôt que dans la phase dissoute (Kimball *et al.*, 1995 ; Olivie-Lauquet *et al.*, 1999 ; Olivie-Lauquet *et al.*, 2000). Cependant après la mine (G8, Fig. III.46), même ces éléments se retrouvent principalement dans la phase dissoute. Ceci est dû aux réactions de précipitation des hydroxydes contrôlées par le pH :



Les équations III.21 et 22 montrent qu'en présence de protons dans l'eau, les métaux comme Fe et Zn qui sont les métaux dominants des eaux du lac de Milluni Grande se trouvent préférentiellement sous forme ionique dans la phase aqueuse (Kimball *et al.*, 1995). Johnson (1986) résume ce mécanisme par l'équation générale III.23, qui est applicable au comportement des métaux lourds analysés dans cette thèse, sauf pour l'arsenic qui ne se trouve pas sous forme d'ion métallique, mais sous forme anionique dans les eaux acides ($\text{H}_2\text{AsO}_4^{-1}$, voir annexe 2).



où : M est le cation libre en solution ; $\equiv \text{SOH}_x$ représente les sites libres de la surface absorbante ; $\equiv \text{SOM}$ est le métal complexé sur la surface absorbante.

III.4.5.6 Considération finales sur le rôle de MES dans l'adsorption des métaux lourds dans les eaux de surface du Val de Milluni

Dans ce travail, la fraction particulaire a été définie comme étant la fraction retenue sur le filtre de la filtration à 0.22 μm . En dépit de cette taille de filtration, il est possible que des microparticules de taille inférieure à cette coupure arbitraire de filtration soient présentes dans la phase dite dissoute (Benoit et Rozan, 1999). En effet, le risque existe notamment pour des eaux neutres (telle que P5), où le rôle des colloïdes peut être majeur (Kimball *et al.*, 1995 ; Brick et Moore, 1996 ; Douglas *et al.*, 1999), bien qu'une part importante des ces colloïdes soit « retenue » avec les particules de taille supérieure restants par le filtre. Toutefois, plusieurs études appliquant des procédures d'ultrafiltration dans des eaux acides (Schemel *et al.*, 2000 ; Gueguen et Dominik, 2003 ; Gundersen et Steinnes, 2003) ont montré que le rôle des colloïdes y est négligeable. A pH 5.5 moins de 10% du Fe, Al, Zn, Cd, Pb, Cu sont adsorbés sur les colloïdes (Gundersen et Steinnes, 2003), tout le reste se trouve dans la phase dissoute ou particulaire (-laquelle est définie pour la plupart des auteurs comme $> 0.45 \mu\text{m}$ -, Schemel *et al.*, 2000 ; Gueguen et Dominik, 2003 ; Gundersen et Steinnes, 2003). C'est-à-dire que dans les eaux les plus contaminées (à plus fortes concentrations en métaux lourds dissous) du Val de Milluni, il est possible d'assumer que le rôle de

la fraction colloïdale est négligeable. Ceci est aussi vérifiable par le comportement des concentrations du fer dans les eaux de surface de la vallée, qui est un des principaux constituants des MES et des colloïdes (Olivie-Lauquet *et al.*, 1999 ; Olivie-Lauquet *et al.*, 2000 ; Sullivan et Drever, 2001). Ainsi, en amont du secteur minier dans les eaux de surface des fond géochimique granitique (notamment P5), le fer est principalement sous forme particulaire. Toutefois, la distribution entre la phase dissoute et particulaire est différente entre les fonds géochimiques (P5, V1, Fig. III.46). Les eaux de surface drainant les roches du fond géochimique de la minéralisation, qui présente un pH plus acide, permettent qu'une partie importante du Fe soit sous forme dissoute (Eq. III.21). Cette tendance du fer à être en solution est plus remarquable dans les eaux acides du lac de Milluni Grande (G8).



Figure III.46. Distribution des métaux (Fe, Zn, As) entre la phase dissoute (Eau) et en suspension (MES), et leur variation spatiale d'amont en aval (P5 à G13) dans le Val de Milluni, en saisons hydrologiques contrastées.

Dans les eaux acides (M1, M8, G8), les anomalies en Ce^* sont absentes ou négligeables (Fig. III.39), ce qui signifie que Ce n'a pas été oxydé. En général, ce processus d'oxydation se produit conjointement avec la précipitation des oxydes de Fe (Elderfield *et al.*, 1990). L'absence de l'anomalie en Ce^* dans les eaux acides (comme celles du Lac Milluni Grande, G8) est bien corrélée avec la présence de fer en solution, ce qui témoigne du rôle négligeable des phases particulaire et colloïdale dans ces eaux.

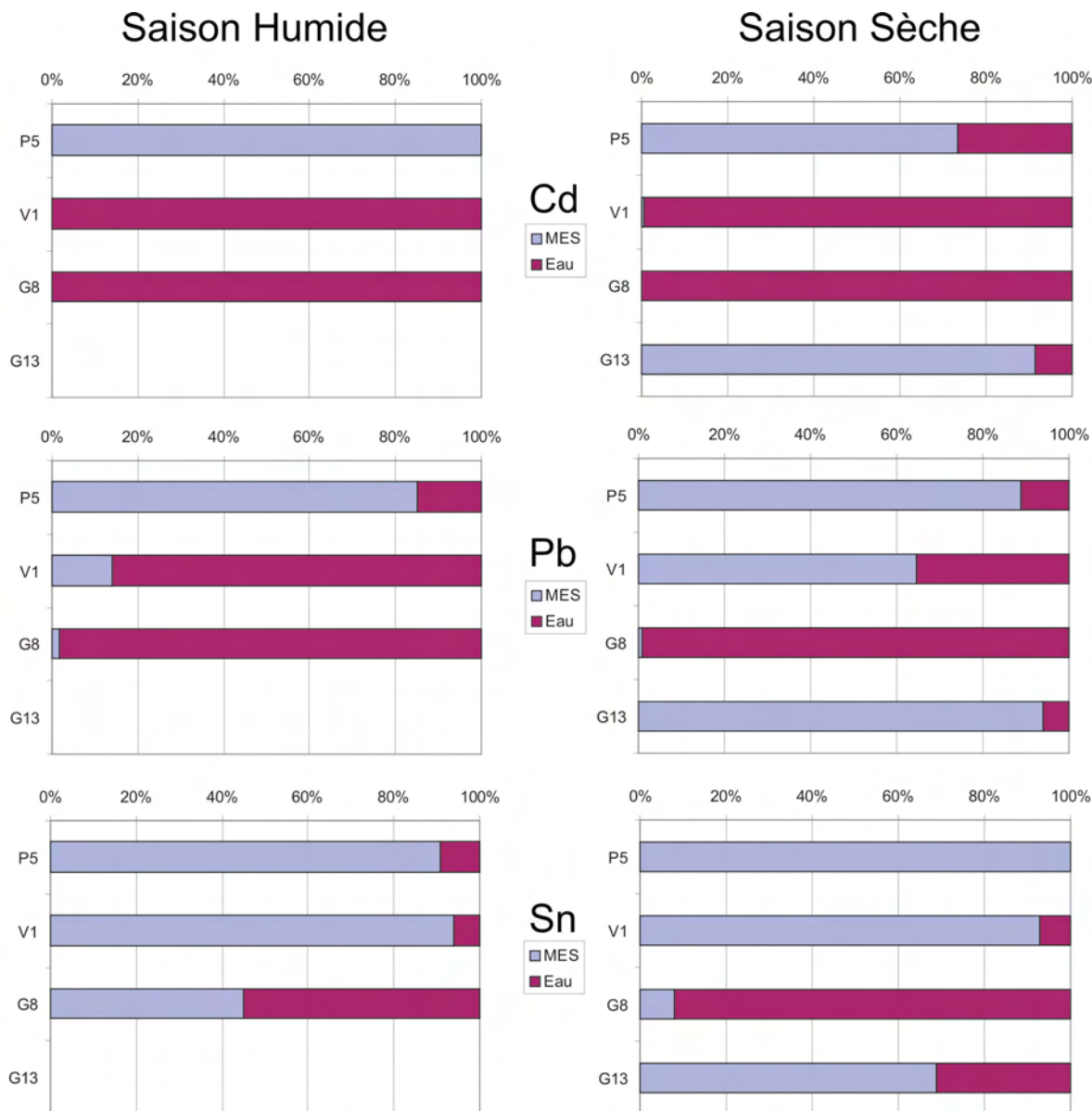


Figure III.47. Distribution (en %) des métaux (Cd, Pb, Sn) entre la phase dissoute (Eau) et en suspension (MES), et leur variation spatiale d'amont en aval (P5 à G13) dans le Val de Milluni, en saison hydrologiques contrastées.

La distribution des métaux entre les phase dissoute (Eau) et solide (MES) par rapport au total est une certaine représentation du K_d (Fig. III.46 et III.47). Un élément au K_d le plus élevé présente une

concentration relative plus importante dans les MES, comme dans le cas de l'étain (Fig. III.45 et III.47). Les variations de K_d sont fortement corrélées aux variations de pH, ainsi dans notre cas d'étude le rôle dans l'absorption de métaux dans les MES varie énormément selon le pH des eaux. Par exemple, après la mine, dans les eaux acides du lac Milluni Grande (G8), les métaux sont principalement dans la phase dissoute (Fig. III.46 et 47), en accord avec le comportement des REE. En revanche, ces mêmes eaux traitées par ajout de la chaux qui produit une remontée du pH dans le point G13, présentent des concentrations en métaux lourds dans les MES relativement très importantes (Fig. III.46 et III.47).

Zn est généralement plus important dans la phase dissoute, même dans les eaux neutres (P5), il peut présenter une quantité significative en solution. Dans les eaux du secteur du fond géochimique granitique, la distribution de Zn varie selon la saison. La plus faible adsorption du Zn sur les MES dans ces eaux neutres pendant la saison humide pourrait s'expliquer par la présence de Zn associée aux colloïdes et qui ne soit pas vraiment dans la phase dissoute *sensu stricto*.

Le cadmium (Fig. III.47) est très majoritairement contrôlé par la phase particulaire en amont du bassin (P5), mais très rapidement il se retrouve totalement dans la phase dissoute avec la diminution du pH au-dessous de 5 (V1, G8).

Le moins sensible des éléments considérés à la diminution du pH est l'étain, suivi du plomb et dans une moindre mesure l'arsenic étant donné leur préférence à être associés aux matières en suspensions (Fig. III.46 et III.47). Toutefois, même ces éléments se retrouvent en solution dans une moindre mesure dans les eaux très acides du lac de Milluni Grande (G8).

III.5 Conclusions de l'étude des eaux et des sédiments du Bassin de Milluni

Pour la première fois, le problème de la contamination environnementale de la vallée de Milluni par l'activité minière, a été abordé par une approche multidisciplinaire : géochimique, minéralogique et hydrologique. Ce bassin hydrologique constitue la principale source d'alimentation en eau de la capitale, La Paz qui est la plus grande ville de Bolivie. L'eau de surface a été identifiée comme le principal vecteur dans le transport des métaux lourds, qui peuvent causer des effets multiples et très sérieux sur l'environnement, ainsi que sur la santé humaine. Une caractérisation poussée des métaux lourds dans les eaux, les sédiments et les matières en suspension (MES), leurs sources et leurs refuges, ainsi que les mécanismes responsables de leur distribution dans l'environnement, ont été identifiés.

Les concentrations en métaux sont très enrichies, dans les eaux de surface et les sédiments après la Mine de Milluni par rapport aux fonds géochimiques. En conséquence, la contamination des métaux lourds est évidente en aval de la mine, comme l'indique clairement les dépassements des normes guides ou de recommandation de qualité pour les eaux et sédiments. Les conditions acides ont été identifiées comme le principal facteur de contrôle de la concentration des métaux dissous et particulaire dans les eaux de surface. Dans les eaux, la tendance d'enrichissement est la suivante : $Cd > Zn >> As >> Cu \sim Ni > Pb > Sn$.

- Les sulfures (sphalérite, arsénopyrite, pyrite, chalcopirite et galène) constituent la source essentielle des métaux lourds (Fe, Zn, As, Cu, Cd, Pb) pour les eaux de surface et des sédiments,

mis à part l'étain qui a pour principale source les oxydes primaires. La sphalérite et la chalcopryrite sont complètement consommées par les processus d'oxydation à la sortie du système. L'arsénopyrite et notamment la pyrite sont plus résistantes à l'oxydation, compte tenu de leur présence encore dans les sédiments du lac de Milluni Grande.

- L'atténuation de la contamination par l'arsenic en aval de la mine, dans des conditions si acides (pH=2.8) et oxydantes (Eh>400 mv) est due au contrôle de As par les oxyhydroxides de fer amorphes ou cristallins dans les sédiments et les MES. En revanche, ces sédiments peuvent se révéler aussi être une source secondaire d'As puisque la jarosite est remplacée à l'aval par la schwertmannite et la goethite faiblement cristallisée, qui peuvent générer une libération progressive d'arsenic (Courtin-Nomade *et al.*, 2003).
- Le pH très bas dans les eaux en aval de la mine favorise les concentrations élevées de Zn et Cd dans la phase dissoute, et les faibles concentrations de ces deux éléments dans les MES. Toutefois, les conditions hydrologiques contrôlent la précipitation de minéraux tertiaires (comme la mélanterite) pendant la saison sèche. Ce processus a été identifié comme le responsable d'un stockage métallique transitoire, notamment en Fe, Zn, Cd, Cu.
- La matière organique est un paramètre clé dans le contrôle de Zn et Pb dans les sédiments de fond, et notamment pour ceux du Lac Milluni Grande. L'exception est pour les déchets miniers riches en sulfures, où la matière organique est absente. Dans ce cas, le plomb extrait lors de l'étape d'extraction de la matière organique a comme origine la dissolution d'une phase minérale, l'anglésite. C'est seulement dans les déchets miniers que l'anglésite affecte les résultats obtenus par l'extraction séquentielle.
- L'ordre de disponibilité des métaux lourds des sédiments et déchets miniers a été identifié comme suit : As>Fe>Pb>Cd>Zn~Cu>Sn, en tenant en compte des phases lessivables. Toutefois en fonction des normes guides pour la consommation humaine en eau et du degré de toxicité, cet ordre peut être différent : Fe>As>Cd>Zn~Mn>Al>Pb>Cu dans les eaux très contaminées, et Fe>Cd>Zn~Mn>As>Al>Pb à la sortie du bassin
- Différentes techniques chimiques (digestion totale et extraction séquentielle) et minéralogiques (XRD, MEB-EDS, Microsonde, EXASF) ont été couplées pour étudier la spéciation de Zn, le résultat c'est une compréhension approfondie de la nature des composés riches en Zn dans un milieu contaminée par l'activité minière. Toutefois, certains aspects incohérents entre les résultats posent des questions sur l'équivalence des observations réalisées.
- L'utilisation des profils de terres rares pour caractériser la contamination minière n'est pas suffisante pour caractériser précisément l'origine de la contamination, car les profils des REE dans les eaux sont notamment l'héritage de la dissolution de l'apatite, de la monazite, de l'orthoclase et des plagioclases. Ces minéraux sont très répandus tant dans les eaux drainant le fond géochimique granitique que dans les minéraux associés à la minéralisation polymétallique. Ces minéraux traces des roches sont porteurs enrichis des REE et ils sont facilement dissous en conditions acides, ce qui entraîne une augmentation de la concentration des REE de plusieurs ordres de grandeurs dans les eaux acides du secteur minier et en aval de la mine. Toutefois, l'absence d'anomalie en Ce*, où les faibles anomalies rencontrées sont un critère efficace pour discriminer les eaux contaminées

de celles que ne le sont pas. En outre, l'absence de cette anomalie indique que cet élément (Ce) se retrouve vraiment dans la phase dissoute, en accord avec la diminution des valeurs de coefficients de partage (Kd) entre phases particulaire et dissoute des métaux lourds pour les eaux contaminées. Ces résultats indiquent que dans les eaux acides les colloïdes, comme la fraction particulaire jouent un rôle négligeable dans le contrôle des métaux.

- En dehors des processus physico-chimiques concernées par l'altération des minéraux porteurs des REE, les extractions séquentielles pratiquées dans les sédiments du bassin ont montré le rôle très important des processus biologiques dans l'altération météorique des phases phosphatées et le contrôle par la matière organique dans le transport sédimentaire.
- Comme pour certains métaux lourds (As, Pb, Zn), les oxyhydroxides jouent un rôle dans la séquestration des REE dans les eaux et sédiments, mais ils ne participent que secondairement au fractionnement des REE.
- Les conditions hydrologiques ont un rôle important dans la régulation des concentrations des éléments. Des comportements contrastés ont été observés entre les éléments majeurs et les métaux lourds. Pendant la saison humide, les eaux météoriques favorisent la mobilisation des métaux par la dissolution des minéraux primaires et tertiaires, et la dilution des concentrations en éléments majeurs provenant de l'altération météorique.
- La région étudiée est située sous latitude tropicale avec une variation saisonnière contrastée, mais l'altitude très élevée (>4400 m a.d.s.l.) génère un climat de haute montagne froid. Ces conditions jouent un rôle majeur dans le devenir de la contamination des eaux par l'activité minière, particulièrement dans les processus d'altération météorique et les processus de lessivage des métaux. Ainsi, le comportement géochimique lié à la contamination métallique est davantage comparable à celui de régions tempérées et froides qu'à celui des aires tropicales.
- Les effluents miniers dans la région, produits de l'infiltration des eaux météoriques dans la mine sont les sources principales de la contamination métallique. Ainsi, la première mesure de remédiation dans ce secteur doit concerner l'imperméabilisation des galeries de la mine pour y éviter la percolation de l'eau, limitant aussi la production des drainages acides. La réduction des drainages acides entraînera une diminution de la lixiviation des métaux dans les déchets miniers de la vallée. Bien que l'acidité des eaux des lacs de Milluni Chico et Grande soit très importante, les sédiments ont une grande capacité à complexer l'arsenic dans les oxyhydroxides de fer, mais aussi Zn et Pb dans une moindre mesure par la fraction matière organique. En conséquence le dragage ou le déplacement des sédiments de fond ne seraient pas une stratégie de remédiation à recommander.

Chapitre IV

Bilan de la contamination dans le Val de Milluni

IV.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de quantifier l'impact de la contamination minière dans la région de Milluni, et notamment les stocks de métaux lourds dans les sédiments, ainsi que leurs transferts depuis la région de Milluni vers les régions alentours. Ces transferts de métaux lourds s'effectuent en particulier via l'eau, en phases soluble et en suspension, et peuvent affecter spécialement l'approvisionnement en eau de La Paz-El Alto, ainsi que l'alimentation en eau pour l'arrosage des régions agricoles (Anonyme, 2006a ; 2006b). En outre, le cours d'eau issu (rivière Milluni) du barrage de Milluni passe aussi à travers des secteurs de la banlieue d'El Alto (Fig. IV.1), et ses sédiments sont habituellement utilisés pour la construction. Il est donc fondamental de connaître les stocks et les flux sortants du Val de Milluni pour évaluer leur impact à l'échelle régionale.

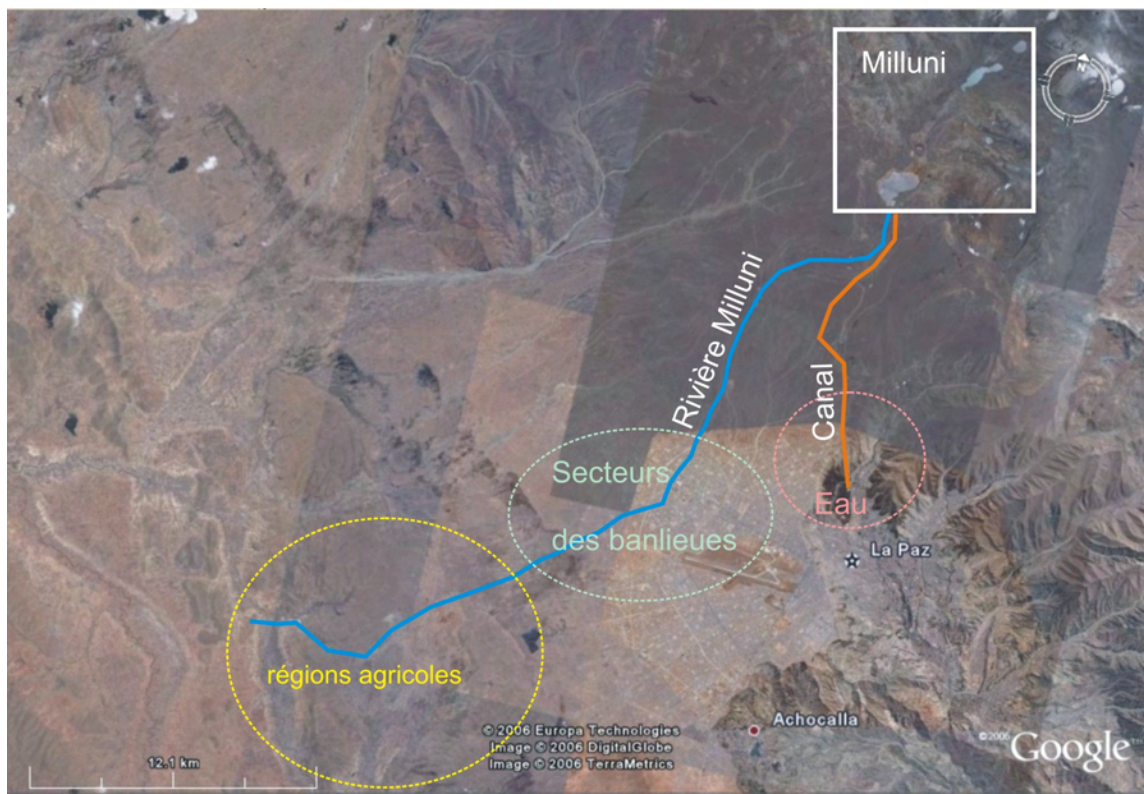


Figure IV.1. Régions voisines de Milluni et activités potentiellement affectées par les transferts de la contamination minière de la région de Milluni.

Dans cette analyse, sont exclus les transferts par voie éolienne et le transport des sédiments de fond dans les cours d'eau sortant du barrage du lac Milluni Grande. Le transport de métaux lourds par le vent semble avoir été très important pendant la période des activités minières, au moins localement, selon les études réalisées dans la tourbière Milluni Grande Salida et secondairement dans la tourbière du Zongo (voir § V.II.III). Actuellement, le flux atmosphérique

semble être revenu à des niveaux normaux historiques à l'exception de certains éléments. Toutefois, ce flux reste difficile à évaluer, car l'explosion démographique d'El Alto a sans doute une importance significative dans la contamination atmosphérique actuelle de la région. En outre, les sédiments de fond des cours d'eau sortant du barrage de Milluni Grande sont certainement atténués d'une bonne proportion de sédiments contaminés qui sont retenus par le barrage. Ainsi, les eaux de surface *sensu stricto* constituent la source majeure de transfert des métaux hors du bassin de Milluni.

IV.2 Stocks en métaux lourds dans les déchets miniers et les sédiments récents du Val de Milluni

Dans la section précédente les déchets et sédiments du Val de Milluni ont été identifiés comme source secondaire de la contamination, mais aussi comme lieu de stockage permanent et transitoire des métaux.

Pour avoir un aperçu de l'extension de la contamination, une première analyse pourrait consister en la réalisation d'une carte d'isoconcentration de métaux. La difficulté d'une telle approche est que l'activité minière dans le Val de Milluni a mélangé anarchiquement les déchets et les sédiments, c'est-à-dire qu'à quelques mètres de distance les concentrations peuvent varier fortement. Il n'y a donc pas de variation spatiale homogène, notamment dans le secteur proche de la mine (§ Tab. III.XIII). Ces variations brusques de concentrations entraîneraient des courbes d'isoconcentrations intermédiaires inexistantes sur le terrain. D'autre part, la présence de différents points d'exploitation secondaires (G3), qui n'engendrent pas de grands volumes des sédiments contaminés, complique aussi cette analyse. Enfin, la vallée présente des secteurs fortement minéralisés sans exploitation (V1), qui peuvent avoir un contenu en métaux élevé sans générer nécessairement des contaminations importantes.

Pour caractériser les stocks en métaux lourds dans les déchets miniers, une méthodologie habituelle consiste à utiliser les données compilées par la concession minière comme la taille des opérations minières, ainsi que les volumes ou tonnages d'extraction et les surfaces qu'occupent les résidus de la mine. Malheureusement, le site de Milluni ne comporte que très peu d'information publiée à ce sujet (Lehmann, 1978 ; Ríos, 1985). En outre, l'exploitation de la mine est arrêtée depuis 1987 (APA, 2007), ce qui a rendu impossible des entretiens avec le personnel pour obtenir des renseignements directs sur l'exploitation. De plus, comme il a été décrit précédemment, les déchets miniers ont été disposés anarchiquement sur le site ; il est donc probable qu'il y ait eu des registres d'exploitation, mais pas de gestion des résidus issus de l'exploitation. Le problème de l'accès à l'information pour évaluer l'impact environnemental des sites d'exploitation minière n'est pas exclusif à la Bolivie, mais est très répandu mondialement (Septoff, 2006).

Tous ces constats précédemment mentionnés nous ont poussé à essayer d'établir une méthode pour caractériser le stock en métaux lourds pour le Val de Milluni. Pour cela, une définition des secteurs des échantillons solides a été réalisée à l'aide de l'imagerie satellitaire

obtenue à partir de Google Earth et traité avec MapInfo (§ chap. II). Les surfaces occupées et leurs volumes en fonction des épaisseurs observées sur le terrain, ont pu être ainsi déterminés (Fig. IV.2 et IV.3). Les densités considérées ont été choisies en fonction de la nature des matériaux et notamment en fonction des densités observées dans les différentes carottes réalisées dans la région. La définition des superficies et des épaisseurs choisies ont été les plus fines possibles, permettant de localiser des secteurs de sédiments sableux à fins (pour plus de détail § II.5). Ainsi, il a pu être défini certains stocks en métaux qui peuvent une fois agrégés, permettre d'évaluer leur impact concret dans la vallée (Tab. IV.I, pour plus de détail voir § II.5.1). Ces stocks restent estimatifs, mais il est probable que ces calculs sous-estiment les stocks en métaux lourds dans la vallée, étant donné que le volume des déchets minéraux a été estimé, par une source officielle du gouvernement bolivien (Anonyme, 2003), être supérieur au million de m³ dont 25% sous forme de minerai.



Figure IV.2. Surface considérée pour le calcul des stocks en métaux dans les sédiments du lac Ventanani (V1). Ce lac présente une granulométrie fine uniquement dans le secteur souligné en jaune, les autres versants sont affectés par des pentes très importantes avec très peu de sédimentation fine. La pente est aussi très marquée en profondeur, en effet ce petit lac (0.45 km²) atteint jusqu'à 27 mètres de profondeur.

Selon notre approche, les volumes produits par l'activité minière ont été estimés être trois fois plus faibles (225 000 m³, Tab. IV.I), et le dépôt de minerai frais représenterait 10.5% du volume estimé.

Toutefois, les estimations présentées dans le tableau IV.I semblent être dans l'ordre du tonnage qui a rempli le lac Milluni Chico. Comme il a été signalé dans les chapitres précédents II et III, le lac de Milluni Chico a été colmaté par l'activité minière en laissant deux petites laquettes

résiduelles. Malheureusement, nous n'avons pas d'information précise sur la taille de ce lac avant ce colmatage. Selon les observations de terrain ainsi que les images satellitaires, ce lac aurait pu avoir une surface d'environ 456 000 m². Il est fort probable que ce lac ait été peu profond, probablement moins que le lac de Milluni Grande. Sa profondeur moyenne ne serait que d'environ 0.5 m. Ces données nous permettent d'estimer un volume hypothétique total de 228 000 m³ pour le lac Milluni Chico avant l'activité minière. Ce volume est du même ordre de grandeur, bien qu'équivalent au double du volume issu de la somme des volumes des secteurs « M » remplissant la surface du lac du Milluni Chico (Tab. IV.I, M10 à M8) qui selon notre estimation serait de 111 000 m³.

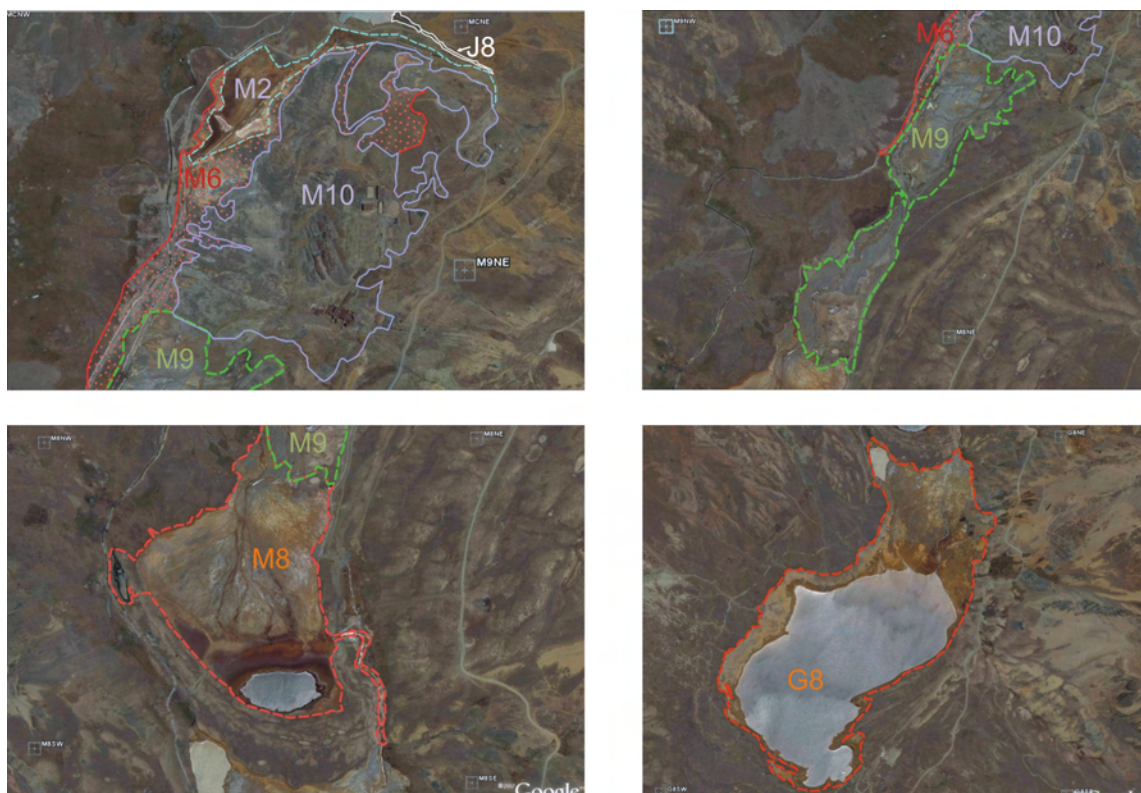


Figure IV.3. Images satellitaires obtenues avec Google Earth et surfaces sédimentaires issues de l'exploitation minière définies à l'aide de MapInfo. NB : J8, canal temporaire des drainages acides provenant de la mine ; M10, déchets miniers frais ; M2, sédiments contaminés du lac Milluni Chico peu oxydés ; M6, déchets miniers très oxydés (pointillé en rouge) ; M9, déchets miniers oxydés avec des précipités par évapotranspiration ; M8, sédiments du Lac de Milluni Chico ; G8, sédiments du lac Milluni Grande.

Bien évidemment, la dispersion des déchets ne s'est pas arrêtée exclusivement au colmatage du lac Milluni Chico, le bassin en aval a aussi reçu des sédiments contaminés. Le lac de Milluni Grande a reçu au moins 114 000 m³ des sédiments contaminés. Ce volume de solide n'a réduit que de seulement 1.2% la puissance de ce grand réservoir liquide formé originellement de 9.9 millions de m³ (Ríos, 1985 ; Raffaillac, 2002). Des estimations antérieures donnent une réduction d'environ

2.8% de la capacité de ce réservoir (Ríos, 1985 ; Raffailac, 2002). Ces valeurs ont été obtenues par calcul des variations des matériaux en suspensions (MES) entre l'entrée et la sortie du lac. Toutefois, ce type de calcul a pour inconvénient les variations importantes des MES selon le régime hydrologique (Tab. III.XIV).

Le volume estimé dans ce travail est obtenu à partir de l'épaisseur définie sur une carotte des sédiments du lac Milluni Grande et de sa datation. Le volume ainsi calculé a donc l'avantage d'utiliser une donnée directe d'une des composantes du volume. Pour obtenir une valeur plus précise, il faudrait mesurer cette épaisseur sédimentée dans plusieurs secteurs du lac. Toutefois dans les échantillons prélevés dans différents sites du lac, ainsi que dans la carotte positionnée assez loin de la rive (§ V, comme dans toutes les observations faites dans différents points du lac), il a été trouvé environ 10 cm de sédiments très mous et oxydés qui, selon la datation au ^{210}Pb , correspondent au siècle dernier. Ces observations de terrain nous permettent d'être assez confiants sur l'évaluation de l'épaisseur sédimentée proposée pour le calcul.

Tableau IV.I. Stocks en métaux lourds dans le Val du Milluni. NB : n.c., ne correspond pas ; s.d., sans données ; Déchets, tonnages des déchets. Les stocks ont été calculés en utilisant les concentrations présentées dans le tableau III.XIII pour les échantillons mentionnés dans ce tableau. Le total des dépôts contaminés est la somme de tous les déchets de la vallée, à l'exception de ceux du secteur Ventanani car ce secteur représente le fond géochimique de la région.

Type de dépôt	Concentration du point	superficie m ²	épaisseur m	volume m ³	densité Kg/m ³	Déchets t	Fe t	Zn t	As t	Cu t	Sn t	Mn t	Pb t	Cd t
sédiments naturels sans contamination du fond géochimique de la mine (Ventanani)	V1	3200	0.02	64	1000	64	s.d.	0.10	0.01	0.01	0.0015	0.05	0.004	0.0002
canal temporaire avec des drainages acides provenant de la mine	J8	923	0.01	9	450	4	s.d.	0.004	0.029	0.0004	0.00002	0.0004	0.001	0.000004
déchets miniers frais	M10	119160	0.2	23832	2500	59580	18839	1591	334	212	119	5	50	7
sédiments contaminés du Milluni Chico peu oxydés	M2	18470	0.2	3694	1900	7019	s.d.	58	24	4	1	10	1	0
déchets miniers très oxydés	M6	41900	0.7	29330	1700	49861	5291	39	145	7	20	42	12	0.1
déchets miniers oxydés avec des précipités par évapotranspiration	M9	121100	0.15	18165	1700	30881	5364	374	26	4	8	66	2	0.2
sédiments du Lac de Milluni Chico	M8	145900	0.25	36475	1300	47418	s.d.	24	148	9	51	8	66	0.1
sédiments du lac Milluni Grande	G8	762800	0.15	114420	800	91536	16568	37	94	7	3	15	6	0.1
Total de dépôts contaminés	n.c.	1210253	n.c.	225925	n.c.	286298	46062	2124	771	243	202	145	137	8

Les stocks en métaux lourds calculés représentent environ 17% des dépôts produits par l'activité minière. Ce pourcentage est proche de 24% du minerai trouvé dans les déchets de la vallée mentionné dans un rapport du ministère public (Anonyme, 2003). Selon cette même source 92% du minerai est formé de pyrite, ce qui est proche de notre calcul de stock en métaux lourds pour le secteur M10 dont 89% est constitué de Fe majeurement sous forme de pyrite.

La proportion d'éléments métalliques trouvée dans les déchets du Val de Milluni est probablement issue de la quantité de métaux extraits de la mine (Fig. IV.4), mais elle est aussi très probablement contrôlée par des processus géochimiques. Pour mieux analyser l'influence des processus géochimiques dans les stocks de métaux de la vallée, les variations spatiales des stocks sont analysées dans la section suivante.

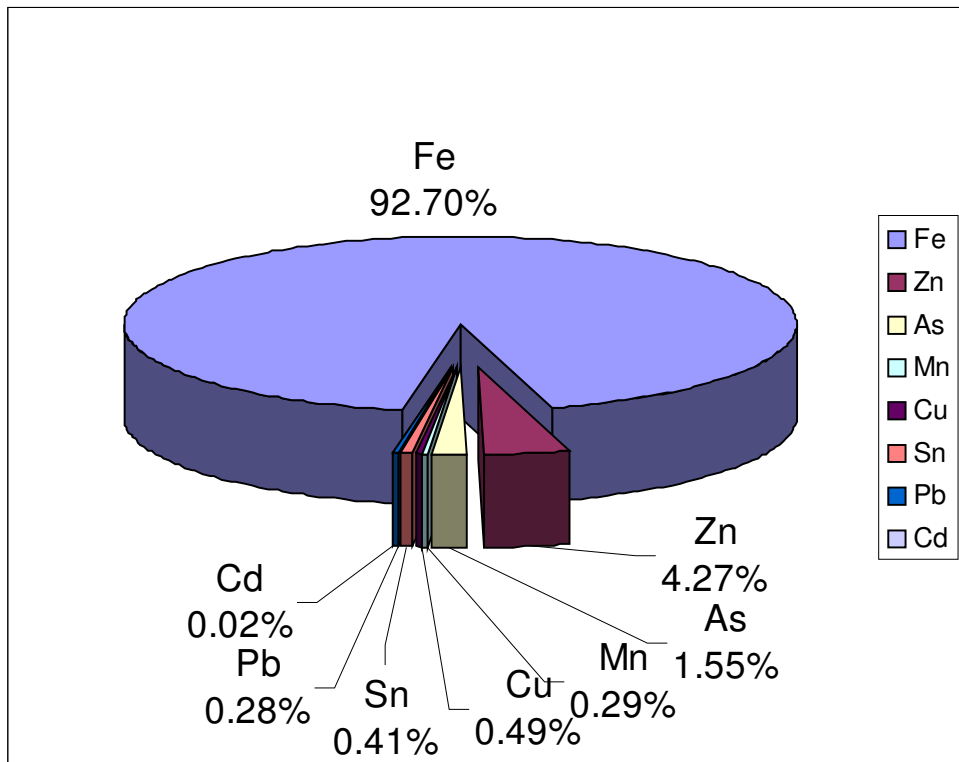


Figure IV.4. Proportion de métaux lourds selon les stocks calculés pour le Val de Milluni.

IV.2.1 Distribution spatiale des stocks en métaux lourds dans le bassin du Milluni entre le fond géochimique minéralisé, le secteur de la mine et l'aval de la mine

Les variations spatiales des stocks de métaux sont assez importantes selon les secteurs de la vallée comme le montre le tableau IV.I et la figure IV.5. Logiquement, le stock principal est en général associé aux déchets frais de minerai (M10). Dans tous les cas, les stocks calculés pour des sédiments naturels de la berge du lac Ventanani ainsi que pour l'affluent minier du lac Jankho Kkota (J8) sont très faibles par rapport à ceux des déchets frais de minerai de la mine et les stocks en aval de la mine. Ils figurent ainsi à part en encart dans le secteur supérieur des graphiques (Fig. IV.5).

Zn et Mn se sont révélés en général être plus concentrés dans les eaux pendant la saison sèche. Pendant cette période, les secteurs des déchets distants ont subi des précipitations de sulfures de sels en raison de la forte évaporation (M9). C'est ainsi, que ces deux éléments présentent des stocks importants pour le secteur de Milluni Chico. En revanche, les autres métaux lourds présentent des concentrations faibles pendant la saison sèche, et en conséquence leurs stocks pour le secteur des déchets distants (M9) ne sont pas si importants.

L'arsenic qui est fortement associé aux oxydes de fer, comme il a été montré dans le chapitre précédent, montre des stocks très importants (Fig. IV.5), du même ordre de grandeur que Zn en aval de la mine bien que les concentrations en As dans les roches de la région soient moins importantes que celles de Zn (Tab. III.XIII). Ceci s'explique parce qu'une fois libéré de l'arsénopyrite, As est généralement absorbé dans les oxyhydroxides de fer des sédiments ; cela permet d'expliquer que les stocks d'As soient importants par rapport aux autres métaux lourds.

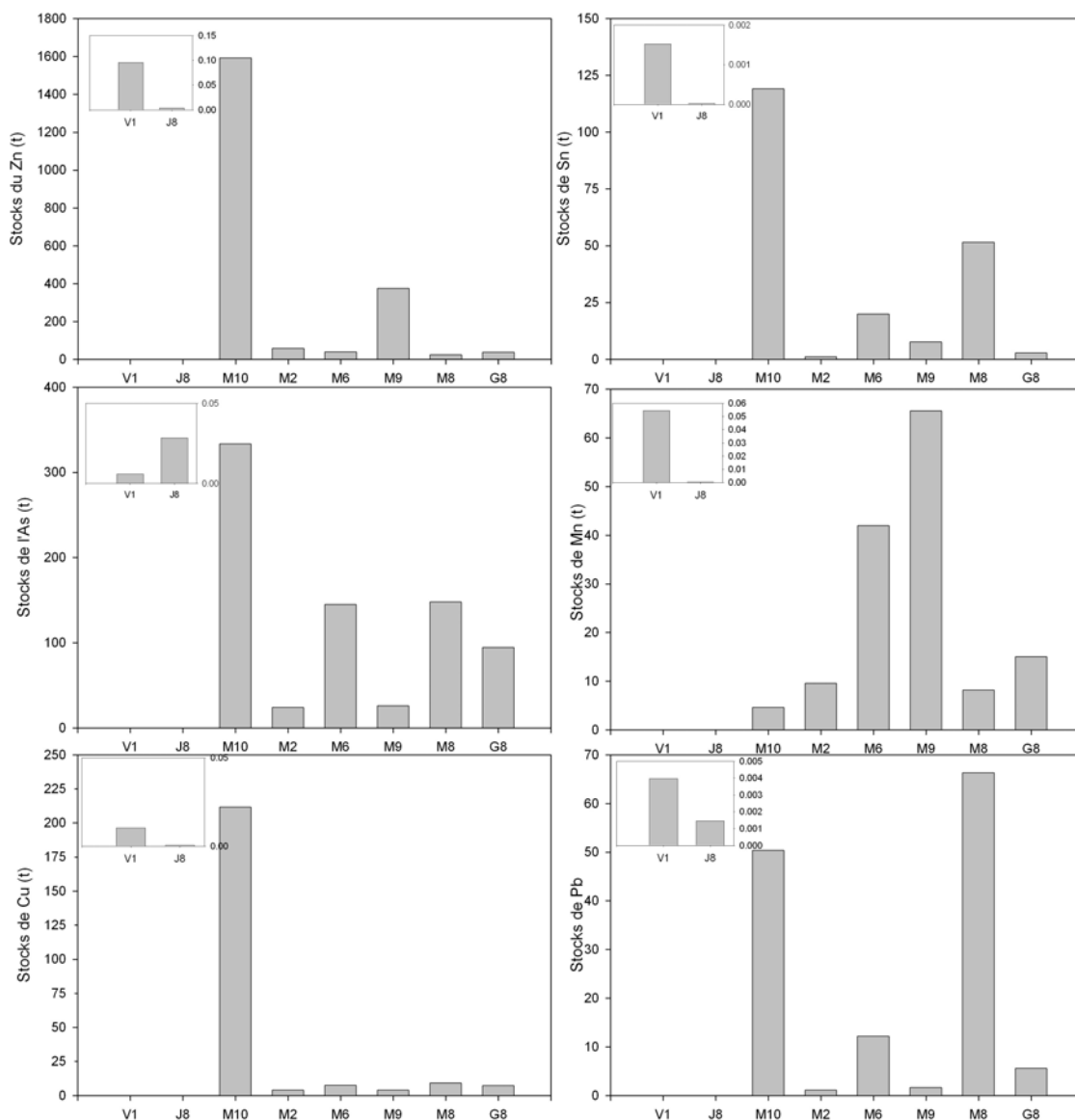


Figure IV.5. Stocks de métaux lourds (en tonnes, t) selon les secteurs dans le Val de Milluni.

Pb et Sn présentent des variations spatiales relativement semblables, avec un stock très important tout naturellement constitués par les déchets frais de minerai (M10), mais aussi avec un stock très significatif dans les sédiments du lac Milluni Chico (M8). Il a été observé que Sn est

notamment associé à la cassitérite, ce minéral est très stable malgré les conditions environnementales sévères. En outre, Pb a été identifié comme provenant de la galène, mais plus abondamment de l'anglésite, qui est un produit d'altération de la galène. Comme la cassitérite, l'anglésite est aussi un minéral difficile à altérer. Un stock important de ces deux éléments a été observé dans le secteur du lac du Milluni Chico (M8). Ce stock devrait correspondre plus au résultat de la sédimentation (phénomène physique) que d'un processus géochimique.

Finalement, Cu (Fig. IV.5 et IV.6) et Cd montrent une différence importante dans leurs stocks ; ces deux éléments présentent des stocks très importants pour les déchets miniers frais (M10), mais en aval de la mine tous les stocks sont inférieurs de plusieurs ordres de grandeur. Ceci est probablement dû à l'altération rapide des minéraux (Lin et Qvarfort, 1996) contenant ces métaux : la chalcopyrrite (Cu) et la sphalérite (Cd). La rapide altération de ces deux minéraux favorise la mise en solution de ces métaux (Cu et Cd), notamment pendant la saison humide, et ne permet qu'une faible conservation dans les stocks sédimentaires en aval.

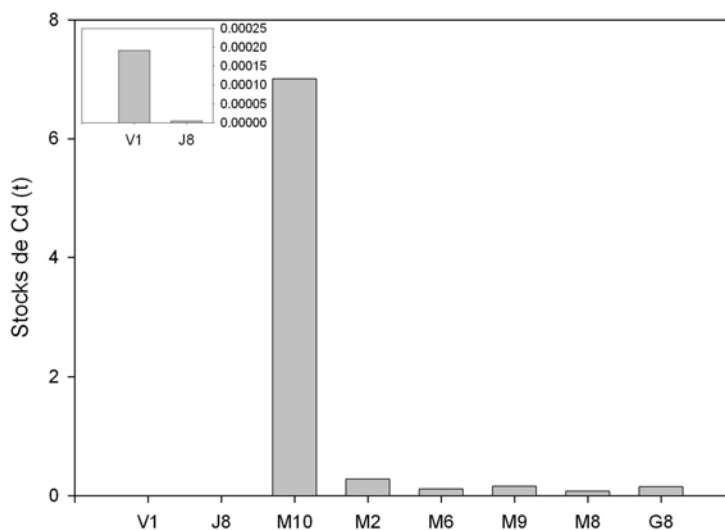


Figure IV.6. Stocks de Cd (en tonnes, t) selon les secteurs dans le Val de Milluni.

La variation spatiale des stocks de Fe n'est pas montrée parce que les concentrations pour cet élément n'ont pas été caractérisées dans tous les échantillons. Toutefois, il est possible d'analyser le comportement spatial de Fe si la comparaison se fait d'un point de vue régional.

La distribution spatiale du fer peut être observée à travers le rapport entre quantités de Fe et celles des autres métaux lourds pour les déchets miniers frais et les stocks situés en aval de la mine dans la vallée (Fig. IV.7). Fe est proportionnellement beaucoup plus abondant dans les stocks en aval de la mine (barres en blanc, Fig. IV.7) que dans les déchets frais (barres en noir). En revanche, une dilution des autres métaux lourds de la mine est observée, cela est probablement produit par les apports des sources sédimentaires (par les divers cours d'eau tributaires en aval de la mine), mais aussi par une mise en solution notamment pour Cd, Cu et Zn.

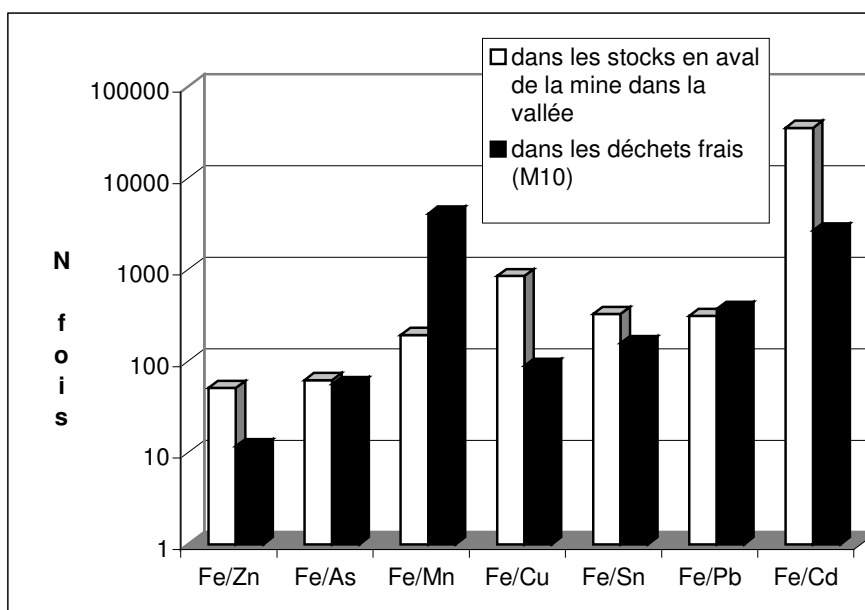


Figure IV.7. Rapport entre Fe et les autres métaux lourds dans les stocks de déchets miniers frais (M10) et dans le stock calculé pour l'aval de la mine dans le Val du Milluni.

L'exception est pour Fe/Mn qui présente une diminution vers l'aval du système (Fig. IV.7). Cela est dû au fait que Mn se trouve dans des oxydes primaires de la roche encaissante, et non dans les déchets frais du minerai (Tab. III.XIII) qui en est très appauvri, à la différence des autres métaux. Ainsi le stock total de Mn en aval de la mine est plus important que dans les déchets de minerais frais parce que le stock en aval intègre le Mn provenant de la roche encaissante de la mine qui n'est pas représenté par M10.

Le rapport Fe/Pb reste assez semblable pour les déchets frais et les déchets en aval de la mine (Fig. IV.7). Cela peut s'expliquer par la difficulté de mettre en solution l'anglésite, mais aussi par l'introduction de minerai riche en plomb des autres mines (Ríos, 1985).

Ces résultats sont aussi confirmés par le calcul du facteur d'enrichissement (FE) pour chaque élément (Fig. IV.8) pour les déchets miniers frais (M10) et les déchets en aval de la mine dans la vallée par rapport à la croûte terrestre en utilisant Sc. La comparaison entre les FE pour les déchets frais miniers (M10) et les stocks en aval de la mine pour chaque élément permet de montrer que : (i) Fe et Pb sont 10 fois moins enrichis dans les stocks en aval de la mine ; (ii) As et Sn sont 14 fois et 26 fois moins enrichis, respectivement en aval de la mine par rapport aux déchets frais ; (iii) Zn est 55 fois moins enrichi en aval de la mine, alors que Cu et Cd sont 122 et 169 fois moins enrichis, respectivement dans les stocks en aval de la mine. Cela montre bien qu'il existe une réduction de l'enrichissement en aval de la mine où les processus géochimiques d'altération des minéraux et de mise en solution des métaux sont certainement un enjeu majeur dans le stockage des métaux dans les sédiments, notamment pour Cu et Cd. Ces processus favorisent ainsi une exportation importante des métaux de la mine dans la phase liquide, ce qui en aval du bassin de Milluni peut se révéler très dangereux pour la population qui utilise cette réserve comme source

d'eau potable. Les exportations des métaux depuis le bassin de Milluni sont examinées dans la section IV.3 de cette thèse.

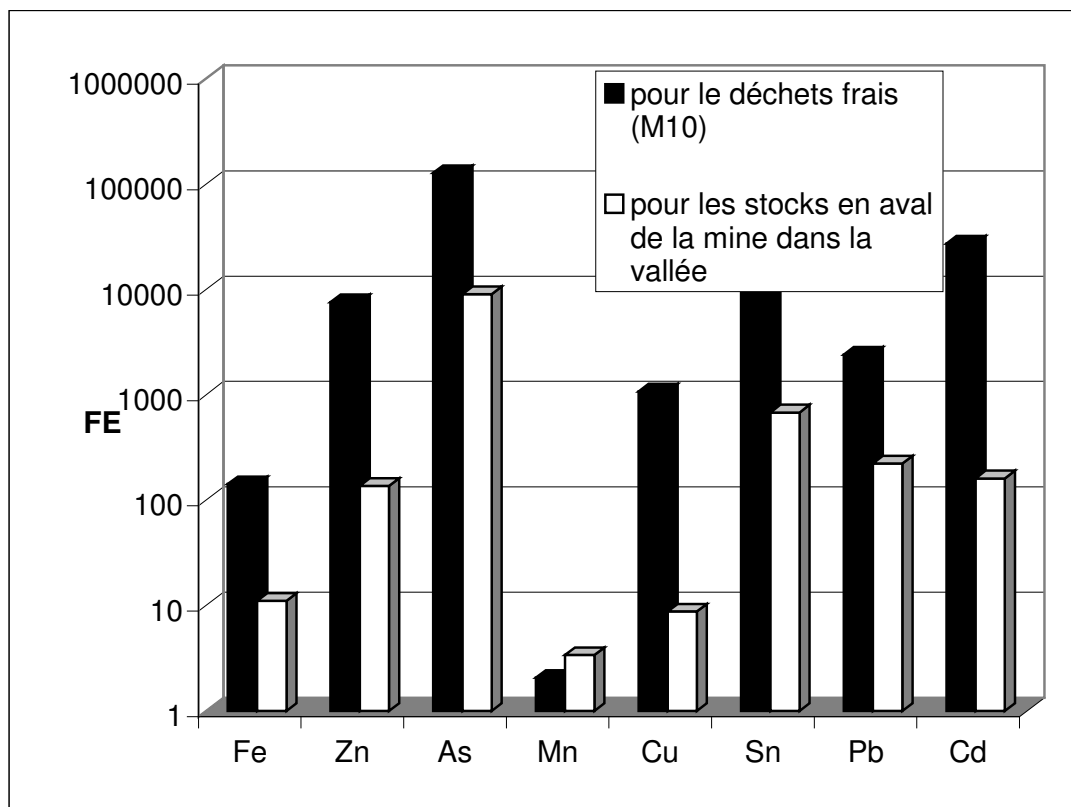


Figure IV.8. Facteurs d'enrichissements (FE) des métaux lourds par rapport à la croûte terrestre pour les déchets miniers frais (M10) et les déchets en aval de la mine dans le Val de Milluni.

IV.2.2 Impact de l'activité minière sur la modification des stocks en métaux lourds dans le bassin de Milluni

Dans les figures antérieures, on peut observer la variation spatiale des stocks de métaux, et ainsi la réduction de l'enrichissement produit par altération et une dilution des métaux en aval du système. Toutefois, ces stocks totaux ainsi présentés de façon absolue ne permettent pas de les comparer. Pour leur comparaison, il faut les exprimer dans une unité de surface de référence (Tab. IV.II). Les valeurs de stocks spécifiques ainsi caractérisées permettent d'observer très clairement comment l'activité minière a affecté et enrichi, même en aval du système, les sédiments de ce bassin. Par exemple : l'installation d'un canal temporaire depuis la mine vers le lac de Jankho Kkota (J8) génère des précipités, qui constituent un stock enrichi en As (Tab. IV.II).

Le rapport entre les stocks par unité de surface des différents secteurs de la vallée et ceux du fond géochimique (V1) est présenté dans la figure IV.9. Un rapport de 1 signifie que le stock en métaux lourds d'un secteur donné est équivalent à celui du fond géochimique minéralisé (V1). Ce

rapport montre que dans les dépôts des déchets frais riches en sulfures (M10), l'impact de la mine est brutal (Fig. IV.9). Ces stocks (M10) sont 250 à 2000 fois plus importants que ceux du fond géochimique (Fig. IV.9). Le transport physique, la dilution avec des sédiments provenant de l'amont du bassin, ainsi que l'altération de ces déchets induisent, à part l'arsenic, une réduction des stocks (M2, M6), notamment pour les éléments les plus labiles (Zn, Mn, Cd, Cu). Toutefois, même dans le cas des éléments les plus labiles, les enrichissements des stocks restent plusieurs fois supérieurs à ceux du fond géochimique dans les secteurs M2 et M6. Les produits les plus labiles sont aussi l'objet de réprécipitation dans des secteurs plus éloignés, dans des déchets miniers des secteurs géomorphologiquement assimilables à des plaines d'inondation où les processus d'évaporation pendant la saison sèche causent d'importants stocks transitoires jusqu'à la saison des pluies (Fig. IV.9, M9). Alors que dans les plaines d'inondations on retrouve des concentrations en métaux lourds labiles, les éléments les plus difficiles à mettre en solution (As, Sn, Pb) sont transportés dans les sédiments de fond où les matières en suspension, et sont retenus dans le lac de Milluni Chico (Fig. IV.9, M8), entraînant des concentrations anormales. Finalement, bien que le lac de Milluni Chico assure une rétention significative de ces métaux, on retrouve dans le lac de Milluni Grande la présence d'un stock spécifique encore plusieurs fois supérieur à celui du fond géochimique (Fig. IV.10). Il ne serait ainsi pas étonnant, même en aval du barrage de Milluni Grande, de trouver encore des sédiments contaminés par l'exploitation minière. En effet, ces sédiments dépassent quelques fois la valeur des stocks par unité de surface de ceux du fond géochimique de la région de Milluni, notamment pour les métaux plus labiles (Zn, Mn, Cd, Cu), qui sont très sensibles aux changements de conditions physico-chimiques.

Tableau IV.II. Stocks de métaux lourds par unité de surface (km²) pour les différents secteurs du Val de Milluni.

Type de dépôt	Concentration du point	surface km ²	Zn t/km ²	As t/km ²	Cu t/km ²	Sn t/km ²	Mn t/km ²	Pb t/km ²	Cd t/km ²
sédiments naturels sans contamination du fond géochimique de la mine (Ventanani)	V1	0.003	30	1.8	3.2	0.5	17	1.2	0.060
canal temporaire avec des drainages acides provenant de la mine	J8	0.001	4	31	0.5	0.02	0.4	1.6	0.005
déchets miniers frais	M10	0.119	13356	2799	1776	1000	39	423	59
sédiments contaminés du Milluni Chico peu oxydés	M2	0.018	3152	1297	213	58	517	61	15
déchets miniers très oxydés	M6	0.042	938	3453	177	476	1001	291	2.7
déchets miniers oxydés avec des précipités par évapotranspiration	M9	0.121	3091	215	33	62	541	14	1.3
sédiments du Lac de Milluni Chico	M8	0.146	162	1013	63	353	56	454	0.5
sédiments du lac Milluni Grande	G8	0.763	48	124	10	4	20	7	0.2
Total de dépôts contaminés	Tot	1.210	1755	637	201	167	120	113	6

En outre, les métaux moins labiles ou qui sont présents dans les minéraux produits par l'altération de sulfures, constituent un stock dangereux parce qu'ils sont stockés dans les conditions

physico-chimiques actuelles. Un changement de ces conditions pourrait entraîner une mise en solution des métaux de plusieurs types de minéraux secondaires stockés dans les sédiments de fond de la vallée.

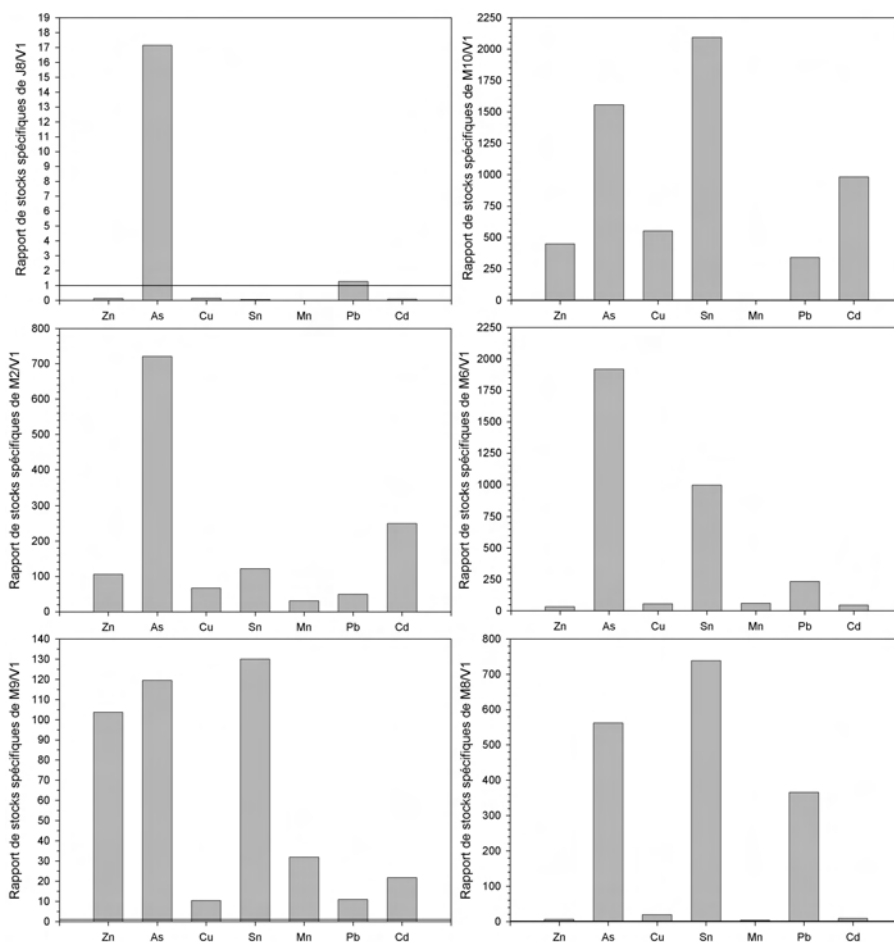


Figure IV.9. Rapport entre les stocks en métaux lourds par unité de surface des zones affectées par l'activité minière et le fond géochimique de la mine (V1).

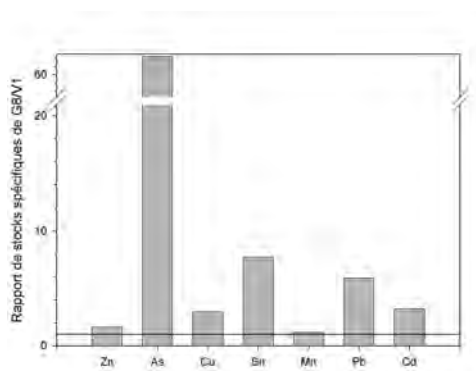


Figure IV.10. Rapport entre les stocks en métaux lourds par unité de surface du lac Milluni Grande affecté par l'activité minière et le fond géochimique de la mine (V1).

Cette analyse montre que l'impact de l'exploitation de la mine a causé un changement important dans les stocks en métaux lourds de la région et que son effet se ressent plusieurs kilomètres en aval de la mine.

IV.2.3 Comparaison des stocks des métaux de la vallée de Milluni avec d'autres stocks produits par l'activité minière dans le monde

Les sections précédentes nous ont aidé à comprendre l'importance de l'impact de l'exploitation minière de Milluni sur les sédiments présents. Toutefois, il est important de savoir si cet impact est exceptionnel ou similaire à celui d'autres cas dans le monde. Pour cela, une recherche bibliographique a été réalisée. Elle a permis de compiler de données présentées dans le tableau IV.III. Dans certains cas, les stocks de métaux lourds ont été calculés en fonction des données de concentrations présentées par les différents auteurs (Ferrón de la Fuente, 2002 ; Jonsson *et al.*, 2002 ; von der Heyden et New, 2004 ; Loredo *et al.*, 2003).

Tableau IV.III. Stocks en métaux lourds dans le Val de Milluni et dans d'autres parties du monde soumises aux exploitations minières (Ferrón de la Fuente, 2002 ; Jonsson *et al.*, 2002 ; Loredo *et al.*, 2003 ; Audry *et al.*, 2004a,b ; von der Heyden et New, 2004 ; Audry *et al.*, 2005 ; Brunel, 2005).

NB : s.d., sans données.									
Type de dépôt	superficie Km ²	Zn t	As t	Cu t	Sn t	Mn t	Pb t	Cd t	Référence
Total de dépôts contaminés dans le Val du Milluni	1.2	2124	771	243	202	145	137	8	ce travail
Gisement Sentain (France), total des sédiments contaminés	0.8	4621	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	1723	13	Brunel (2005)
New Dam wetland, Mine Chambishi (Zambie), total des sédiments du lac	0.5	s.d.	s.d.	529	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	von der Heyden et New (2004)
Réservoir de Carjac (France)	0.4	1090	s.d.	25	s.d.	s.d.	111	23	Audry <i>et al.</i> (2004a,b ; 2005)
Réservoir de Temple (France)	3.3	2750	s.d.	99	s.d.	s.d.	246	55	Audry <i>et al.</i> (2004a,b ; 2005)
Bassin du Lot (France)	29.61	10040	s.d.	300	s.d.	s.d.	1000	207	Audry <i>et al.</i> (2004a,b ; 2005)
Déchets miniers El Terronal (Espagne)	0.02	s.d.	4000	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	Ferrón de la Fuente (2002) Loredo <i>et al.</i> (2003)
Dans des sédiments des eaux des alentours de Stockholm (Suede)	200	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	180	2	Jonsson <i>et al.</i> (2002)

Les stocks sont calculés selon l'importance des métaux en jeux, l'importance des stocks pour chaque métal sera le résultat de la nature du gisement exploité (composition minéralogique), des techniques d'exploitation et de l'intérêt économique du minéral. Par exemple, pour le lac affecté par la mine de Chambishi, les stocks ont été seulement calculés pour le cuivre (von der Heyden et New, 2004), parce que cette mine est notamment un gisement de Cu, dont l'exploitation a laissé une contamination importante en ce métal. En revanche, dans le cas de la mine El Terronal (Espagne) les études se sont concentrées sur la contamination en As, un sous-produit de l'exploitation du mercure (Ferrón de la Fuente, 2002 ; Loredo *et al.*, 2003). Dans ce cas, les déchets sont enrichis en un élément qui n'était pas l'objet de l'exploitation.

Les stocks totaux en métaux lourds de la mine Milluni sont en général inférieurs à ceux du gisement de Sentein dans la région de Midi-Pyrénées en France (Tab. IV.III). Le gisement de Sentein est aussi riche en sulfures (Brunel, 2005) et est d'une taille proche de celle de Milluni, bien que légèrement inférieure. Toutefois, à la différence de la région de Milluni, le gisement de Sentein se trouve encaissé dans des roches carbonatées, qui génèrent un effet tampon important empêchant la mise en solution de plusieurs métaux (Brunel, 2005). De plus, ce gisement a connu une gestion des résidus miniers pendant son exploitation (disposition en terrils de stockage), mais également une gestion « d'après mine » (bien que récente) par l'état Français (Brunel, 2005). Ceci est fondamentalement différent du site de Milluni où les résidus miniers ont été répartis de façon anarchique dans la vallée et sont ainsi exposés sur de grandes surfaces à l'oxydation sans aucune mesure de remédiation. Ce sont sans doute ces conditions de site qui profitent à la conservation et expliquent le plus fort tonnage des stocks en métaux lourds dans le site minier de Sentein. Il est aussi évident que le type de minerai de la mine est un facteur majeur dans les stocks de métaux résultants. Par exemple, la mine de Milluni est assez pauvre en teneur en Pb. Ainsi, le stock total en Zn et Cd est presque du même ordre de grandeur entre les exploitations de Sentein et Milluni, alors que la différence dans les stocks totaux de plomb est importante. Toutefois, pour ce type de comparaison il est préférable de rapporter ces stocks par unité de surface occupées (Tab. IV.IV).

A titre de comparaison, des données de flux de métaux générés par l'action anthropique de l'agglomération urbaine de Stockholm (Jonsson *et al.*, 2002) ont été mentionnés dans le tableau IV.III. Cela permet de réaliser que les stocks en métaux lourds dans les sédiments de sites soumis à l'activité minière en tant que source anthropique, dépassent de plusieurs fois ceux produits par une agglomération urbaine moderne de 200 Km².

Bien que l'approche par stocks spécifiques peut être un peu controversée (en raison de sa simplicité, du fait que certains résultats sont issus de données très ponctuelles et du degré d'incertitude majeure que comportent ces estimations sur les stocks en métaux), la comparaison entre les tableaux IV.IV et IV.II nous permet d'évaluer beaucoup mieux les amplitudes des stocks en métaux. Ainsi si le stock total en métaux entre les sites de Sentein et Milluni semblent être du même ordre de grandeur pour certains métaux, une fois rapporté par unité de surface cette évaluation change complètement. Les valeurs du tableau IV.IV révèlent que les résidus de l'exploitation de Sentein présentent des stocks bien plus importants par unité de surface. En revanche, les stocks par unité de surface du réservoir de Carjac sur le Lot sont du même ordre de grandeur que ceux du site de Milluni.

Le réservoir de Carjac est situé sur le Lot à quelques 30 Km de l'ancien site minier de Vieille Montagne dont l'exploitation a engendré près du Riou Mort (affluent) des stériles d'extraction. Ces stériles riches en différents éléments métalliques, et notamment en cadmium, cuivre et zinc ont libéré ces éléments qui ont été transportés vers le Lot et piégés dans le réservoir de Carjac (Audry *et al.*, 2004b). Les sources du Riou Mort sont très acides (pH ~3) et le pH est remonté artificiellement par traitement chimique jusqu'à 8. Le pH reste proche de la neutralité quand il débouche sur le Lot (Audry *et al.*, 2004b). Ce cas d'étude nous permet d'effectuer deux

réflexions : (i) d'une part que l'altération très intensive des déchets miniers dans le site de Milluni trouve un équivalent dans des déchets miniers qui ont été transportés à 30 km de l'exploitation ; (ii) et en outre, que la rivière effluent en aval de la vallée a sans doute transporté une grande quantité de métaux (comme dans le cas du Riou Mort), et si les conditions ont été favorables ces déchets ont été accumulés en aval.

Tableau IV.IV. Stocks de métaux lourds par unité de surface pour différents cas d'études dans le monde (Ferrón de la Fuente, 2002 ; Jonsson *et al.*, 2002 ; Loredó *et al.*, 2003 ; Audry *et al.*, 2004a,b ; von der Heyden et New, 2004 ; Audry *et al.*, 2005 ; Brunel, 2005). NB : s.d., sans données ; Tot, indique la somme des stocks divisée par la somme des surfaces correspondantes.

Type de dépôt	Point	superficie Km ²	Zn t/km ²	As t/km ²	Cu t/km ²	Sn t/km ²	Mn t/km ²	Pb t/km ²	Cd t/km ²	Référence
Gisement Sentein (France), résidus d'hydrogravimétrie	HG	0.017	71765	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	5412	176	Brunel (2005)
Gisement Sentein (France), résidus de flottation	FI	0.010	299038	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	123077	865	Brunel (2005)
Gisement Sentein (France), sols de zone d'extraction	ST	0.480	23	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	23	0.1	Brunel (2005)
Gisement Sentein (France), sols de zone de traitement	SM	0.280	1000	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	1214	4	Brunel (2005)
Gisement Sentein (France), total des sédiments contaminés	Tot	0.787	5869	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	2188	17	Brunel (2005)
New Dam wetland, Mine Chambishi (Zambie), carotte T2S1	T2S1	0.040	s.d.	s.d.	2910	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	von der Heyden et New (2004)
New Dam wetland, Mine Chambishi (Zambie), carotte T2S4	T2S4	0.040	s.d.	s.d.	710	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	von der Heyden et New (2004)
New Dam wetland, Mine Chambishi (Zambie), carotte T4S1	T4S1	0.045	s.d.	s.d.	1480	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	von der Heyden et New (2004)
New Dam wetland, Mine Chambishi (Zambie), carotte T4S3	T4S3	0.045	s.d.	s.d.	900	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	von der Heyden et New (2004)
New Dam wetland, Mine Chambishi (Zambie), carotte T6	T6	0.280	s.d.	s.d.	980	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	von der Heyden et New (2004)
New Dam wetland, Mine Chambishi (Zambie), carotte ND	ND	0.045	s.d.	s.d.	60	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	von der Heyden et New (2004)
New Dam wetland, Mine Chambishi (Zambie), total des sédiments du lac	Tot	0.495	s.d.	s.d.	1069	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	von der Heyden et New (2004)
Réservoir de Carjac (France)	s.d.	0.350	3114	s.d.	73	s.d.	s.d.	317	66	Audry <i>et al.</i> (2004a,b ; 2005)
Réservoir de Temple (France)	s.d.	3.260	844	s.d.	30	s.d.	s.d.	75	17	Audry <i>et al.</i> (2004a,b ; 2005)
Bassin du Lot (France)	s.d.	29.61	386	s.d.	12	s.d.	s.d.	38	8	Audry <i>et al.</i> (2004a,b ; 2005)
Déchets miniers El Terronal (Espagne)	s.d.	0.02	s.d.	200000	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	Ferrón de la Fuente (2002) Loredó <i>et al.</i> (2003)
Dans des sédiments des eaux des alentours de Stockholm (Suede)	s.d.	200	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	0.9	0.009	Jonsson <i>et al.</i> (2002)

Les déchets miniers du site d'El Terronal sont extrêmement enrichis en As, plusieurs fois plus concentrés en As que les déchets miniers. Ce site a été objet d'un plan de remédiation spécifique de l'Union Européenne (Ferrón de la Fuente, 2002). En revanche, les déchets miniers d'un bassin de rétention de la mine Chambishi présentent des stocks spécifiques très similaires à ceux trouvés pour les secteurs plus proche de la mine de Milluni.

En résumé, ces exemples montrent que le type de minerai est fondamental dans le type de stocks créés, mais par la suite la capacité de préservation ou de dégradation de ces stocks est un

facteur très important qui dépend notamment des processus d'oxydation (notamment de sulfures). L'oxydation de sulfures est à l'origine de l'acidité qui a un rôle prépondérant dans la conservation des stocks des déchets miniers et le transport en aval du site minier. En outre, la comparaison des stocks créés par l'activité minière (Tab. IV.II et IV.IV) et ceux créés par un milieu urbain montrent que les stocks issus de l'activité minière sont de plusieurs ordres de grandeur supérieurs.

IV.3 Flux de métaux lourds exportés vers l'aval dans le Val de Milluni depuis la sortie de la Mine Milluni

Cette partie a pour objectif d'estimer le flux de métaux lourds produit par la mine et le Val de Milluni en aval du système minier.

Toutefois en préambule, il est important d'être attentif au fait que les débits et les MES des cours d'eau du bassin de Milluni sont très variables, et fortement marqués par un effet saisonnier (§ III.1.3). De plus, les données acquises ayant servi aux calculs de flux sont ponctuelles. Les métaux dans le Val de Milluni à la sortie du système minier ainsi que les eaux au sortir de la mine présentent une teneur en MES très faible, les métaux lourds se trouvant à plus de 95% sous forme dissoute (Fig. III.46 et III.47). Les métaux sont donc principalement exportés sous la phase dissoute, à l'exception de As et Sn.

Enfin, l'existence du réservoir de Milluni Grande où l'eau est contaminée, est à prendre en compte car, outre l'exportation qu'il génère en aval il est aussi un lieu de stockage de métaux dont il a lieu de mesurer l'importance.

Ainsi, les flux proposés ici ne devront être considéré que comme estimatifs d'un ordre de grandeur.

IV.3.1 Le lac du Milluni Grande : un lieu de stockage transitoire en métaux lourds dissous

Le lac de Milluni Grande représente actuellement un réservoir de 9,8 millions m³ selon les calculs effectués dans ce chapitre à partir des données de Ríos (1985). C'est un volume d'eaux contaminées en métaux lourds à des fortes concentrations, c'est donc un stock de métaux dissous. Toutefois, ce stock en métaux n'est pas permanent à la différence des sédiments. Ce volume d'eau et sa composition changent dans le temps selon l'état hydrologique et les exportations reçues depuis le site minier. Le déficit hydrologique est faible pendant la saison humide (SH), alors qu'il est majeur pendant la saison sèche (SS). Selon nos données de débits et les données de la CoBEE¹ (Grousset, *comm. pers.*), le bassin versant de Milluni apporte en eau entre 1400 (SH) à 4100 (SS) m³/h à la ville de La Paz. Bien évidemment, le lac de Milluni n'est jamais à sec, toutefois si le lac

¹ Compagnie Bolivienne d'Énergie Électrique

n'était pas rechargé en amont par l'alimentation pluviale et par les eaux de la mine, son réservoir serait épuisé en 9 mois parce qu'il fournit environ 11 millions de m³ d'eau par an pour la consommation de la ville de La Paz-El Alto selon nos mesures et calculs (Annexe 3).

Pour calculer le stock transitoire de métaux dissous, un bilan hydrologique des variations de débit du réservoir a été établi (Fig. IV.11) à partir des débits mesurés sur terrain (Annexe 1) pour des périodes ponctuelles en saisons contrastées. Ces débits ont été corrélés avec des débits mensuels du canal by pass (G9) de l'année 2002 (Grousset, *comm. pers.*) et les volumes d'eau des précipitations de la région mesurés par le programme Great Ice de l'IRD (Ribstein *et al.*, 1995 ; Wagnon *et al.*, 1999 ; Caballero *et al.*, 2004), ainsi qu'avec les mesures des précipitations du SENAMHI (<http://www.senamhi.gov.bo/meteorologia/climatologia.php>). En fonction de la demande en eau de La Paz, nous avons ainsi fixé en sortie du lac, un débit minimal de 1483 m³/h pour les mois de janvier-mars et novembre-décembre, de 1600 m³/h pour le mois avril, de 2000 m³/h pour les mois de mai, juin et octobre, de 2200 m³/h pour juillet, de 2500 m³/h pour le mois d'août, et enfin un débit maximal de 3000 m³/h pour le mois de septembre. En outre, la recharge du lac a été évaluée par les mesures ponctuelles réalisées tout au long de l'année hydrologique pour les points M8 et M1.

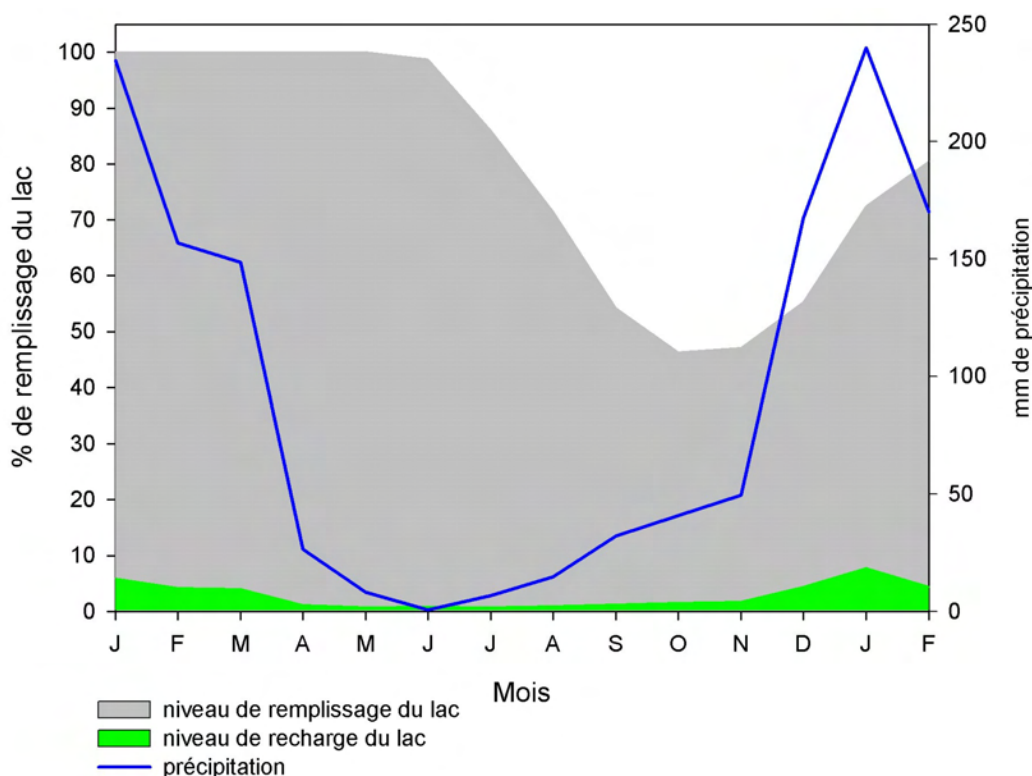


Figure IV.11. Bilan hydrologique estimé pour le lac Milluni Grande. En gris, pourcentage de remplissage du lac de Milluni Grande ; en vert, le volume de recharge du lac ; en bleu le volume d'eau précipitée. On peut remarquer qu'autour du mois d'octobre, le niveau du lac arrive à son minimum pour commencer à être rechargé par les pluies dès mi-novembre.

D'après le bilan hydrologique du lac Milluni Grande, il est possible d'établir deux évaluations de stocks de métaux lourds en phase dissoute, l'un maximal pour la saison humide (fin du mois de janvier) et l'autre minimal pour le mois d'octobre lors du minimum de débit du lac (Tab. IV.V). Entre les deux saisons, on trouve de grandes différences variant jusqu'à 10 fois environ pour les stocks de Cd et As; de 4 à 5 fois pour Sn et Fe ; de 3 fois pour Cu, Mn, Ni et Pb, et enfin de 2 fois pour Zn. En outre, les valeurs de stocks en métaux lourds situés dans les sédiments du lac sont présentées à titre comparatif avec ceux stockés dans la phase dissoute. Le rapport entre ces stocks (solides et liquides) révèle l'importance des stocks dans la phase dissoute quelle que soit la saison pour Zn, Mn, Cd, Ni et Cu.

Tableau IV.V. Stocks transitoires en métaux lourds dans le lac de Milluni Grande pour les mois de janvier (saison humide) et octobre (saison sèche). Stocks en métaux lourds dans les sédiments du lac de Milluni Grande et leurs rapports avec les stocks transitoires.

Stocks	Volume du lac (m ³)	Fe (t)	Zn (t)	As (t)	Cu (t)	Sn (t)	Mn (t)	Pb (t)	Cd (t)	Ni (t)
Saison Humide	9785580	1044	254	1.1	4.9	0.005	90	0.24	1.01	0.9
Saison Sèche	4529539	253	114	0.1	1.6	0.001	27	0.02	0.35	0.3
Stocks dans le sédiments	114420	16568	37	94	7	3	15	6	0.15	1.1
Rapport entre stocks solide vs liquide	Volume	Fe	Zn	As	Cu	Sn	Mn	Pb	Cd	Ni
Saison Humide	0.01	16	0.1	88	1.5	573	0.2	24	0.1	1.3
Saison Sèche	0.03	65	0.3	773	4.7	5440	0.6	225	0.4	3.9

La comparaison des stocks transitoires (Tab. IV.V) en phase dissoute montre de façon claire que pour la plupart de ces métaux le maximum d'exportation depuis la mine s'effectue pendant la saison humide. En outre, ces valeurs fournissent un ordre de grandeur des exportations qui ont lieu lors du passage de la saison humide (SH) à la saison sèche (SS) pendant ces neuf mois, ce qui permet ensuite de déterminer les exportations annuelles. Ces valeurs des exportations estimées seront ensuite comparées avec les calculs d'exportations instantanées mesurées.

Finalement, le rapport entre les stocks de métaux dans les sédiments et les stocks en phase dissoute sont proches d'une approche de type coefficient de partition, toutefois cela ne correspond pas tout à fait à la même information parce que ce rapport est influencé par les volumes des stocks considérés (Tab. IV.V).

IV.3.2 Les exportations en métaux lourds depuis la mine et le lac du Milluni Grande

Le suivi saisonnier de certains points du Val de Milluni permet de calculer les exportations instantanées en métaux lourds des eaux de surface en quelques points de la région. Nous

considérerons plus particulièrement les exportations générées par les effluents de la mine (M1) et des eaux à l'exutoire de Milluni Grande (G8). Les concentrations en éléments varient selon la saison, comme il a été clairement montré dans le chapitre précédent. Les suivis ponctuels ont aussi montré que cette variation saisonnière est graduelle dans le temps et dépend des précipitations dans la région (Fig. VI.12). La plupart des éléments (comme As et Pb) présentent des concentrations plus importantes pendant la saison humide, à l'exception de Zn (Fig. VI.12).

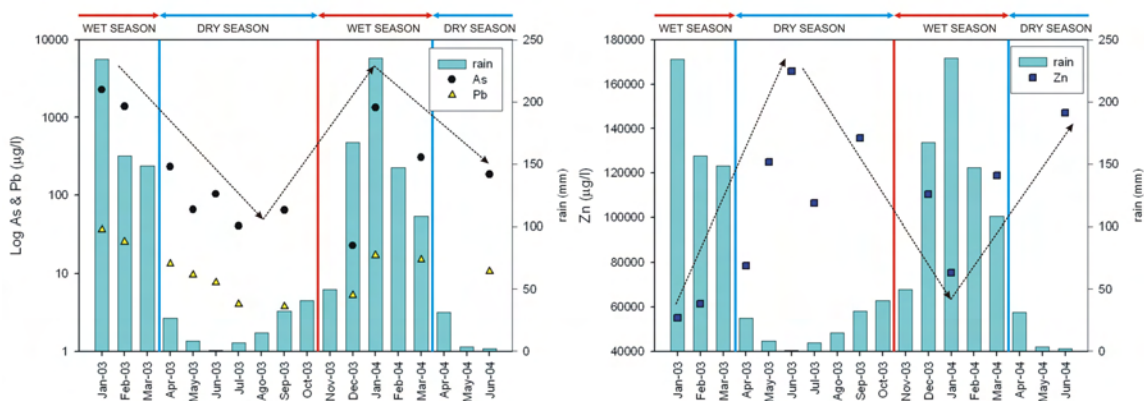


Figure IV.12. Variations saisonnières des concentrations de As, Pb et Zn juxtaposées aux variations des précipitations de la région pour la période janvier 2003-juin 2004 pour le point de suivi M1.

Les débits à l'exutoire du principal effluent de la mine de Milluni (point M1), représente 36% et 29% en saison humide et 33% et 25% en saison sèche, du débit à l'exutoire du lac Milluni Chico (M8) et du lac de Milluni Grande, respectivement. L'effluent de la mine n'a pas seulement un poids considérable dans les débits de la vallée, mais il présente aussi des concentrations en métaux dans les eaux parmi les plus importantes de la région pendant toute l'année (Tab. III.III). Un autre point important à noter est la sortie du lac Milluni Grande (G8) qui a été aussi suivi pendant la même période. Les débits de sortie du lac Milluni Grande sont contrôlés par l'homme, et en conséquence présentent un régime contraire au cycle hydrologique naturel, avec des débits plus importants sortant du système pendant la saison sèche.

Le tableau IV.VI montre les exportations dissoutes instantanées de métaux en différents points de la vallée de Milluni pour des périodes hydrologiques contrastés. On peut observer que les flux de métaux dissous les plus importants se trouvent notamment à la sortie des effluents de la mine (M1). En revanche, pour les périodes de faibles débits enregistrés dans des secteurs de très fortes concentrations, les zones de déchets miniers très oxydés (M6) ne constituent pas un apport significatif de flux de métaux (Tab. IV.VI).

Enfin, on note également de façon classique que les flux de métaux sont plus fortement conditionnés par les débits que par la concentration en éléments, comme on peut le constater par exemple à l'exutoire du lac Milluni Grande (G8, Tab. IV.VI). Pour mieux caractériser ces flux et leur variation spatiale, les figures IV.13 et IV.14 les présentent sous forme de graphique en barres.

Tableau IV.VI. Flux instantanés de métaux dissous (en mg/s) en différents points du Val de Milluni pour des saisons contrastées de l'année hydrologique.

point	date	débit (l/s)	Fe (mg/s)	Zn (mg/s)	As (mg/s)	Cu (mg/s)	Sn (mg/s)	Mn (mg/s)	Pb (mg/s)	Cd (mg/s)	Ni (mg/s)
M1	30/01/03	155	67736	8544	353	352	0.97	4205	6	116	25
M1	18/09/03	32	9508	4345	2	16	0.04	1016	0	11	10
M4	31/01/03	0.94	213	51	3.35	1.43	0.014	13	0.08	0.81	0.09
M4	19/09/03	0.8	98	162	0.46	1.64	0.004	9	0.07	0.48	0.14
M6	31/01/03	2.4	655	66	11	3.66	0.014	37	0.050	0.66	0.30
M6	19/09/03	0.5	1452	244	9	0.50	0.003	53	0.004	0.12	0.67
M8	04/02/03	470	57817	12539	299	412	0.53	4393	8.17	87	36
M8	18/09/03	89	80880	10236	125	43	0.13	2293	0.73	20	23
G8	05/02/03	412	43962	10706	45	205	0.21	3781	10	43	36
G8	23/09/03	1143	63970	28721	31	393	0.13	6725	6	88	73

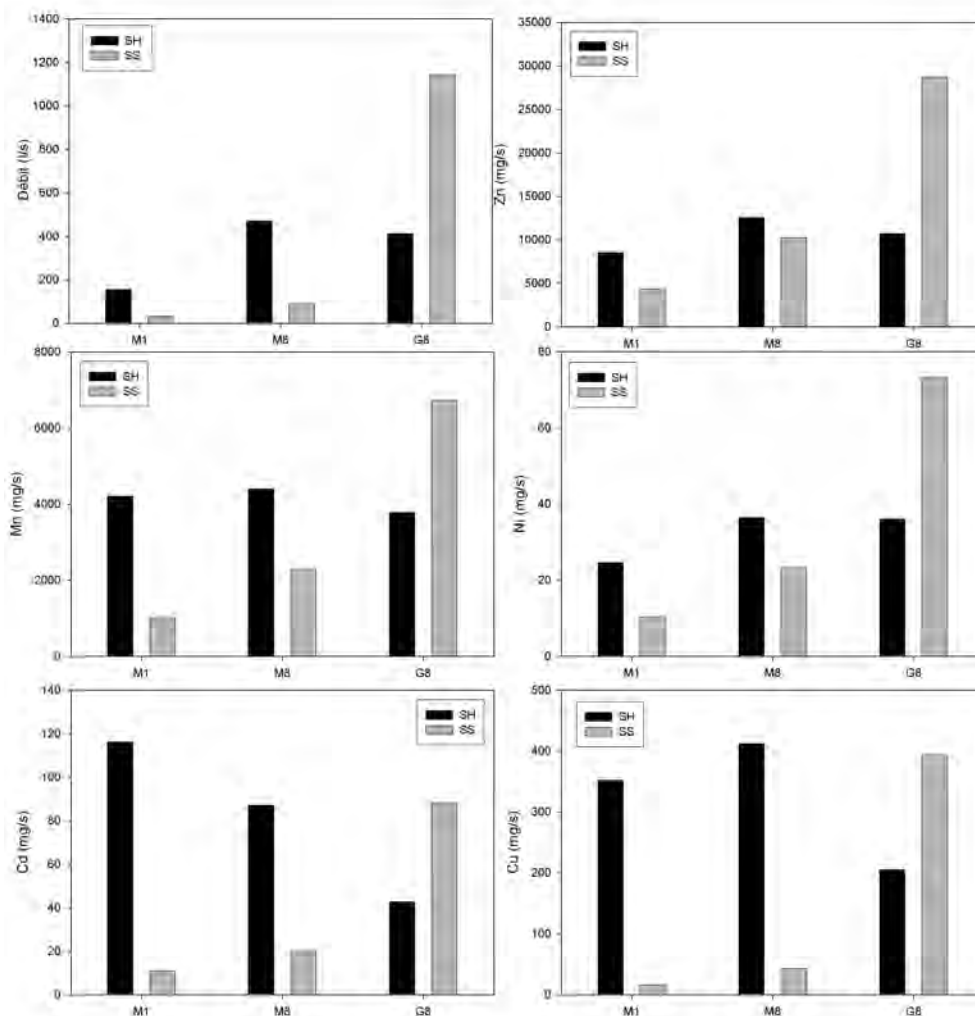


Figure IV.13. Débits et flux exportés de Zn, Mn, Cu, Ni et Cd en phase dissoute dans l'axe central du Val de Milluni pour des saisons climatiques contrastées. NB : SH, saison humide ; SS, saison sèche.

Ces graphiques montrent que les éléments présentent des comportements différents, on peut ainsi distinguer : d'une part une configuration similaire pour Zn, Mn, Ni et Cu ; une autre différente pour Fe, As, Sn ; et enfin les comportements de Cd et de Pb.

Dans le premier groupe d'éléments (Zn, Mn, Ni et Cu), le cuivre est également inclus bien qu'il présente une certaine atténuation en aval du système probablement causée par la précipitation de delafossite (*cuprous ferrite*, CuFeO_2) si l'on en croit les résultats de la simulation thermodynamique effectuée pour G8 (Annexe 2). Pendant la saison humide (SH), chaque élément de ce groupe présente des flux plus ou moins équivalents entre les différents points du bassin (M1~M8~G8, à l'exception de Cu). Cela veut dire qu'en dépit d'un faible débit, l'effluent M1 est à l'origine d'une partie importante de ces flux. Cela voudrait dire que dans ces conditions environnementales, ces éléments ont un comportement proche de l'état conservatif. Toutefois, dans certains cas il y a une augmentation dans les flux entrant dans le lac Milluni Chico (Zn, Ni, Cu et Mn à M8), probablement dû aux apports des déchets miniers oxydés de la vallée. Ce groupe d'éléments présente aussi un caractère homogène lors de la saison sèche, où les flux sont fortement influencés par les débits, ces flux étant toujours supérieurs en sortie de Milluni Grande. Il est clair que le Lac de Milluni Grande (G8) se comporte comme un stock transitoire de métaux en solution. Ces éléments ont un flux plus importants pendant la saison humide en amont de la vallée, mais à la sortie de Milluni Grande (G8), les flux en métaux lourds sont plus importants pendant la saison sèche, dû au contrôle des débits sortants du réservoir de Milluni par l'homme.

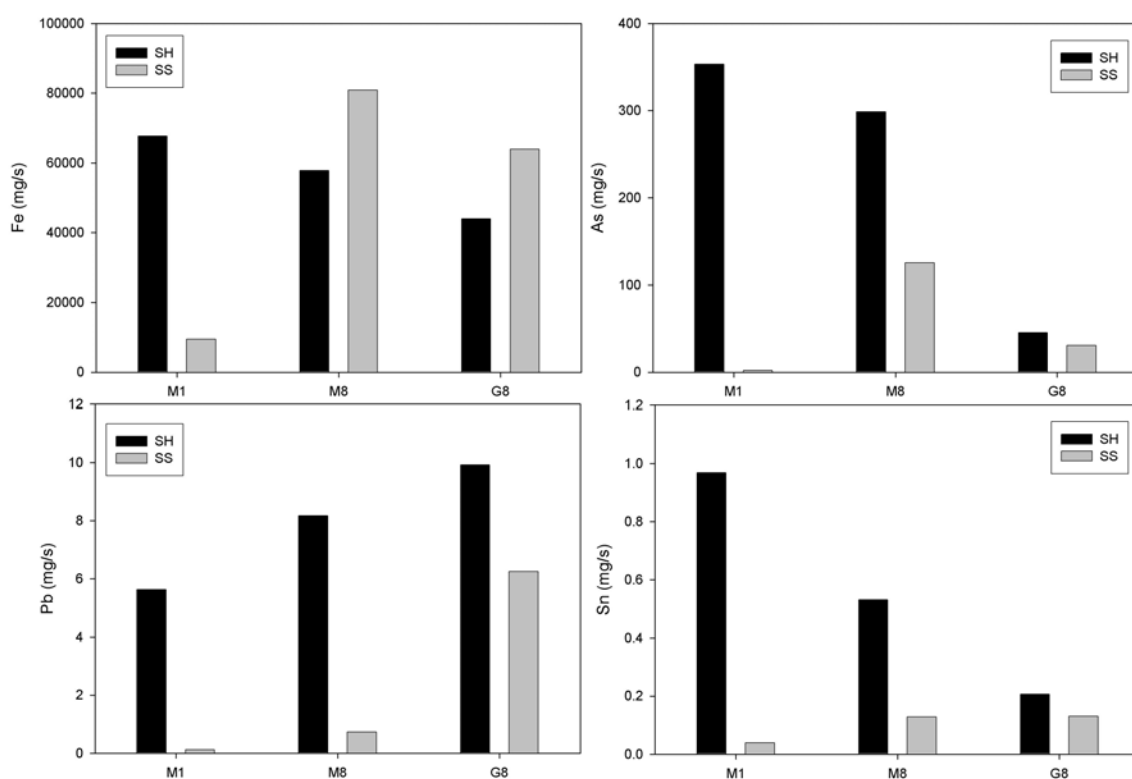


Figure IV.14. Flux exportés de Fe, As ; Sn et Pb en phase dissoute dans l'axe central du Val de Milluni pour des saisons climatiques contrastées. NB : SH, saison humide ; SS, saison sèche.

Un autre groupe d'éléments formé par : Fe, As et Sn montrent, notamment en saison humide, une diminution des flux depuis la mine en dépit des débits plus importants en aval du bassin (Fig. VI.14), ce qui signifie que ces éléments n'ont pas un comportement conservatif. Le comportement de ces éléments semble varier davantage en fonction des concentrations dans l'eau qu'en fonction des variations des débits. Ceci est particulièrement vrai pour la saison humide (SH). En revanche, les débits jouent un rôle un peu plus important en saison sèche (SS), mais d'autres facteurs comme la forte évaporation, notamment dans le Lac Milluni Chico, jouent sans doute un rôle important dans ces variations de flux.

Pb présente des caractéristiques à part pendant tout le cycle hydrologique (Fig. IV.14). Les flux sont plus importants en aval, probablement en raison d'apports d'autres sources, comme le flux d'un cours d'eau latéral du lac Milluni Grande relativement enrichi en Pb (G3, Tab. III.III). Il pourrait aussi refléter le fait que des portions du Pb associé à l'anglésite, -bien que ce minéral soit très insoluble-, soient mis en solution comme conséquence des altérations produites au cours de l'éloignement du gisement.

De tous les types de flux présentés, c'est sans doute celui de Cd qui présente les résultats les plus surprenants (Fig. IV.13). Bien que Cd partage sa source minérale avec Zn, pendant la saison humide les flux de Cd sont plus proches de ceux de As que de Zn, à l'exception de la saison sèche où le flux d'exportation est plus proche de celui de Zn. Les analyses des eaux et des sédiments avaient montré clairement que As était absorbé par les oxyhydroxides de Fe, ce qui logiquement entraînerait la diminution de ses concentrations dans les eaux en aval de la mine. En revanche, Cd ne montrait pas d'absorption dans ces minéraux secondaires, et présentait même une tendance à être plutôt soluble (20% de Cd soluble dans l'échantillon de sédiment G8 considéré lors des extractions séquentielles). Ces données sont aussi confirmées par les simulations thermodynamiques effectuées pour ces échantillons, où Cd est environ à 70% sous forme de cation libre, le restant étant complexé par des sulfates (Annexe 2). L'observation détaillée de la figure IV.13 montre qu'un grand changement s'opère dans le lac Milluni Grande, où il y a lieu à une diminution de 50% entre les flux en Cd entrants (équivalent au flux sortants de M8) et les flux en Cd sortant du lac (G8). Les études minéralogiques, chimiques (extraction séquentielle), et la simulation thermodynamique réalisées sur l'échantillon G8, permettent de penser qu'une partie du Cd pourrait être logé dans la phase résiduelle des argiles (le lac présente des précipités riches en feuillets de silice qui se mélangent avec des oxyhydroxides de Fe, § Annexe 2 et Fig. III.18). Ceci concorde avec les résultats de l'extraction séquentielle qui indique qu'environ 59% de Cd se trouve dans la fraction résiduelle du sédiment du lac.

IV.3.2.1 Comparaison entre exportations estimées à partir du bilan hydrologique du Lac Milluni Grande et exportations instantanées observées à l'exutoire du lac

Cette section a pour objet la comparaison des exportations instantanées observées à la sortie du Lac Milluni Grande et celles issues de l'estimation du bilan hydrologique du lac. Si l'estimation est correcte, les mesures effectuées ponctuellement doivent être du même ordre de grandeur que celles estimées.

Dans le tableau IV.V sont présentées les valeurs des stocks transitoires de métaux pour deux périodes contrastées dans le lac de Milluni Grande, assimilables à la fin janvier (saison humide) et à la fin octobre (saison sèche). Pendant ces neuf mois (270 jours), il existe entre saisons humide et sèche, une variation importante des stocks de métaux lourds dissous dans le lac (Tab. IV.V). Ainsi, la différence entre saisons est forcément liée à la quantité de métaux exportée depuis la vallée en aval du lac Milluni Grande pendant ce temps. La valeur issue de la différence entre ces deux périodes permet de calculer une valeur mensuelle d'exportation et l'extrapoler pour obtenir une valeur d'exportation annuelle (Tab. IV.VII).

Tableau IV.VII. Partie supérieure, exportations de métaux dissous du lac de Milluni Grande issue de la différence des stocks transitoires pendant 9 mois, et extrapolées à l'exportation annuelle. Partie inférieure, comparaison entre l'exportation calculée à partir du bilan hydrologique du lac Milluni Grande et les exportations instantanées mesurées en saisons contrastées : humide et sèche (en kg/jour) à partir des valeurs de G8 (Tab. IV.VI). NB : calculée du BH, valeur calculée du bilan hydrologique ; SH, saison humide ; SS, saison sèche.

Exportation de métaux dans	Fe (t)	Zn (t)	As (t)	Cu (t)	Sn (t)	Mn (t)	Pb (t)	Cd (t)	Ni (t)
9 mois	791	140	1.0	3	0.004	63	0.21	0.7	0.6
une année	1054	187	1.3	4	0.006	84	0.28	0.9	0.8
Exportation de métaux	Fe (kg/jour)	Zn (kg/jour)	As (kg/jour)	Cu (kg/jour)	Sn (kg/jour)	Mn (kg/jour)	Pb (kg/jour)	Cd (kg/jour)	Ni (kg/jour)
calculée du BH	2928	520	3.5	12	0.016	234	0.78	2.5	2
SH	3798	925	3.9	18	0.018	327	0.86	3.7	3
SS	5527	2482	2.7	34	0.011	581	0.54	7.6	6

La partie inférieure du tableau IV.VII montre la comparaison entre des exportations journalières de métaux lourds issues du calcul des stocks transitoires à partir du bilan hydrologique et les exportations instantanées mesurées pour des saisons hydrologiques contrastées du lac Milluni Grande (G8). La comparaison de ces valeurs indique que les exportations calculées via le bilan hydrologique sont du même ordre de grandeur que les exportations mesurées pour différentes périodes de l'année hydrologique. Cela veut dire que les valeurs d'exportations totales pendant une année sont tout à fait plausibles et sont probablement légèrement sous-estimées vis-à-vis de la réalité illustrée par les valeurs d'exportation instantanées.

Les valeurs des tonnages (t) exportés pendant une année depuis le lac de Milluni Grande montrent que la contamination du système est grave. Ces exportations sont le résultat des effets de l'activité minière, mais également des processus géochimiques et de l'abondance régionale des éléments. Le fer est le principal élément exporté, très abondant dans la composition des roches et des sédiments de la région (Tab. III.XIII), et issu notamment de l'oxydation de la pyrite favorisée par l'extraction minière. Alors que Fe est au moins dix fois plus concentré que Zn dans les roches et les sédiments de la région (Tab. III.XIII), les exportations en Fe sont simplement cinq fois plus importantes que celle de Zn. Cela reflète d'une part, l'effet de l'activité minière qui a extrait préférentiellement la sphalérite d'intérêt économique favorisant l'oxydation de ce minéral source en Zn, et d'autre part, la résistance majeure à l'altération météorique de la pyrite. Les exportations en Zn sont le double de celles de Mn, en effet les compositions des roches et des sédiments de la vallée en général sont plus enrichies en Zn qu'en Mn (Tab. III.XIII). Les effets de processus géochimiques comme l'absorption de l'arsenic sur des oxyhydroxides de fer se remarquent dans la quantité d'arsenic exportée plus faible que celle de Cu, alors que ce dernier élément se trouve en des concentrations plus faibles dans la composition des roches et des sédiments de la vallée (Tab. III.XIII). L'extraction minérale de sulfures et la mise en solution facile, ont non seulement favorisé une exportation importante de Cu, mais aussi de Cd. Les exportations de Cd sont vraiment notables, étant donné la faible concentration de cet élément dans la composition de la croûte terrestre (Wedepohl, 1995), mais aussi dans la composition des roches et des sédiments de la vallée (Tab. III.XIII). Cela indique, comme dans le cas de Mn, que le cadmium est facilement mis en solution et difficilement adsorbé ou complexé. Pb est peu abondant dans les déchets miniers, et bien qu'il soit facilement mis en solution (Lin et Qvarfort, 1996 ; Gleisner et Herbert, 2002), sa rareté dans la minéralisation explique les faibles exportations. L'exportation la plus faible est celle de Sn, qui reflète la difficulté de mise en solution de cet élément.

IV.3.2.2 L'effluent M1 de la mine Milluni est-il la source principale de métaux lourds pour le Lac Milluni Grande ?

Le tableau IV.VI montre les flux instantanés de métaux drainés par l'effluent principal de la mine (M1) et ceux à l'exutoire du bassin (G8). La comparaison de ces valeurs permet de savoir dans quelle mesure la mine est responsable de la contamination du lac Milluni Grande. Si la mine était la source principale de contamination du lac, les flux instantanés à l'exutoire du lac devraient être très proches ou égaux à ceux issus de la mine pour des éléments conservatifs, ou inférieurs pour ceux qui ne le sont pas. Cet exercice montre que la mine pourrait être la source unique des flux dissous d'As, Cd et Sn pendant tout le cycle hydrologique. En revanche, elle ne peut pas être la source unique pour Zn, Ni et Pb parce que les flux à l'exutoire du lac dépassent largement pendant toute l'année les flux apportés par la mine. Pendant la saison humide la mine peut fonctionner comme source unique de Fe, Mn et Cu, cependant les flux générés pour ces mêmes éléments par la mine lors de la saison sèche ne sont pas suffisants pour expliquer le bilan de masse des flux sortants du

Lac Milluni Grande. Ainsi, la plupart des flux sortants du bassin de Milluni ont pour source principale la mine de Milluni et son principal effluent (M1), toutefois ce n'est pas l'unique source et d'autres sources sont nécessaires à prendre en compte pour établir l'équilibre des flux sortants du bassin (Tab. IV.VIII). Cela indique que l'altération des déchets miniers déposés dans la vallée, ainsi que les cours d'eau tributaires dans l'axe de la vallée, et probablement les eaux souterraines, sont des contributeurs relativement importants dans les apports de métaux aux flux sortants du lac Milluni Grande, notamment pendant la saison sèche. Ces sources secondaires n'ont donc pas un rôle négligeable dans la contamination des eaux de la vallée comme il a été proposé très succinctement par Younger (2002, in Tab. 1).

Tableau IV.VIII. Estimation des flux de métaux lourds annuels issus du principal effluent de la mine Milluni (M1) et du lac Milluni Grande (G8), ainsi que la proportion (en %) apportée par l'effluente la mine (M1) dans les flux de métaux lourds de G8.

Exportation annuelle	Fe (t)	Zn (t)	Mn (t)	Cu (t)	As (t)	Cd (t)	Ni (kg)	Pb (kg)	Sn (kg)
Effluent principal de la mine (M1)	626	165	55	3	1.8	1.2	440	35	9
Lac Milluni Grande (G8)	1054	187	84	4	1.3	0.9	754	281	6
% apporté par le flux de M1 en G8	59	88	66	59	139	131	58	12	152

Le tableau ci-dessus montre aussi que pour Pb, la mine de Milluni ne serait pas la source principale, comme l'indiquent les renseignements précédents au sujet de la mine (Lehmann, 1978 ; Ríos, 1985), et les observations effectuées au long de ce travail. Toutefois, les flux de métaux sortant de l'exutoire du bassin peuvent être influencés par des processus d'absorption/désorption faisant les flux peu conservatifs, par exemple, il y a absorption d'As dans les oxydes des sédiments de la vallée, au contraire, le flux de Pb à l'exutoire (G8) peuvent être augmentés par processus de désorption des stockes existants notamment dans les sédiments du lac de Milluni Chico (M8). En dehors de ces considérations, il est bien établie que Pb n'est pas très abondant dans la mine de Milluni et qu'ils existent donc dans la vallée autres sources de Pb relativement importantes. Ces sources de Pb sont variées : les déchets miniers situés dans le secteur du Milluni Chico (M10, M9), des apports riches en matières en suspension des cours d'eau de la rive gauche (M7), des cours d'eau secondaires et temporaires (G1, G2, G4, G6, G7). Le cours d'eau G3 est un bon exemple de ces autres sources d'apports, tout particulièrement dans le cas de Pb. G3 est un tributaire du Lac Milluni Grande provenant d'un secteur d'exploitation secondaire, mais plus riche en Pb que la Mine de Milluni. Ce cours d'eau introduit au lac un apport en Pb estimé entre 60-90 kg par an (soit 2 à 3 fois plus que la mine de Milluni), et dont l'ajout au flux estimé de la mine (M1) représenterait un peu moins de 50% du flux annuel sortant de Milluni Grande.

En résumé, les effluents de la mine ont un rôle majeur dans la contamination de la vallée vers l'aval, cela est particulièrement vrai en ce qui concerne As, Cd et Sn. La mine est aussi la source principale de la contamination, mais elle est non exclusive pour Fe, Zn, Mn, Cu et Ni. En revanche, la mine de Milluni ne constituerait qu'une source secondaire de Pb.

IV.3.2.3 Exportations en métaux lourds vers le Río Milluni (ou Sique)

La rivière Milluni ou Sique (Subieta et Perez, 1972) reçoit de l'eau du barrage du lac Milluni Grande pendant la saison humide (Fig. IV.15), de janvier jusqu'à avril-mai. Selon les mesures ponctuelles, ainsi que la simulation effectuée du bilan hydrologique du lac Milluni Grande, cet effluent du lac exporte environ de 6 à 7% du flux de métaux lourds, le restant allant être traité pour alimenter les robinets de La Paz. Cette rivière reçoit l'eau avec les concentrations les plus fortes en métaux lourds, ces métaux lourds et oxydes donnent la couleur rougeâtre (Fig. IV.15b). Pendant la saison humide, ce cours d'eau transporterait, selon nos calculs, un total de 69 à 80 tonnes de Fe, 12 à 14 tonnes de Zn, 5 à 6 tonnes de Mn, 288 à 337 kg de Cu, 82 à 96 kg d'As, 57 à 67 kg de Cd, 49 à 57 de Ni, 18 à 21 kg de Pb et moins d'un demi-kilogramme de Sn. Compte tenu de ces résultats et des caractéristiques étudiées pour ces éléments, les éléments à risque majeur sont Zn, Mn, Cd et Pb pour les régions situées en aval affectées par la rivière Milluni (Fig. IV.1), étant donné que Fe et As sont partialement atténués par précipitation ou absorption dans des oxyhydroxides de Fe.



Figure IV.15. Photos de la Rivière Milluni : a, Origine du cours d'eau de la rivière Milluni à la sortie du barrage de Milluni Grande ; b, la rivière Milluni au point d'échantillonnage G10 (§ Fig. II.8).

IV.3.3 Comparaison des exportations en métaux lourds issues du lac de Milluni Grande avec des flux d'autres bassins dans le monde

Les résultats obtenus dans les sections précédentes ont été comparés avec d'autres cas d'étude des différents cours d'eau affectés par l'activité minière à travers le monde. Pour cette comparaison, les valeurs d'exportation en métaux ont été normalisées à une surface unitaire (flux spécifiques), mais les valeurs d'exportations nettes journalières sont aussi présentées (Tab. IV.IX). Le tableau présente les valeurs d'exportations en ordre décroissant. On peut remarquer de façon évidente que plus le cours d'eau est acide, plus grande est l'exportation en métaux dissous. Bien que le pH élevé favorise une exportation majeure de métaux par les MES, engendrant une augmentation

des exportations totales (dissous+particulaires, deuxième partie du Tab. IV.IX), ces exportations restent toujours bien inférieures à celles en milieu acide.

Les flux générés par l'effluent M1 de la Mine Milluni sont du même ordre ou d'un ordre de grandeur inférieur à ceux générés par les effluents des mines White's Dump (Australie) et Iron Mountain (Etats-Unis). La mine d'Iron Mountain présente un pH très bas (0.8), et elle a été objet de plusieurs études (Nordstrom *et al.*, 1999 ; Nordstrom *et al.*, 2000 ; Alpers *et al.*, 2003), compte tenu des caractéristiques exceptionnelles des processus géochimiques rencontrés. Certains de ces processus comme la précipitation de roznite et de mélanterite observés pour ce site américain, ont été aussi retrouvés dans le site de Milluni (§ III). Certains flux nets obtenus pendant la saison humide (SH) pour la Mine de Milluni sont supérieurs à ceux d'Iron Mountain (Mn, Zn, As, Cd), cela est dû à un débit plus important à Milluni par rapport à Iron Mountain. Le degré d'acidité très élevée du site américain explique probablement la génération de flux de Sn plusieurs fois supérieurs à ceux de Milluni.

Une fois que les eaux contaminées de la mine sont transportées en aval du Val de Milluni, les flux spécifiques en métaux deviennent relativement faibles, en raison des atténuations des concentrations pour certains métaux lourds, de la dilution pour les eaux météoriques, et de la plus grande surface de bassin versant considérée dans le flux. Toutefois, les flux nets du lac Milluni Grande (G8) sont du même ordre de grandeur que ceux de la mine, c'est-à-dire que la mine est la principale source de ces flux, à la seule exception du Pb, comme il a été montré précédemment. Les flux nets et spécifiques du Lac Milluni Grande sont plus importants que ceux du site minier de Mineral Creek dont les eaux sont acides et à pH voisin de Milluni (Kimball *et al.*, 2003). Les flux du lac Milluni Grande sont aussi plus importants que ceux d'autres régions minéralisées comme le Lez et l'Endeavour Inlet (Wilson *et al.*, 2004 ; Brunel, 2005). Par ailleurs, les flux nets sortants du lac Milluni Grande sont supérieurs ou comparables à ceux générés par des fleuves comme la Garonne à Portet (Aubert *et al.*, in prép.), la Seine à Paris (Chiffolleau *et al.*, 1994 ; Chiffolleau *et al.*, 1999), et la Tamise (Millward *et al.*, 1997), dont la surface des bassins est au moins une centaine de fois plus grande que celle du bassin de Milluni. Seulement les flux nets en As et Pb de la Gironde (Michel *et al.*, 2000) et de la Garonne amont (Aubert *et al.*, in prép.) dépassent les flux nets du lac Milluni Grande. *In fine*, il faut arriver à prendre en compte l'intégralité d'un bassin très minéralisée en amont, comme la Garonne à la Réole (Audry *et al.*, 2004a), pour atteindre des flux nets plusieurs fois supérieurs à ceux du bassin du Milluni.

En outre, les flux dissous de Milluni doivent être considérés pratiquement comme des flux totaux, étant donnée la faible présence de MES en raison de l'acidité importante qui favorise la mise en solution des métaux. Les résultats de Mineral Creek (Kimball *et al.*, 2003) constituent un bon exemple de la faible incidence des MES dans les exportations en métaux. En effet, le pH de la rivière de Mineral Creek est de 0.5 à 2 unités supérieures à celui des eaux du Val de Milluni. Les flux totaux spécifiques en Zn et Cu pour le point d'échantillonnage 20 de la rivière Mineral Creek ne changent guère par rapport aux flux dissous, seul Fe présente une augmentation en raison de son extrême sensibilité au changement de pH.

Tableau IV.IX. Flux dissous (partie supérieure du tableau) et total (partie inférieure du tableau) pour différents métaux lourds dans différents bassins versants affectés par l'activité minière et anthropiques dans le monde. L'ordre décroissant des cas d'étude est établi par les flux spécifiques d'As.

NB : R, références ; SH, saison humide ; A, annuel ; SS, saison sèche ; H, hiver ; E, été ; P, printemps ; -, sans données.

Les surfaces en italiques sont des approximations à partir des surfaces représentées dans les cartes des travaux mentionnées.

Les données présentés ici ont été calculées à partir des références suivantes : 1, Alpers *et al.* (2003) ; 2, ce travail ; 3, Ritchie et Bennett (2003) ; 4, Kimball *et al.* (2003) ; 5, Wilson *et al.* (2004) ; 6, Aubert *et al.* (*in prep.*) ; 7, Chifoleau *et al.* (1994 ; 1999) ; 8, Michel *et al.* (2000) ; 9, Millward *et al.* (1997) ; 10, Brunel (2005) ; 11, Audry *et al.* (2004).

Cas d'étude	R	Période	pH	surface (Km ²)	débit (l/s)	Flux dissous															
						As		Zn		Fe		Cu		Mn		Cd		Pb		Sn	
						mg Km ⁻² s ⁻¹	kg jour ⁻¹	mg Km ⁻² s ⁻¹	kg jour ⁻¹	mg Km ⁻² s ⁻¹	kg jour ⁻¹	mg Km ⁻² s ⁻¹	kg jour ⁻¹	mg Km ⁻² s ⁻¹	kg jour ⁻¹	mg Km ⁻² s ⁻¹	kg jour ⁻¹	mg Km ⁻² s ⁻¹	kg jour ⁻¹	mg Km ⁻² s ⁻¹	kg jour ⁻¹
Iron Mountain	1	-	0.8	<i>0.001</i>	4.4	248160	21	7040000	608	89320000	7717	1100000	95	75240	6.5	69960	6.0	15840	1.4	7040	0.61
M1	2	SH	2.86	<i>0.005</i>	155	70638	31	1708854	738	13547223	5852	70336	30	841057	363	23247	10	1127	0.49	194	0.084
M1	2	A	2.87	<i>0.005</i>	36.5	11416	4.9	1046423	452	3970066	1715	19026	8.2	348808	151	7610	3.3	222	0.10	57	0.025
M1	2	SS	2.85	<i>0.005</i>	32	413	0.18	868940	375	1901626	822	3174	1.4	203166	88	2184	0.94	24	0.01	7.9	0.003
White's dump	3	A	2.8	<i>0.26</i>	4150	-	-	3659	82	-	-	12928	290	10611	238	-	-	-	-	-	-
G8	2	SH	2.76	25	412	1.8	3.9	428	925	1758	3798	8.2	18	151	327	1.7	3.7	0.40	0.86	0.008	0.018
G8	2	A	2.82	25	262	1.6	3.6	237	512	1337	2888	5.1	11	107	230	1.1	2.5	0.36	0.77	0.008	0.016
G8	2	SS	2.83	25	1143.2	1.2	2.7	1149	2482	2559	5527	16	34	269	581	3.5	7.6	0.25	0.54	0.005	0.011
Mineral Creek (20)	4	SS	3.45	<i>14</i>	115	-	-	35	42	51	61	13	16	-	-	-	-	-	-	-	-
Mineral Creek (17)	4	SS	4.15	<i>10</i>	108	-	-	33	29	55	47	14	13	-	-	-	-	-	-	-	-
Mineral Creek (24)	4	SS	5.83	<i>16</i>	216	-	-	27	38	28	39	8.5	12	-	-	-	-	-	-	-	-
Endeavour Inlet	5	-	7.6	3.3	300	0.50	0.14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
La Garonne	6	A	>7	6500	-	-	-	0.15	85	-	-	-	-	-	-	0.0002	0.12	0.02	9	-	-
Seine	7	A	>7	74000	-	-	-	0.05	350	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gironde Estuary	8	H	>7	80000	1530000	0.06	411	0.03	178	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Thames Estuary	9	E	>7	9900	87000	0.03	22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gironde Estuary	8	P	>7	80000	407000	0.017	117	0.02	132	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Thames Estuary	9	H	>7	9900	87000	0.008	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lez	10	A	>7.5	22	-	-	-	0.88	1.7	-	-	-	-	-	-	0.005	0.010	0.009	0.017	-	-
						Flux total															
Mineral Creek (20)	4	SS	3.45	<i>14</i>	115	-	-	35	42	90	108	13	16	-	-	-	-	-	-	-	-
Mineral Creek (17)	4	SS	4.15	<i>10</i>	108	-	-	34	29	114	99	15	13	-	-	-	-	-	-	-	-
Mineral Creek (24)	4	SS	5.83	<i>16</i>	216	-	-	28	39	63	88	10	14	-	-	-	-	-	-	-	-
Garonne à La Reole	11	A	>7	29500	-	-	-	2	3960	-	-	-	-	-	-	0.015	38	0.17	428	-	-
La Garonne	6	A	>7	6500	-	-	-	1.4	789	-	-	-	-	-	-	0.003	1.6	0.15	82	-	-
Lez	10	A	>7.5	22	-	-	-	1.3	2.5	-	-	-	-	-	-	0.006	0.012	0.20	0.38	-	-

IV.4 Conclusions du bilan de la contamination dans le Val de Milluni

Dans ce chapitre, nous avons établi un bilan de la contamination de l'activité minière dans la vallée de Milluni. Pour cela, nous avons utilisé des données discrètes mesurées dans les différents compartiments physiques de l'environnement. Ces données ont été ensuite extrapolées en fonction des observations de terrain et de données historiques pour estimer les bilans des contaminants tant pour le milieu liquide que sédimentaire. Par principe de précaution, ces estimations ont été réalisées en utilisant les valeurs minimales des paramètres physiques et chimiques. Ainsi ces estimations fournissent une valeur de base de l'impact générée. Une fois, ces estimations de la contamination établies, elles ont permis de caractériser la contamination dans les différentes parties de la vallée et les comparer avec des données ponctuelles ou générales d'autres régions du monde.

Ces estimations de flux et ces bilans ont permis d'établir que le Val de Milluni est sévèrement affecté par l'activité minière passée, mais également d'en quantifier l'importance.

Dans ce qui suit, sont rappelés quelques points importants de ce bilan de contamination.

IV.4.1 Conclusions sur la contamination des sédiments

- Les sédiments constituent un stock plus ou moins permanent des métaux dans la vallée, avec notamment les sédiments précipités dans les plaines d'inondation pendant la saison sèche qui représentent un stock transitoire. Les métaux peu solubles restent stockés dans la vallée en raison des sédimentations préférentielles causées par les lacs Milluni Chico et Grande. Ce dernier lac constitue actuellement le principal piège des sédiments, et le transport des sédiments vers l'aval de ce lac doit être considéré comme négligeable.
- Les volumes de déchets produits par l'activité minière sont d'au moins 225 milles m³ répandus dans toute la vallée, dont 10.5% du volume est composée par du minerai frais.
- L'ancien lac de Milluni Chico a eu un rôle de stockage de sédiments très important lors des débuts de l'activité minière. Ce lac aurait reçu à lui seul 228 milles m³ des sédiments qui ont pratiquement causé son remplissage. En revanche, le Lac de Milluni Grande n'a été rempli que pour 1.2% de son volume.
- Dans le stock des sédiments calculés, les métaux lourds représentent 17% de ce stock, dont 92% de Fe. Cela est en accord avec la richesse en pyrite dans le gisement de Milluni source principal en métaux de la vallée.
- La majeure quantité de métaux est logée dans les déchets miniers frais, toutefois les métaux labiles (notamment Zn et Mn) présentent aussi des stocks importants en aval du système dans les minéraux produits par précipitation lors de saisons sèches. Sn et Pb semblent être accumulés par des processus de sédimentation dans le lac Milluni Chico.

- Le rapport entre Fe et Pb et Fe et Mn a montré que ces deux éléments n'ont pas pour source principale la mine de Milluni.
- L'enrichissement des stocks est très important en général pour tous les métaux si ces enrichissements sont référencés à la croûte terrestre (Fig. IV.8).
- L'établissement des stocks spécifiques (Tab. IV.II) a permis de relativiser les stocks de la région contaminée par rapport aux stocks spécifiques de la région minéralisée non exploitée. Cela a permis d'avoir une mesure réelle de l'impact de la mine. Par exemple, la simple création d'un canal temporaire dans le secteur de Jankho Kkota (J8) a perturbé fortement le contenu en As des sédiments du secteur. En outre, cela a également permis de faire ressortir que les sédiments sont fortement contaminés par l'arsenic même à l'exutoire du lac Milluni Grande (G8, Fig. IV.10).
- Bien que les concentrations et les stocks en métaux lourds dans les sédiments de Milluni soient remarquables par rapport aux concentrations normales de la croûte terrestre et aux des sédiments non contaminés de la région, ils existe dans le monde des contaminations des sédiments plus marquées par l'activité minière, tout particulièrement dans des milieux carbonatés (Tab. IV.IV). Toutefois, les stocks trouvés à Milluni pour Zn, As, Cu et Cd sont très importants pour un milieu si acide, et du même ordre que ceux de plusieurs sites dans le monde (Tab. IV.III).

IV.4.2 Conclusions sur la contamination des eaux

- Les MES ne représentent pas un intérêt majeur dans la contamination en métaux des eaux présentant une telle acidité. Le rôle majeur de la contamination revient aux flux liquides, cela concerne fortement les régions en aval.
- Etant données les fortes concentrations en métaux des eaux de la région, un enjeu majeur de la contamination dans la vallée est l'évolution des eaux stockées dans le lac de Milluni Grande. Pour cela il a été établi un bilan hydrologique qui a permis de calculer le stock de métaux en phase dissoute dans le lac et de le comparer avec les stocks de métaux dans les sédiments du lac. L'importance des stocks de Zn, Mn, Cd, Ni et Cu en phase dissoute, a ainsi pu être mise en évidence.
- Les flux de métaux lourds en phase dissoute sortants de la vallée sont plus fortement contrôlés par les variations des débits que par les concentrations des eaux. Toutefois ces flux sont influencés par l'abondance d'un métal donné dans le minerai et par les processus géochimiques qui l'affecte. Ainsi, chaque élément a révélé des particularités dans la valeur de ses flux.
- Le bilan hydrologique du lac de Milluni Grande a permis d'établir une moyenne des exportations de métaux lourds dissous.
- La comparaison des exportations annuelles en métaux du principal effluent de la mine (M1) et celles du lac de Milluni Grande a permis de montrer que la Mine de Milluni était la principale source de la contamination de la vallée pour Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, une source unique pour As, Cd et Sn, et une source secondaire pour Pb.

- Le Río Milluni reçoit 6-7% des exportations en métaux issues du lac, tout le restant allant être traité pour alimenter les robinets de La Paz. Toutefois, cette rivière reçoit l'eau pendant la saison humide lors des concentrations les plus fortes en métaux lourds de l'année, et ainsi les éléments labiles (Zn, Mn, Cd et Pb) constituent un problème de contamination à prendre au sérieux.
- Finalement, les flux spécifiques obtenus dans cette étude sont gigantesques. Ils sont seulement comparables au cas d'étude d'Iron Mountain pour l'effluent de la mine. Les flux sortants du lac de Milluni Grande sont comparables avec ceux d'autres sites miniers avec des drainages acides, comme White's Dump et Mineral Creek (Tab. IV.IX). Les sites miniers à pH tamponnés présentent des flux de métaux très faibles comparés au site de Milluni. Seuls les grands bassins à fort pouvoir tampon d'une superficie une centaine de fois inférieure, présentent des flux nets comparables à ceux générés par le bassin de Milluni.

En résumé, la contamination des sédiments dans la vallée de Milluni est grave ; la contamination des eaux y est beaucoup plus sévère que celle des sédiments, et beaucoup plus dangereuse en terme de toxicité parce qu'elle est facilement mobilisable et qu'elle impacte directement et fortement l'aval du bassin.

Chapitre V

Historique et évolution de la contamination sédimentaire dans le Val de Milluni

V.I Introduction

Le Val de Milluni offre des conditions naturelles exceptionnelles pour étudier l'évolution géochimique et environnementale de la région, et en particulier l'impact de l'activité minière au cours du temps. Cette analyse historique est possible grâce à la présence de sédiments lacustres et de tourbières qui ont la capacité d'enregistrer l'évolution géochimique d'un système naturel (Martinez Cortizas *et al.*, 2002b).

Cette approche a été largement utilisée tant dans des sites peu ou pas contaminés que contaminés. Les études sur des sites peu contaminés ont permis de déterminer, de façon inattendue, que les activités industrielles ont causé une contamination en métaux lourds à échelle globale, plus particulièrement en plomb au cours des derniers siècles, même dans des environnements très lointains de centres industriels, comme dans le cercle Arctique ou dans des écosystèmes de montagnes très élevées (Valette-Silver, 1993 ; Hong *et al.*, 1994 ; Renberg *et al.*, 1994 ; Shotyk, 1996 ; Shotyk *et al.*, 1996 ; Shotyk *et al.*, 2000 ; Shotyk, 2002 ; Callender, 2003 ; Hernandez *et al.*, 2003). Les études sur sites proches de sources de contamination ou au sein de sites contaminés ont montré presque toujours une grande cohérence entre l'enregistrement géochimique et les données historiques des activités humaines développées dans ces régions (Valette-Silver, 1993 ; Nieminen *et al.*, 2002 ; Sonke *et al.*, 2003). De plus, des travaux réalisés dans des sites miniers ou à proximité ont révélé que dans certains cas, l'activité minière était pratiquée depuis plus longtemps que supposé au départ. En effet durant certaines périodes antiques, les ressources minérales ont été exploitées à une échelle vraiment importante (Nriagu, 1996 ; Martínez-Cortizas *et al.*, 1997 ; West *et al.*, 1997 ; Leblanc *et al.*, 2000 ; Martinez Cortizas *et al.*, 2002a ; Mighall *et al.*, 2002 ; Borrego *et al.*, 2004).

A Milluni, la présence d'une suite de lacs et de tourbières donne l'opportunité d'effectuer l'étude d'enregistrements géochimiques sédimentaires de la contamination métallique et de son évolution à travers la vallée. Pour cela 8 carottes ont été échantillonnées (§ II.1.3.1 et II.2.2.3). Les paramètres physico-chimiques de ces carottes ont été étudiés (§ Annexe 4) pour analyser dans un second temps lesquels pouvaient représenter un intérêt majeur pour l'étude géochimique et la datation complète. Dans ce qui suit, sont présentés les résultats des trois carottes les plus significatives situées le long du Val de Milluni (T1, T4 et G0, Fig. V.1).

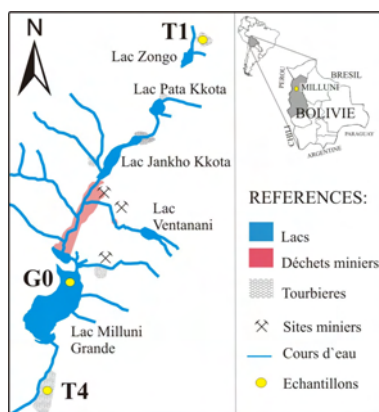


Figure V.1. Localisation schématique des carottes étudiées dans le Val de Milluni.

V.II Etude physique, géochimique et datation au ^{210}Pb des carottes sédimentaires du lac « Milluni Grande » et des tourbières « Milluni Grande Salida » et « Zongo »

Nous présenterons d'abord les résultats obtenus pour la carotte sédimentaire du lac Milluni Grande (G0, Fig. V.1) et ensuite ceux concernant les deux tourbières (T1 et T4, Fig. V.1). La comparaison entre les carottes a pour but de mettre en évidence les variations régionales potentielles de l'impact de l'activité minière. Dans tous les cas la profondeur notée pour chaque échantillon font référence à la profondeur maximale de l'intervalle échantillonné.

V.II.I Carotte du lac de Milluni Grande (G0)

La carotte prélevée à l'amont du lac de Milluni Grande a été étudiée d'un point de vue physico-géochimique et minéralogie. Cette approche combinée a pour objectif de comprendre l'origine et l'évolution de la contamination métallique au sein de la carotte en relation avec les caractéristiques des sédiments.

V.II.I.1 Description de la colonne sédimentaire et de conditions physico-chimiques le long du profil de la carotte G0

Les variations sédimentaires le long de la carotte sont importantes (Fig. V.2). Toutefois, la granulométrie fine des sédiments et les structures sédimentaires indiquent principalement des environnements de basse énergie probablement lacustres. Nous détaillons ensuite la description sédimentaire du fond au niveau superficiel de la carotte.

Les sédiments fins de la base de la carotte, de 45 à 50 cm de profondeur, ont une couleur marron ocre et possèdent des structures sédimentaires qui indiquent des conditions d'exposition à l'air ayant produit un assèchement pour cette période d'enregistrement sédimentaire (Fig. V.2).

Au-dessus de la partie basale, de 45 à 27 cm de profondeur, la sédimentation est plutôt fine, avec des intercalations de sables fins et de quelques niveaux grossiers, dans certains cas avec stratification plane. Les intercalations de sables y reflètent probablement de petits épisodes de sédimentation dans un environnement plus énergétique que l'actuel, avec des épisodes ponctuels ou saisonniers de précipitations ou de fontes de glaciers plus accentués. Des concrétions d'oxydes sont présentes le long de ce segment, comme dans les niveaux allant de 33 à 30 cm de profondeur, où ils sont très abondants. Il est probable que la matrice de ce niveau de sable fin était riche en oxydes de Fe et Mn, et que l'action de la diagenèse ait favorisé aussi leur précipitation, en oblitérant presque le sédiment originellement déposé. Pour cette portion, les *facies* sédimentaires peuvent être interprétés comme des enregistrements sédimentaires lacustres où a prédominé la décantation, avec certains épisodes ponctuels plus énergétiques (Fig. V.2).

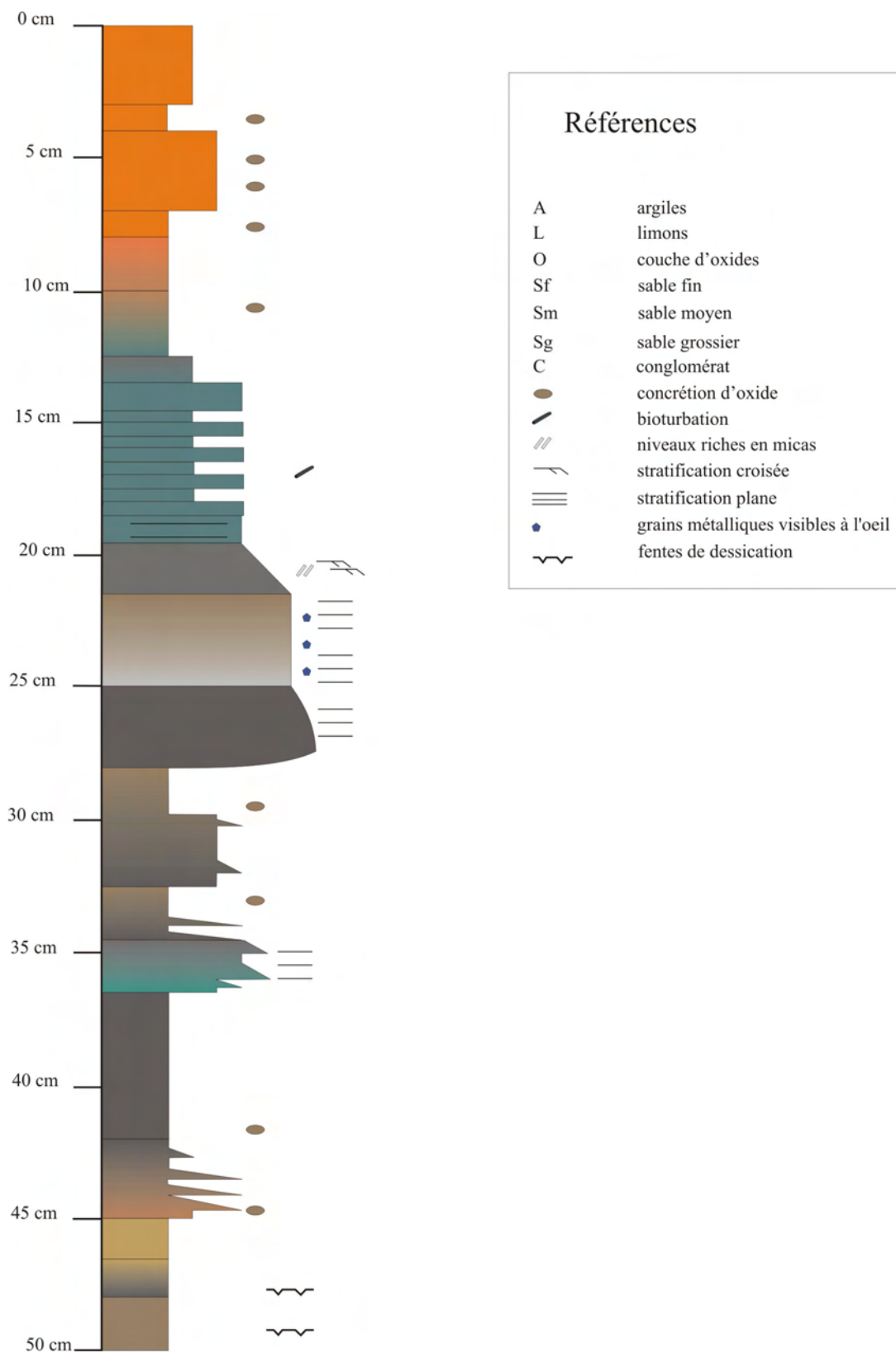


Figure V.2. Colonne stratigraphique de la carotte de Milluni Grande.

En remontant dans la carotte, un changement lithologique important s'opère dès 27 cm, avec la présence de bancs de sables moyens à grossiers, et même de conglomérats. Cette séquence sableuse est de granulométrie décroissante avec des stratifications entrecroisées indicatrices d'un flux unidirectionnel, ainsi que de bioturbation. Ceci serait compatible avec l'installation d'un petit delta ou d'une plaine d'inondation. Ce changement d'environnement sédimentaire serait la conséquence, soit d'une baisse du niveau du lac (assèchement) ou d'une augmentation des apports sédimentaire (progradation sédimentaire). La dernière possibilité caractéristique d'un environnement plus énergétique pourrait expliquer la granulométrie plus grossière (jusqu'à des conglomérats) et la présence des grains des minéraux métalliques plus denses. En outre, il n'existe pas d'évidences physiques d'un assèchement à ce niveau comme pour la section basale.

Dès treize centimètres de profondeur les couleurs deviennent plus ocrées, cela est corrélé à un fort changement du potentiel d'oxydoréduction et de pH (Fig. V.3). La partie supérieure de la carotte est dominée par des couleurs ocrées et oranges et une granulométrie très fine à fine. Les couleurs ocrées et oranges indiquent la forte présence des oxydes de fer. Dans certains secteurs de la carotte (de 4 à 6 cm), le sédiment prélevé est composé en majorité d'oxydes faiblement consolidés, mais avec un nombre important de petites concrétions d'oxydes. La très fine granulométrie des sédiments de la portion supérieure reflète un environnement de très faible énergie où les processus de sédimentations principaux sont la décantation et la précipitation.

En conclusion, la carotte reflète une séquence de sédiments qui a été principalement sous l'eau du lac, sans exposition aérienne, à l'exception de la portion basale. Il est intéressant de remarquer que ce lac situé dans une vallée de haute montagne, exhibe une sédimentation relativement fine, et ce pendant la majorité de l'enregistrement sédimentaire, sans présenter de *facies* de conglomérats anarchiques.

Les conditions physico-chimiques, reflétées par l'analyse du pH, Eh et de la densité, présentent une forte variation le long de la carotte (Fig. V.3). C'est dans cette carotte que le pH varie le plus parmi celles prélevées. En surface, le pH des sédiments de la carotte est 2.4, puis il augmente rapidement jusqu'à 6 à 20 cm de profondeur. Plus en profondeur, il reste aux alentours de cette valeur jusqu'à environ 40 cm de profondeur, pour diminuer ensuite qu'à 4.5 au fond de la carotte. Le profil de potentiel redox (Eh) est complémentaire de celui du pH. Il commence en surface par des valeurs très oxydantes (400 mv) et finit à partir de 20 cm de profondeur par des valeurs réductrices aux alentours de -100 mv. Finalement, la densité montre des variations importantes avec la profondeur qui semblent être fortement corrélées aux variations lithologiques (Fig. V.3).

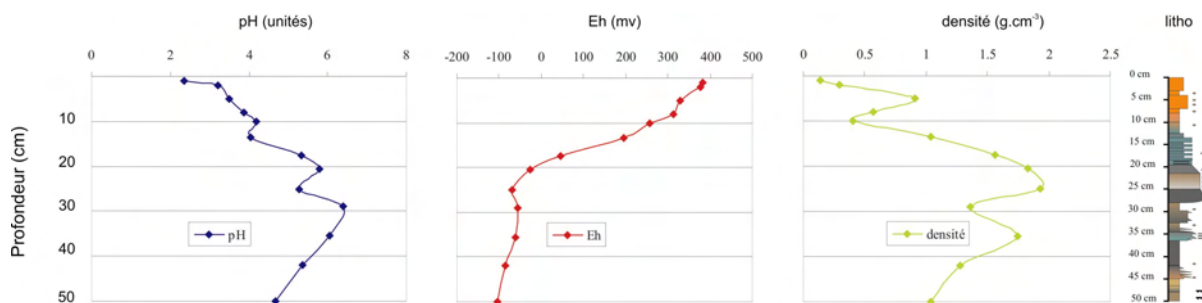


Figure V.3. Variations de paramètres physico-chimiques le long de la carotte du lac de Milluni Grande.

V.II.2 Taux de sédimentation pour la carotte de Milluni Grande établi à partir de la datation ^{210}Pb

Pour estimer le taux de sédimentation de la carotte G0, la méthode au ^{210}Pb a été utilisée. Cette méthode a une résolution maximale d'environ 120 ans. Plusieurs niveaux de la carotte ont été analysés car l'hypothèse d'un taux de sédimentation très important était *a priori* privilégiée, compte tenu du fait qu'une grande quantité de déchets a été déposée par l'activité minière dans le secteur de Milluni Chico en amont du lac Milluni Grande, et en raison de la modification du lac par la construction d'un barrage pour élever le niveau de base du lac.

La datation au ^{210}Pb a relevé un taux de sédimentation moyen de 1.3 mm/a pour les derniers 110 ans. Ce taux est beaucoup plus bas que les taux enregistrés pour des lacs modifiés par l'action anthropique, souvent au-dessus de 3 mm/a (Couillard *et al.*, 2004 ; Yang *et al.*, 2006). En outre, une comparaison du taux enregistré au Milluni Grande avec différents taux de sédimentation des lacs dans le monde (compilation issue d'une recherche sur la littérature existant sur ce sujet) est montrée sur la figure V.4. Dans cette figure, les lacs ont été classés en trois types selon leur surface : grands lacs (>500 Km²), lacs moyens (<500 et >10 Km²) et petits lacs (<10 Km²). Le lac de Milluni Grande rentre par sa taille dans la dernière des catégories, son taux est proche et légèrement inférieur à la moyenne des études des petits lacs. Des taux plus faibles que celui du lac Milluni Grande ont été enregistrés dans des petits lacs des régions arctiques et dans des grands lacs de la planète (Fig. V.4).

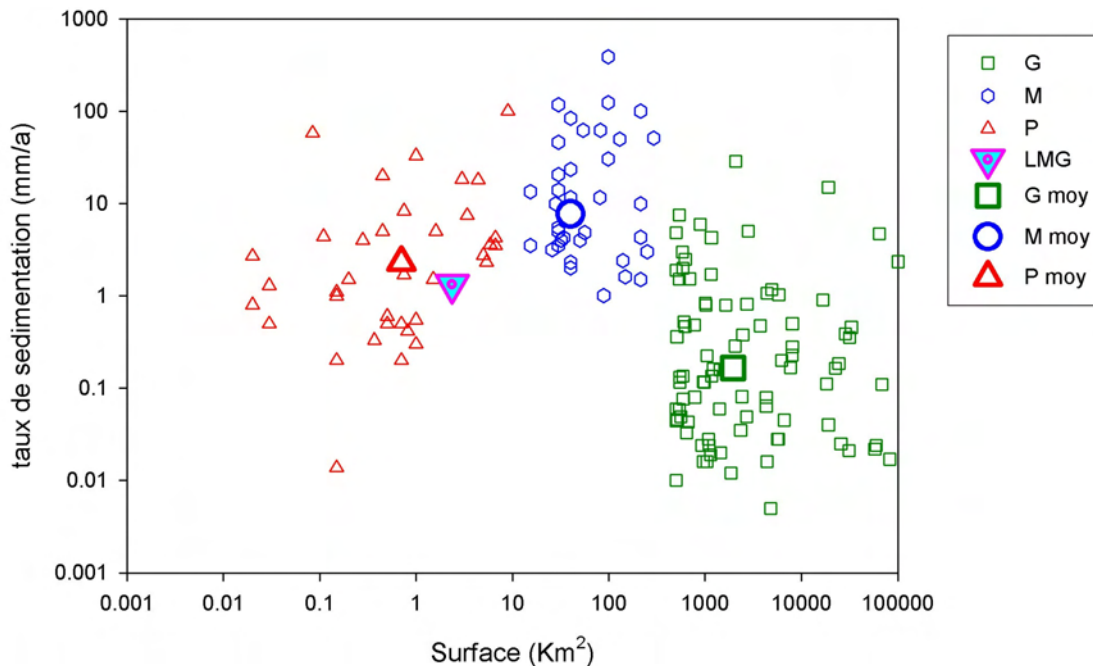


Figure V.4 Distribution des taux de sédimentation en fonction de la surface des lacs. Trois catégories distinctes peuvent être observées : grand (G), moyen (M) et petits (P) lacs. Le lac Milluni Grande (LMG) se trouve en dessous de la moyenne (moy) des taux de sédimentation des petits lacs (P moy) et des lacs moyens (M moy), et au-dessus de la moyenne des grands lacs (G moy). Les données pour les grands lacs sont majoritairement celles utilisées par

Hinderer et Einsele (2001) ; les autres tailles de lacs et quelques grands lacs ont été compilés de plusieurs autres publications (Boulangé *et al.*, 1981 ; Brush *et al.*, 1982 ; Callender *et al.*, 1989 ; Callender et Robbins, 1993 ; Abbott *et al.*, 1997 ; Erten, 1997 ; Boma et Rogala, 1998 ; Findlay *et al.*, 1998 ; Boma, 1999 ; Goslar *et al.*, 1999 ; Dean et Schwalb, 2000 ; Benoit et Rozan, 2001 ; Boyle, 2001 ; Brenner *et al.*, 2001 ; Cisterna *et al.*, 2001 ; Appleby, 2004 ; Birks *et al.*, 2004 ; Byrne *et al.*, 2004 ; Couillard *et al.*, 2004 ; Colombo *et al.*, 2005 ; Flower *et al.*, 2006 ; Dixit *et al.*, *in press*).

La valeur de taux de sédimentation pour la carotte G0 du lac Milluni Grande présentée dans la figure V.4 est une valeur moyenne (1.33 mm/a) pour toute la section datée. Mais le taux de sédimentation a varié le long du dernier siècle, comme indiqué par la quantité détectée de ^{210}Pb (Fig. V.5a). La sédimentation peut être aussi exprimée en quantité de matière déposée dans une surface unitaire pendant une durée de temps définie ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$, Fig. V.5b). Cette façon d'exprimer le taux de sédimentation est plus abstraite, mais elle permet de s'affranchir de la densité des sédiments. A partir de ces variations des taux de sédimentations pour chaque intervalle de sédiments datés ont été calculés (Fig. V.5b et c). Logiquement le niveau de surface présente un taux de sédimentation beaucoup plus élevée que les sections plus profondes de la carotte, en raison du manque de compactage reflété en partie par la densité des sédiments (Fig. V.5a). Avec la profondeur, la sédimentation montre une tendance à la décroissance des taux (Fig. V.5b et c). Mais on observe un pic dans le taux de sédimentation pour la période comprise entre 1951 et 1996. Le taux maximal se situe entre 1957 et 1969, en coïncidence avec une période d'intense activité minière pour la Bolivie et à partir des années 50, où le prix de l'étain a augmenté de 100%.

V.II.1.3 Concentrations des éléments métalliques le long du profil de la carotte G0

Une étude des concentrations des éléments métalliques a été menée dans la carotte. Pour cela, treize échantillons ont été sélectionnés pour caractériser les différents niveaux de la carotte en fonction de changements lithologiques et de paramètres physico-chimiques. Parmi ces treize niveaux, deux niveaux un superficiel (à 5 cm) et autre plus profond (à 34 cm) ont été analysés en triplicat pour évaluer de possibles hétérogénéités des échantillons analysés.

L'établissement des diagrammes de concentration en fonction de la profondeur permet de déterminer des profils des différents éléments. La comparaison de ces profils permettra de définir des groupes d'éléments qui ont varié de manière similaire dans la carotte.

V.II.1.3.1 Groupe des éléments A

Un premier groupe d'éléments est constitué par : Al, Ba, U, Sc, Th, REE. Ces éléments présentent des profils semblables (Fig. V.6). Ces éléments ont des sources minéralogiques associées notamment aux silicates (Al, Ba, Sc), aux phosphates (U, Th, REE) et oxydes primaires (U). Ces trois types de minéraux ont une même origine paragénétique dans le Val de Milluni, le granite. Ce groupe d'éléments reflète donc notamment les apports lithologiques via les processus d'altération et d'érosion de l'amont du bassin.

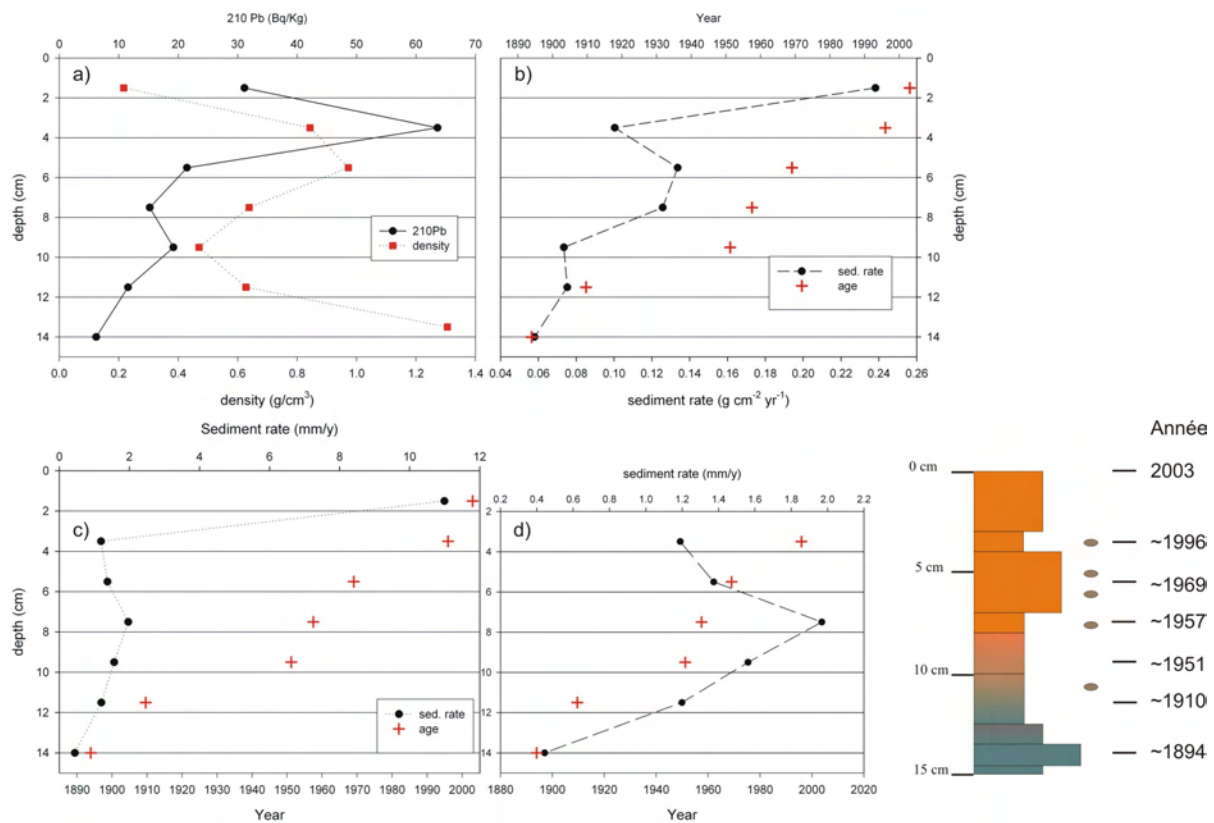


Figure V.5. a) Valeurs de densité et du ^{210}Pb dans la section de la carotte où la datation a été possible par cette méthode. b) Taux de sédimentation exprimée en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$, et âge des sédiments. c) Taux de sédimentation exprimé en mm/y et âge, d) zoom sans la section superficielle. A droite colonne sédimentaire et âge des portions.

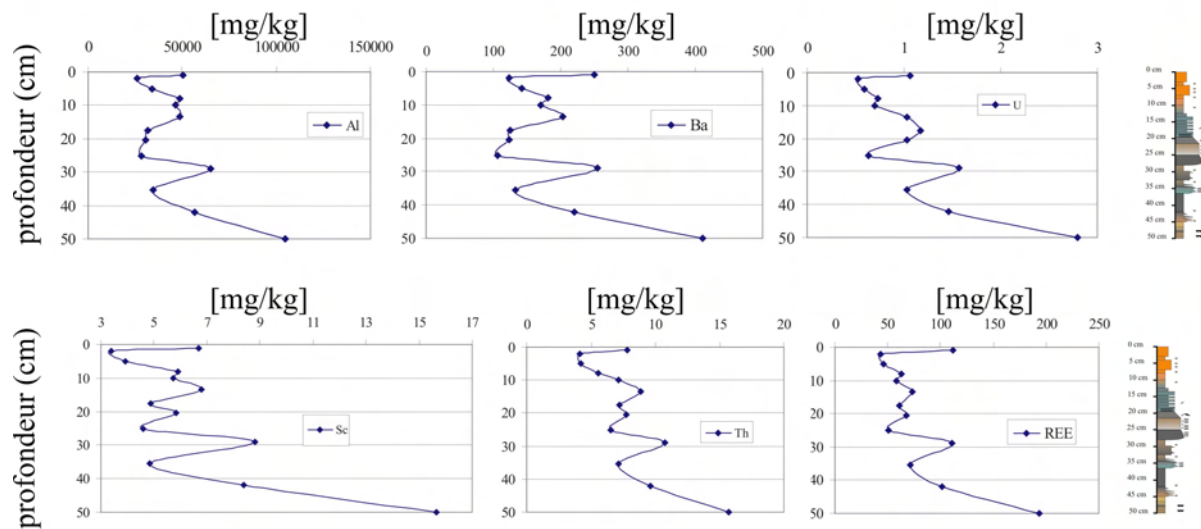


Figure V.6. Profils de concentrations en fonction de la profondeur pour Al, Ba, U, Sc, Th, REE.

De toute évidence, l'augmentation des concentrations de tous ces éléments (Fig. V.6) montre que l'apport de l'amont du bassin a été assez important pour la portion la plus ancienne de la carotte, puis a été ensuite plus réduite. D'un point de vue sédimentaire, il est possible d'envisager que cette variation des teneurs ait un rapport avec le recul et la diminution des apports érosifs dû au glacier en amont dans le Val de Milluni. En outre, un recul glaciaire devrait favoriser le dépôt de sédiments d'origine granitique dans les lacs de l'amont de la vallée. Toutefois d'un point de vue géochimique, l'augmentation des concentrations des éléments de ce groupe dans la portion basale du profil, peut refléter tout simplement des concentrations plus élevées associées à la présence des argiles plus abondantes à ce niveau que dans les portions plus superficielles. En effet, les argiles sont très riches en Al et Sc qui peuvent être inclus dans la matrice minérale en substitution de Si. Ba est facilement localisé en position de cation interchangeable. Th, U et les REE sont des éléments ayant souvent un comportement similaire dans l'environnement (Fleet, 1989), bien que leur analogie puisse être remise en cause dans les sols (Aubert *et al.*, 2004), et ont une affinité à se retrouver en association dans les fractions fines et avec la matière organique.

Comme on peut le voir sur la figure V.6, à l'exception de l'échantillon de surface, la section supérieure de la carotte est très appauvrie en ces éléments. Les faibles concentrations peuvent être dues au fait que l'activité minière a généré une source très importante de sédiments avec colmatage du lac de Milluni Chico situé en amont par les déchets miniers (§ IV), qui ont empêché le transfert de sédiments en provenance de l'amont du bassin versant ; en outre, le déficit d'argiles produit en amont n'a pas favorisé l'adsorption de ces éléments ; comme en témoigne la remontée des concentrations en surface, il semble qu'avec la fin de l'exploitation minière la sédimentation des argiles provenant de l'amont du bassin permet à nouveau une augmentation de la présence des éléments de ce groupe.

V.II.1.3.2 Groupe des éléments B

Un deuxième groupe est constitué par les éléments suivants Mn, Zn, Cd, Cu, Co et Ni (Fig. V.7). La tendance de ce groupe est de présenter des profils de concentrations plus ou moins analogues, avec notamment des concentrations plus élevées dans le secteur intermédiaire de la carotte. Par comparaison avec le groupe antérieurement décrit, les profils ici sont plus hétérogènes, et on peut notamment en trouver facilement des différences ponctuelles entre eux.

Zn et Cd partagent une tendance très similaire, avec une concentration maximale associée à un niveau de sables situé à 35 cm de profondeur. De façon générale, les concentrations plus élevées sont associées à la présence de sables dans la carotte. Au contraire, les niveaux à granulométrie les plus fines ne présentent pas de concentrations importantes. Les concentrations de Zn et Cd sont très faibles en surface de la carotte. Cela peut s'expliquer par la forte acidité et l'Eh très oxydant dans les eaux et sédiments qui favorisent la mise en solution des ces éléments.

Mn, Cu, Co et Ni ont des profils plus particuliers. Mn et Cu partagent un même ordre de concentration, moins concentrés Co et Ni se retrouvent dans un autre ordre de concentration. Le profil de concentrations de Mn, Zn et Cd s'apparent fortement au profil de pH (Fig. V.3). En effet, il est bien connu que les oxydes de Mn sont fortement contrôlés par le pH et l'Eh, ces deux paramètres contrôlent

également la solubilité des sulfures, et notamment celle de la sphalérite (source de Zn et Cd). La figure V.8 présente les relations entre pH et concentration totale de ces métaux dans les sédiments de la carotte G0.

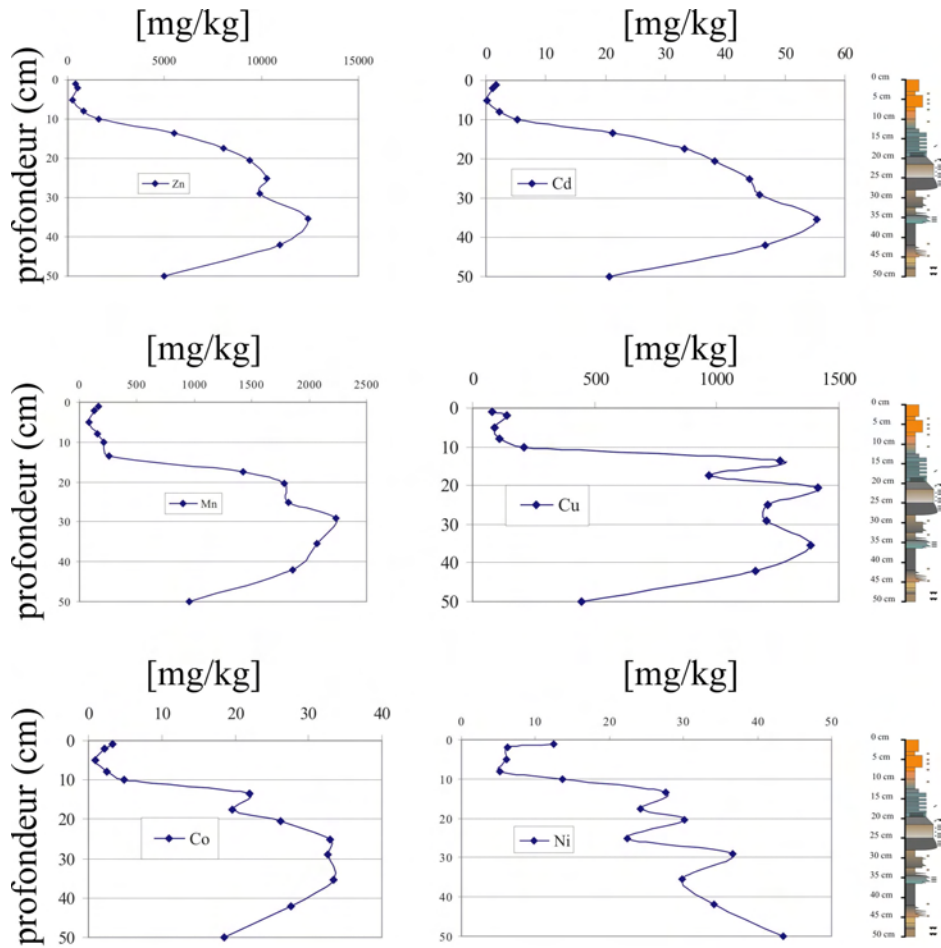


Figure V.7. Profils de concentrations en fonction de la profondeur pour Zn, Cd, Mn, Cu, Co et Ni.

Les corrélations entre les éléments du groupe B et le pH dans les sédiments de la carotte G0 sont significatives et positives corroborant le fait que la décroissance du pH entraîne une augmentation de la solubilité des métaux. La relation la plus significative entre le pH et les métaux est pour Mn ($r^2=0.858$, $p=0.001$, $n= 12$), suivi de Cd ($r^2=0.830$, $p=0.003$, $n= 12$) et Zn ($r^2=0.826$, $p<0.001$, $n= 12$). Les relations pour Co ($r^2=0.776$, $p=0.002$, $n= 12$) et Cu ($r^2=0.693$, $p<0.001$, $n= 12$), sont légèrement moins significatives la moins significative étant pour Ni ($r^2=0.525$, $p<0.001$, $n= 12$). Cela pourrait signifier que les concentrations de ce groupe d'éléments dans la carotte du lac Milluni Grande ne reflètent pas les véritables conditions de sédimentation, mais plutôt des processus géochimiques de précipitation-dissolution pendant la diagenèse des sédiments déposés dans le lac. Toutefois, des variations similaires comme celles observées pour Zn et Cd argumentent à faveur des variations dues à une origine commune, et très probablement liée à la sédimentation des minéraux contenant ces éléments comme la sphalérite.

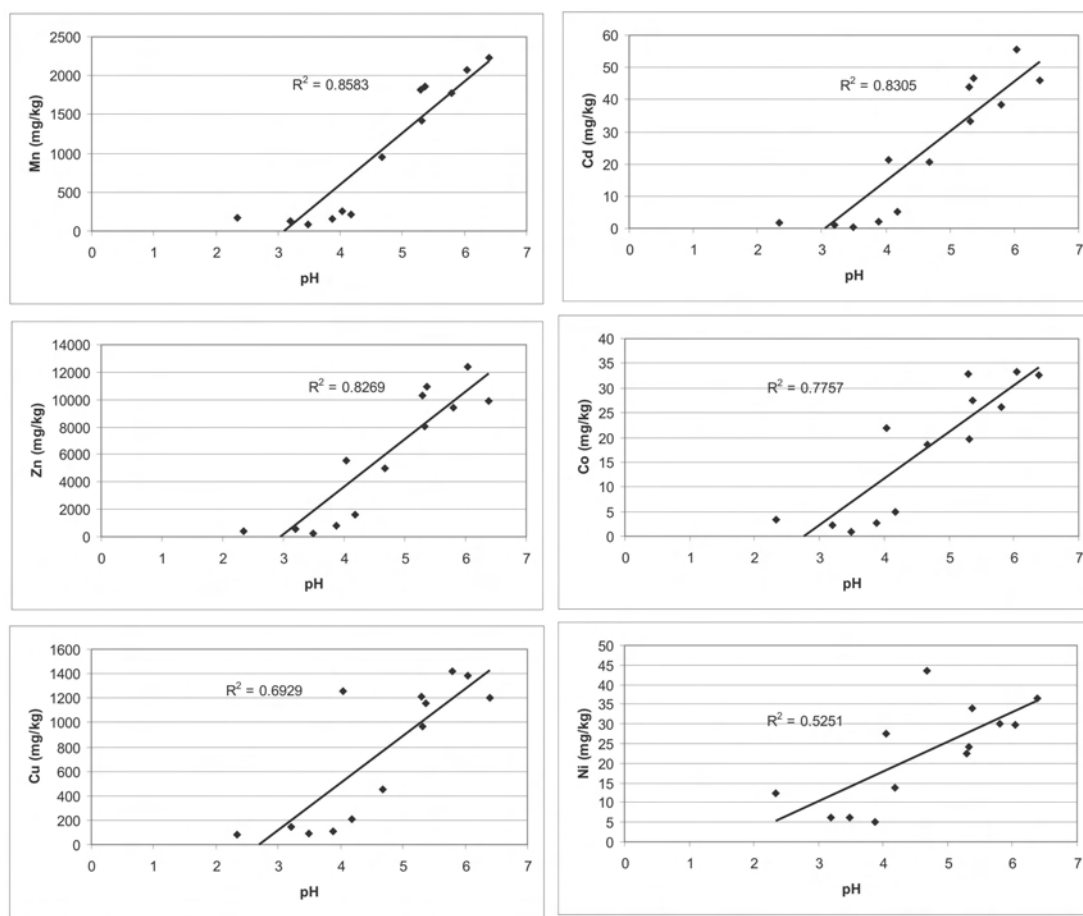


Figure V.8. Relations entre les concentrations en Mn, Cd, Zn, Co, Cu et Ni et le pH dans les sédiments de la carotte G0.

Les relations entre concentrations en métaux lourds du groupe B et le potentiel redox (Eh) ont été aussi établies. Les corrélations entre les concentrations en métaux et l'Eh sont négatives et sont similaires à celles trouvées pour le pH, bien que Co et Ni soient mieux corrélées avec le potentiel redox qu'avec le pH. Les coefficients de corrélation entre Eh et métaux du groupe B sont les suivantes : Co, $r^2=0.823$, $p=0.115$, $n=12$; Zn, $r^2=0.821$, $p=0.001$, $n=12$; Mn, $r^2=0.814$, $p=0.009$, $n=12$; Cd, $r^2=0.814$, $p=0.152$, $n=12$; Ni, $r^2=0.797$, $p=0.132$, $n=12$; Cu, $r^2=0.624$, $p=0.008$, $n=12$. Ainsi, il semble que pour Mn, le pH soit un facteur de contrôle légèrement plus important que le potentiel d'oxydoréduction. Pour Zn, Cu et Cd, ces deux paramètres physico-chimique (Eh et pH) semblent d'importants facteurs de contrôle, alors que pour Ni et Co, le potentiel redox est bien plus significatif dans le contrôle de leurs concentrations. En outre, les représentations de relations entre les concentrations de métaux et le potentiel redox (Fig. V.9 et V.10) montrent qu'il y a systématiquement une donnée qui s'éloigne de la tendance linéaire générale. Cet échantillon, qui présente en général une teneur en métal faible par rapport au potentiel redox de la tendance générale, est systématiquement celui de la portion basale de la carotte (Fig. V.9 et V.10). Comme déjà signalé, cette portion de la carotte présente des structures de dessèchement (Fig. V.2). A la différence

du reste de la carotte, ces sédiments ne sont probablement pas le résultat d'un dépôt en milieu aquatique, et malgré tout, l'Eh mesuré est négatif (Fig. V.3).

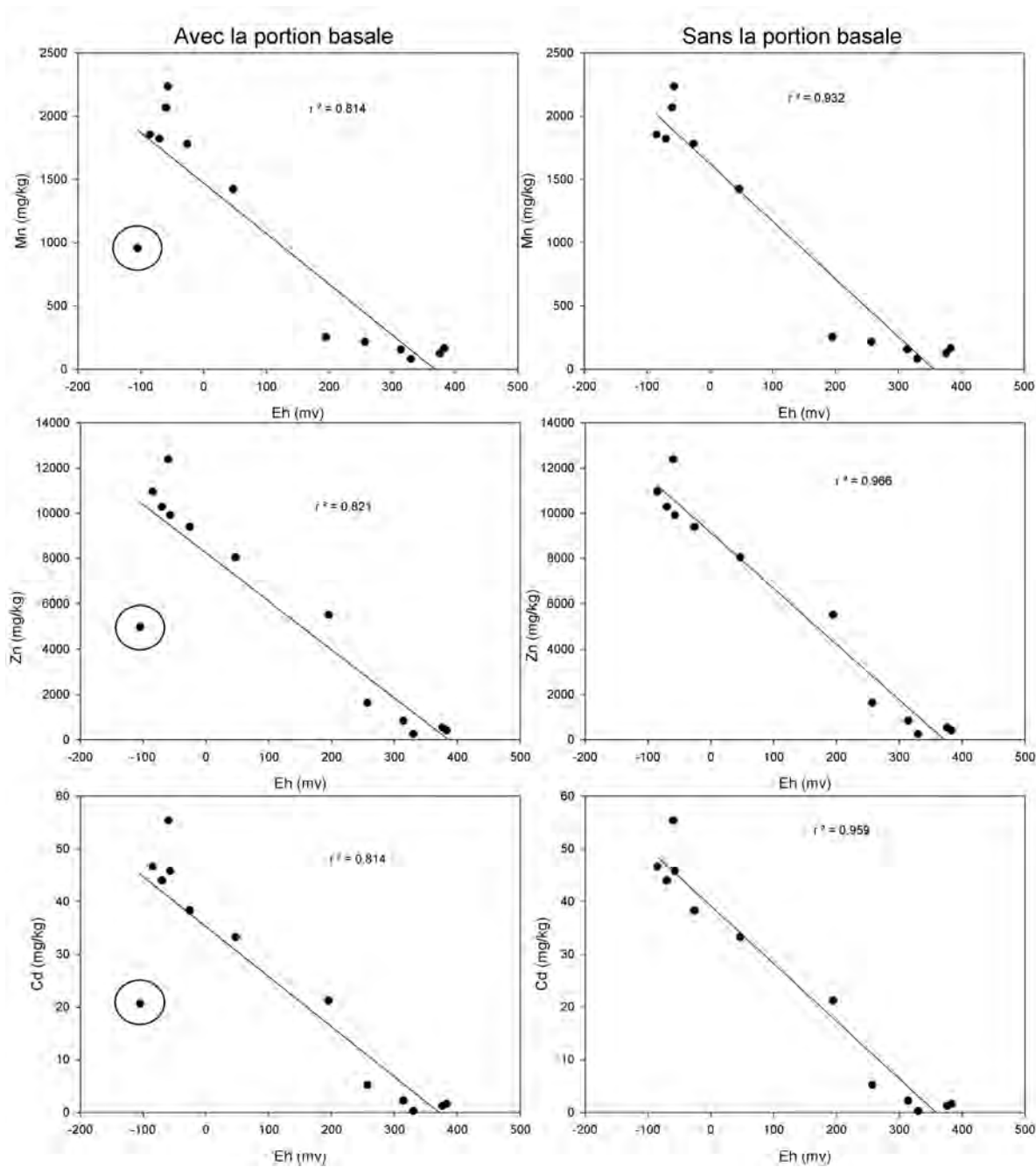


Figure V.9. Relations entre Eh et concentrations en Mn, Zn, Cd des sédiments de la carotte G0 ; le point encadré concerne la portion basale de la carotte. A gauche, relation considérant l'intégrité de la carotte ; à droite, relation sans prendre en compte la portion basale de la carotte.

Les corrélations établies en excluant cet échantillon sont améliorées (Zn, $r^2=0.966$, $p=0.002$, $n=11$; Cd, $r^2=0.956$, $p=0.104$, $n=11$; Mn, $r^2=0.932$, $p=0.018$, $n=11$; Co, $r^2=0.913$, $p=0.075$, $n=11$; Cu, $r^2=0.824$, $p=0.014$, $n=11$; Ni, $r^2=0.788$, $p=0.104$, $n=11$, Fig. V.9 et V.10, à gauche), à l'exception de Ni.

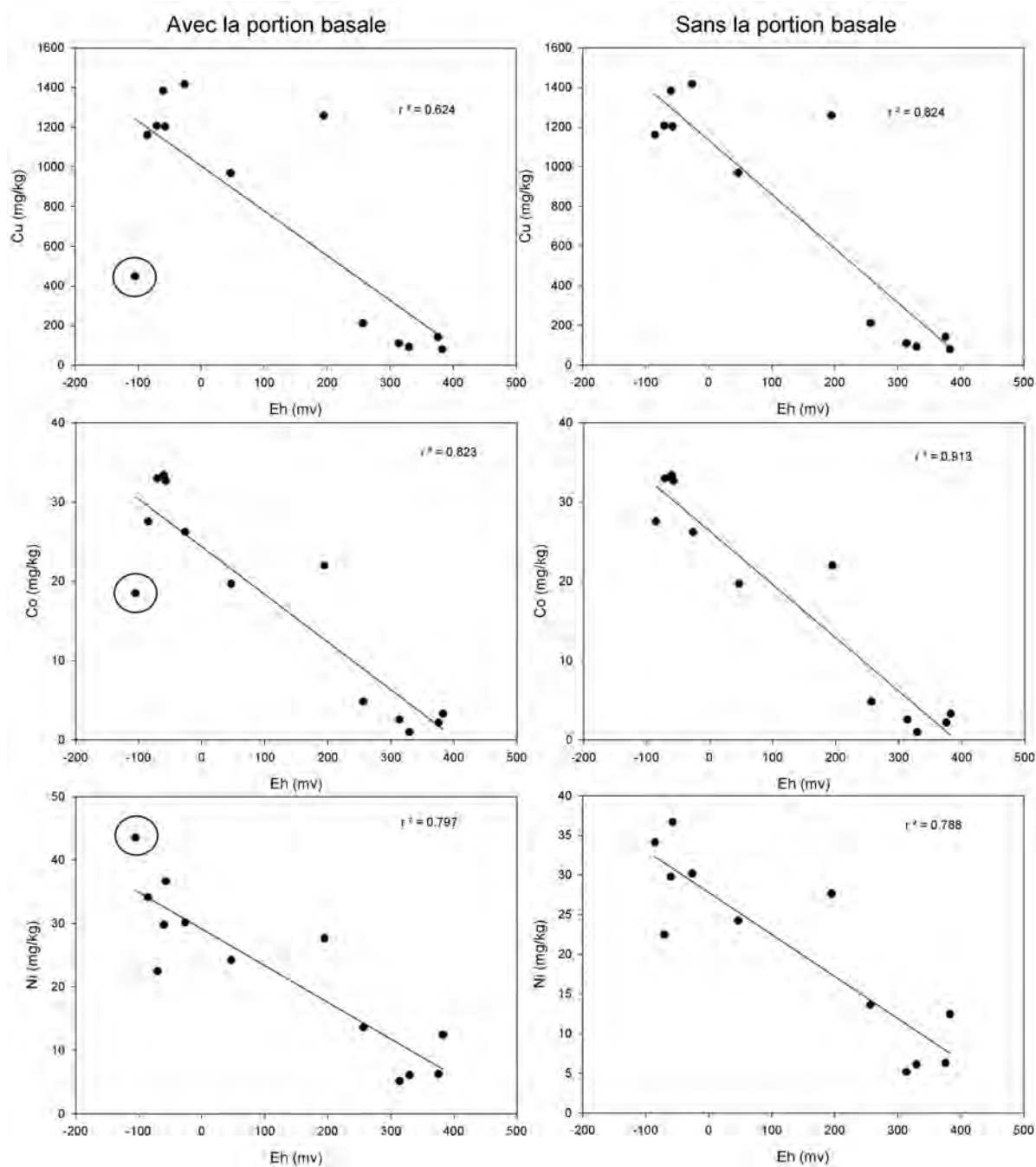


Figure V.10. Relations entre Eh et concentrations en Cu, Co, Ni des sédiments de la carotte G0 ; le point encerclé représente la portion basale de la carotte. A gauche : relation considérant l'intégrité de la carotte ; à droite : relation sans prendre en compte la portion basale de la carotte.

Toutefois, on n'observe pas d'amélioration de la relation entre les concentrations de métaux et le pH en excluant cet échantillon de la portion basale de la carotte G0 (Mn, $r^2=0.859$, $p=0.002$, $n=11$; Cd, $r^2=0.834$, $p=0.005$, $n=11$; Zn, $r^2=0.830$, $p=0.001$, $n=11$; Co, $r^2=0.776$, $p=0.004$, $n=11$; Cu, $r^2=0.714$, $p<0.001$, $n=11$; Ni, $r^2=0.686$, $p<0.001$, $n=11$).

Ces valeurs éloignées de la tendance globale de la relation entre concentration des métaux-Eh pour l'échantillon de la section basale, peuvent s'interpréter comme le résultat d'un dépôt de métaux dans un environnement Eh plus oxydant que la valeur actuelle de la carotte qui aurait empêché la précipitation ou favorisé la solubilité des minéraux portant ces métaux. Cette variation pourrait aussi être interprétée comme le résultat de la dissolution des minéraux entraînant un déficit de concentration en métaux dans les sédiments analysés, mais cette possibilité semble exclue en raison des évidences lithologiques d'un environnement oxydant pendant la sédimentation.

Toute la carotte, à l'exception de la section basale, présente donc des concentrations en métaux du groupe B en relation étroite avec les paramètres physico-chimiques (Eh et pH) et de sédimentation. Cela semble indiquer que les concentrations enregistrées dans la carotte ne sont pas forcément celles qui ont été déposées pendant la sédimentation. Pour vérifier le fait que les concentrations sont liées à la précipitation pendant la diagenèse ou à la sédimentation des minéraux primaires sources de ces métaux, une étude microscopique de sédiments serait indispensable.

V.III.3.3 Groupe des éléments C

Un dernier groupe d'éléments peut être identifié ; il est composé de : Fe, As, Ag, Sn, Pb, Bi (Fig. V.11). Ce groupe d'éléments a la particularité de présenter des concentrations très élevées dans les premiers 13 cm de profondeur de la carotte. Quatre éléments (Ag, Sn, Pb, Bi) présentent un pic des concentrations à 13 cm de profondeur. L'arsenic présente un pic à 10 cm de profondeur, tandis que la concentration maximale de Fe est notée à 2 cm. En fait, ce groupe d'éléments montre généralement une concentration maximale dans le secteur le plus oxydé de la carotte, à l'exception de Bi.

Les relations entre les concentrations de ces éléments et les paramètres physico-chimiques sont moins significatives que celles du groupe antérieur (B). Les concentrations de Fe sont négativement corrélées à celles des éléments du groupe B, négativement corrélées avec le pH (Fe, $r^2=0.390$, $p<0.00001$, $n=12$) et positivement avec l'Eh (Fe, $r^2=0.625$, $p<0.00001$, $n=12$, Fig. V.12). Les concentrations maximales de Fe sont enregistrées dans les sédiments de la carotte au pH les plus acides et au Eh les plus oxydants (Fig. V.12). Les nuages de points de ces relations sont plus dispersés que celles des métaux du groupe B et en conséquence, les r^2 sont moins significatifs. Toutefois, il semble que ces deux paramètres ont joué un rôle important dans le contrôle de la concentration en Fe dans la carotte.

Les relations entre les concentrations des autres éléments de ce groupe et le pH (As, $r^2=0.0331$, $p<0.015$, $n=12$; Ag, $r^2=0.208$, $p<0.001$, $n=12$; Sn, $r^2=0.313$, $p<0.0001$, $n=12$; Pb, $r^2=0.060$, $p<0.00001$, $n=12$; Bi, $r^2=0.252$, $p<0.0001$, $n=12$, Fig. V.13 partie à gauche), ainsi que l'Eh (As, $r^2=0.112$, $p=0.015$, $n=12$; Ag, $r^2=0.104$, $p=0.084$, $n=12$; Sn, $r^2=0.184$, $p<0.001$, $n=12$; Pb, $r^2=0.021$, $p=0.046$, $n=12$; Bi, $r^2=0.177$, $p<0.251$, $n=12$, Fig. V.14 partie à gauche) ne présentent pas de relations significatives.

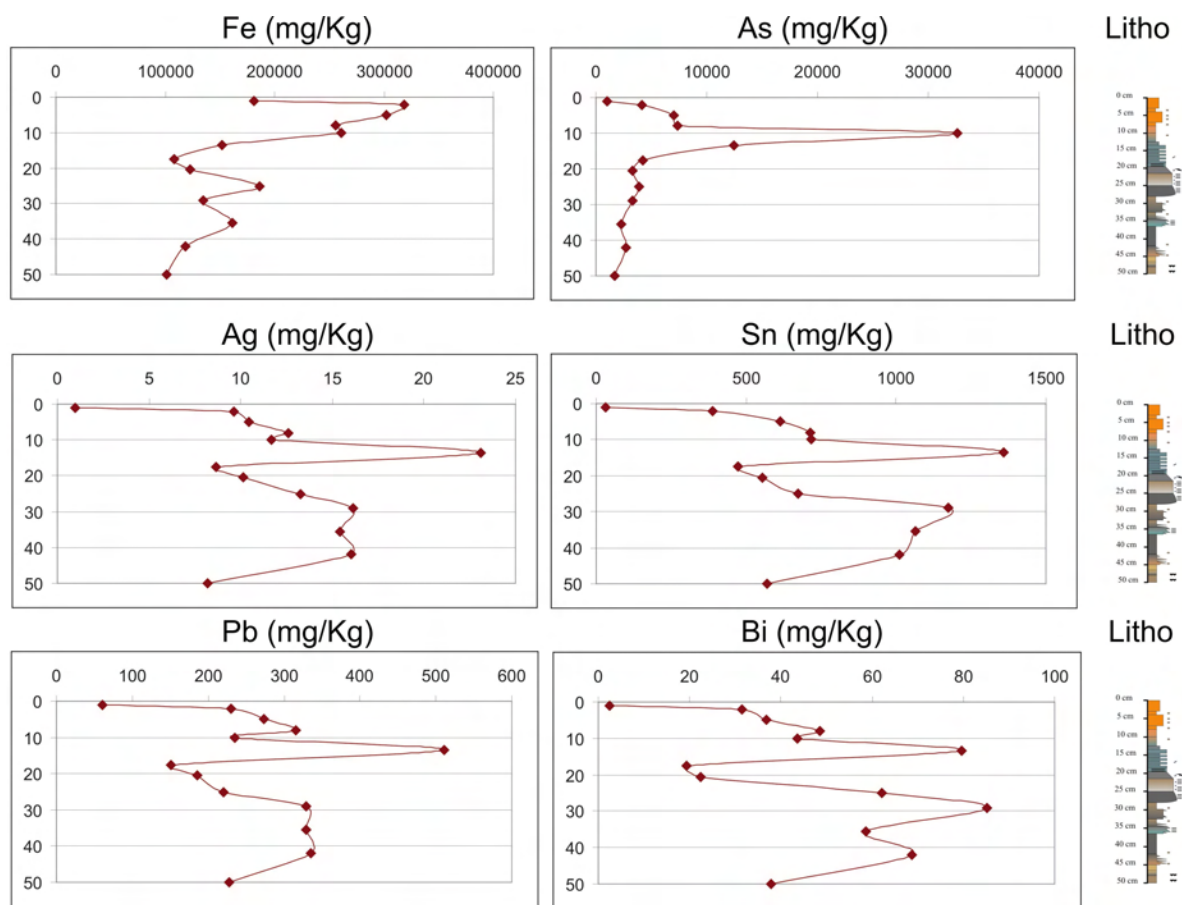


Figure V.11. Profils de concentrations en Fe, As, Ag, Sn, Pb et Bi, en fonction de la profondeur de la carotte G0. A droite se trouve la colonne stratigraphique à l'échelle des profils des éléments, donnée à titre indicatif pour permettre de repérer les conditions sédimentaires correspondant à chaque portion de la carotte (plus de détail voir Fig.V.2).

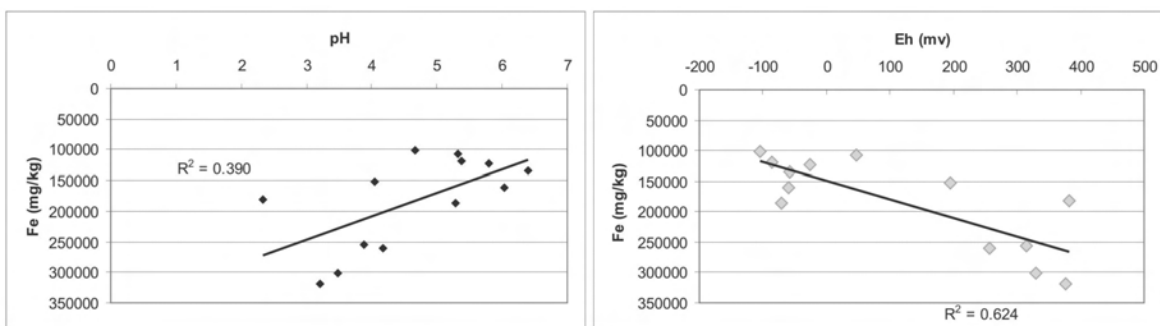


Figure V.12. Relations entre la concentration en Fe et le pH (à gauche) et Eh (à droite) dans la carotte G0.

Dans la section supérieure de la carotte, les concentrations en métaux du groupe d'éléments C présentent des relations positives avec le pH (Fig. V.13 partie à droite, As, $r^2=0.514$, $p=0.068$, $n=5$; Ag, $r^2=0.656$, $p=0.032$, $n=5$; Sn, $r^2=0.699$, $p=0.016$, $n=5$; Pb, $r^2=0.576$, $p=0.006$, $n=5$; Bi, $r^2=0.729$, $p<0.014$, $n=5$) et Eh (Fig. V.14 partie à droite, As, $r^2=0.399$, $p=0.075$, $n=5$; Ag, $r^2=0.774$, $p<0.001$, $n=5$; Sn, $r^2=0.871$, $p=0.174$, $n=5$; Pb, $r^2=0.681$, $p=0.674$, $n=5$; Bi, $r^2=0.795$, $p<0.001$, $n=5$). Cette partie supérieure

de la carotte est influencée principalement par la décantation des oxydes et la précipitation des oxydes de fer. Ces derniers déposés dans les sédiments actuels du lac ont notamment montré lors de l'extraction séquentielle leur capacité à fixer des métaux, notamment As parmi d'autres. A partir de 13 cm de profondeur, ces éléments n'établissent pas de corrélations claires avec ces paramètres. Les concentrations très élevées observées pour les métaux du groupe C se trouvent notamment dans la section supérieure de la carotte en lien avec les conditions environnementales actuelles produites par l'activité minière. Elles peuvent donc être interprétées comme étant dues *sensu stricto* à la contamination minière, à la différence des groupes antérieurs.

On peut noter que deux éléments générés par les drainages acides miniers (Fe et As) présentent des très fortes concentrations dans la section supérieure de la carotte. En outre, des éléments de faible concentration dans la croûte terrestre comme Ag, Sn, Pb et Bi, sont également fortement concentrés à 13 cm. L'argent et l'étain ont pour source des oxydes primaires difficiles à altérer, donc à faible solubilité. On peut penser que leurs concentrations sont associées à la décantation de particules d'oxydes primaires qui constituent ces sédiments à 13 cm de profondeur.

V.II.1.4 Variations des teneurs en carbone et azote dans la carotte

Les teneurs en carbone total (%C) et en azote total (%N) ont été déterminées pour la carotte G0 (Fig.V.15a). Ces deux paramètres permettent de calculer un rapport C/N (Fig. V.15b), dont les valeurs supérieures à 5 sont considérées comme caractéristiques de la matière organique. Un rapport C/N<8 indique une prédominance du plancton et C/N<10 celui des algues lacustres. En revanche, des valeurs C/N>15 indiquent un matériel organique dérivé notamment de plantes terrestres (Leng et Marshall, 2004 ; Sifeddine *et al.*, 2004 ; Bohlin *et al.*, 2006).

Les teneurs en C et N de la carotte sont faibles (Fig.V.15a), mais présentent des fluctuations le long du profil. Le rapport C/N (Fig. V.15b) est en général inférieur à 10 et supérieur à 5, ce qui indique que le matériel pourrait être à dominance d'algues lacustres où des végétaux terrestres dégradés. Toutefois, les niveaux de sables et de sédiments plus grossiers présents entre 24.5 et 35.5 cm (Fig. V.15, lithologie) ont introduit dans la composition de la matière organique un signal C/N plus proche de végétaux terrestres (pic à 24 cm de profondeur).

Des analyses isotopiques en $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{13}\text{C}$ ont été réalisées sur la même carotte. L'isotope stable 15 de l'azote peut donner certains renseignements sur le cycle de cet élément dans l'environnement. Il aide à déterminer notamment les sources inorganiques (0‰ pour des sources atmosphériques) et organiques (-12 à 35‰). Parmi ces dernières, il peut donner des indications sur le caractère animal (-8 à 35‰) ou végétal (-12 à 10‰) de la source, ainsi que sur les sources des alimentations de ces organismes (Louis *et al.*, 2005). En outre, cet isotope permet de caractériser aussi les types de sols, avec une gamme allant de 2 à 8‰, même si des fertilisants ont été utilisés ou non dans les sols, ou si les sédiments d'un bassin sont contaminés (Amiotte-Suchet *et al.*, 1999 ; Bohlin *et al.*, 2006). Dans le cas des sédiments de Milluni Grande, $\delta^{15}\text{N}$ varie entre -9.10 et 0.19‰, avec des fluctuations en général légères, indiquant une matière organique d'origine plutôt végétale aquatique ou terrestre (Fig. V.16a).

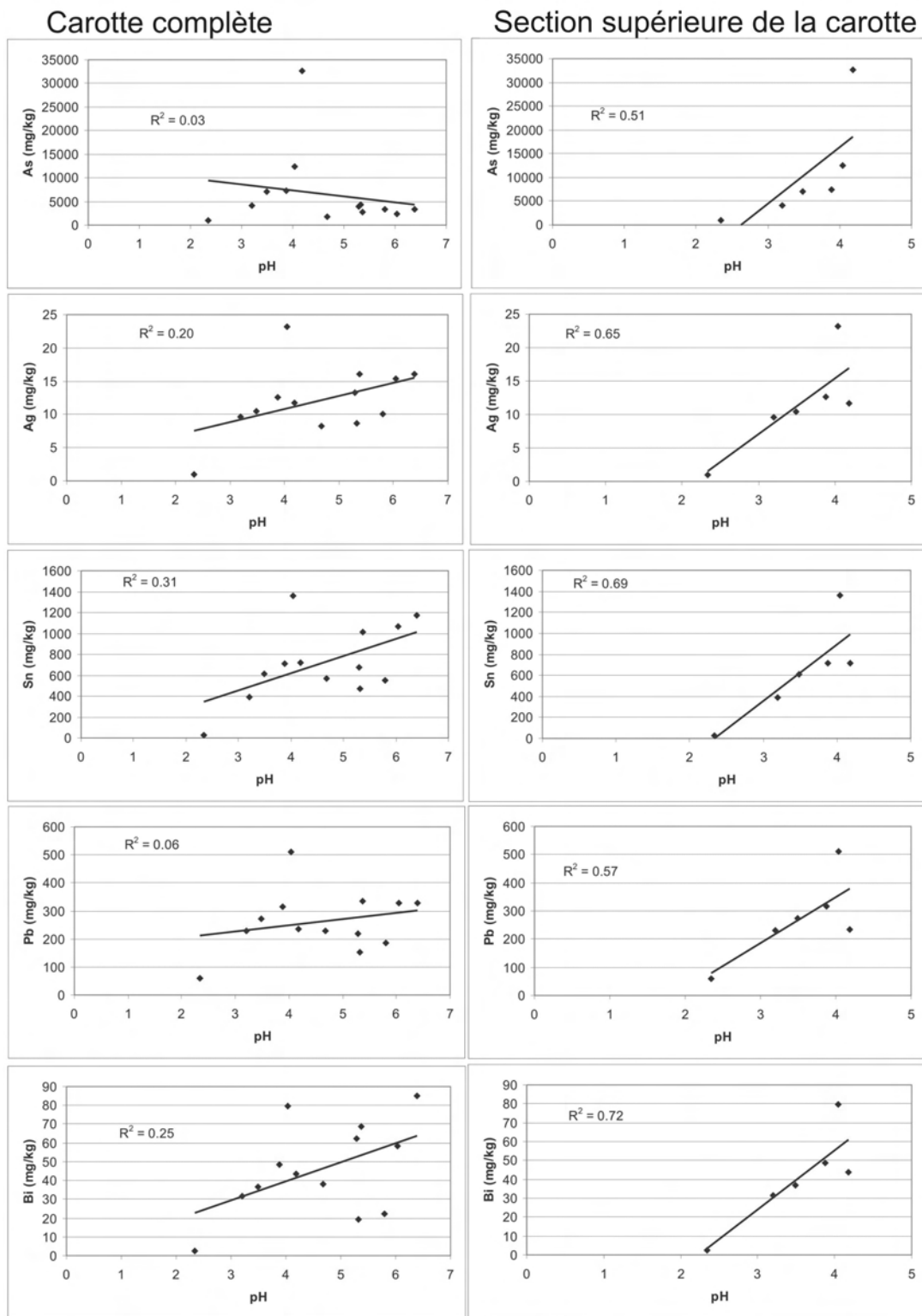


Figure V.13. Relations entre concentrations en As, Ag, Sn, Pb, Bi et pH des sédiments de la carotte G0. A gauche relation considérant l'intégrité de la carotte ; à droite, relation pour la partie supérieure de la carotte.

Carotte complète

Section supérieure de la carotte

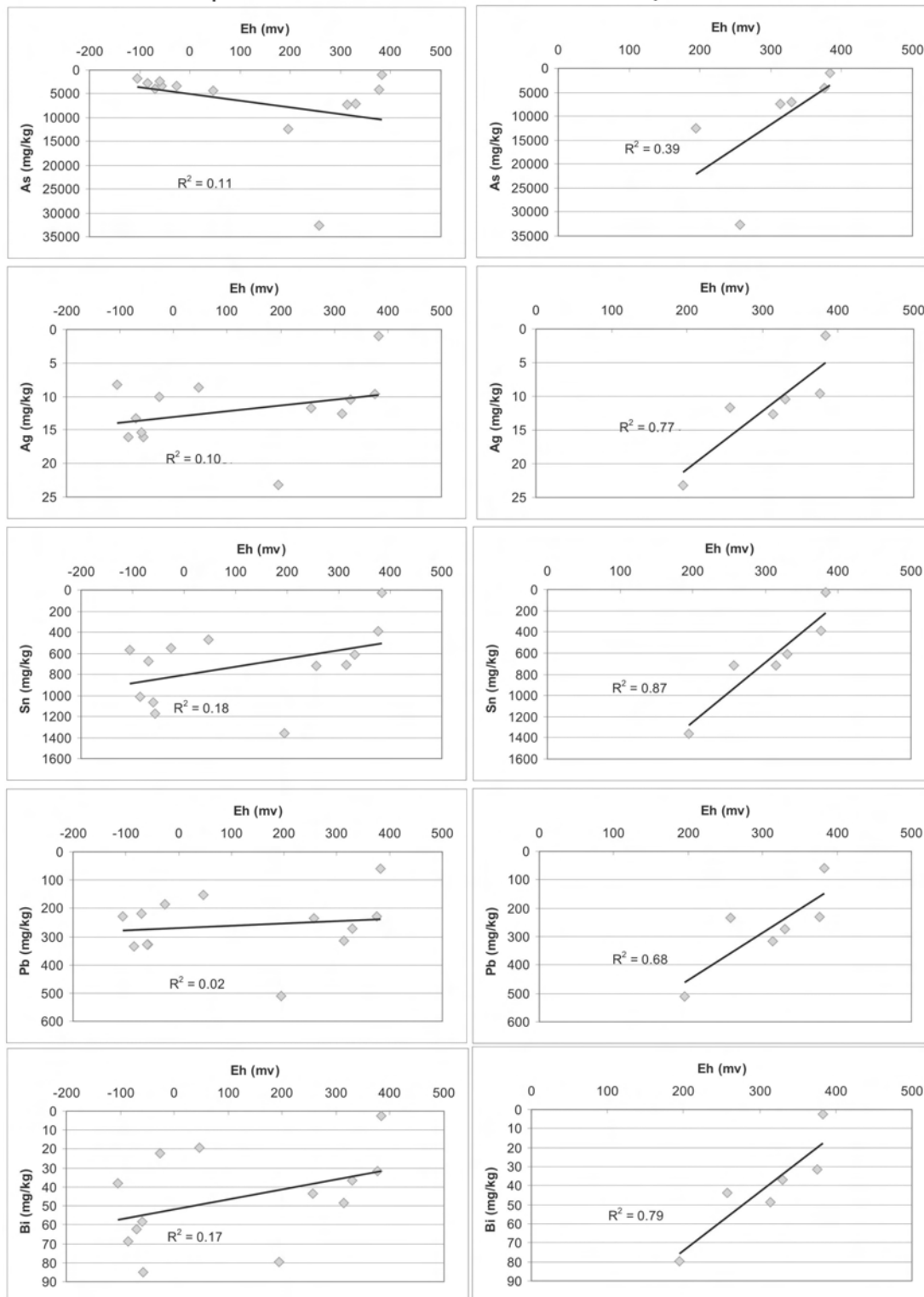


Figure V.14. Relations entre concentrations en As, Ag, Sn, Pb, Bi et Eh; des sédiments de la carotte G0. A droite relation considérant l'intégrité de la carotte ; à gauche, relation pour la partie supérieure de la carotte.

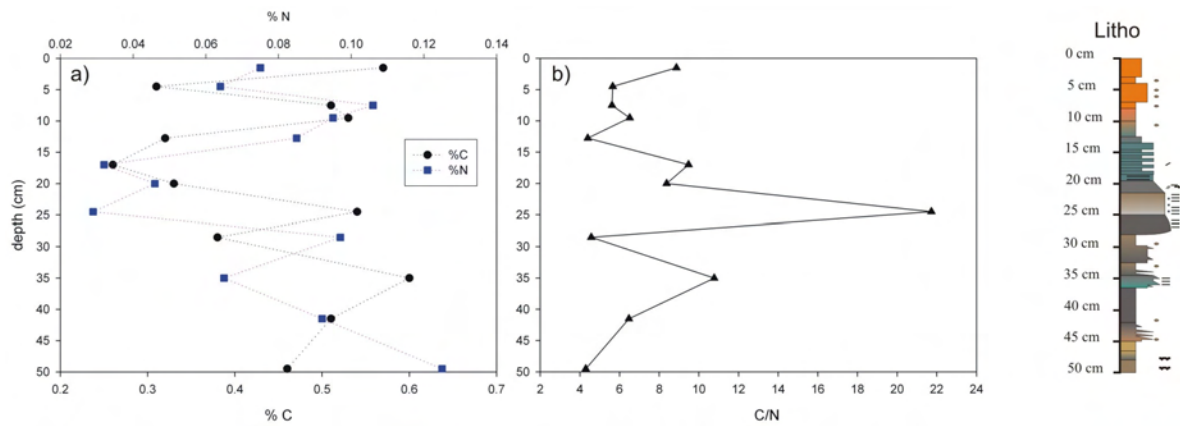


Figure V.15. Profils de teneurs en C et N (a) et du rapport C/N (b) dans la carotte de Milluni Grande (G0). A droite, colonne stratigraphique de la carotte.

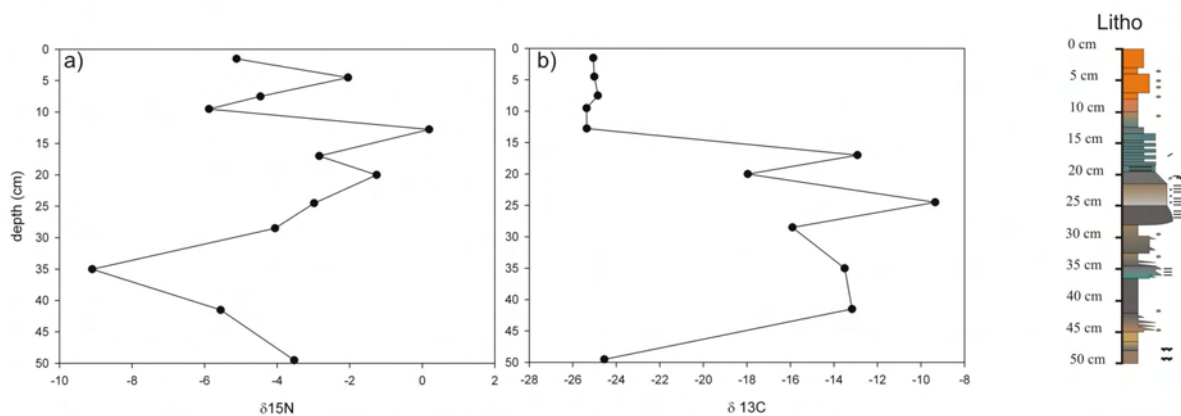


Figure V.16. Variation $\delta^{15}\text{N}$ (a) et $\delta^{13}\text{C}$ (b) le long de la carotte de Milluni Grande (G0). A droite, colonne lithologique de la carotte.

Le carbone rentre dans la composition de la biosphère et de la lithosphère via différents processus. Ainsi, $\delta^{13}\text{C}$ permet de tracer l'origine du carbone et la nature des processus métabolique ou inorganique en raison de son fractionnement (Louis *et al.*, 2005 ; Bohlin *et al.*, 2006). Un fractionnement maximal est observé par réduction bactérienne avec une valeur de $\delta^{13}\text{C}$ atteignant -60‰ (Bohlin *et al.*, 2006). Les valeurs usuelles de $\delta^{13}\text{C}$ dans l'environnement selon leurs sources, sont résumées sur la figure V.17.

$\delta^{13}\text{C}$ de la carotte de Milluni Grande (G0) présente un profil clairement coupé en deux : la section basale, ainsi que la section de surface indiquent des valeurs autour de -25‰ , alors que la section centrale de la carotte présente des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ entre -18 et -9‰ (Fig. V.16b). Les valeurs aux alentours de -25‰ , sont similaires à celles trouvées dans des sédiments des autres lacs américains (Fig. V.17, partie supérieure). En revanche, les valeurs de la fraction intermédiaire sont plus rarement rencontrées. La combinaison du rapport C/N et du $\delta^{13}\text{C}$ permet de différencier l'origine de la matière organique dans les sédiments (Fig. V.18). Trois types peuvent ainsi être différenciés : (1) d'origine algale, (2) d'origine terrestre de plantes C3 et (3) d'origine terrestre de plantes C4 (Meyers, 1994 ; Sifeddine *et al.*, 2004). Les données du lac de Milluni Grande positionnées dans le diagramme C/N versus $\delta^{13}\text{C}$ (Fig. V.18) montrent

que les échantillons reflètent principalement une composition algale. Toutefois, il y a eu un changement important de type d'algues ou de végétation pour la section intermédiaire de la carotte (carrés) avec même une participation de plantes C4, néanmoins pendant une période courte (Fig. V.18). Ce changement de la nature de $\delta^{13}\text{C}$ concorde avec la zone la moins oxydée de la carotte (Fig. V.16b).

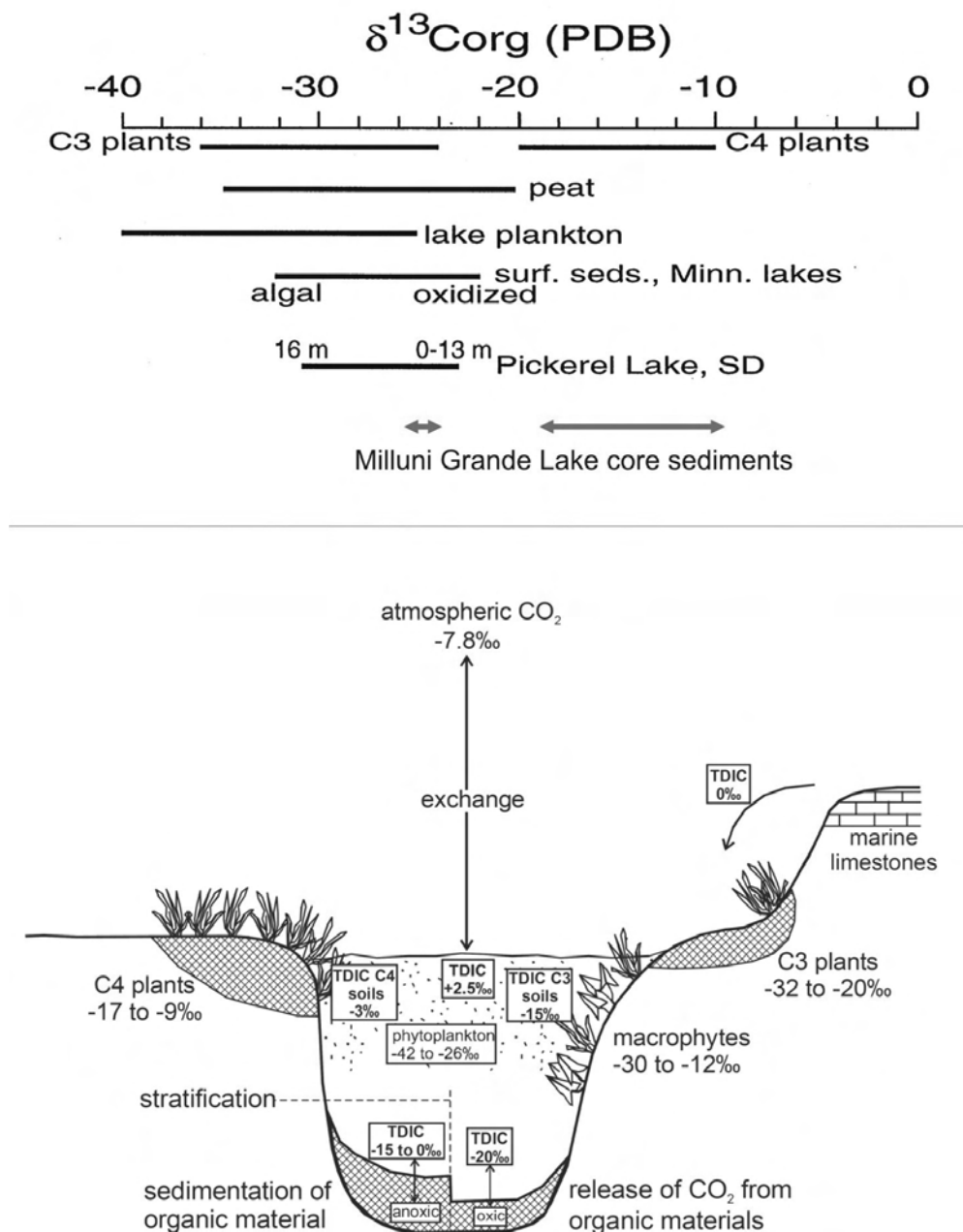


Figure V.17. La partie supérieure indique les valeurs de fractionnement de $\delta^{13}\text{C}$ pour différentes origines biologiques et pour des sédiments des lacs Pickerel et Minnesota (modifié d'après Dean et Schwalb, 2000), ainsi que pour les données de la carotte de lac Milluni Grande (en plus clair). La partie inférieure montre le cycle du carbone et le fractionnement $\delta^{13}\text{C}$ dans l'environnement (selon Leng et Marshall, 2004).

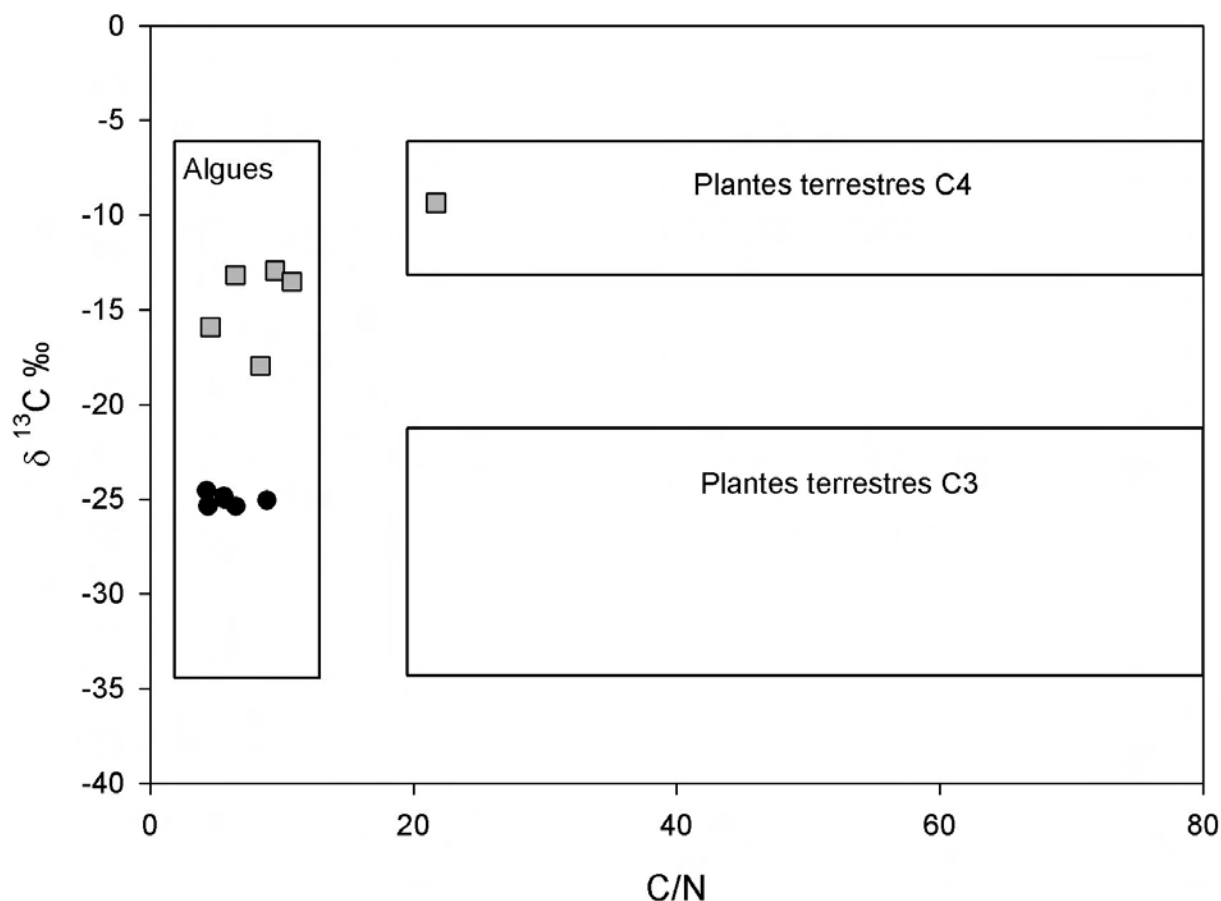


Figure V.18. Diagramme $\delta^{13}\text{C}$ versus C/N pour les données de sédiments de la carotte G0 du lac Milluni Grande. Sont figurées par carrés les zones correspondant aux valeurs usuelles des algues, des plantes terrestres C3 et C4. Les points en noirs sont ceux de la section superficielle et inférieure de la carotte. Les carrés grisés représentent les valeurs de la section intermédiaire.

V.III.5 Minéralogie de la carotte de Milluni Grande

La minéralogie des sédiments de la carotte du lac Milluni Grande a été étudiée à l'aide de la diffraction de rayons X (XRD) et du microscope électronique à balayage (MEB). La figure V.19 montre les spectres XRD pour six niveaux différents de profondeur de la carotte. Tous les spectres sont fortement affectés par le signal des raies du quartz, ce qui donne aux spectres une impression générale homogène. Un autre minéral, l'illite est également commun aux différents niveaux, mais dans une proportion beaucoup plus faible que le quartz. Par ailleurs, la comparaison des différents spectres montre que les deux niveaux les plus superficiels ont des spectres beaucoup moins définis, avec une ligne de base de plus grande intensité par rapport aux autres spectres. Cela est dû au fait que ces niveaux présentent des minéraux mal cristallisés et riches en fer qui génère de la fluorescence en produisant des spectres moins bien définis. A partir de 13 cm de profondeur, la minéralogie se trouve déjà beaucoup moins influencée

par la présence d'oxydes, bien qu'elle conserve encore quelques caractéristiques similaires aux niveaux superficiels. Les spectres des niveaux suivants sont en revanche beaucoup plus nets, en raison de la présence des minéraux primaires, des sulfures, ainsi que d'autres phases minéralogiques bien cristallisées liées au gisement de Milluni (Fig. V.19).

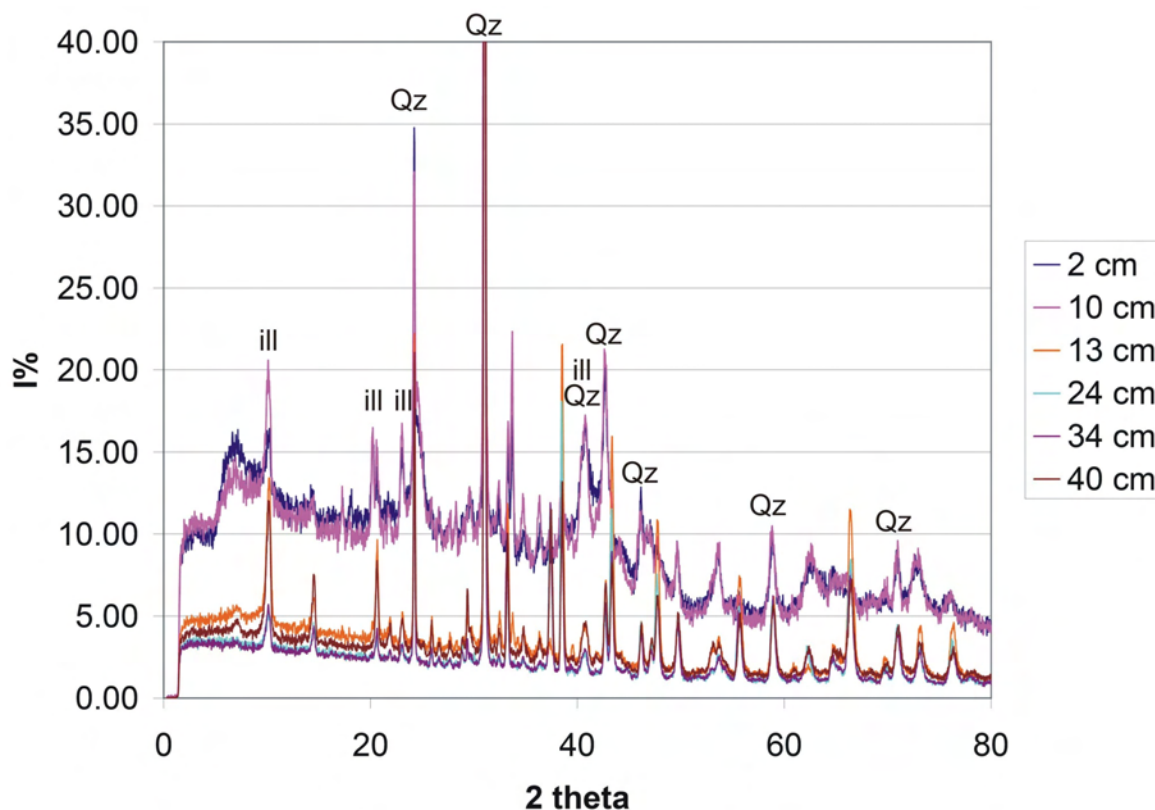


Figure V.19. Spectres XRD pour les différents niveaux des sédiments de la carotte de Milluni Grande. NB : Qz, raies de quartz ; ill, raies d'illite.

Les spectres de la zone oxydée de la carotte (2 et 10 cm de profondeur) ont une minéralogie similaire principalement composé par du quartz et des oxyhydroxides de fer mal cristallisés (goethite, et jarosite en plus faible proportion), avec une présence faible d'argiles (illite). Les concentrations élevées d'arsenic (Fig. V.11) dans ce secteur des sédiments très oxydés de la carotte, sont dues à l'association de cet élément avec les oxydes de fer (comme cela a été montré par les extractions séquentielles et les études minéralogiques pour les sédiments de fond du lac Milluni Grande, G8). Toutefois, seul un petit pic bien défini est observable sur la raie principale de l'arsénolite dans le diffractogramme des sédiments prélevés à 10 cm de profondeur de la carotte (que l'on pourrait détecter aussi dans les spectres de 2 et 13 cm). Il serait le seul indice de la présence en trace d'un minéral riche en As.

A partir de 13 cm de profondeur, les sédiments de la carotte sont moins oxydés, comme l'indique le changement du potentiel d'oxydoréduction (Fig. V.3) et la couleur de la carotte (Fig. V.2). Ainsi, le diffractogramme révèle alors une plus grande préservation des minéraux altérables par oxydation, comme

la pyrite (Fig. V.20), qui est très minoritaire dans les niveaux superficiels pour pouvoir être détecté par XRD. La chlorite est aussi présente à partir de ce niveau, à l'état de trace.

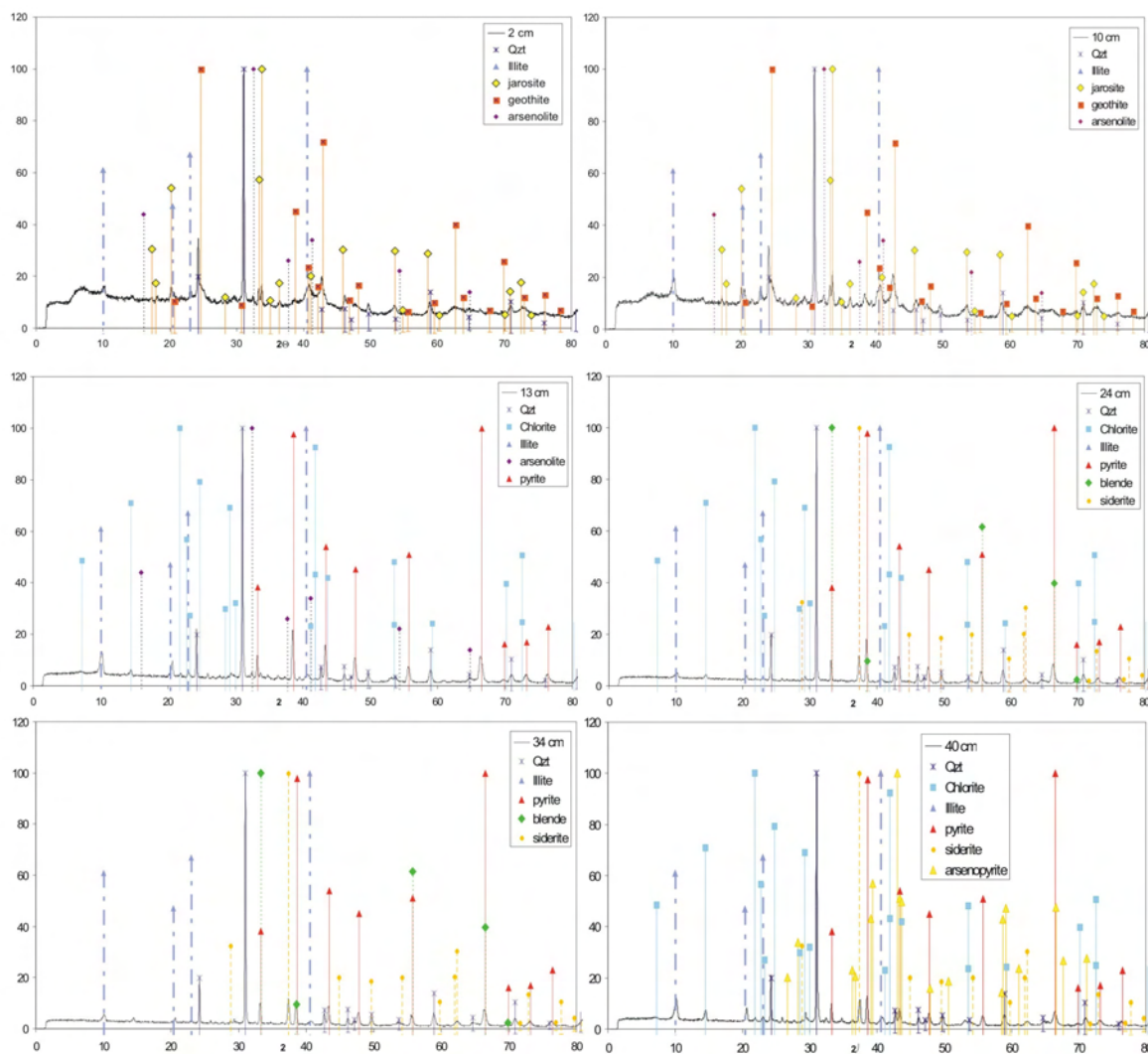


Figure V.20. Détail des diffractogrammes analysés pour des sédiments de 6 niveaux différents de la carotte G0.

La minéralisation de la Mine de Milluni se trouve clairement préservée à partir du diffractogramme à 24 cm de profondeur de la carotte. Ainsi, à partir de ce niveau et des suivants, on note non seulement une préservation des sulfures, comme la blende (sphalérite) très susceptibles d'altération dans les conditions actuelles du lac, mais aussi de la sidérite à l'état de traces (Fig. V.20) dont la présence est en accord avec un pH plus élevé que celui trouvé dans les niveaux superficiels (Fig. V.3).

Les fractions minéralogiques minoritaires ont été étudiées par MEB. Ces microimages reflètent aussi une variation de la minéralogie le long de la carotte (Fig. V.21). La partie supérieure de la carotte présente des caractéristiques très similaires aux images obtenues pour les sédiments du lac Milluni (Fig. III.13k et l ; III.15). On retrouve le type de minéralogie riche en oxydes, en minéraux primaires résistants à l'altération tels que le quartz, et les argiles, notamment des illites. Ces caractéristiques sont encore

trouvées à 10 cm de profondeur de la carotte (Fig. V.21), et comme pour les niveaux les plus superficiels, on n'observe que de petits grains de pyrites (Fig. V.21a) relativement altérés ou de cassitérites (Fig. V.21b). Les oxyhydroxides de fer (goethites et jarosites, Fig. V.20) forment des amas irréguliers (Fig. V.21c) qui peuvent être mélangés avec des petites fractions minéralogiques très riches en As ou Zn (Fig. V.21d, comportant probablement la zincocopiapite flèches).

La présence des sulfures et de cassitérite commence à s'intensifier à partir de 13 cm de profondeur (Fig. V.21e), bien que la présence d'amas d'oxyhydroxides de fer reste très abondant (Fig. V.21e'). A partir de cette profondeur, on observe davantage de silicates altérables en conditions acides, comme le feldspath potassique (Fig. V.21e') ou la chlorite (Fig. V.20, Fig. V.21f). Cela pourrait indiquer qu'au moment du dépôt de ces sédiments, les eaux dans le bassin n'étaient pas si acides et oxydantes qu'à l'heure actuelle, comme en témoigne la faible présence de chalcopryrite et de sphalérite dans ces sédiments (Fig. V.21f), qui sont complètement absentes des sédiments actuels du lac. Le caractère transitionnel de ces sédiments à 13 cm de profondeur n'est pas seulement révélé par la présence des oxydes de fer, mais également par le degré d'altération partiel des sulfures observé sur les images MEB (Fig. V.21g).

Les niveaux suivants qui ont été exploré à l'aide du MEB, se trouvent dans le milieu de la carotte, dans le secteur de sables grossiers et de conglomérats fins riches en sulfures et en d'autres minéraux assez bien préservés qui composent le minerai de la Mine Milluni (Fig. V.20, V.21h et i). L'arsenic ne se trouve plus en association avec les oxydes, mais est inclus dans des cristaux d'arsénopyrite bien préservés qui ont gardé leurs faciès cristallisés (Fig. V.21i). Les niveaux suivants plus en profondeur varient en terme de granulométrie (Fig. V.21j et k), mais pas dans la composition minéralogique formée de silicates et de sulfures.

V.II.1.6 Discussion sur l'évolution environnementale de la carotte de Milluni Grande

Les données lithostratigraphique, physico-chimique et minéralogique de la carotte G0 précédemment décrite, doivent être interprétées pour tenter de préciser l'évolution environnementale du lac de Milluni Grande.

V.II.1.6.1 Analyse des conditions de préservation de l'enregistrement sédimentaire de la carotte

Pour évaluer le passé environnemental du lac, il est important en premier lieu de savoir si l'archivage des éléments chimiques rencontrés dans la carotte est le résultat des conditions de sédimentation passées ou si au contraire, il reflète les processus biogéochimiques en liaison avec la diagénèse des sédiments. Pour cela, un grand nombre de considérations doivent être prises en compte. C'est ce qui est détaillé ci-après.

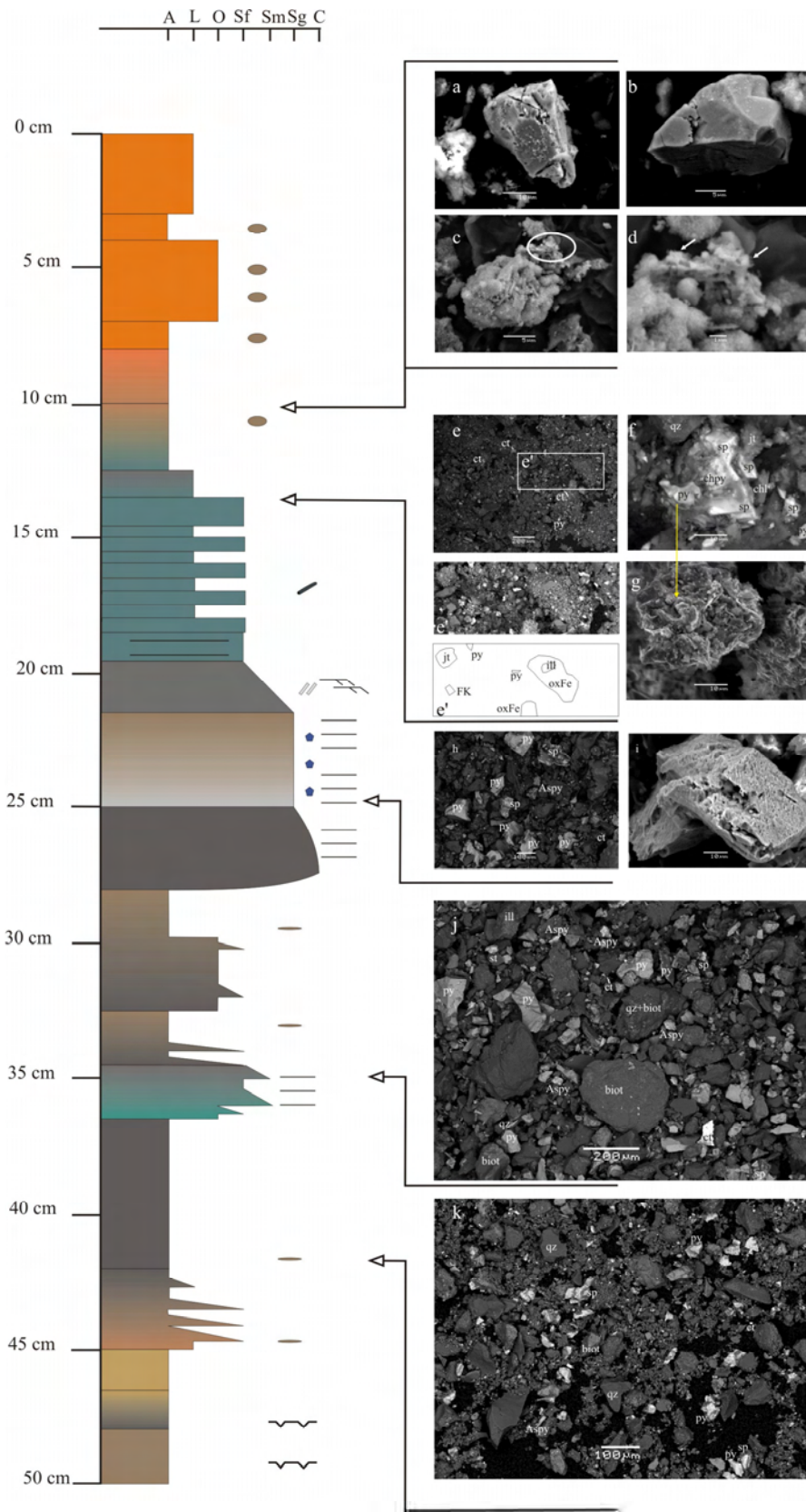


Figure V.21. Colonne stratigraphique détaillée et images MEB rétrodiffusées et secondaires pour différents niveaux de la carotte du lac de Milluni Grande (G0).NB : éch, échelle de l'image ; a) pyrite (py, éch 10 μm) altérée dans les niveaux superficiels (-10 cm) de la carotte ; b) cassitérite (ct, éch 5 μm) dans le même niveaux ; c) amas d'oxyhydroxides de fer riches en As et Zn (éch 5 μm) à 10 cm de profondeur ; d) zoom du secteur riche en Zn (éch 1 μm) comportant probablement de la zincocopiatite indiqué par des fléchettes ; e) aspect général (éch 200 μm) des sédiments à 13,5 cm de profondeur : mélange de sulfures et d'oxyhydroxides de fer indifférenciés (oxFe) et jarosite (jt), ainsi que de silicates comme l'illite (ill) et feldspaths potassiques (FK) ; e') zoom du secteur encadré en blanc de l'image « e » éclaircie pour mieux montrer les amas d'oxyhydroxides de fer, au-dessous graphique explicatif de l'image ; f) détail d'image rétrodiffusée (éch 10 μm) des sulfures comme la sphalérite (sp), la chalcopryrite (chpy), ainsi que des silicates : quartz (qz) et chlorite (chl), dans le niveau à 13,5 cm de profondeur ; g) image secondaire (éch 10 μm) du même secteur que l'image f, qui montre la surface altérée des sphalérites et chalcopryrites, la flèche indique le grain de pyrite plus facile à distinguer car il est moins altéré ; h) aspect général d'un niveau de sables grossiers (éch 100 μm) très riche en sulfures très bien préservés à 24 cm de profondeur ; i) détail (éch 10 μm) de l'arsénopyrite (Aspy) trouvé dans le même niveau que l'image h ; j) niveaux à 35 cm de profondeur de sables moyens (éch 200 μm) riches aussi en sulfures et silicates comme la biotite (biot) ; k) niveau de pélites (éch 100 μm) à 42 cm de profondeur de la carotte, qui contient aussi de sulfures et de silicates.

Un des premiers éléments fondamentaux à considérer, sur lequel plusieurs auteurs se sont penchés (Callender, 2000 ; Boyle, 2001 ; Couillard *et al.*, 2004, et travaux cités par ces auteurs), est la vitesse de sédimentation. A faible taux de sédimentation (0.06 mm/a), les effets de la diagenèse commencent à se faire sentir et deviennent très évidents à des taux inférieurs à 0.01 mm/a (Boyle, 2001). La sédimentation du lac Milluni Grande (1.33 mm/a), pour les derniers 100 ans, est néanmoins bien plus élevée que les seuils mentionnés.

Un deuxième facteur très important dans la diagenèse des sédiments est la bioturbation, causée par l'action de la croissance de plantes aquatiques et/ou l'activité des petits invertébrés, toutefois, cette activité est pratiquement absente dans cette carotte (Fig. V.2). En outre une perturbation biologique des concentrations métalliques dans les sédiments, peut aussi avoir lieu par l'activité bactérienne. Même dans des conditions physico-chimiques aussi adverses, l'action bactérienne peut avoir lieu (Fortin *et al.*, 1996), et cette activité a été prouvée au moins pour ce qui est des bactéries sulfato-réductrices dans les sédiments de la carotte de ce lac (Sacaca Cuellar, 2006). Mais quand l'activité bactérienne est importante, cela laisse des traces au niveau de la texture des sédiments à l'échelle micrométrique (Edwards *et al.*, 1998 ; Cummings *et al.*, 1999 ; Edwards *et al.*, 1999 ; Edwards *et al.*, 2000), traces qui n'ont pas été observées dans les sédiments de la carotte à l'aide du MEB. De plus, l'activité bactérienne peut aussi être détectée par l'intermédiaire de $\delta^{13}\text{C}$. En effet, dans le cas d'une influence de l'activité bactérienne, il va révéler des valeurs autour de -60‰ (Bohlin *et al.*, 2006). Or, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ trouvées dans les sédiments de la carotte ne sont pas inférieures à -25‰.

Les données minéralogiques aident aussi à mieux comprendre la nature des concentrations métalliques, à déterminer où les métaux sont stockés, et si les minéraux sont d'origine primaire ou tertiaire. Les reconnaissances minéralogiques que nous avons effectuées ont montré que c'est seulement dans la section superficielle de la carotte que prévalent les minéraux secondaires ou tertiaires. Le reste de

la carotte présente des minéraux assez bien préservés en relation claire avec le minerai de la mine de Milluni (Fig. V.21).

De plus, les paramètres physico-chimiques (Eh, pH, Fig. V.3) ne montrent pas de variations brusques importantes, mais des changements progressifs réguliers. D'après les études minéralogiques, et isotopiques réalisées, il semble que ces valeurs et leurs variations reflètent les conditions dans lesquelles les différentes couches de la carotte ont été déposées.

Finalement, l'enregistrement sédimentaire ne montre pas de grandes interruptions (Fig. V.2). Dans la colonne stratigraphique, une interruption potentielle dans la section basale, autour des 47-50 cm de profondeur, peut être enregistrée par la présence de fentes de dessiccation indiquant pour ces dépôts une exposition à l'air. Cette observation lithologique-sédimentaire pour ce niveau stratigraphique est associée à une variation dans la valeur d'Eh qui s'éloigne pour ce niveau de la tendance générale de la relation entre l'Eh et les concentrations des éléments du groupe «B» observées dans le profil de la carotte (Fig. V.9 et V.10). Étant donné que les concentrations des éléments du groupe «B» figurant dans la carotte (Fig. V.7) semblent avoir été notamment contrôlées par les conditions d'oxydoréduction, en raison de la corrélation significative entre ces éléments et le potentiel d'oxydoréduction (Fig. V.9 et V.10). Il est donc possible d'envisager que la valeur d'Eh réductrice mesurée pour cette section de 47-50 cm de profondeur éloignée de la tendance générale des autres niveaux de la carotte ne soit pas celle qui a eu lieu pendant la sédimentation de ce niveau. C'est pourquoi compte tenu des ordres de grandeurs des concentrations trouvées pour ces éléments du groupe «B», il serait plausible d'envisager que la valeur d'Eh pour la section basale ait été autour de 100 mv, une valeur d'Eh beaucoup plus en accord avec des conditions d'exposition aériennes. Cela signifie que la valeur du potentiel d'oxydoréduction a été modifiée pour cette section basale, en raison de la diagenèse sédimentaire favorisée par l'installation a posteriori d'un milieu lacustre ambiant moins oxydant que l'ancien.

Finalement, l'enregistrement sédimentaire de la carotte du lac Milluni Grande ne montre pas d'évidences d'altération des conditions physico-chimiques originales par les processus diagénétiques, à l'exception de la section basale, ce qui permet l'utilisation de cette carotte pour l'enregistrement de l'historique de l'évolution environnementale du lac de Milluni Grande.

V.II.1.6.2 Caractéristiques et enseignements des concentrations en éléments métalliques de la carotte G0

Les concentrations des différents groupes d'éléments chimiques donnent un premier aperçu de l'évolution de la carotte. Toutefois, la carotte présente une variation progressive des conditions physico-chimiques et des sédiments, ces variations de la matrice lithologique de la carotte peuvent influencer la concentration brute des éléments étudiés et rendre difficile les comparaisons entre les différents niveaux de la carotte. C'est pourquoi, il est préférable de normaliser les concentrations des éléments par un élément de référence telle que Sc pour s'affranchir de l'effet de matrice (Shotyk, 1996) et ainsi, mieux évaluer l'évolution de la carotte. D'autres normalisations peuvent être envisageables, par exemple, avec d'autres éléments supposés invariants (Al, Ti, Zr), bien que certains puissent être mobilisables comme l'Al dans des conditions locales très acides. Le choix de Sc comme élément de référence a pour but

d'uniformiser avec les normalisations déjà effectuées dans les chapitres antérieurs. La normalisation par la quantité de carbone a été écartée en raison de la présence limitée de matière organique (M.O.) dans la carotte (Fig. V.15). Bien que la quantité de carbone (%C) semble varier en fonction des certains types lithologiques, elle ne présente pas de variations d'ordre remarquable. En outre, la M.O. ne semble pas présenter de corrélation significative avec la concentration en éléments métalliques, même avec ceux les plus susceptibles à sa variation (ex : Zn, Pb, Ni, Cu, U, Th, Fig. V.22). Cela veut dire que l'hypothèse d'un facteur de contrôle majeure de la M.O. en particulière sur la concentration des ces éléments dans l'intégralité du profil de la carotte doit être écarté, bien que pour le niveau plus superficiel de la carotte l'extraction séquentielle a montré associés certains de ces métaux (Zn et Pb, notamment) avec la M.O.

V.II.1.6.2.1 Groupe des éléments «A»

Un rôle majeur de la M.O. sur les concentrations du groupe «A» doit être écartée dans cette carotte (Fig. V.22). En revanche, ce groupe serait contrôlé par la matrice lithologique.

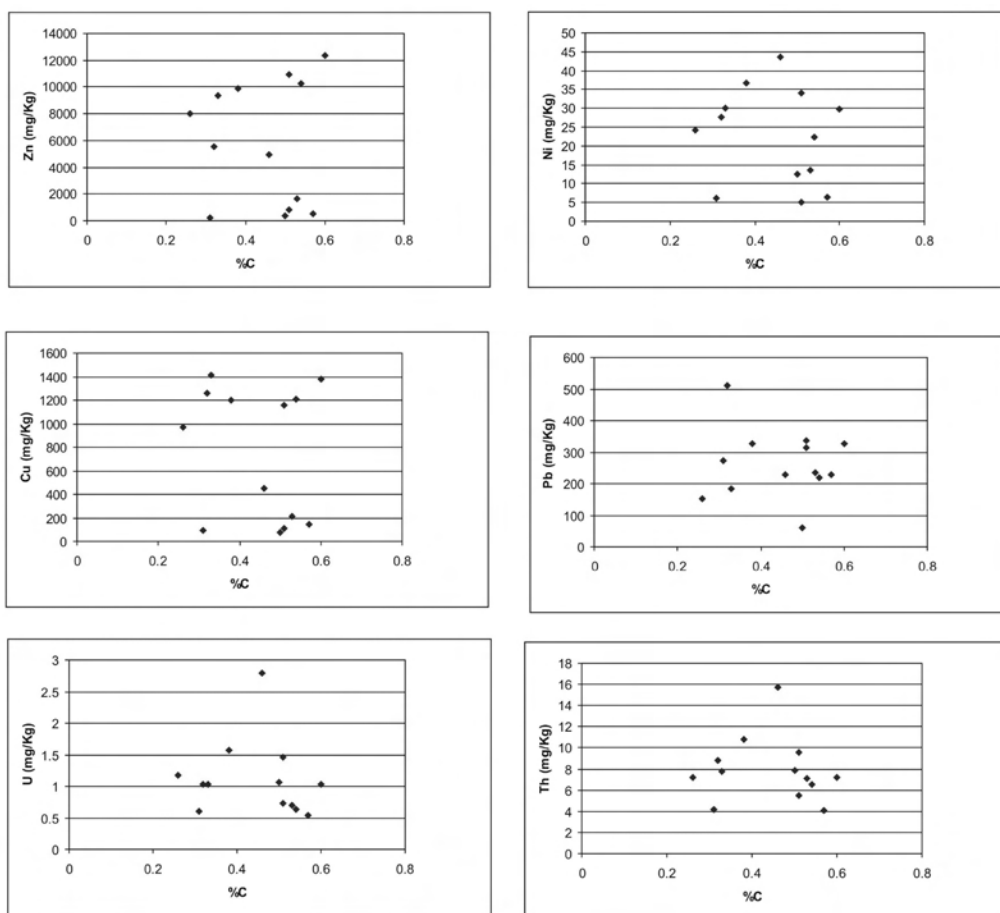


Figure V.22. Relation entre les concentrations en éléments métalliques et le contenu en carbone de la carotte G0.

Les concentrations des éléments du groupe «A» normalisées par celles de Sc montrent clairement que les éléments de ce groupe sont gouvernés par une origine lithologique. Notamment, les intervalles riches en Sc, comme les fractions granulométriques les plus fines, montrent un profil moins enrichi dans les éléments du groupe A (Fig. V.23). Bien que ce groupe semble regrouper des éléments comparables comme en témoignent la ressemblance de leurs profils des concentrations brutes (Fig. V.6), la normalisation par Sc révèle tout de même que parmi ces éléments certains présentent des différences dans leurs comportements ou leurs origines (Fig. V.23).

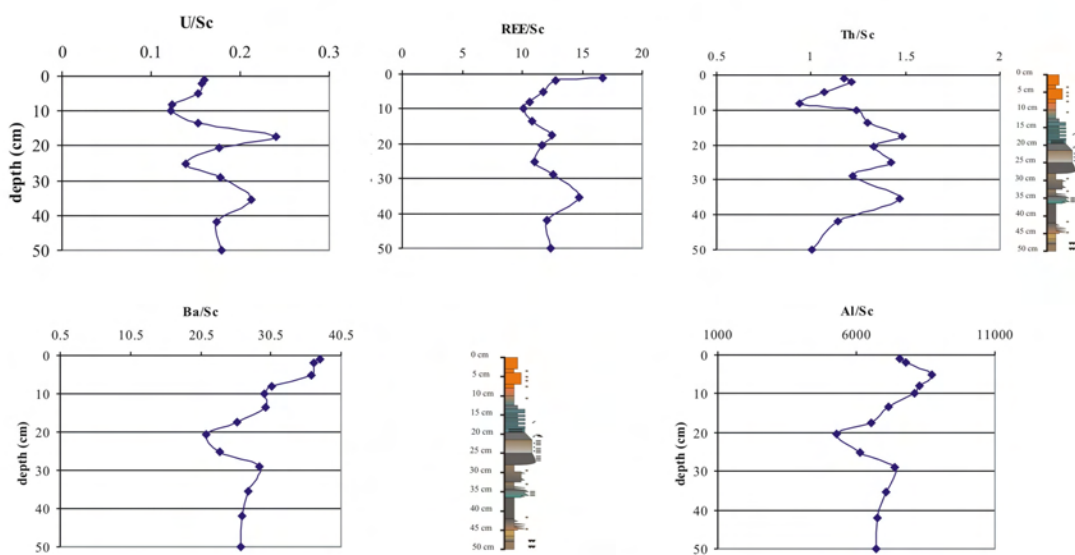


Figure V.23. Profils des concentrations en U, REE, Th, Ba, Al normalisées par rapport au Sc.

L'uranium, le thorium et les terres rares (REE) montrent des caractéristiques communes dans leurs profils normalisés par Sc. Les profils normalisés indiquent que ces éléments sont plus enrichis dans deux niveaux principaux de sables fins situés à 17.5 et 35.5 cm de profondeur, un niveau d'enrichissement supplémentaire existant pour Th à 25 cm de profondeur (Fig. V.23). En outre, à 8 cm on peut observer la valeur la plus basse pour Th, REE et U, en relation avec le pic de taux de sédimentation (Fig. V.5d). Cela doit donc être interprété comme une dilution de la source sédimentaire du bassin amont par l'action anthropique de l'activité minière aux alentours de l'année 1951 (Fig. V.5). La diminution de l'activité minière dès années 90, et son arrêt définitif ces dernières années, explique probablement le retour en surface à des valeurs proches de la section basale de la carotte. Cependant d'autres facteurs comme l'acidité des eaux, peuvent jouer aussi pour expliquer l'augmentation des valeurs normalisées.

L'activité minière semble aussi avoir affecté les profils normalisés de Ba et Al, parce qu'il existe une augmentation du rapport de la normalisation à partir de 13 cm de profondeur, c'est-à-dire au cours du dernier siècle (Fig. V.5). Ba est très fréquemment associé aux minéralisations de sulfures, tandis que Al est associé à des produits d'altération par oxydation de minéraux primaires silicatés. Dans l'intervalle de 20 à 25 cm de profondeur, en général les profils normalisés (et même sans être normalisés, Fig. V.6)

présentent une diminution de tous les éléments du groupe «A», cela pourrait être en relation ici encore avec une augmentation du taux de sédimentation. Cette interprétation est compatible avec les caractéristiques lithologiques décrites pour cette section de la carotte, où la granulométrie est la plus grossière de toute la carotte, pouvant-être associée à un évènement de sédimentation rapide (Fig. V.3).

Ces profils de concentration d'éléments du groupe «A» normalisés par rapport au Sc ne sont pas très différents des profils de facteur d'enrichissement (FE) normalisés par rapport à la composition de la croûte terrestre supérieure (UC, Fig. V.24). La comparaison avec la croûte supérieure montre que les concentrations d'U et de REE ne sont pas enrichies (FE = 1). En revanche, les valeurs de FE pour Al et Ba indiquent un enrichissement relatif ($1 < FE < 5$), tandis que Th est aussi relativement enrichi par rapport à la croûte terrestre (FE ~10, Fig. V.24). Le même calcul effectué en utilisant comme référence la composition des sédiments de cours d'eau en amont du Val de Milluni, ceux de P2, donne des valeurs légèrement inférieures à 1, à l'exception de Th qui se trouve autour de l'unité. Il y est à noter que si le FE est calculé par rapport au niveau inférieur de la carotte G0, il n'existe pas d'enrichissement, ou il est très faible (ex. Th ; Ba et REE en surface) pour les éléments de ce groupe «A» (Fig. V.25). Cela veut dire que les sources sédimentaires n'ont pas changé notablement pendant la sédimentation de la carotte, en dehors des changements de granulométrie et de conditions environnementales.

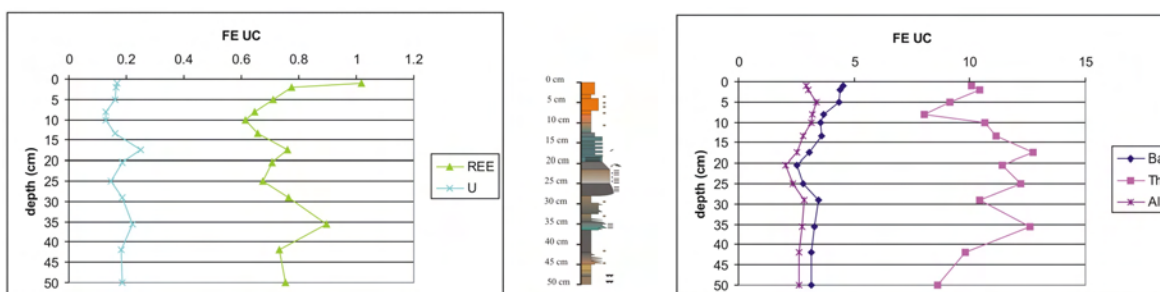


Figure V.24. Facteur d'enrichissement (FE) calculé par rapport à la croûte supérieure (UC) pour les éléments du groupe «A» de la carotte de Milluni Grande.

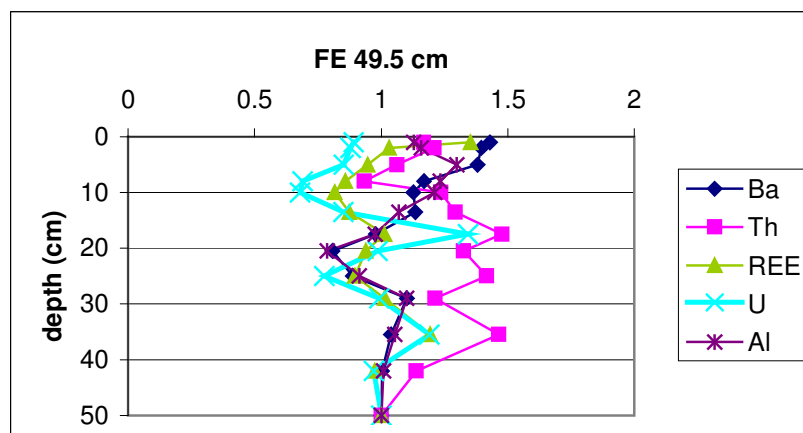


Figure V.25. Facteur d'enrichissement (FE) calculé par rapport au niveau de base de la carotte (49.5 cm) pour les éléments du groupe «A» de la carotte G0 de Milluni Grande.

Les éléments chimiques associés dans ce groupe sont fortement liés à la minéralisation de la Mine de Milluni. Les éléments du groupe «B» ont été normalisés par Sc (Fig. V.26) : les profils des éléments ne varient guère de ceux de concentrations totales (Fig. V.7). La normalisation assouplit les profils et rend le groupe beaucoup plus homogène, notamment pour la section basale de Ni qui présentait une augmentation de concentration (Fig. V.7), et qui une fois normalisée au Sc, reproduit l'allure de celles des autres éléments du groupe (Fig. V.26). Ces résultats, ainsi normalisés, montrent qu'en général les augmentations du rapport des éléments métalliques du groupe B au Sc sont clairement associées aux niveaux sableux. En revanche, les niveaux superficiels sont clairement appauvris en concentration des éléments du groupe B, même normalisés, notamment au départ dès 10 cm de profondeur.

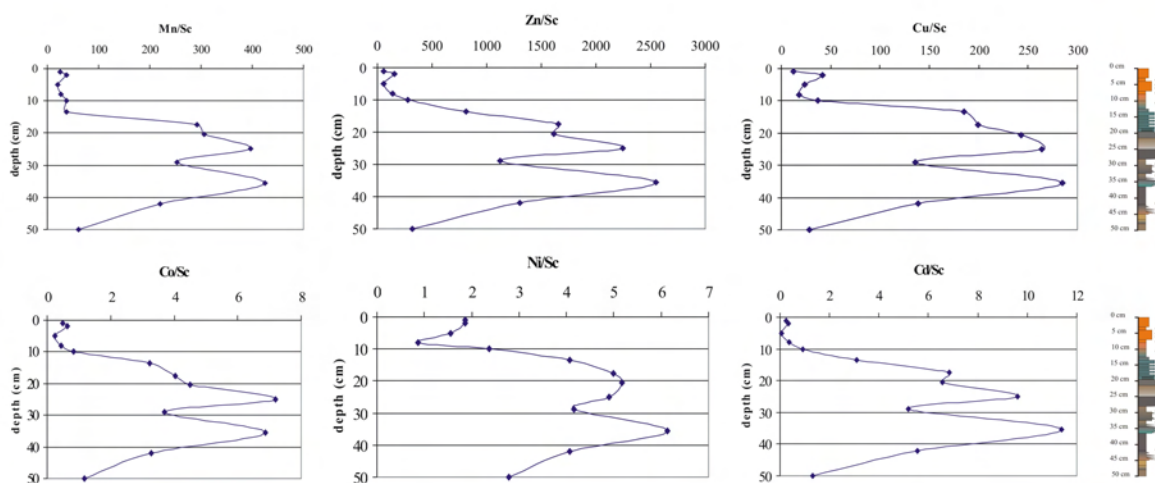


Figure V.26. Profils des éléments du groupe «B» normalisés par Sc.

Les profils des facteurs d'enrichissement des éléments de ce groupe par rapport aux compositions de la croûte terrestre, du fond géochimique de l'amont du bassin (RB, i.e. sédiment P2) et du niveau de la section basale de la carotte (49.5 cm) sont présentés dans la figure V.27. Les profils semblent assez similaires aux représentations graphiques antérieures (Fig. V.26). Le rapport entre les éléments analysés et l'élément de référence Sc le long de la carotte est une relation inverse (i.e., les éléments du groupe «B» sont plus concentrés dans les niveaux plus appauvris en Sc et *vice versa*). Les profils de FE sont plus lissés que les antérieurs (Fig.V.26) en raison de la normalisation par des valeurs de référence. Le facteur d'enrichissement calculé par rapport à la composition de la croûte terrestre (UC) donne un aperçu des éléments qui sont plus enrichis au niveau régional : ce sont les éléments Cd, Zn et Cu qui présentent des FE_{UC} très élevés (>100 fois) dans toute la carotte. Co et Mn sont seulement enrichis dans le secteur intermédiaire de la carotte, alors que Ni se trouve proche de la moyenne de la valeur de référence de la croûte terrestre ($FE \sim 1$, Fig. V.27). Mais tous les éléments de ce groupe sont enrichis si la référence prise pour le calcul de FE est le sédiment du fond géochimique de l'amont de la vallée (P2).

Les flèches dans la figure V.27 (partie colonne stratigraphique sur la droite) signalent les valeurs maximales et minimales des FE pour les différents éléments du groupe «B». A la différence du groupe «A», pour les éléments du groupe «B», il ne semble pas y avoir de rapport direct entre le taux de sédimentation et le facteur d'enrichissement. Par exemple, dans la partie supérieure la décroissance maximale du FE coïncide avec une période de fort taux de sédimentation entre 5 et 8 cm (Fig. V.5d et V.27), alors que pour les niveaux sableux, notamment pour celui à 25 cm de profondeur, le FE est maximal et on peut supposer vis-à-vis des caractéristiques lithologiques que le taux de sédimentation a été important au moment de son dépôt. Ce manque de relation entre FE et taux de sédimentation est probablement dû à l'important changement opéré dans les conditions environnementales des 10 premiers cm de profondeur, comme en témoigne le calcul du FE basé sur le fond de la carotte (49,5 cm de profondeur). Les valeurs de FE ainsi calculées montrent que de 0 à 10 cm, pour tous les éléments de ce groupe, les FE sont clairement inférieurs à 1, sauf pour Cu à 2 cm de profondeur (Fig. V.27). La datation au ^{210}Pb nous indique que le niveau à 10 cm de profondeur se trouve compris entre les années 1910 et 1951, c'est-à-dire quand l'activité minière commence à devenir vraiment importante dans le Val de Milluni (Fig. V.5). L'appauvrissement globale des éléments de ce groupe dans la section supérieure de la carotte reflète : d'une part, le changement des conditions physico-chimiques de l'environnement par l'acidification des eaux, en raison de l'oxydation des sulfures exposés à l'air par l'activité minière, et la mise en solution des éléments stockés dans les sulfures et autres minéraux susceptibles d'être altérés facilement comme les oxydes de Mn ; d'autre part également, en raison de l'enlèvement du site par l'activité minière des éléments d'intérêt comme Zn et Cd.

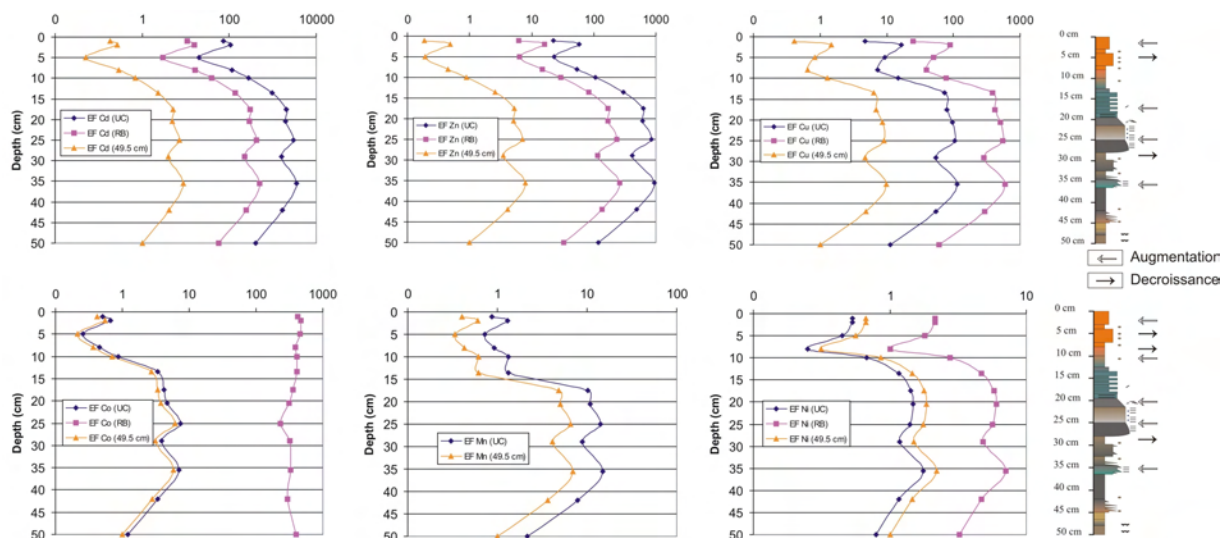


Figure V.27. Facteurs d'enrichissement (FE) des éléments du groupe B calculés à partir de différentes valeurs de référence : croûte supérieure (UC), fond géochimique (RB) de l'amont du bassin (P2) et section basale de la carotte (niveaux à 49.5 cm de profondeur). Le FE utilisant le fond géochimique régional (RB) n'a pas pu être établi pour Mn car cet élément n'a pas pu être déterminé. A droite : profils stratigraphiques, les flèches représentant les variations du FE.

FE.

V.II.1.6.2.3 Groupe des éléments «C»

Ces éléments ont été associés en fonction de la présence de pics de concentrations importants dans la section supérieure de la carotte (Fig. V.11). Leurs concentrations normalisées par Sc font ressortir deux autres niveaux enrichis en ces éléments, coïncidant avec deux intercalations sableuses importantes de la colonne stratigraphique (flèches noires à droite de la Fig. V.28). Cela est en accord avec la présence de minéraux porteurs de ces éléments dans les sédiments des niveaux aux alentours de 24 et 34 cm de profondeur, comme l'arsénopyrite, la pyrite, et la cassitérite (Fig. V.21). Dans le secteur oxydé (13 premiers cm de la carotte), certains oxydes primaires, comme la cassitérite pour Sn, expliquent la concentration en Sn et d'autres oxydes pour Ag. En revanche, les stocks minéralogiques changent, au moins partiellement, pour les éléments qui ont pour sources les sulfures (As, Pb, Fe, Bi), étant donné que les sulfures sont moins résistants aux conditions physico-chimiques du milieu imposées par l'activité minière. Ainsi, As, Pb, Fe, Bi doivent être logés soit dans le réseau cristallin des minéraux tertiaires, comme Fe, ou absorbés dans les oxyhydroxides de fer ou argiles très présents dans ces niveaux de la carotte (Fig. V.20).

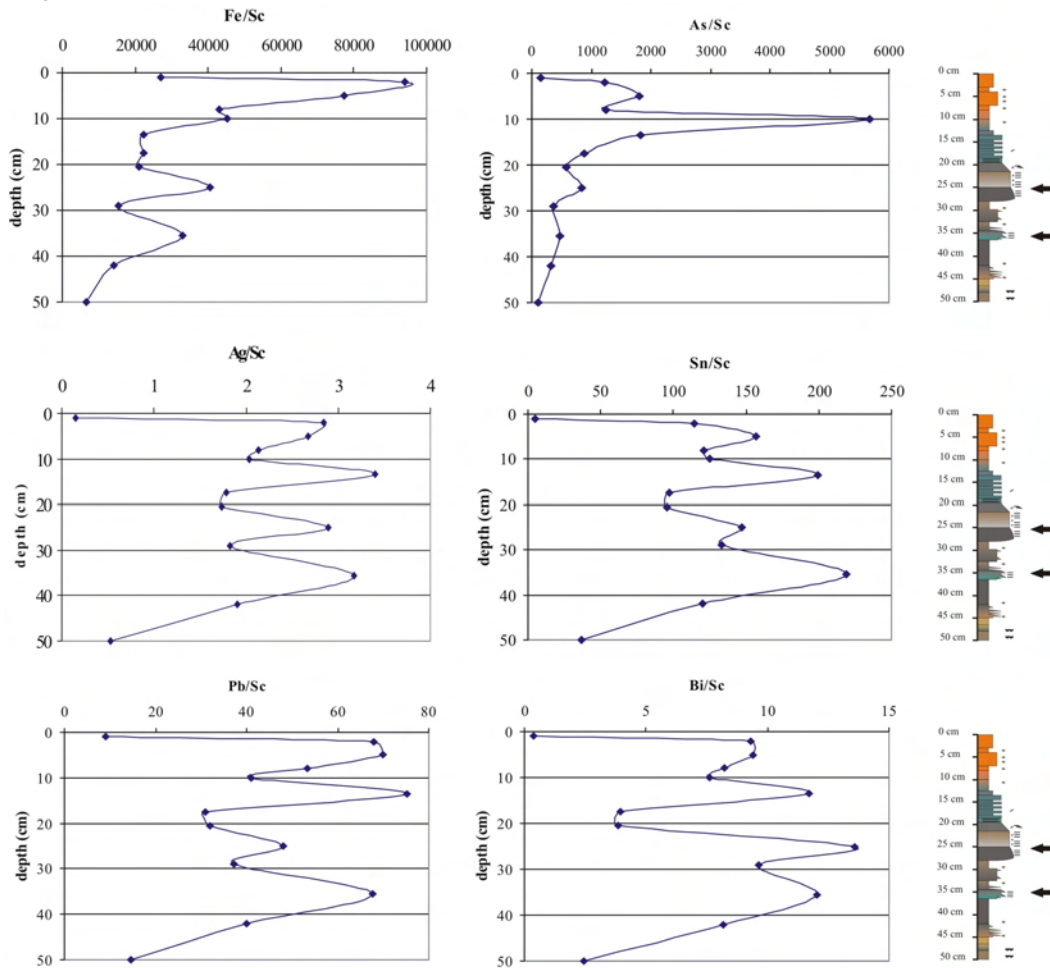


Figure V.28. Profils des éléments du groupe «C» normalisés par Sc et corrélation avec des niveaux sableux indiqué par les flèches noires dans la colonne stratigraphiques (à droite).

Les profils du facteur d'enrichissement pour les éléments du groupe «C» sont beaucoup plus lissés que pour les concentrations ou les profils normalisés au Sc (Fig. V.29) pour les mêmes raisons que celles évoquées pour le groupe des éléments B. En revanche, ce groupe présente des facteurs d'enrichissement plus importants dans la partie supérieure de la carotte, ou de même ordre de grandeur que pour les secteurs les plus enrichis de la carotte (Fig. V.29).

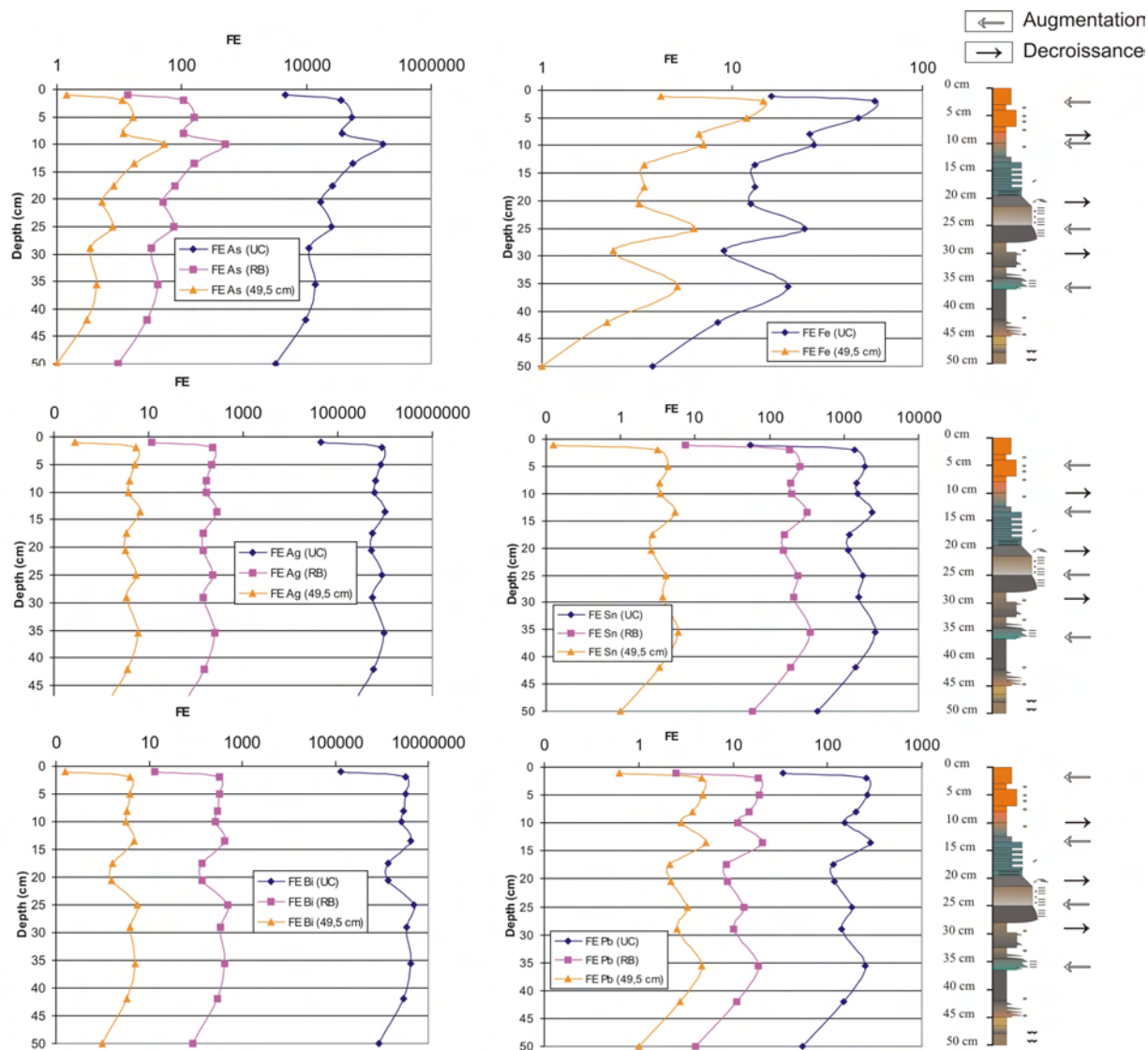


Figure V.29. Facteurs d'enrichissement (FE) des éléments du groupe C calculé à partir de différentes valeurs de référence : croûte supérieur (UC), fond géochimique (RB) de l'amont du bassin (P2) et section basale de la carotte (niveaux à 49.5 cm de profondeur). Le FE utilisant le fond géochimique régional (RB) n'a pas pu être établi pour Fe car cet élément n'a pas pu être déterminé. A droite : profils stratigraphiques, les flèches représentant les variations du FE.

Une importante diminution du facteur d'enrichissement est observée dans le niveau le plus superficiel de la carotte (Fig. V.28 et V.29). Cela peut être dû : d'une part, au fait que ce niveau est associé à une période de sédimentation après l'arrêt du fonctionnement de la mine ; ce taux de sédimentation élevé induit un effet de dilution par les sédiments amont appauvris en ces éléments (Fig. V.5b et c) ; d'autre part, à l'assez faible compression (reflétée par la densité, Fig. V.3) de ces sédiments produite notamment par précipitation des oxyhydroxides de fer.

Fe présente son pic le plus important du profil dans la partie supérieure de la carotte à 2 cm de profondeur (Fig. V.29). Il est lié à un niveau assez riche en oxydes qui devient plus compact. Ce niveau est très récent, son âge est situé entre le moment de prélèvement de la carotte en 2003 et 1996, c'est-à-dire immédiatement à la suite de l'arrêt des opérations minières. Pour ce niveau, un début de déclin du FE est observé pour As et Sn. L'origine de ce pic n'a pas pu être établie. Il pourrait indiquer un arrêt des apports sédimentaires provenant principalement de la mine et le rétablissement d'un flux sédimentaire venant de l'amont une fois que l'activité minière a cessé dans la vallée. Ceci se reflète par la diminution observée du taux de sédimentation aux alentours de 3 cm de profondeur (Fig. V.5b et c), ou encore par l'action de la diagénèse sur les sédiments récemment déposés, par exemple par précipitation des eaux interstitielles saturées des sédiments.

A 10 cm de profondeur, les calculs de FE montrent un comportement différent selon les éléments du groupe. As et Fe présentent des pics de valeurs de FE (Fig. V.29). As est associé aux oxyhydroxides de fer (Fig. V.21c), mais la présence de l'arsénolite comme source de cet élément ne peut pas être totalement écartée dans cette section supérieure de la carotte (Fig. V.20). En revanche, les autres éléments (Sn, Ag, Pb, Bi) ne montrent pas des pics, mais des valeurs plus faibles de FE. Outre ces faibles valeurs pour Sn, Ag, Pb, Bi, des pics sont à noter à 13 cm de profondeur dans tous les profils (concentration brute, Fig. V.11 ; concentrations normalisées au Sc, Fig. V.28, et FE, Fig. V.29). Ce niveau est situé entre 12 et 13.5 cm de profondeur. Dans ce cas, l'échantillon correspond à une section plus épaisse que le centimètre d'épaisseur habituelle. L'âge peut être défini aux alentours de la première décennie du XX^{ème} siècle, sans dépasser 1910 (Fig. V.5). Il est donc possible que ce niveau reflète le début de l'exploitation minière. Généralement, le début des activités minières génère un grand déplacement de solides liés aux ouvertures pour accéder au secteur le plus riche de la minéralisation. Cependant, pendant ces opérations, en général, il n'y a pas encore de récupération du minerai, ce qui pourrait expliquer les enregistrements de pics très importants de Sn et Ag (Fig. V.11). Pb et Bi montrent aussi de pics importants, alors que As indique une tendance à l'augmentation. Ce niveau, présente aussi des concentrations importantes en éléments du groupe «B» (Cu, Ni, Co ; Fig. V.7), ce qui pourrait conforter l'hypothèse du rôle du début de l'activité minière, avant une forte acidification des eaux et des sédiments (Fig. V.2). Ces données géochimiques et de datation sont en bon accord avec les antécédents historiques sur les débuts de l'activité minière dans la région de Milluni (§ II). L'activité minière dite « moderne », commence en 1890 par la découverte des filons d'étain dans la région et le début de l'exploitation. Ce début d'essor de l'activité minière a lieu entre 1890 et 1925 avec une amplification des opérations minières, qui va perdurer un siècle jusqu'à la décennie 90.

Les profils de concentration (Fig. V.11) et leurs profils normalisés au Sc (Fig. V.28) ainsi que le calcul du FE (Fig. V.29), montrent au-dessous de ce début de l'activité minière d'autres pics liés au niveaux sableux (à 24 et 34 cm de profondeur), comme il a été observé pour les éléments du groupe «B». L'enrichissement de ces niveaux peut être expliqué par des processus naturels de sédimentation, étant donné que la densité des minéraux du minerai est supérieure à celles d'autres minéraux communs (comme les silicates), ces minéraux plus denses seraient sédimentés en association avec les fractions plus grossières. Ce type de sédimentation entraîne des gisements sédimentaires nommés « placer » (Hérail *et al.*, 1991). Cela explique aussi l'appauvrissement des niveaux plus fins dans les éléments des groupes « B et C », notamment pour la section non oxydée (au-dessous de 13 cm).

V.II.1.6.3 L'enregistrement sédimentaire du Lac de Milluni Grande : un historique des changements des conditions environnementales

Au cours de cette première partie du chapitre, nous nous sommes consacrés à l'étude de caractéristiques physico-chimiques, minéralogiques et biologiques de la carotte G0 de Milluni Grande. Son histoire sédimentaire peut être séparée en deux parties principales : avant et après l'activité minière.

V.II.1.6.3.1 *Rôle des processus géochimiques actuels dans l'interprétation de la section de la carotte affectée par l'activité minière*

L'étude des conditions actuelles est primordiale pour comprendre l'enregistrement sédimentaire de la carotte au cours du dernier siècle. Il a été bien établi que les sulfures ont une faible résistance aux conditions actuelles très oxydantes, qui induisent leur altération et la mise en solution des métaux lourds associés (§ III). Le groupe « B » est justement constitué principalement par des métaux lourds (Zn, Cd, Cu, Co, Ni) issus des sulfures les plus altérables (sphalérite et chalcopirite, notamment), alors que Mn, qui appartient aussi à ce groupe, est généralement situé dans des minéraux comme la pyrolusite ou l'hausmannite d'origine hydrothermale, susceptibles d'être mis en solution dans ces conditions si acides. Une fois que les minéraux du minerai ont été mis en solution, les conditions très acides qui règnent en aval de la mine ne permettent pas de réadsorption des éléments dans les sédiments en aval. C'est la raison principale qui permet d'expliquer l'appauvrissement des profils du groupe « B » dans la section superficielle de la carotte affectée par l'activité minière. Toutefois, l'effet d'extraction de ces éléments par l'exploitation minière ne doit pas être complètement écarté.

D'autre part, les caractéristiques du groupe « C » peuvent aussi s'expliquer par les observations effectuées dans la partie l'actuelle. Le groupe est formé par des éléments logés dans des minéraux du minerai beaucoup plus résistants que ceux du groupe « B », comme les oxydes primaires de Sn (cassitérite), la pyrite pour Fe, et l'arsénopyrite pour As. D'autres éléments comme Pb peuvent se trouver dans des sulfures facilement altérables (galène) mais les minéraux tertiaires, issus de leur altération, sont

moins solubles (comme l'anglésite), et peuvent « protéger » les minéraux primaires de leur altération. Un autre élément qui joue en faveur d'un meilleur enregistrement de ces éléments, une fois que leurs sources minérales sont altérées, c'est qu'ils sont facilement absorbés par les oxyhydroxides de Fe, comme cela a été montré par les extractions séquentielles et les images MEB (§ III). Ainsi, dans les conditions extrêmes du Val de Milluni ce groupe d'éléments doit être considéré comme caractéristique des principaux éléments indicateurs de la contamination minière. Ceci est clairement ressorti avec le calcul du facteur d'enrichissement (FE) des trois groupes d'éléments : FE dans le groupe « A » ne varie guère qu'autour de l'unité, le groupe « B » apparaît appauvri dans toute la section supérieure, enfin, le groupe « C » présente des enrichissements très importants, notamment pour As.

Ces observations nous permettent d'affirmer que l'activité minière a causé un changement drastique dans les conditions physico-chimiques environnementales, comme en témoignent les valeurs de pH et Eh mesurées dans la section supérieure de la carotte (Fig. V.2). Ces conditions très acides et oxydantes ont contrôlé l'enregistrement sédimentaire pendant le siècle dernier, mais elles ont causé peu d'altération suite au dépôt des sédiments, et l'enregistrement sédimentaire n'a pas été affecté de façon remarquable par la diagenèse. Ces conditions ont donc gouverné les profils des éléments chimiques associés au minerai de la Mine de Milluni de façon différentielle. Ainsi, les éléments des groupes « B » et « C » qui sont en relation avec le minerai, ont pu être distingués notamment par leur comportement différent dans la section supérieure affectée par l'activité minière. En revanche, dans la section de carotte située avant l'activité minière, ces deux groupes d'éléments présentent les mêmes enrichissements associés aux mêmes niveaux sableux.

V.II.1.6.3.2 Résumé des caractéristiques des groupes d'éléments : clés pour comprendre l'évolution de la carotte

La caractéristique principale du groupe des éléments « A » est d'être étroitement liée aux minéraux essentiels des roches non minéralisées de la région. Cette caractéristique nous permet d'affirmer que le bassin n'a guère changé de sources sédimentaires le long de l'enregistrement de la carotte du lac de Milluni Grande. Pourtant, une dilution des concentrations de ces éléments s'est produite en relation avec l'activité minière (Fig. V.6). Dans certains cas, les variations en U et en REE présentent un intérêt pour caractériser des changements potentiels de taux de sédimentation, comme cela a été signalé précédemment en comparant leurs évolutions avec les variations granulométriques du profil lithologique, et en validant ces interprétations quand les données de taux de sédimentation sont disponibles.

Le groupe d'éléments « B » s'est révélé être d'une grande sensibilité aux conditions physico-chimiques (Fig. V.8 et V.9), et l'ensemble de ces éléments peut être considéré comme de bons paléoindicateurs des conditions physico-chimiques dans des environnements semblables à celui de Milluni. Certains d'entre eux ont déjà été utilisés comme paléoindicateurs, c'est le cas de Mn, Cu et Zn, ainsi que des rapports Mn/Fe et Cu/Zn (Goslar *et al.*, 1999 ; Boyle, 2001). Ce groupe a permis de

confronter une observation lithologique, comme les fentes de dessiccation par exposition à l'air, par le biais d'un manque de corrélation entre les concentrations des éléments et le potentiel d'oxydoréduction dans la section basale de la carotte (Fig. V.9).

Finalement, le groupe « C » a pour caractéristique principale de cibler les périodes probables de la contamination minière la plus intenses, car il regroupe des éléments liés aux minéraux du minerai plus résistants à l'oxydation que ceux du groupe B.

V.II.1.6.3.3 Relation entre les événements marquants de l'histoire minière de la Bolivie et l'enregistrement sédimentaire de la carotte G0 du lac de Milluni Grande

La contamination minière est une action anthropique (Hong *et al.*, 1994), qui est difficile à comprendre sans lier les faits marquants de l'histoire de l'homme et leurs impacts potentiels dans l'environnement où ils se déroulent. Dans ce qui suit, nous essaierons de relier les événements qui ont marqué la production minière en Bolivie au cours du siècle dernier et leurs relations avec l'enregistrement sédimentaire de la carotte de Milluni Grande. Ces événements peuvent être récapitulés de la façon suivante :

- 1) autour de 1900, suite à la découverte des veines riches en Sn en 1890, les premières exploitations minières déclenchent un grand déplacement de sédiments et roches au sein du bassin de Milluni, qui est reflété par une augmentation du taux de sédimentation (Fig. V.5), mais aussi par des pics de concentration dans l'intervalle de 12-13.5 cm de la carotte (Fig. V.11) et des valeurs de FE (Fig. V.29) pour plusieurs éléments du groupe « C ». Les pics de concentration les plus remarquables sont ceux d'Ag et de Sn en relation avec une période très favorable pour l'activité minière en Bolivie, qui s'est développée entre 1880 et 1932, dopée par le prix international de ces deux éléments métalliques. Pour ce début d'exploitation minière, l'altération par oxydation des sulfures avec la génération en conséquence de drainage acide, n'était pas tellement importante qu'actuellement, étant donnée la présence des éléments du groupe « B » associés à des sulfures très labiles dans l'enregistrement sédimentaire dans l'intervalle de 12-13.5 cm de la carotte (Fig. V.3 ; V.7 et Fig. V.27).
- 2) A partir de 10 cm de profondeur vers la surface, les éléments du groupe « B » commencent à être appauvris, en relation avec un Eh très oxydant (Fig. V.3) caractéristique d'une forte modification de l'environnement, causée par une intense activité minière déployée en Milluni et dans toute la Bolivie entre 1939 et 1951. Cette période commence avec le début de la seconde guerre mondiale. La Bolivie deviendra le principal fournisseur de Sn des Alliés car l'autre grand producteur, la Malaisie, est sous domination japonaise. En 1941, en conséquence de la guerre, la Bolivie devient le principal producteur mondial de Sn, malgré un prix international assez faible de ce métal. En coïncidence avec cette période, dans la carotte de Milluni, il existe un pic très spectaculaire pour As (Fig. V.11) dans la section 9-10 cm de profondeur. As est un sous-produit indésirable typique

des activités minières, et ce pic s'est justement produit au moment de la production majeure de la mine de Milluni, aux alentours de l'année 1951. Cette année là, la Bolivie est arrivée à une valeur record d'exportation de minéraux (150 millions de dollars). L'industrie minière est la principale ressource économique du pays, mais elle n'est concentrée que dans les mains d'un petit groupe de propriétaires très fortunés, ce qui génère plusieurs révoltes populaires dans les mines boliviennes. Le résultat le plus marquant de ces révoltes est celui incarnée par la révolte des mineurs de la Mine de Milluni en 1952, à la suite de laquelle le gouvernement a nationalisé la presque totalité des mines en Bolivie, Milluni incluse, en créant une compagnie nationale la COMIBOL (Compagnie Minière Bolivienne, Mesa Gisbert, 2005).

- 3) Suite à la nationalisation des mines, il y a eu une chute de la production qui serait plus marquée pendant les premières décennies, en raison de processus réorganisationnels de la production opéré par l'état, mais aussi d'une réduction importante de la portion rémunératrice du minerai (Espinoza Morales, 2007). Ce fait pourrait être relation avec une diminution des FE pour As dans l'intervalle de 7 à 8 cm. La diminution de la portion rémunératrice est probablement à l'origine de l'augmentation de taux de sédimentation observée aux alentours de 1957 (Fig. V.5), en raison de la difficulté majeure pour l'obtention du minerai parce qu'il fallait déplacer davantage de stériles.
- 4) En 1960, l'état cède la concession minière de Milluni à un groupe minier privé, qui dès 1968 s'appellera formellement COMSUR S.A. (Muriel-Zabala, 1967 ; Cárdenas et Machicado, 2007). Cela renforcera l'activité minière dans la vallée entre 1960 et 1985, ce qui explique les valeurs de FE plus élevées notamment en As, Pb, Fe, Sn pour le niveau de 4 à 5 cm de profondeur par rapport au niveau précédent (Fig. V.29). Ce petit pic situé à une profondeur maximale de 5 cm est daté aux alentours de 1980 par interpolation des datations (Fig. V.30).

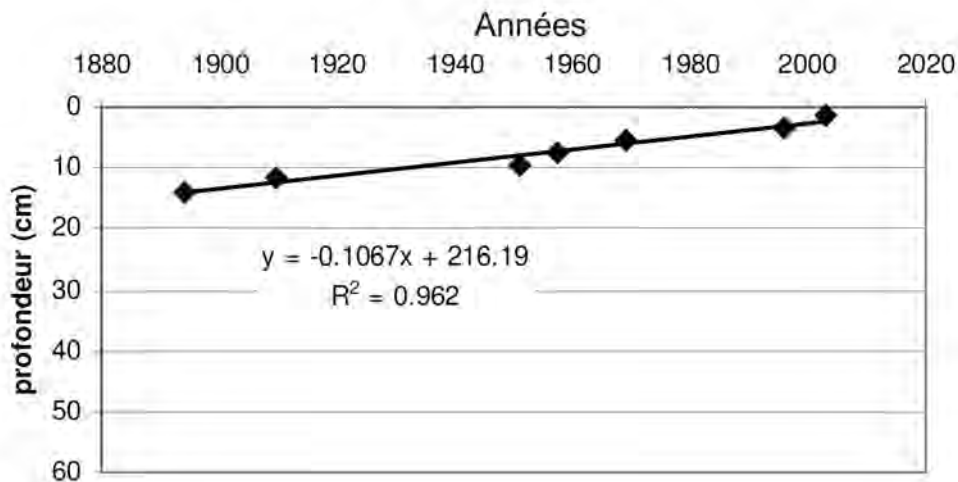


Figure V.30. Relation entre la profondeur et l'âge de la carotte G0 du lac Milluni Grande datée par ^{210}Pb qui permet de définir une droite de régression pour l'âge des différents niveaux de la carotte, à partir de laquelle une interpolation pour des niveaux non datés est possible.

- 5) Les 4 cm les plus superficiels montrent une tendance à la diminution des valeurs des facteurs d'enrichissement pour presque tous les éléments du groupe « C » (à l'exception de Fe, Fig. V.29), c'est-à-dire dans l'intervalle entre 1988 et 2003. Ce n'est donc pas un hasard si cette diminution dans le groupe indicateur de la contamination minière a lieu justement après la débâcle économique de la Bolivie en 1985, qui a laissé 20.000 miniers au chômage (Sáenz, 2004). De plus cette crise économique s'est combinée avec une chute des prix internationaux dans les années 90 qui a généré l'arrêt définitif de l'activité minière dans la région, à grande échelle par COMSUR (Apaza Chavez, 1991 ; Raffaillac, 2002). L'unique exception à cette observation concerne le fer, pour lequel d'autres explications ont été explorées pour expliquer son maximum de concentration en surface (§V.II.6.2.c).

V.II.6.3.4 L'environnement avant et après l'exploitation minière dans la carotte du lac de Milluni Grande : un contraste remarquable

V.II.6.3.4.1 Les conditions physico-chimiques

Le point précédent nous a montré l'importance des changements environnementaux induits par l'activité minière. Ce changement peut être noté parce qu'il existe un contraste évident entre les conditions de l'enregistrement sédimentaire avant et après l'activité minière. Cela a été même facile à observer sur le terrain par un changement de couleurs allant du marron grisâtre à l'orange (Fig. V.2 et Fig. V.31).

La mesure des paramètres physico-chimiques de la carotte reflète aussi ce changement brusque des conditions passant, de la surface vers la section intermédiaire de la carotte, de pH très acides à légèrement acides et d'Eh très oxydants à des Eh réducteurs (Fig. V.3). La datation au ^{210}Pb a confirmé que ce changement a eu lieu lors du début de l'activité minière dans la région (Fig. V.5). La carotte révèle ainsi le fait (qui dans les conditions actuelles est complètement masqué) que le lac de Milluni Grande n'était pas un environnement tellement acide et oxydant, c'est-à-dire hostile pour le développement du vivant, comme l'est naturellement le lac Ventanani. Avant le début des activités minières dans les dernières décennies du XIX^{ème} siècle, le lac de Milluni avait des eaux légèrement acidifiées probablement entre 5.5 à 6.5 et un potentiel beaucoup moins oxydant selon les données de pH apportés par les sédiments de la carotte de 15 cm de profondeur (Fig. V.3). De plus, les observations minéralogiques ont indiqué une richesse importante en sulfures bien préservés pour les niveaux situés au-dessous des 15 cm de profondeur, cela indiquerait des conditions environnementales avec un pH moins acide et un Eh moins oxydant en accord avec les mesures obtenues de ces paramètres dans les sédiments de la carotte. Au contraire, les sulfures, notamment ceux riches en Zn et Cu, se sont révélés être très peu présents ou complètement absents dans la section supérieure de la carotte, validant leur sensibilité aux conditions oxydants et acides de l'environnement actuel (Fig. V.19 et Fig. V.21).



Figure V.31. Marc Roulet présente la carotte qui vient d'être récupérée du lac Minulli Grande. On peut observer clairement une variation marquée des couleurs de l'orange au marron grisâtre depuis la surface vers la section basale de la carotte.

V.II.I.6.3.4.2 Les conditions biologiques

L'altitude est un paramètre important limitant pour le développement de la vie. Ce paramètre a très peu changé pendant l'enregistrement sédimentaire de la carotte. L'activité biologique est connue pour être limitée dans les lacs de l'Altiplano (Iltis, 1988 ; Apaza Chavez, 1991). Ceci peut expliquer pourquoi malgré un changement radical des paramètres physico-chimiques du lac, on n'observe pas de variations très significatives pour les éléments liés au développement biologique (V.15a).

Bien que le développement biologique soit limité dans cette région, la relation carbone-azote (C/N) a montré que la nature de l'origine de la matière organique (M.O.) a présenté quelques variations ponctuelles le long du dépôt sédimentaire (Fig. V.15b).

En général, le lac a révélé la présence d'une M.O. d'origine autochtone algaire et planctonique au sein du lac. Toutefois, quand la sédimentation a été plus grossière ou que le taux de sédimentation a été plus élevé, la M.O. est allochtone et sa source provient des tapis de tourbières ou autres végétaux de

l'amont du bassin. Cela semble s'être produit clairement dans le niveau sableux situé à 25 cm, mais aussi (avec un mélange de différentes sources ou une dégradation partielle de la M.O.) pour un niveau sableux plus profond situé aux alentours de 36 cm de profondeur. Un processus de mélange de sources ou de dégradation de la M.O. peut être envisagé pour la section supérieure de la carotte, bien que les rapports C/N présentent des valeurs inférieures à 10. On peut observer un bon accord entre les périodes de taux sédimentaires plus élevés (à savoir entre la surface et 3 cm, et ensuite entre 8 et 10 cm de profondeur, Fig. V.5c et d) et des valeurs de teneurs en C plus élevées pour ces niveaux (Fig. V.15a). Le rapport C/N est également plus élevé que pour ces niveaux. L'augmentation du taux de sédimentation accompagné de l'augmentation de C et du rapport C/N ne serait pas le scénario attendu si la M.O. avait été strictement d'origine endogène (autochtone). Au contraire, l'enregistrement devrait montrer une diminution dans ces paramètres produit par dilution de la M.O. autochtone dans plus de sédiments, et en outre la production algale est fréquemment affectée par un taux sédimentaire important. Ces éléments semblent donc indiquer qu'il pourrait s'agir de M.O. d'origine allochtone au lac, produits dans les tourbières amont, mais probablement dégradée par les conditions oxydantes et acides du lac au cours du dernier siècle. Ceci est très en accord avec les résultats de l'extraction séquentielle qui ont montré que la M.O. du secteur en amont du bassin (P1) et M.O. des sédiments actuels du lac de Milluni Grande (G8) gardent le même signal des REE produit certainement par l'altération des phosphates primaires.

V.II.1.6.3.4.3 Les conditions climatiques

La carotte du lac Milluni Grande nous révèle non seulement les changements opérés par l'activité minière, mais elle semble aussi avoir enregistré les évidences d'un changement de climat.

La lithologie et la géochimie ont mis en évidence des niveaux sableux à 25 et à 36 cm de profondeur très enrichis en sulfures et en conséquence en métaux lourds. Ces niveaux peuvent être caractérisés comme étant des dépôts de type placer, qui ont pu se produire quand les conditions de sédimentation ont été plus énergétiques que d'habitude. Cela pourrait s'expliquer par l'occurrence d'événements climatiques à forte pluviosité.

En outre, l'isotope ^{13}C a montré des variations importantes entre 16 cm et 42 cm de profondeur. Ces valeurs sont très différentes de celles de la section basale de la carotte et de la section supérieure (Fig. V.16b). Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ actuelles sont similaires à celles trouvées dans les tourbières étudiées, alors que la section intermédiaire présente des valeurs vraiment particulières. Ces valeurs font références à la présence des plantes dénommées C4 (comme le cactus) qui présentent un arrangement métabolique différent de plantes ordinaires (dénommées C3). Les plantes C4 ont un avantage adaptatif pour les climats arides qui présentent moins de CO_2 disponible pour effectuer la photosynthèse par les végétaux (Sifeddine *et al.*, 2004). Un climat aride ne signifie pas forcément un climat chaud. En effet, ils existent des niveaux bas en CO_2 dans l'atmosphère pendant les époques glaciaires. Cela peut entraîner une réduction considérable de la teneur en carbone de l'atmosphère, qui va favoriser l'installation de plantes et d'algues C4 (Street-Perrott *et al.*, 2004). Dans la région de l'Altiplano, plusieurs événements climatiques ont été signalés en relation avec les variations des dépôts sédimentaires et de leurs signatures isotopiques, qui

dans certains cas sont en concordance avec des périodes glaciaires pendant l'Holocène (Abbott *et al.*, 1997 ; Valero-Garces *et al.*, 2003).

La carotte du lac de Milluni Grande présente des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ typiques des plantes C3 jusqu'à une profondeur d'environ 14 cm, ce qui sous-entend que le climat a été plus ou moins le même de 1894 à nos jours. Ensuite, deux centimètres plus bas, un grand changement s'opère et le $\delta^{13}\text{C}$ devient assez élevé jusqu'à 46 cm de profondeur sans discontinuité. Cela signifierait qu'un changement de climat a eu lieu à la fin du XIX^{ème} siècle. Un dernier grand changement du climat semble être lié au petit âge glaciaire (Little Ice Age, LIA), ce changement ayant été répertorié dans les glaces des certains glaciers de la Bolivie (Thompson *et al.*, 1986). Le LIA a été identifié dans la région de Milluni, lors d'une étude du recul des moraines du glacier Charquini (Rabatel *et al.*, 2005).

Nous ne disposons pas de datations antérieures à 1894. Toutefois, nous avons tenté de déterminer un âge maximal pour la carotte de Milluni Grande en postulant que le taux de sédimentation a peu varié (Fig. V.31). Ce postulat paraît plausible car même il y a eu certainement des variations du taux sédimentaire dans le temps (comme cela a été signalé en fonction des interprétations stratigraphiques et géochimiques), la variation n'a pas été très importante. En effet, ce sont toujours des *facies* lacustres. Une droite d'extrapolation a donc pu être plottée à partir de la relation datation récente/profondeur (Fig. V.32). L'âge potentiel à la base de la carotte ainsi déterminé est estimé aux alentours de 1558 (A.D.), avec des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ relativement négatives, proches des valeurs actuelles.

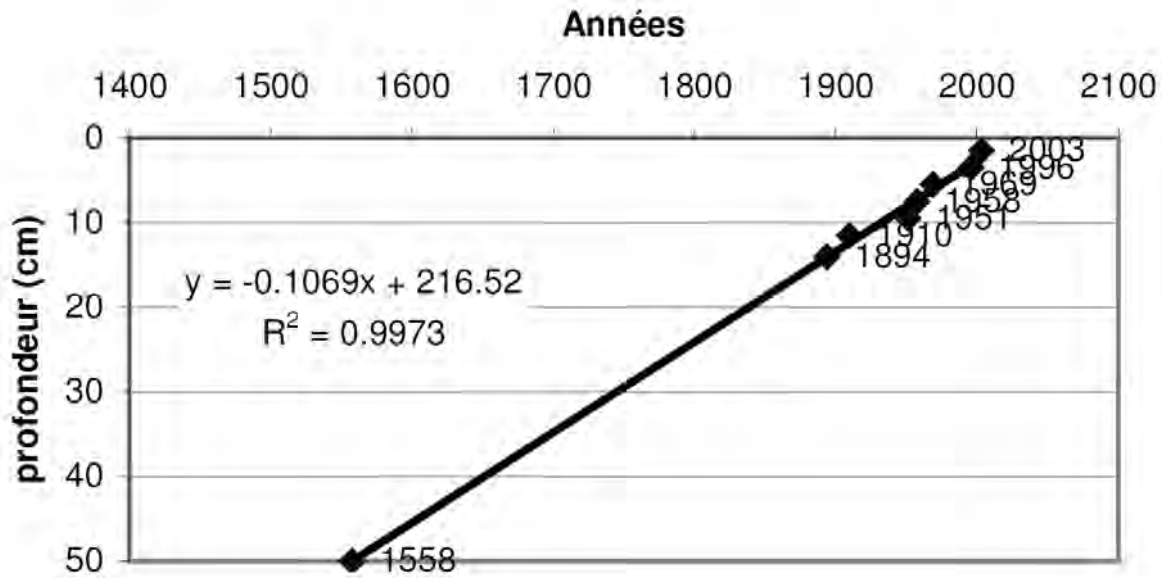


Figure V.32. Relation entre le taux sédimentaire et l'âge de la carotte de Milluni Grande (G0) datée au ^{210}Pb . L'extrapolation de la droite de régression permet d'estimer l'âge de la section basale de la carotte à 1558 AD.

Le LIA a été défini en Bolivie sur une durée de 1500 à 1900 A.D. (Thompson *et al.*, 1986). Ainsi selon ces estimations, la carotte entière pourrait être concernée par le LIA. Toutefois, le $\delta^{13}\text{C}$ semble

indiquer pour la section basale que le climat ne présente pas de manque de CO₂ pour réaliser la photosynthèse de plantes et d'algues C3. En revanche, dès 46 cm de profondeur, le $\delta^{13}\text{C}$ change brusquement (Fig. V.16b) par rapport au niveau basal, peut-être en raison d'un changement de végétation en réponse à une variation climatique. L'âge estimé pour ce niveau à 46 cm de profondeur, serait aux alentours de l'année 1595. C'est-à-dire que la section présentant des valeurs élevées de $\delta^{13}\text{C}$ a une durée assez proche à la période proposée par Thompson *et al.* (1986) et Rabatel *et al.* (2005) pour le LIA en Bolivie. En outre, cela donne un élément supplémentaire qui argumente à faveur de l'extrapolation du taux sédimentaire proposée.

Plus en détail, il est possible d'observer que dans l'intervalle sédimentaire sous l'influence du LIA, la lithologie n'a pas un caractère strictement homogène, c'est-à-dire qu'il y a eu des variations d'énergie dans le système. Ces variations ont été probablement liées à des événements pendant la période du LIA. Des fluctuations du glacier Charquini ont été décrites de façon très détaillée par l'étude géomorphologique d'évolution des moraines, et datées à l'aide de la lichénométrie (Rabatel *et al.*, 2005). Rabatel *et al.* (2005) ont répertorié 10 moraines qu'ils ont corrélées avec des étapes de l'évolution de la glaciation LIA sur ce glacier du bassin de Milluni.

Il est possible que les fluctuations du glacier Charquini, ainsi celles des autres glaciers du bassin, aient pu causer des variations dans les apports sédimentaires du lac Milluni Grande situé à l'exutoire du bassin. Un début possible de la glaciation peut être envisagé avant 1594, selon l'âge estimé pour le premier niveau mesuré avec des valeurs élevées en $\delta^{13}\text{C}$. C'est-à-dire que la glaciation se serait produite entre 1557 (âge estimé de la section basale) et 1594 (âge du premier niveau avec un $\delta^{13}\text{C}$ élevé). Cela définit un intervalle très précis dans la carotte situé entre les 50 et 46 cm de profondeur. Probablement, au début d'une période plus froide que la précédente, les glaciers vont accumuler des précipitations et la masse de glace va augmenter ; cela peut produire une sécheresse dans le bassin. Cette restriction d'eau par accumulation glaciaire a pu se répercuter dans toute la vallée de Milluni. C'est justement à ces niveaux, aux alentours de 48 cm de profondeur, que l'on trouve localisées les crevasses d'exposition à l'air. Cette caractéristique sédimentaire serait donc très compatible avec une condition de début de glaciation, et son âge peut être estimé aux alentours de 1576 A.D..

L'évolution du glacier a été tracée par Rabatel *et al.* (2005) en relation avec les moraines abandonnées par le recul de la masse de glace. Cette évolution est une séquence chronologique définie par les âges trouvés des moraines abandonnées, dont la plus précocement abandonnée par le recul (moraine initial, M1) se trouve dans une position topographique plus basse que les plus récemment abandonnées (M9 et M10). Ainsi, une séquence du recul de la masse glaciaire qui a affecté le bassin de Milluni est disponible. La comparaison de ces âges de moraines avec les âges estimés des variations sédimentaires observées dans la carotte du lac de Milluni pouvait éclaircir si les variations sédimentaires étaient liées aux variations glaciaires. Nous avons privilégié la corrélation entre les niveaux les plus grossiers de la carotte et les reculs du glacier, étant donné que les niveaux les plus grossiers peuvent être interprétés comme des événements plus énergétiques du système de sédimentation. Ces niveaux plus grossiers seraient donc le produit du transport de sédiments arrachés aux montagnes par la langue glaciaire, et déposés à l'exutoire du système dans le lac de Milluni Grande. De plus, Rabatel *et al.* (2005) signalent que

dès l'installation de la moraine M6 (1790-1810), le recul du glacier a été permanent. Ceci concorde avec la présence plus fréquente au sein de la carotte de niveaux sableux (Fig. V.2). Le tableau V.1 indique les âges estimés des niveaux les plus grossiers de la carotte et la corrélation avec les âges datés des moraines laissées par le recul du glacier Charquini (Rabatel *et al.*, 2005).

Tableau V.1. Relation possible entre les âges obtenus dans cette étude pour les niveaux sableux de la carotte de Milluni Grande ⁽¹⁾ et les données de datation des moraines du glacier de Charquini ⁽²⁾ (d'après Rabatel *et al.*, 2005). NB : sc, sans correspondance avec des moraines du glacier Charquini.

Niveaux sableux (cm de profondeur) ¹	Âge estimé de niveaux sableux ¹	Moraine ²	Âge daté de la moraine ²
44-43	1613-1623	sc	sc
36-34,7	1688-1700	M1	1662-1686
34	1703	M2	1700-1706
31,5-30,5	1730-1740	M3	1734-1740
28-27,5	1763-1867	M4	1755-1765
27,5-25	1867-1790	M5	1763-1802
25-22	1790-1818	M6	1791-1808
22-19,5	1818-1843	M7	1815-1825
19-18	1847-1857	M8	1843-1852
17,5-17	1861-1866	M9	1864-1873
16,5-16	1871-1876	sc	sc
15,5-15	1880-1885	sc	sc
14,7-13,5	1887-1899	M10	1905-1912

En Bolivie, le LIA a été défini d'une durée allant de 1500 à 1900 A.D. (Thompson *et al.*, 1986) et Rabatel *et al.* (2005) ont établi que le LIA a eu son maximum dans la seconde moitié du XVII^{ème} siècle, et qu'il a pris fin entre 1870 et 1910 A.D. d'après l'étude d'un glacier du bassin de Milluni. Ces données coïncident assez bien avec les données sédimentaires de cette thèse, où nous proposons un début de la glaciation aux alentours de 1576, selon les données stratigraphiques et géochimiques de la carotte G0 du lac de Milluni Grande. Cette période glaciaire aurait pris fin après 1875 et avant 1894, selon les valeurs du ¹³C et les datations au ²¹⁰Pb. Le maximum de la glaciation proposé par Rabatel *et al.* (2005) correspond au niveau sableux grossier le plus profond de la carotte (34.7 à 36 cm de profondeur) ; ainsi, les autres niveaux de granulométrie grossière peuvent être liés aux différentes étapes du recul des glaciers sous l'influence des variations du LIA.

V.II.II Carotte de la Tourbière de Milluni Grande Salida

Les tourbières sont connues pour être des bioenregistreurs dans le temps de la contamination atmosphérique en métaux (Shotyk, 1996 ; Freitas *et al.*, 1999 ; Conti et Cecchetti, 2001 ; Martinez Cortizas *et al.*, 2002a ; Martinez Cortizas *et al.*, 2002b ; Jeran *et al.*, 2003). La tourbière de Milluni Grande Salida est située deux kilomètres au sud du lac de Milluni Grande, et à environ 5 kilomètres au sud du site minier de Milluni (Fig. V.1, T4). De par sa position, cette carotte présente notamment l'intérêt de pouvoir analyser s'il y a eu un transport atmosphérique de la contamination minière en aval du site minier, dans la direction des vents dominants qui circulent depuis le versant amazonien vers l'Altiplano (Egger *et al.*, 2005). On peut raisonnablement supposer que s'il y a eu une contamination du secteur par apports de poussières transportées par le vent, cette tourbière ait pu l'enregistrer.

La Tourbière de Milluni Grande Salida est probablement composée par une association végétale semblable à celles décrites par Meneses-Quisbert (1997) pour d'autres tourbières du Val de Milluni. Les associations végétales détaillées par Meneses-Quisbert (1997) sont très semblables à celles décrites de façon synthétique pour l'environnement de la vallée glacière voisine de Hichu Kkota (Ostria, 1987). D'après cet auteur, les tourbières ou *bofedales* remplacent les prairies à une altitude supérieure à 4500 m. Trois espèces en coussinets forment la base du tapis végétal : *Distichia muscoides*, *Distichia filamentosa*, *Oxycloe andina* (Juncacées). Cette description est tout à fait compatible avec l'environnement des tourbières observé dans le Val du Milluni (Figure V.33). En effet, les conditions du milieu (températures basses, raréfaction de l'oxygène et de l'azote) entraînent une activité réduite pour les microorganismes décomposant les végétaux (Ruthsatz, 1978). Ceux-ci poussent donc directement sur les restes de matière organique accumulés sur la roche-mère (granitique) ou sur un sol d'origine morainique (graviers, sables). L'apport en eau est constant (écoulements glaciaires, nappe phréatique), un réseau de ruisseaux profonds (10 à 50 cm) découpe le tapis végétal en îlots de tailles variables » (Ostria, 1987).



Figure V.33. Photographie de l'aspect des tourbières du Val de Milluni.

V.II.II.1 Conditions physico-chimiques le long du profil de la carotte

Les paramètres physico-chimiques de la carotte sont présentés sur la figure V.34, ainsi qu'une colonne stratigraphique réduite. Le pH ne varie guère, entre plus de 4.5 et moins de 6 unités. Le pH ne semble pas avoir de relation avec les autres deux paramètres : potentiel d'oxydoréduction et densité.

La densité augmente avec la profondeur, et cette augmentation semble être régie par deux facteurs : d'une part, le compactage sédimentaire, et d'autre part, la quantité de matériel clastique (non végétal). Le compactage semble être très important, parce que la carotte a été prélevée en deux sections : une section courte de 0 à 39 cm et une autre section de 39 à 107 cm de profondeur ; ce deux sections sont facilement identifiables dans le profil de la densité (Fig. V.34). Toutefois, dans la section de 0 à 39 cm, le maximum de densité se trouve aux alentours de 30 cm en coïncidence avec l'intercalation des niveaux argileux. De plus, le fond de la carotte est aussi très riche en sédiments clastiques, ce qui explique la densité plus élevée vers la section basale de la carotte.

La section entre 30 et 60 cm de profondeur semble avoir été fortement décompressée, cette section est très riche en tourbières. Provoquer des décompressions ou des compressions dans les carottes des tourbières lors du prélèvement, est très facile étant donné que les matériels sont très mous (Benoit *et al.*, 1998). Nous pouvons en effet remarquer qu'il y a eu une compression : la longueur totale de la carotte avant de la couper était de 128 cm, alors qu'après l'avoir sectionnée, elle ne dépassait pas 107 cm. Ainsi, la lecture de la densité est biaisée par les phénomènes de compression et décompression, et la densité est plus difficile à corrélérer aux intercalations clastiques de façon directe. Par ailleurs, les intercalations clastiques de nature argileuse sont très peu nombreuses comme l'indique la colonne stratigraphique (Fig. V.34).

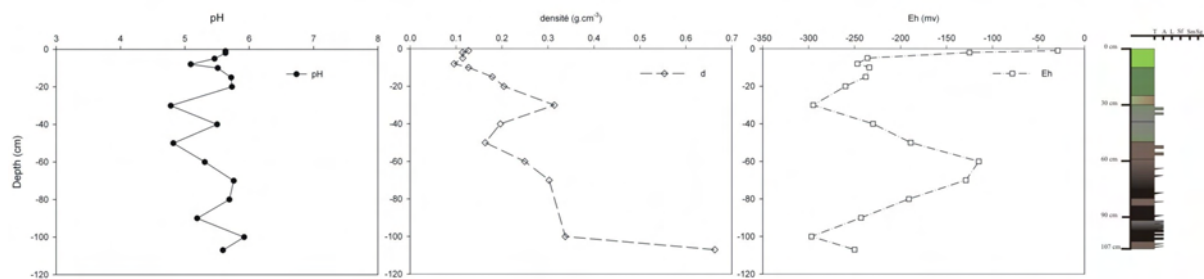


Figure V.34. Profil simplifié des variations des paramètres physico-chimiques le long de la carotte du lac de la Tourbière de Milluni Grande Salida. A droite colonne stratigraphique à l'échelle des profils simplifiés des paramètres physico-chimiques.

Comme la densité, le potentiel d'oxydoréduction présente aussi des variations, mais ces variations ne semblent pas être subordonnées à l'obtention de la carotte. L'Eh reste toujours négatif (Fig. V.34). Le raccordement des deux sections a lieu à 39 cm de profondeur, où la valeur d'Eh reste négative, c'est à dire que le processus d'extraction de la carotte a peu fait varier la valeur d'Eh. Le profil d'Eh complet de la carotte (Fig. V.35) montre que les valeurs d'oxydoréduction présentent des variations vers des conditions moins réductrices quand il existe des intercalations clastiques. Ces intercalations constituent donc des

hiatus en générant des conditions plus oxydantes régies par la lithologie, entre les intervalles très riches en matière organique (M.O.) en décomposition, caractérisés par des conditions très réductrices.

Les couleurs vertes sont présentes au sommet de la carotte jusqu'à environ 30 cm de profondeur. Ensuite, des couleurs vert de gris sont présentes jusqu'aux alentours de 40 cm, suivis de couleurs marron sombre jusqu'à 66 cm de profondeur environ. Vers la fin, la carotte présente globalement des couleurs noir et gris sombres. A mesure que les couleurs deviennent plus obscures, il est plus difficile de reconnaître des structures végétales présentes dans le sédiment. Par exemple la section supérieure verte, est composée notamment par des tissus végétaux facilement identifiables d'un simple coup d'œil.

La présence des seuls végétaux dans la section supérieure de la carotte, à la différence de la carotte du lac de Milluni Grande, indique que s'ils existent, les apports métalliques seraient exclusivement d'origine atmosphérique. En revanche, vers le fond de la carotte (Fig. V.35), la fréquence des intercalations clastiques augmente, ces fractions clastiques étant exclusivement des argiles.

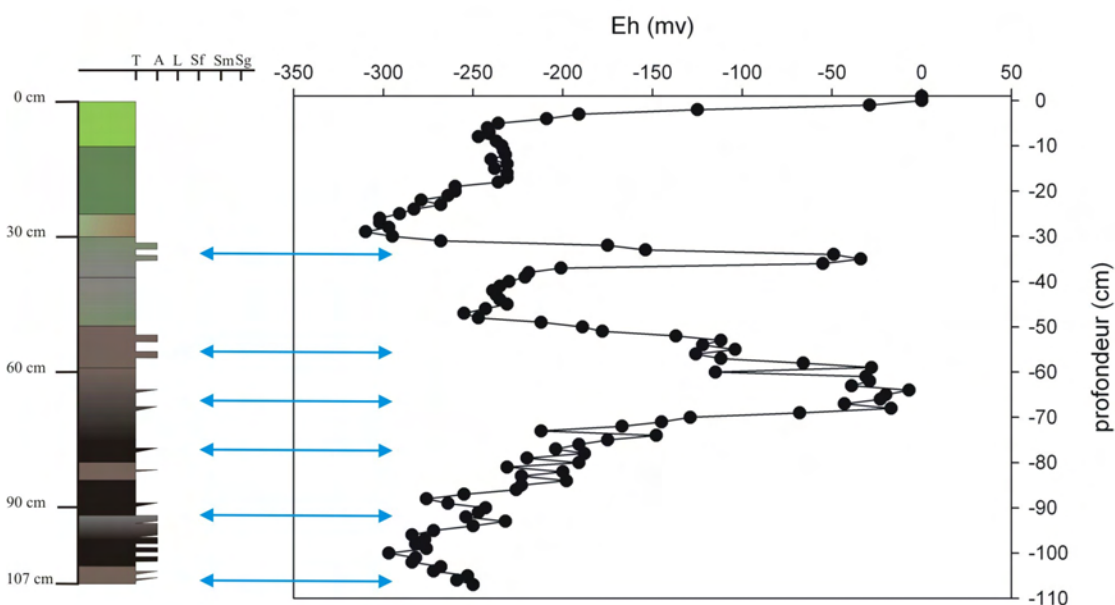


Figure V.35. Relations entre les fluctuations des valeurs d'Eh et les intercalations clastiques de la carotte du lac de la Tourbière de Milluni Grande Salida.

V.II.II.2 Datation de la carotte à l'aide du ^{210}Pb et vitesse de sédimentation

La tourbière de Milluni Grande Salida a eu un taux de croissance moyen de 1.0 mm/an pour les derniers 140 ans. Les données obtenues montrent que le taux de sédimentation pour cette tourbière est faible, avec une vitesse moyenne de sédimentation de $16.4 \text{ mg cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$ pour le dernier siècle. Cette vitesse moyenne est plus faible que celle trouvée dans une autre tourbière de la région à une altitude similaire à celle de notre cas d'étude (Jichhu Kota, $22 \text{ mg cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$, Pourchet *et al.*, 1995) et dans d'autres

sites dans le monde (Appleby *et al.*, 1997). Pourchet *et al.* (1995) signalent que ces faibles valeurs des flux de ^{210}Pb sont idéales pour l'étude des polluants atmosphériques. Ainsi, la tourbière de Milluni Grande Salida (T4) semble répondre aux critères nécessaires pour l'étude des polluants atmosphériques.

La section supérieure de la carotte présente des densités très faibles et aucune intercalation clastique (Fig. V.34). Ces caractéristiques physiques ne semblent pas être compatibles avec les variations de vitesses de sédimentation observées. On peut donc raisonnablement penser que les variations observées dans le taux de sédimentation sont probablement les reflets des effets de l'activité minière dans les apports atmosphériques des poussières au niveau local de la vallée (Fig. V.36). La valeur de vitesse de sédimentation enregistrée à 15 cm de profondeur est de $9 \text{ mg cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$ pour l'année 1860. Ceci est bien plus faible que celle enregistrée dans la vallée de Jichhu Kota (Pourchet *et al.*, 1995) mais est très proche de la valeur de $6 \text{ mg cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$ proposée par Ostria (1987) pour le Val de Wila Llojeta, éloigné des activités minières. Les vitesses de sédimentation sont inférieures à $10 \text{ mg cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$ pour les niveaux antérieurs à 1901 et pour les niveaux situés de 1995 à 2003. Ces valeurs inférieures à $10 \text{ mg cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$ pourraient être considérées comme des valeurs de taux de sédimentation pour des périodes sans activités minières, ce qui coïncide effectivement aux périodes sans activité minière dans le Val de Milluni. En revanche, dès le début du $\text{XX}^{\text{ème}}$ siècle et jusqu'aux années 1980, la vitesse de sédimentation a augmentée (surface jaunâtre, Fig. V.36) dans la période d'exploitation minière. On peut noter le pic du taux de sédimentation en 1951, ce taux restant élevé jusqu'en 1962.

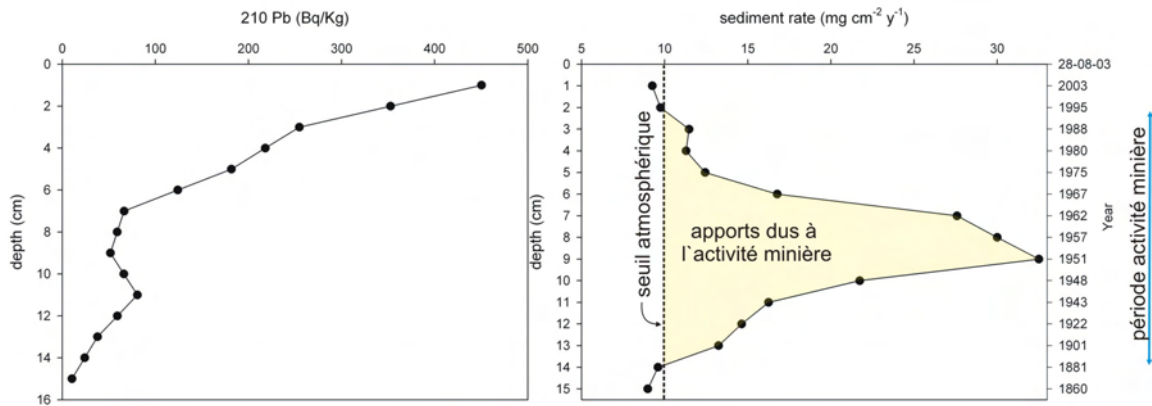


Figure V.36. Profils de ^{210}Pb (à gauche) et des vitesses de sédimentation (à droite) et âge correspondant à chaque niveau dans la section supérieure de la carotte du lac de la Tourbière de Milluni Grande Salida.

V.II.II.3 Concentrations en métaux le long de la carotte

Une procédure semblable à celle appliquée pour la carotte du lac Milluni Grande a été établie pour définir des associations d'éléments. Les profils d'éléments permettent de définir seulement deux types de groupes, leurs caractéristiques sont détaillées ensuite.

V.II.II.3.1 Groupe des éléments I

Ce groupe rassemble les profils des éléments aux concentrations plus élevées à la base de la carotte (Fig. V.37), là où les intercalations argileuses sont plus fréquentes (Fig. V.35). Al et Sc montrent des profils presque identiques, même s'ils présentent des ordres de concentration bien différents. Ces deux éléments présentent des maxima de concentrations à 30, 60, 80 et 107 cm de profondeur, bien corrélés à la présence d'argiles (Fig. V.37). L'uranium et les REE totales présentent une tendance nette à l'augmentation des concentrations de la surface à la base de la carotte (Fig. V.37). Cette tendance pourrait indiquer une réduction des apports de minéraux des roches porteuses de ces éléments, cela est probablement lié à une diminution des apports des roches granitiques de l'amont du bassin. Ba et Fe ont leurs origines dans les roches de la minéralisation, mais ils sont présents aussi dans les roches granitiques. Il est probable que leurs profils répondent à des apports mixtes.

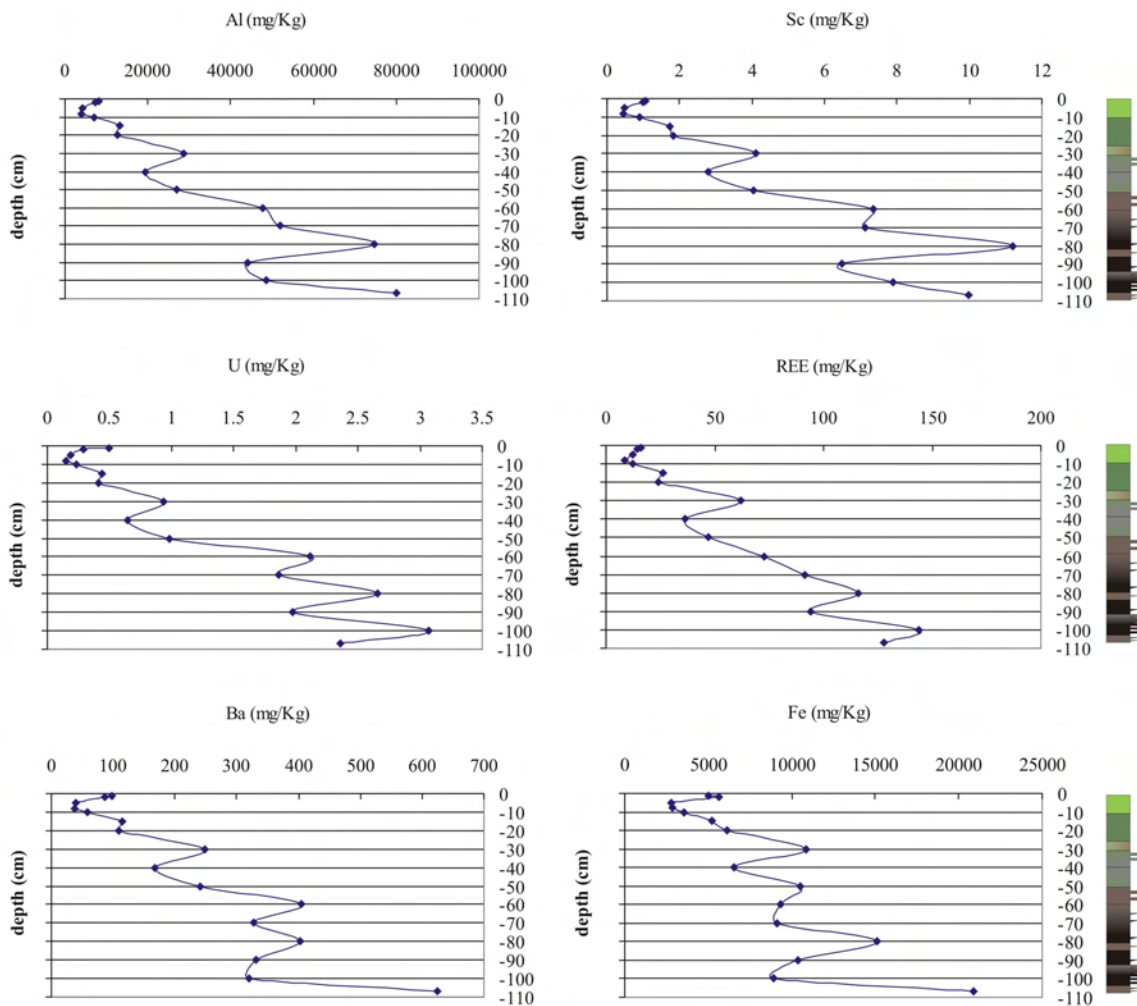


Figure V.37. Profils des concentrations des éléments associés dans le groupe I (Al, Sc, U, REE, Ba, Fe).

La relation entre les fortes concentrations des éléments du groupe I et les fortes densités pour chaque niveau correspondant aux intercalations clastiques, est très nette, malgré les modifications produites par l'extraction de la carotte. Les sections riches en matériaux clastiques ont une densité et des concentrations plus élevées que celles de tourbières, c'est pourquoi la relation entre ces deux variables est positive (Al, $r^2 = 0.84$, $p = 0.001$, $n = 13$; Sc, $r^2 = 0.75$, $p = 0.001$, $n = 13$; U, $r^2 = 0.56$, $p = 0.004$, $n = 13$; REE, $r^2 = 0.70$, $p = 0.001$, $n = 13$; Fe, $r^2 = 0.85$, $p < 0.0001$, $n = 13$; Ba, $r^2 = 0.84$, $p < 0.0001$, $n = 13$; Fig. V.38).

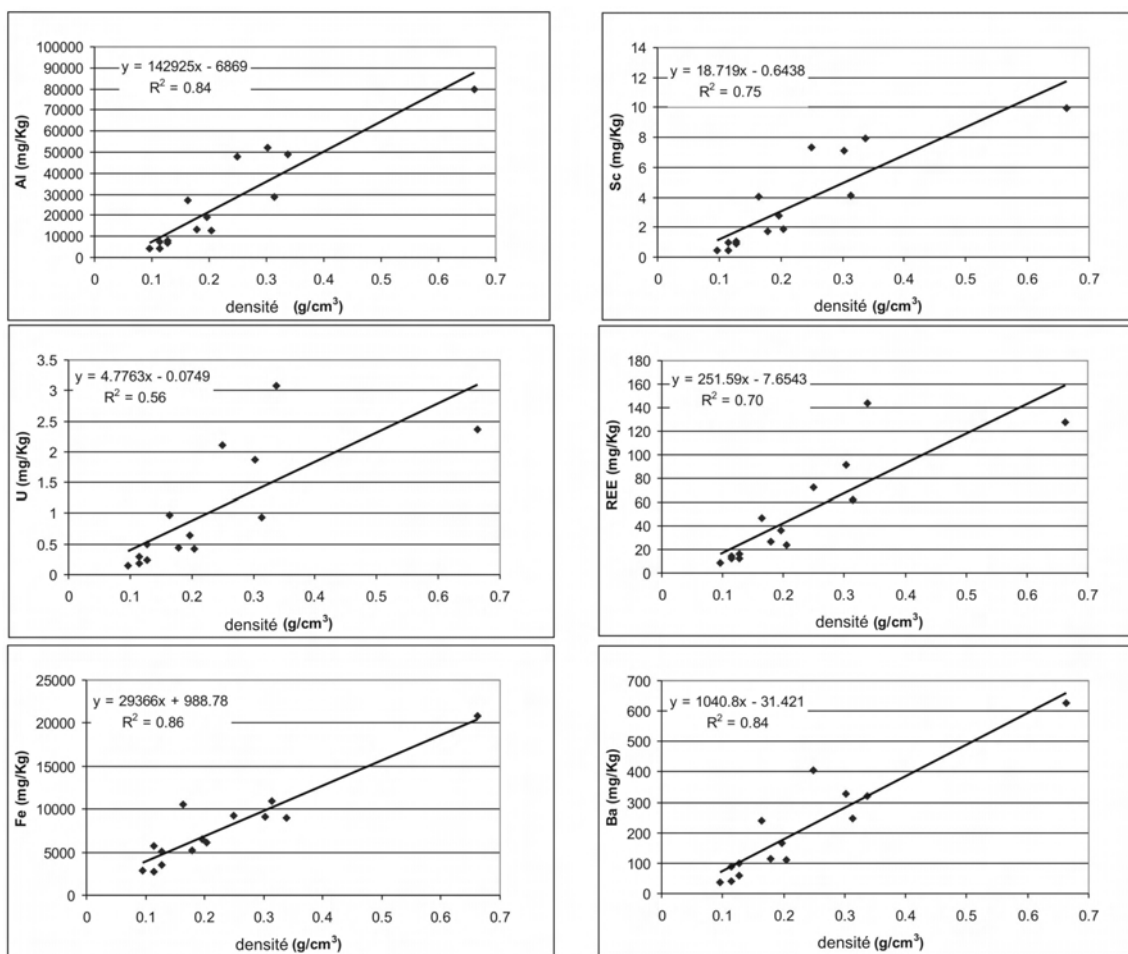


Figure V.38. Relations entre concentrations des éléments du groupe I et densité pour chaque niveau de la carotte.

V.II.II.3.2 Groupe des éléments II

Dans ce groupe figurent des éléments dont les profils de concentrations ne présentent pas de relation évidente avec les intercalations clastiques. Ce groupe comprend donc des éléments présentant plusieurs types de profils de concentration. La séparation par types de profils aurait pu générer plusieurs groupes différents, mais il a été choisi de les regrouper au sein d'une même unité, en raison du manque de

relation directe avec la fraction clastique, mais aussi parce que ces éléments sont liés aux minerais du gisement de Milluni (Fig. V.39).

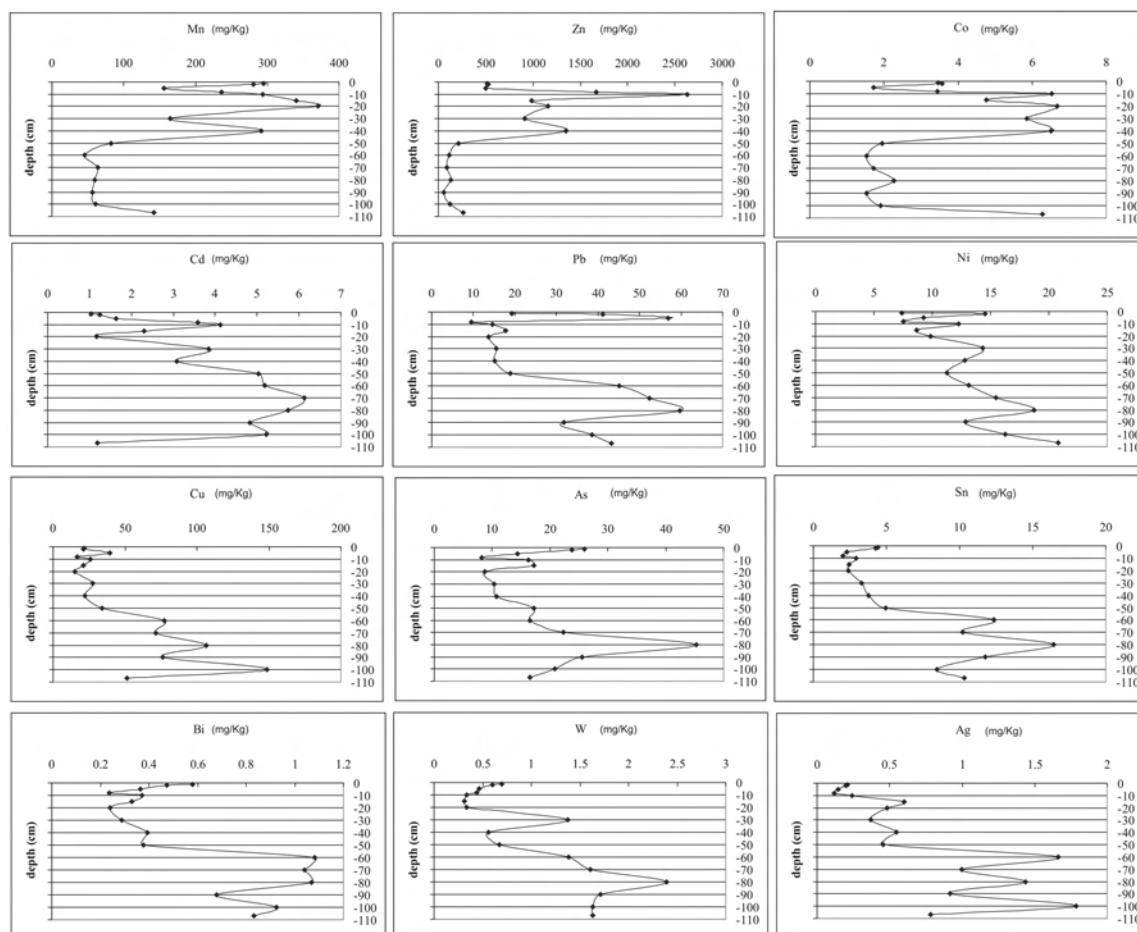


Figure V.39. Profils de concentration des éléments du groupe II liés au minerai du gisement de Milluni dans la carotte de Tourbière de Milluni Grande Salida.

A la différence du groupe I, les profils de concentrations des éléments de ce groupe ne présentent pas de tendance linéaire à l'augmentation avec la profondeur. Les maxima de concentration surgissent dans les profils généralement de façon aiguë. Mn, Zn et Co présentent des concentrations élevées dans la partie supérieure de la carotte, tandis que pour Cd et Pb les concentrations élevées se trouvent plutôt dans la partie supérieure et à la base. Ni présente un profil singulier avec des pics de concentration tant dans la partie superficielle que dans la section basale de la carotte. Les autres éléments ont des concentrations plus élevées dans le fond de la carotte.

L'hétérogénéité de ce groupe peut être noté par le manque général de corrélations significatives entre les éléments du groupe et les paramètres physico-chimiques (Eh, pH, densité). Seuls Ni et W présentent des corrélations significatives positives avec la densité (Ni, $r^2 = 0.7$, $p < 0.0000001$, $n = 13$; W, $r^2 = 0.6$, $p < 0.0001$, $n = 13$). Les concentrations élevées de certains éléments dans la section supérieure de la carotte évoquent l'hypothèse d'un certain contrôle des concentrations des éléments du groupe II par la

fraction organique. Or cela est seulement vérifié pour Mn qui présente une corrélation positive ($r^2 = 0.57$, $p < 0.0001$, $n = 15$) entre cet élément et la teneur en carbone (%C). En revanche, plusieurs éléments, notamment ceux qui ont des concentrations importantes dans le fond de la carotte, présentent des corrélations peu significatives et négatives ($r^2 < 0,5$) avec le %C.

Ce manque de corrélation signifie qu'en général les éléments du groupe II n'ont pas été contrôlés par des conditions physiques ou biochimiques liés à la croissance de la tourbière ou par des apports sédimentaires du substratum du bassin quand la tourbière a eu des interruptions clastiques. L'exception est pour Ni et W présentent une relation significative avec la densité notamment dans sa section basale. Les conditions de diagenèse, postérieurs à son dépôt, n'ont plus créés des contrôles évidents sur les concentrations de ce groupe II. On peut donc supposer que les concentrations du groupe II sont notamment liés aux apports des sources atmosphériques disponibles lors de la période de leur dépôt, et que cela soit particulièrement vrai pour la section supérieure.

V.II.II.3.3 Variation des paramètres et éléments associés au développement de la tourbière

La teneur en carbone est plus élevée dans la section supérieure de la carotte (Fig. V.40), où la végétation de la tourbière n'est pas encore décomposée (%C > 40). En outre, des diminutions du %C sont observées logiquement pour les niveaux où il y a des intercalations de niveaux clastiques (30, 60, 80 et 107 cm de profondeur). Les apports clastiques plus fréquents dès 60 cm de profondeur diluent le matériel organique entraînant une réduction du pourcentage de carbone au-dessous de 20% dans plusieurs niveaux.

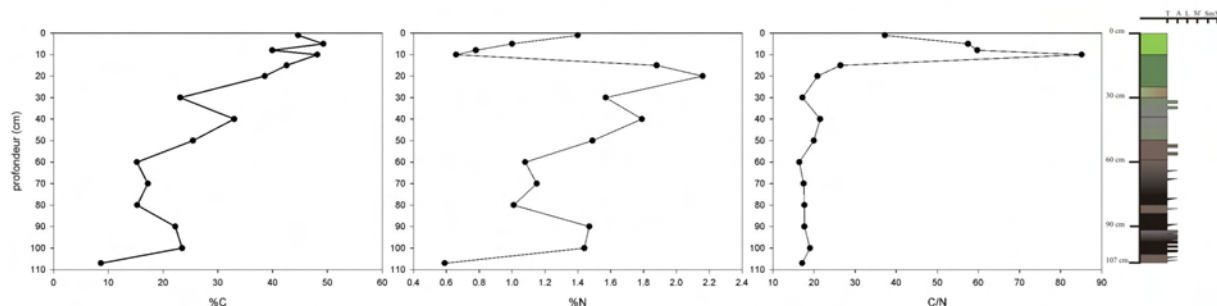


Figure V.40. Evolution des teneurs en carbone (%C), azote (%N) et du rapport C/N avec la profondeur pour la carotte de la Tourbière de Milluni Grande Salida (T4).

La teneur en azote se situe aux alentours de 1.4 %, valeur habituelle pour les tourbières ombrogènes (Damman, 1988). La plus grande variation de ces teneurs est observée dans les 30 premiers cm. Cette variation est significative entre 15 et 5 cm de profondeur, c'est-à-dire entre 1860 et 1975 en rapport avec un taux de sédimentation maximal dû à l'activité minière. Le minimum de %N se situe à 10 cm, aux environs de l'année 1948, ce qui est presque contemporain de la vitesse maximale de sédimentation (Fig. V.36). Cette chute de la teneur en N implique une valeur maximum du rapport C/N (85%), par comparaison avec les valeurs historiques pour la carotte comprises entre 20 et 30 cm (Fig. V.40). Ce changement très brusque est uniquement noté dans la section superficielle, avec une tendance

au retour vers des valeurs historiques dans la section de surface après l'arrêt définitif de l'activité minière. Cette relation si étroite entre les variations de C/N et les paramètres caractéristiques de la période d'activité minière permet d'écarter d'autres facteurs potentiels qui pourraient causer une diminution de la teneur en azote, comme des facteurs climatiques, biologiques, etc...

L'analyse isotopique du $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$ ne montre pas de grandes variations (Fig. V.41). Le $\delta^{13}\text{C}$ indique que la nature de l'enregistrement de la matière organique (M.O.) a toujours été la même, celle des plantes terrestres C3. Cette signature négative (-27.5 à 25.0 ‰) du $\delta^{13}\text{C}$ a été aussi observée dans d'autres tourbières pour d'autres régions du monde (Muhs et Wolfe, 1999 ; Muhs *et al.*, 2000).

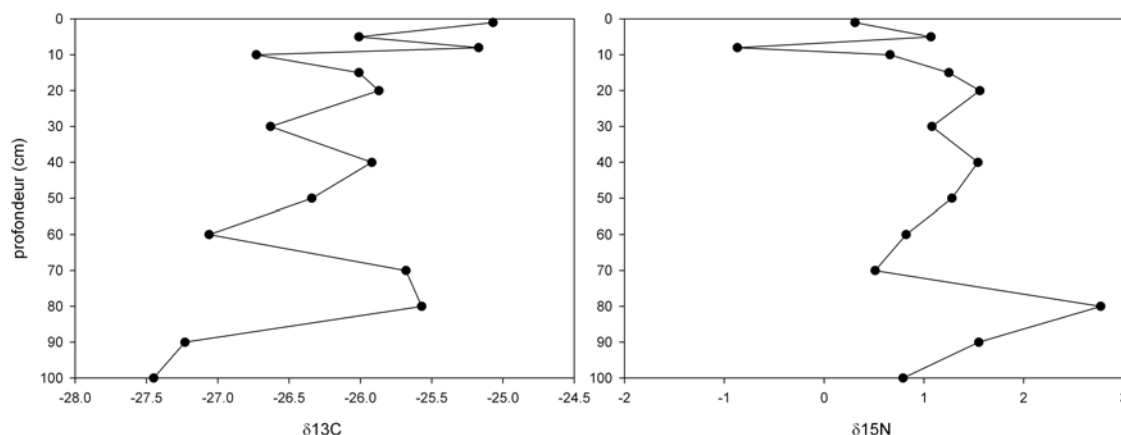


Figure V.41. Evolution des $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$ avec la profondeur pour la carotte de la Tourbière de Milluni Grande Salida.

Le $\delta^{15}\text{N}$ se situe presque toujours autour de 1‰. Seulement deux niveaux s'éloignent de cette tendance : une valeur très négative à 80 cm de profondeur ($\delta^{15}\text{N}=2.77$), ce qui peut indiquer la présence d'un paléosol, et une valeur très positive à 10 cm de profondeur ($\delta^{15}\text{N}=-0.87$), niveau où les retombées de l'activité minière ont été plus importants.

V.II.II.4 Evolution et impact environnementaux enregistrés dans la Tourbière Milluni Grande Salida

Les résultats présentés jusqu'ici montrent que d'un point de vue écologique, la tourbière n'a guère montré de grandes variations dans le temps. La nature de la composante biologique a été presque la même au cours du temps, malgré le changement climatique observé pour la carotte G0 du lac de Milluni Grande, selon les données de $\delta^{13}\text{C}$ et de C/N. Toutefois, si on se réfère aux variations du rapport C/N, il s'est produit un changement important au début du XX^{ème} siècle, ayant affecté le comportement de la tourbière. Ce changement a eu lieu dans les 20 premiers cms de la tourbière, où la dégradation des végétaux est presque nulle et où il n'existe pas d'intercalations clastiques. Les données obtenues lors de l'analyse de la variation du taux de sédimentation, ainsi que celles des paramètres caractéristiques de la vie (C, N),

laissent penser que cette variation a été produite par l'activité minière. En effet, plusieurs éléments du groupe II associés au minerai de la mine Milluni présentent des pics dans la partie supérieure de la carotte (Mn, Zn, Co, Cd, Pb, Ni, Cu, As, Ag). Ceci, pourrait être considéré comme suffisant pour caractériser des activités anthropogéniques (Mighall *et al.*, 2002). Mais la question est de savoir si ces pics sont réellement la conséquence de l'activité minière, où s'ils sont dus à des processus biologiques (Damman, 1978). Pour faire-part des choses, une normalisation des concentrations est indispensable.

V.II.II.4.1 Normalisation des concentrations des éléments associées à l'activité minière dans la tourbière de Milluni Grande Salida

La normalisation des concentrations des éléments métalliques dans d'autres cas d'études ont été réalisées seulement en tenant compte du facteur lithologique (Shoty, 1996 ; Espi *et al.*, 1997, West *et al.*, 1997 ; Martinez Cortizas *et al.*, 2002a ; Nieminen *et al.*, 2002 ; Shotyk, 2002 ; Sonke *et al.*, 2002 ; Weiss *et al.*, 2002 ; Hernandez *et al.*, 2003 ; Sonke *et al.*, 2003). Toutefois, la normalisation des concentrations des éléments pour une tourbière présente une complexité majeure liée d'une part, à l'apport sédimentaire et d'autre part, à l'éventualité du contrôle des concentrations métalliques par les processus biologiques au sein de la carotte (Damman, 1978 ; Espi *et al.*, 1997 ; Martinez Cortizas *et al.*, 2002b). C'est pourquoi une seule normalisation par Sc pour s'affranchir de l'effet lithologique, ou par le %C serait insuffisante. D'ailleurs, la teneur en carbone décroît de la surface à la profondeur, parce que vers le fond les matériaux clastiques sont plus abondants. La normalisation par rapport au carbone (Hissler et Probst, 2006) sous-estimerait donc les concentrations en métaux dans les niveaux supérieurs, et en revanche les surestimerait dans les niveaux inférieurs. En outre, une normalisation uniquement basée sur un élément résistant à l'altération comme Sc ne tiendrait pas compte des possibles effets de complexation des éléments par la matière organique. Nous avons donc choisi de mettre en relation la concentration des éléments normalisés par Sc avec la teneur en carbone de chaque niveau de la tourbière (Fig. V.42).

Ce type de normalisation a été d'abord testé pour le calcium. En effet, Ca est un élément qui peut être contrôlé par les processus biologiques (Damman, 1978 ; Espi *et al.*, 1997 ; Martinez Cortizas *et al.*, 2002b). Son profil de concentration totale présente généralement une augmentation dans la partie superficielle des tourbières car c'est la section « vivante » de ce type de milieu. C'est le cas également dans la carotte étudiée (Fig. V.42). Le profil de concentration totale de Ca montre une augmentation en allant vers la surface dans les cinq premiers centimètres de la section supérieure de la carotte.

L'âge probable pour ce niveau est localisé entre les années 1957 à 1962, c'est-à-dire très légèrement décalé de la période des apports sédimentaires atmosphériques maxima pour la carotte (1948-1962) et synchrone de celle où la vitesse de sédimentation est la plus importante dans la carotte de Milluni Grande.

La relation entre Ca normalisé par Sc et la teneur en carbone de la carotte (Fig. V.42) montre une tendance positive pour la carotte ($r^2 = 0.69$, $p < 0.0001$, $n = 15$). Cette relation témoigne du contrôle de Ca par le fonctionnement biogéochimique de la tourbière. En effet, l'ensemble des échantillons de la carotte est situé dans l'intervalle de confiance de la relation. Seul le niveau compris entre 7 et 8 cm de profondeur

n'en fait pas partie. La non prise en compte de ce point dans la relation améliore sa signification ($r^2 = 0.89$, $p < 0.0001$, $n = 14$). On peut donc envisager que ce niveau est marqué par les retombées de poussières atmosphériques enrichies en Ca, dues à l'activité minière, et non à des processus biologiques interne (Fig. V.42). En conclusion, cette normalisation des données de la carotte permet de distinguer entre les événements liés probablement à l'activité biologique de ceux liés aux apports anthropiques. Ainsi, trois grands types des comportements des éléments étudiés ont pu être définis.

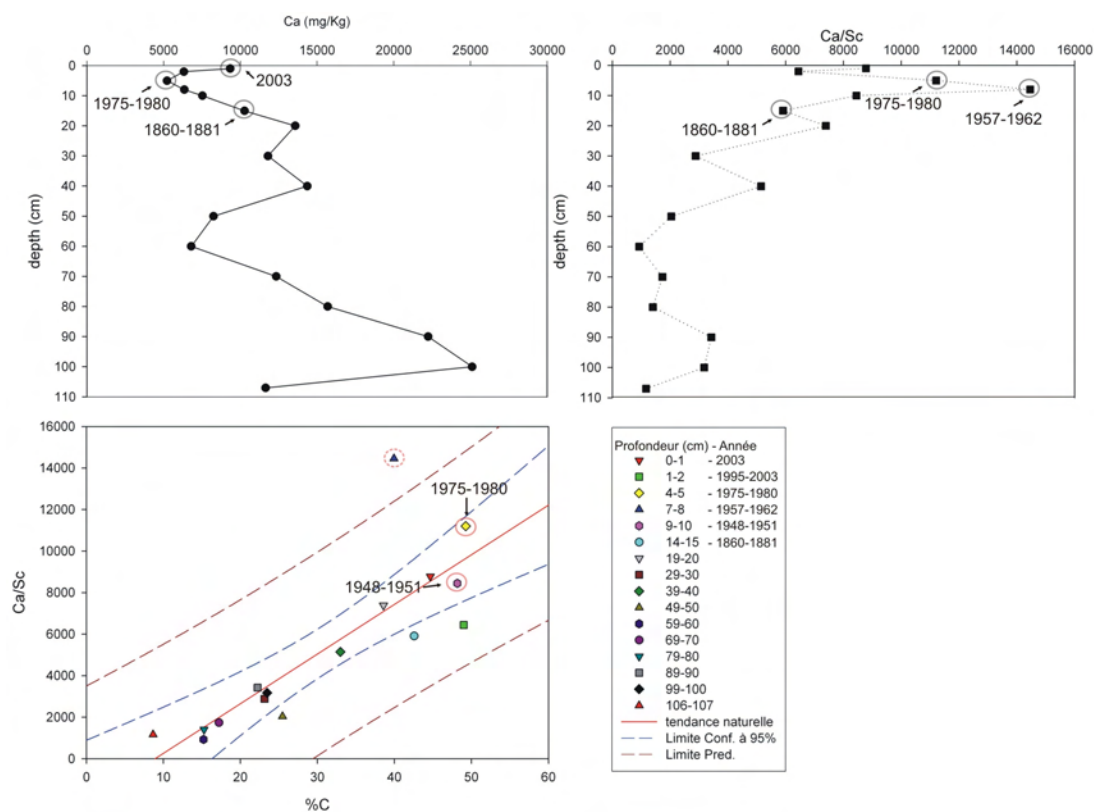


Figure V.42. Profils de concentration totale de Ca (en haut à gauche) et normalisé par Sc (en haut à droite). Relation Ca/Sc versus %C (en dessous) qui indique l'existence d'un contrôle biologique de Ca dans la tourbière de Milluni Grande Salida. La valeur pour l'intervalle 8-7 cm de profondeur de la carotte (daté entre 1957 et 1962) est en dehors de cette relation, en raison de l'influence de l'activité minière dans l'apport de Ca atmosphérique à cette période.

V.II.II.4.1.1 Groupe d'éléments où l'influence de l'activité minière est faible ou inexistante

Parmi les éléments qui peuvent être classés dans ce groupe se trouvent notamment des éléments très liés aux apports clastiques (Fig. V.43), et dont les concentrations sont plus élevées vers le fond de la carotte. C'est le cas d'Al, U, Ba (groupe I, Fig. V.37) et d'Ag (groupe II, Fig. V.39). Certains éléments comme Ba et Ag semblent augmenter avec la teneur en carbone dans la tourbière (Ba, $r^2 = 0.56$, $p < 0.0000001$, $n = 15$; Ag, $r^2 = 0.52$, $p < 0.000001$, $n = 15$); tandis que d'autres (Al et U) ne semblent pas présenter de relation entre les concentrations normalisées et le pourcentage de carbone (Fig. V.43).

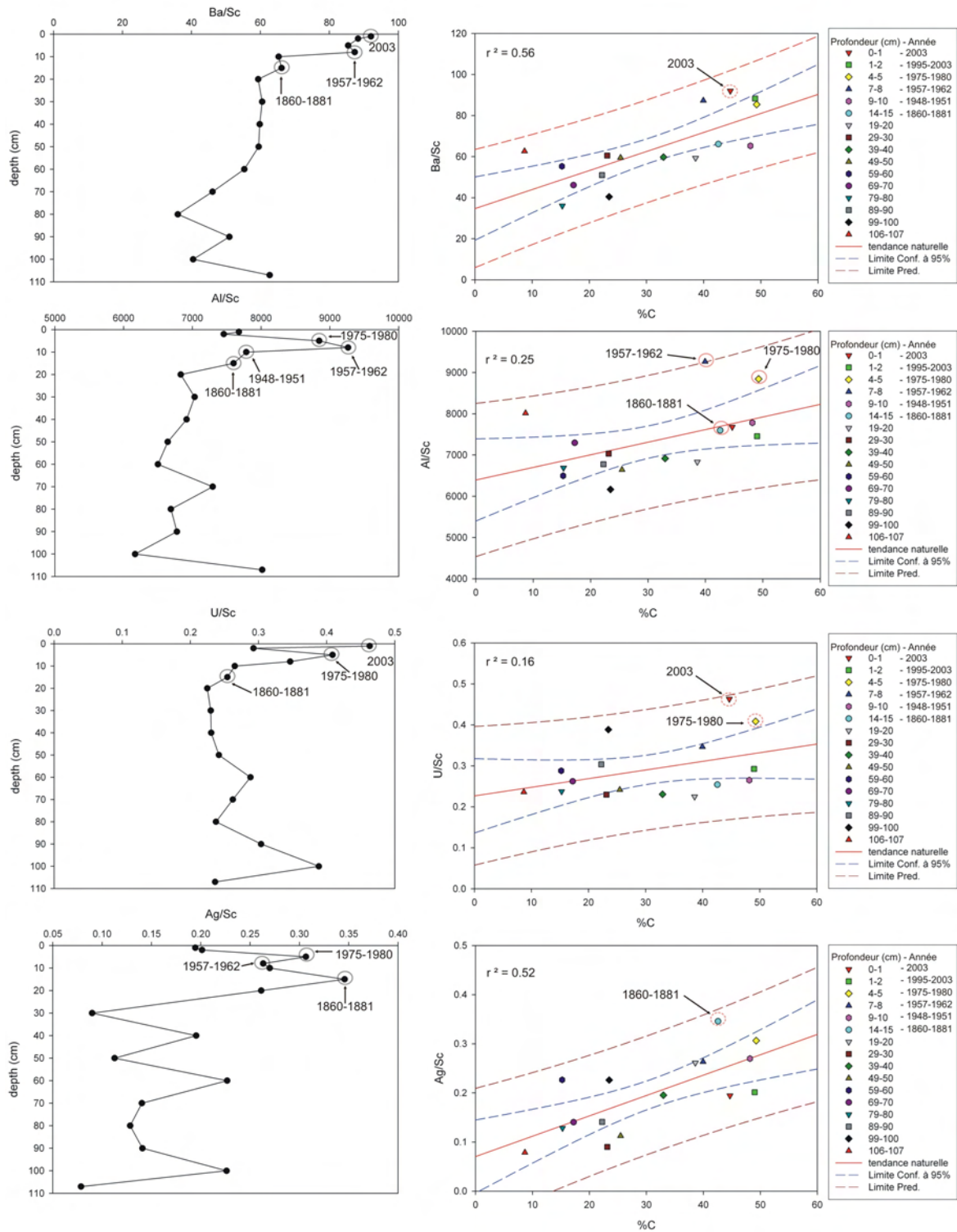


Figure V.43. Profils des concentrations de Ba, Al, U et Ag normalisées par Sc et relation entre les concentrations normalisées et la teneur en carbone des sédiments de la carotte de la Tourbière de Milluni Grande Salida. NB : Année, âge obtenu par ^{210}Pb ; tendance naturelle, est la droite de régression ; Limite Conf. A 95 %, intervalle de confiance de la relation à 95% ; Limite Pred., intervalle de prédiction statistique de la relation à 95%.

Les relations entre les concentrations des éléments normalisés et la teneur en carbone (Fig. V.43) montrent toujours que dans tous les niveaux les valeurs se situent dans la gamme de l'intervalle de prédiction de la relation linéaire établie. Il n'y a pas comme pour Ca de valeurs qui s'éloignent de la tendance générale déclinée par la droite de régression (appelée tendance naturelle dans les figures). Ainsi, par exemple, le baryum ne présente aucun échantillon en dehors de l'intervalle de prédiction (Fig. V.43). L'augmentation de sa concentration normalisée (ou non) à la manière de Ca dans la partie superficielle de la carotte (notamment entre 10 cm de profondeur et la surface), témoigne ainsi très certainement d'une réponse aux processus biologiques internes à la tourbière (Fig. V.37 et 43). On sait en effet que certains minéraux de Ba sont assez solubles dans l'eau, il est donc probable qu'il soit absorbé en solution par la tourbière.

La situation est légèrement différente pour Al pour lequel il existe un pic pour le profil normalisé au même niveau que celui trouvé pour Ca (7-8 cm de profondeur) ; mais à la différence de Ca, ce niveau reste encore dans l'intervalle de prédiction de la relation entre concentration normalisée et teneur en carbone (Fig. V.43). C'est-à-dire que pour ce niveau d'Al, une contribution faible de l'activité minière, peut être envisagée, mais cette influence n'est pas si marquée que pour Ca..

L'uranium ne montre pas de relation significative avec le pourcentage de carbone, malgré une faible augmentation de la concentration totale (Fig. V.37) dans la section la plus superficielle de la carotte, augmentation qui pourrait être due au contrôle biologique.

L'unique élément du groupe II (Fig. V.39) qui ne montre pas de niveaux fortement affectés par l'activité minière, est l'argent. Seul un niveau superficiel situé entre 14 à 15 cm de profondeur (Fig. V.43), daté entre 1860 à 1881 année A.D, semble s'éloigner de la relation établie entre concentration normalisée au scandium et teneur en carbone (Fig. V.43). Ce petit pic de concentration normalisée pour Ag est légèrement plus ancien que le petit pic détecté pour cet élément dans les sédiments du Lac de Milluni Grande (1890-1910), mais il est en coïncidence avec la période d'exploitation minière de cet élément en Bolivie (voir §V.II.6.3.3). Toutefois, ce niveau reste dans le champ de prédiction de la relation entre concentration normalisée d'Ag au scandium et teneur en carbone dans la carotte. Il n'est donc pas possible d'affirmer que cette variation soit entièrement due à l'influence de l'activité minière.

V.II.II.4.1.2 Groupe d'éléments où l'influence de l'activité minière a été marquée durant la période 1957-1962

Les éléments suivants semblent avoir été significatifs pour les retombées atmosphériques de l'activité minière dans la période 1957-1962 : Zn, Cd, W, Co, Mn et Fe. Tous les éléments appartiennent au groupe II établi à partir des concentrations totales, à l'exception de Fe qui appartient au groupe I. Zn, Mn, et Co présentent clairement des concentrations beaucoup plus élevées dans la section supérieure de la carotte que dans la section basale (à l'exception du Co), tandis que Cd présente des concentrations élevées de façon plus irrégulières (Fig. V.39). En revanche, W (Fig. V.39) et Fe (Fig. V.37) présentent des concentrations plus fortes dans la section basale. C'est-à-dire que pour les pics de concentration de Zn, Mn

et Co en surface de la carotte, une origine due à l'influence de retombées atmosphériques liées à l'activité minière semble plus évidente que pour les autres éléments du groupe II (Fig. V.39).

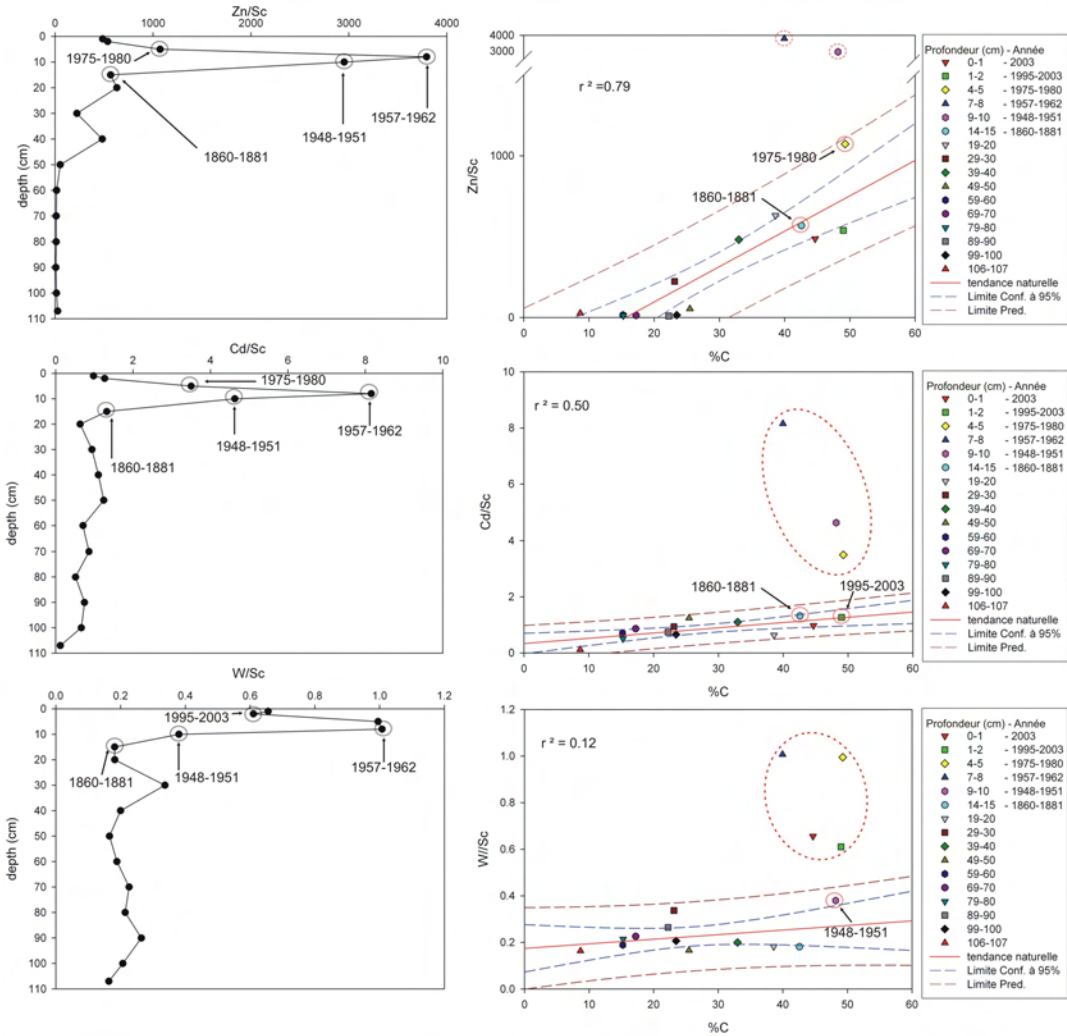


Figure V.44. Profils des concentrations de Zn, Cd et W normalisées par Sc et relation entre les concentrations normalisées et la teneur en carbone des sédiments de la carotte de la Tourbière de Milluni Grande Salida. NB : Année, âge obtenu par ^{210}Pb ; tendance naturelle, est la droite de régression ; Limite Conf. A 95 %, intervalle de confiance de la relation à 95% ; Limite Pred., intervalle de prédiction statistique de la relation à 95% ; les valeurs encadrées en ligne de points sont exclues des droites de régression.

Bien que les concentrations totales de Zn et Cd d'une part, et de W d'autre part, -éléments typiquement associés à la minéralisation des sulfures pour la ceinture bolivienne de l'étain (Ahlfeld et Schneider-Scherbina, 1964)-, présentent des profils différents (Fig. V.39), leur normalisation par Sc indique clairement un même pic très important pour la période 1957-1962 (Fig. V.44). Ce pic rompt totalement la tendance naturelle des concentrations des profils normalisés, et de plus ce niveau s'écarte de la relation entre la concentration en métal normalisée et la teneur en carbone quand celle-ci est pour Zn, r^2

= 0.79, $p = 0.008$, $n = 13$ et Cd, $r^2 = 0.50$, $p < 0.001$, $n = 12$ (Fig. V.44). Bien évidemment, c'est la concentration de Zn normalisée qui est davantage corrélée avec la teneur en carbone ($r^2 = 0.79$), parce que Zn est un élément essentiel pour les végétaux à la différence de Cd et W. Comme Zn, Mn et Fe sont des éléments essentiels pour les végétaux, ceci explique la bonne relation avec le %C (Fe, $r^2 = 0.69$, $p < 0.00001$, $n = 15$; Mn, $r^2 = 0.69$, $p = 0.007$, $n = 15$, Fig. V.45). Co montre aussi un relation significative entre concentrations normalisées et teneurs en carbone (Co, $r^2 = 0.64$, $p < 0.000001$, $n = 15$, Fig. V.45). Toutefois, ces bonnes relations n'expliquent pas les pics anormaux observés pour ces éléments (Fe, Mn, Co) pour le niveau 8-7 cm daté 1957-1962 (Fig. V.45). Ainsi, comme pour Ca, Zn, Cd et W, ces pics en Fe, Mn et Co doivent être considérés comme des anomalies causées par l'influence des retombées atmosphériques dues à l'activité minière.

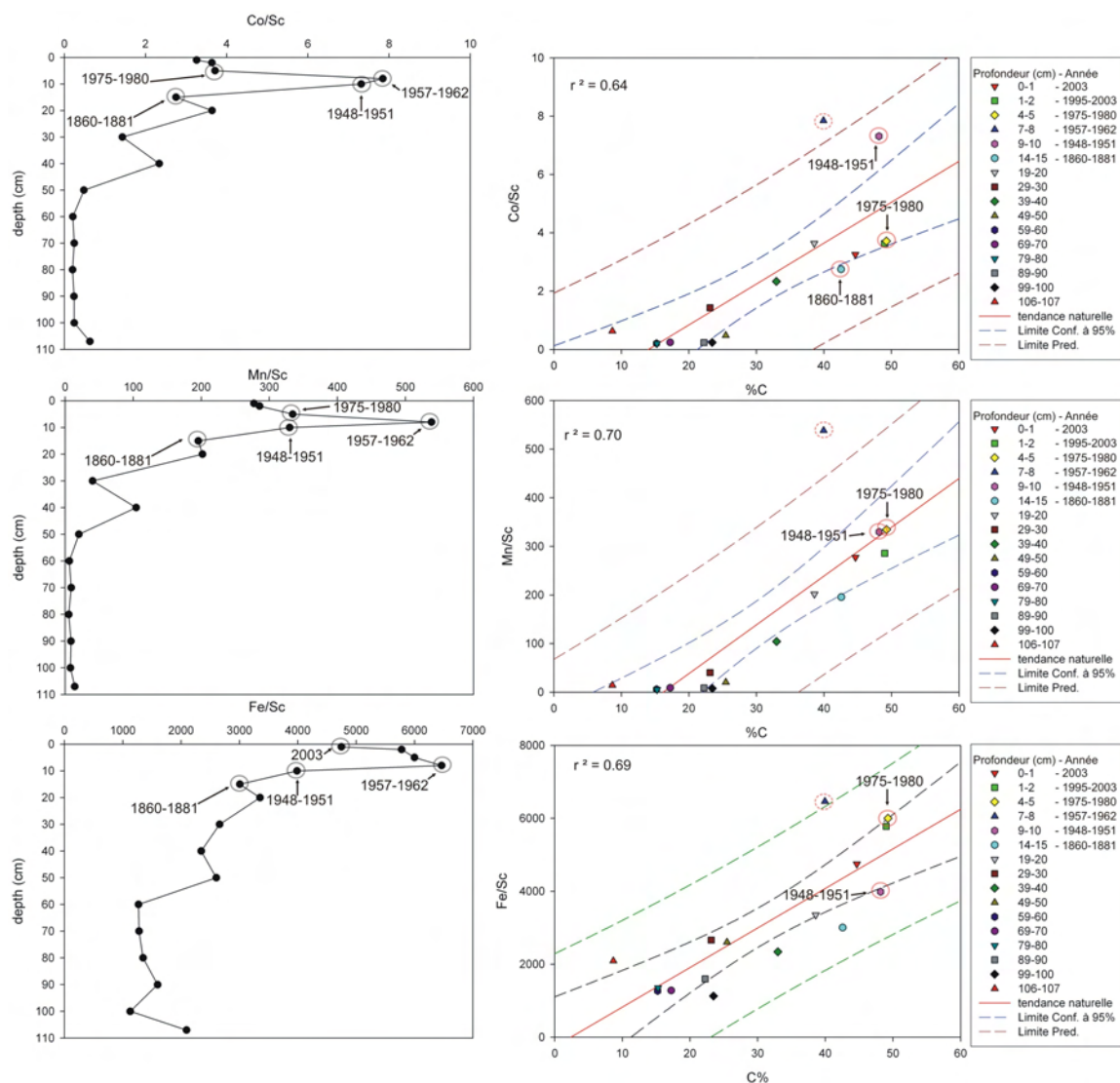


Figure V.45. Profils des concentrations de Co, Mn et Fe normalisées par Sc et relation entre les concentrations normalisées et la teneur en carbone des sédiments de la carotte de la Tourbière de Milluni Grande Salida. NB : Année, âge obtenu par ^{210}Pb ; tendance naturelle, est la droite de régression; Limite Conf. A 95 %, intervalle de

confiance de la relation à 95% ; Limite Pred., intervalle de prédiction statistique de la relation à 95% ; les valeurs encerclées en ligne de points sont exclues des droites de régression.

Tous ces éléments (Zn, Cd, W, Fe, Mn, Co) présentent ainsi un pic de concentration normalisée bien centré sur l'intervalle 1957-1962, mais l'anomalie qu'il représente commence un peu avant 1948 et finit après 1980, comme observé notamment pour Zn et Cd (Fig. V.44). Ceci coïncidence parfaitement avec une des période la plus intenses d'exploitation de la mine de Milluni.

Nous avons déjà signalé pour la carotte de Milluni Grande qu'aux alentours des années 50, il y a eu une diminution de la proportion d'exploitation du minerai, et en conséquence une génération plus importante de stériles. Cette augmentation de génération de stériles a pu causer un accroissement d'émanations de poussières contaminées, dispersables par le vent. La conséquence en est une augmentation des retombées atmosphériques sur toute la région, comme en témoigne notamment dans la tourbière étudiée ici (Fig. V.36), l'augmentation du taux sédimentaire et l'enregistrement des signatures géochimiques métalliques.

V.II.II.4.1.3 Groupe d'éléments où l'influence de l'activité minière a été remarquable pendant la période 1975-1980

Certains éléments présentent un pic de concentration normalisée par Sc lors de la période 1975-1980. Ce sont : Sn, Pb, As, Ni, Cu, Bi, REE. Seules les REE totales n'appartiennent pas au groupe II (Fig. V.39). Ces éléments présentent en général des concentrations plus élevées à la base de la carotte (Fig. V.37 et V.39). Leurs profils normalisés présentent un pic centré dans l'intervalle 4-5 cm de profondeur, daté de 1975 à 1980 (Fig. V.46 et V.47).

La plupart de ces éléments ne présentent pas de corrélations significatives entre les concentrations normalisées et la teneur en carbone (Fig. V.46 et V.47), c'est le cas notamment de : Sn, Cu, Bi et REE. Seuls Pb, Ni et As présentent une corrélation significative avec le %C lors de l'exclusion des valeurs hors des droites de régression respectives. Dans tous les cas ce valeurs sont situés dans les premiers 10 cm de la tourbière (Pb, $r^2 = 0.60$, $p < 0.000001$, $n = 12$; Ni, $r^2 = 0.85$, $p < 0.00001$, $n = 11$; As, $r^2 = 0.6$, $p < 0.0001$, $n = 9$). Le Ni et Pb sont connus pour être absorbés dans des substances organiques au sein de sédiments (Xia *et al.*, 1997a ; Xia *et al.*, 1997b ; Singh *et al.*, 1998 ; Turner *et al.*, 1998 ; Chirenje *et al.*, 2002 ; Molas et Baran, 2004 ; Pagnanelli *et al.*, 2004 ; Tribovillard *et al.*, 2006). Ceci peut expliquer la bonne corrélation avec le %C, alors que les processus d'absorption par des molécules organiques dans des sédiments et sols sont moins fréquents pour As (Navas et Machin, 2002).

L'influence de l'activité minière s'exprime clairement au travers des valeurs normalisées de Sn dans la tourbière. En effet, le profil de concentration normalisée montre que jusqu'à 10 cm de profondeur, le rapport Sn/Sc est très élevé et dans des gammes très au-delà des valeurs homogènes trouvées pour le reste de la carotte (Fig. V.46). Le pic maximal se situe dans l'intervalle 4-5 cm. La concentration de Sn normalisée ne montre aucune corrélation significative avec la teneur en carbone (Fig. V.46). Toutefois, la

visualisation de la relation montre une distinction claire des niveaux superficiels qui se détachent (par des valeurs beaucoup plus élevées en Sn/Sc) de la zone des valeurs du reste de la carotte correspondant à des périodes antérieures à l'activité minière. Ces valeurs plus élevées Sn/Sc sont en coïncidence avec la période d'exploitation minière et n'ont aucune relation avec des processus biologiques dans la tourbière. Ce rapport Sn/Sc de la tourbière met en évidence la contamination minière atmosphérique dans cette région. Le pic centré dans la période 1975-1980 est contemporain de la période d'exploitation intense de la Mine Milluni. Plus récemment, on assiste à un début de réduction de l'impact de l'activité minière au niveau des retombées atmosphériques dans la tourbière pour cet élément, bien que le rapport Sn/Sc reste encore plus élevé qu'avant les périodes d'exploitation (Fig. V.46).

Le rapport Pb/Sc révèle aussi un pic qui ressort très clairement entre 1 et 8 cm de profondeur, centré sur la période 1975-1980. Les valeurs Pb/Sc de la section comprise entre 1 à 8 cm de profondeur ne peuvent pas être expliquées par la relation avec le %C pour les niveaux inférieurs de la tourbière. Ces niveaux sont clairement hors de la tendance naturelle en réponse à la contamination des retombées atmosphériques générées par l'activité minière (Fig. V.46).

L'arsenic présente aussi un pic maximal pour la concentration normalisée pour le niveau allant de 4 à 5 cm de profondeur, mais la valeur élevée anormale de ce rapport s'exprime déjà dès début du XX^{ème} siècle, pour atteindre des valeurs réellement importantes à partir de 1948-1951, soit avec le début de l'essor de l'activité minière dans la vallée (Fig. V.46). Les niveaux les plus superficiels de la tourbière sont encore très affectés par les teneurs en As (Fig. V.39 et V.46).

Ni présente la relation la plus significative entre sa valeur de concentration normalisée et la teneur en carbone pour les niveaux plus profondes de la carotte (Ni, $r^2 = 0.85$, $p < 0.00001$, $n = 11$, Fig. V.46), ce qui semble indiquer un contrôle plus important de la part des processus biologiques de la tourbière. Toutefois, il révèle aussi des niveaux complètement en dehors de la relation Ni/Sc versus %C, ces niveaux étant en correspondance avec la période d'exploitation minière. En surface, on notera que les valeurs sont déjà revenues à des valeurs proches de la tendance naturelle (Fig. V.46).

Cu normalisé présente aussi un pic bien établi avec un maximum durant la période 1975-1980 (Fig. V.47). Les valeurs normalisées mises en relation avec le %C montrent une faible tendance de contrôle du Cu par la matière organique. Seuls deux niveaux échappent à cette tendance naturelle, ce sont les deux niveaux associés aux périodes d'influence majeure de l'activité minière dans la carotte. Les valeurs de Cu/Sc les plus superficielles sont retournées assez rapidement à des valeurs « naturelles » caractéristiques de la tourbière.

Bi, comme Sn, ne présente pas de corrélation entre les valeurs de concentrations normalisées et la teneur en carbone. Cet élément montre aussi des valeurs normalisées élevées pour toute la section de la carotte correspondant à la période d'exploitation minière, avec une tendance à la diminution en surface de la tourbière, mais les valeurs restent encore très élevées pour la partie plus superficielle de la tourbière (Fig. V.47).

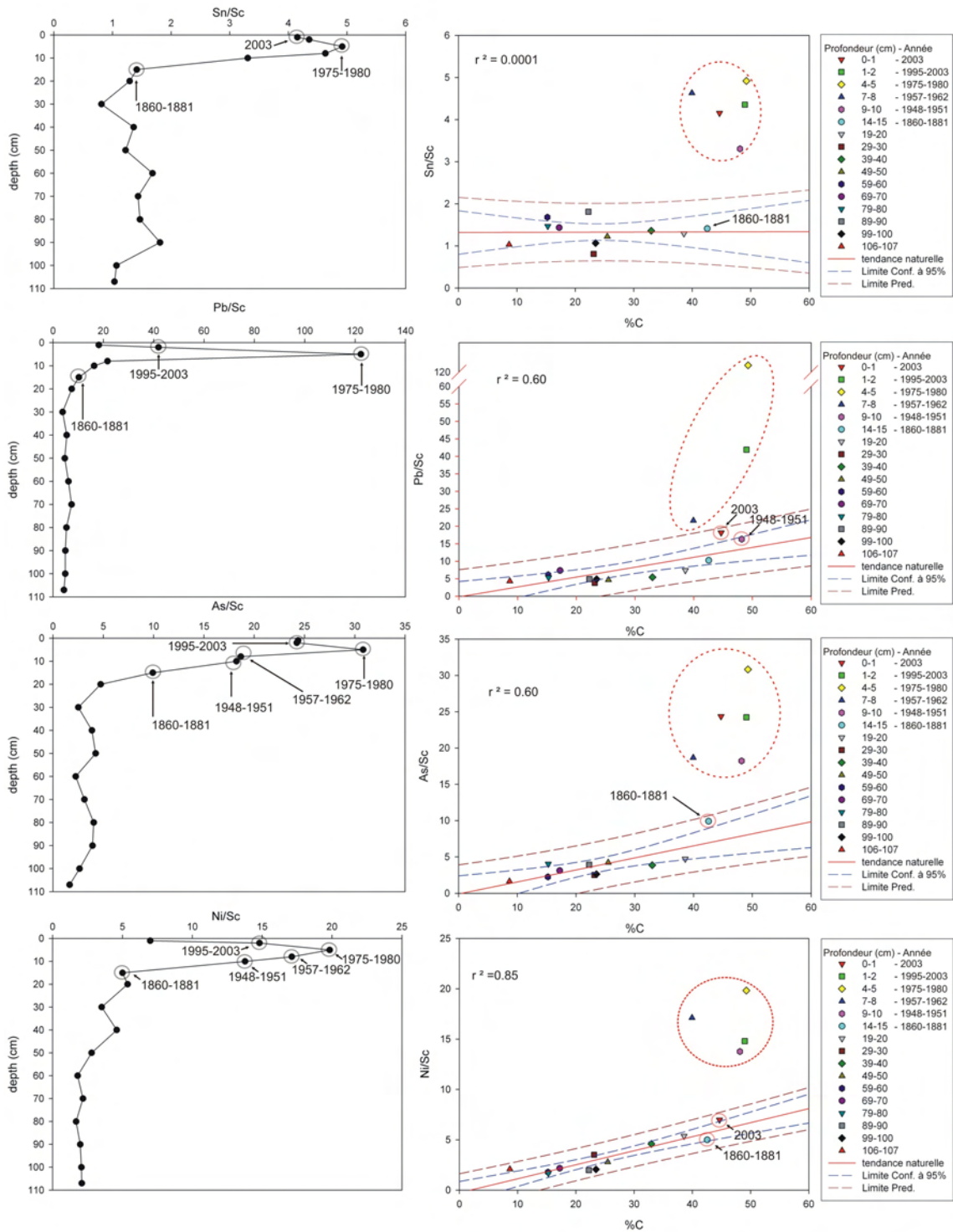


Figure V.46. Profils des concentrations de Sn, Pb, As et Ni normalisées par Sc et relation entre les concentrations normalisées et la teneur en carbone des sédiments de la carotte de la Tourbière de Milluni Grande Salida. NB : Année, âge obtenu par ^{210}Pb ; tendance naturelle, est la droite de régression ; Limite Conf. A 95 %, intervalle de confiance de la relation à 95% ; Limite Pred., intervalle de prédiction statistique de la relation à 95% ; les valeurs encadrées en ligne de points sont exclues des droites de régression.

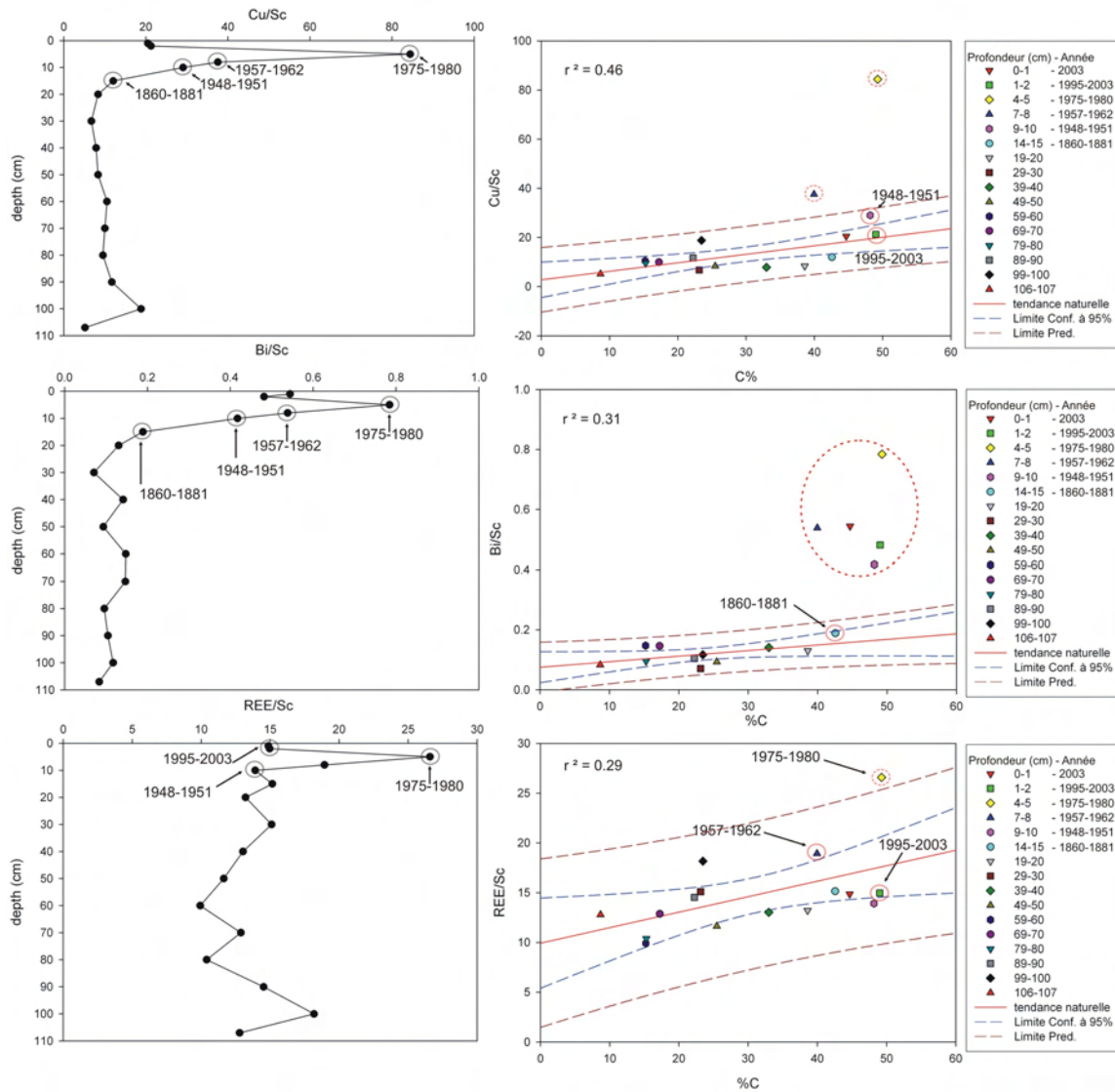


Figure V.47. Profils des concentrations de Cu, Bi et REE normalisées par Sc et relation entre les concentrations normalisées et la teneur en carbone des sédiments de la carotte de la Tourbière de Milluni Grande Salida. NB : Année, âge obtenu par ^{210}Pb ; tendance naturelle, est la droite de régression ; Limite Conf. A 95 %, intervalle de confiance de la relation à 95% ; Limite Pred., intervalle de prédiction statistique de la relation à 95% ; les valeurs encadrées en ligne de points sont exclues des droites de régression.

Les concentrations totales en terres rares (REE) normalisées par Sc montrent un pic très net centré sur la période 1975-1980, ce pic présentant une valeur beaucoup plus élevée que la moyenne. Les terres rares sont les seuls éléments appartenant au groupe I des concentrations, à présenter un pic pour cette période. Dans le chapitre III de cette étude, nous avons montré que l'activité minière est aussi reflétée par des augmentations des teneurs en REE, notamment dans les eaux du bassin. Il a été montré aussi que les REE étaient libérées notamment par des phosphates présents dans les roches du substratum, ainsi que dans les roches associées à la minéralisation. Ainsi, le pic de REE/Sc révèle que dans des périodes d'intense

production minière un transfert des REE de ces minéraux a été réalisé aussi vers les poussières atmosphériques néanmoins à échelle locale.

V.II.II.4.2 Synthèse sur l'influence de l'activité minière dans la Tourbière de Milluni Grande Salida

L'examen du comportement de plusieurs éléments a permis de montrer l'influence marquée de l'activité minière sur la carotte analysée.

On assiste à une variation des apports sédimentaires au cours des derniers 150 ans, en coïncidence avec le début et la fin de l'activité minière. Une analyse de concentrations brute a permis d'établir que certains éléments (Mn, Zn, Co, Cd, Pb, As) présentaient des concentrations plus élevées dans la section supérieure de la carotte, sans relation avec la présence d'intercalations clastiques. En effet, la section supérieure de la carotte ne présente pas d'intercalations clastiques et les niveaux datés comme antérieurs à l'activité minière présentent des valeurs de vitesse de sédimentation signalées pour la région (Ostria, 1987 ; Pourchet *et al.*, 1995) comme typiques d'apports sédimentaires uniquement dus au transport atmosphérique.

L'activité minière a entraîné dès son début, une augmentation des retombées atmosphériques de poussière qui sont enregistrées par la tourbière de Milluni Grande (Fig. V.36), avec un maximum de retombées entre 1943 à 1967. Cette période coïncide en effet avec une période d'exploitation et de développement très actifs de la Mine Milluni. Plusieurs éléments (Zn, Cd, W, Mn, Fe, Sn partiellement) typiquement associés au minerai de la Mine de Milluni présentent des pics de concentrations normalisées pour la période de 1957-1962. Il y a donc dans la tourbière, une anomalie positive pour ces métaux associée à ces retombées atmosphériques maximales, en comparaison avec les valeurs précédant l'activité minière mesurées dans la même carotte.

Dès 1967, la vitesse de sédimentation commence à diminuer pour revenir en 1995, après l'arrêt définitif de l'activité minière dans la vallée, à des valeurs historiques d'avant l'exploitation minière. Cette diminution peut-être due en partie à la chute de production de la mine, notamment pour la période 1982-1995. En revanche pour la période 1967-1982, la diminution enregistrée est probablement inhérente à l'amélioration du système de traitement du minerai exploité. En effet, dès 1960 un système de séparation par voie humide (flottation, Ríos, 1985) a été appliqué, ce qui a probablement réduit de façon considérable la génération de poussières atmosphériques.

En outre, d'autres facteurs comme l'arrêt du développement de la mine, avec l'arrêt de l'ouverture de galeries aux alentours depuis le milieu des années 60, consécutif au drainage accidentel de la lagune d'Ayllaico en 1963 (Fig. V.48, Muriel-Zabala, 1967), ont causé aussi une diminution de la génération de stériles et par conséquence, une réduction des retombées de poussières atmosphériques liées à l'exploitation minière dans la région.

A partir des années 70 la production du minerai atteint à un nouveau record ($1.1 \cdot 10^5$ Tn/année, Ríos, 1985). Ce nouveau record de production coïncide avec le pic des concentrations en métaux normalisées (Pb, As, Ni, Cu, Bi, Sn) détecté dans la tourbière pour la période 1975-1980.

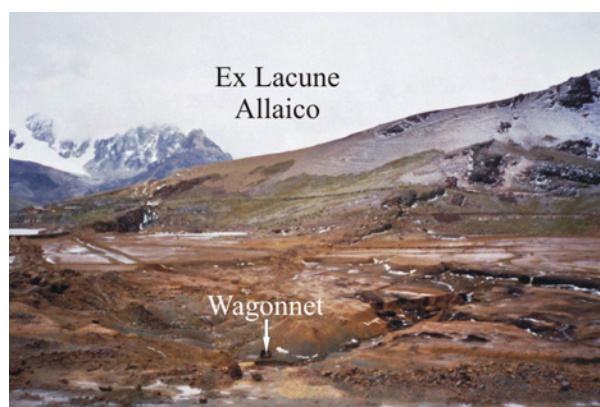


Figure V.48. Ex Lagune d'Ayllaico drainée accidentellement en 1963 par l'avancée des constructions de galeries souterraines dans le secteur de la Mine de Milluni.

Dans tous les cas les pics de concentration normalisées maximum ne sont pas le fait d'un contrôle par des processus biologiques, même pour les éléments essentiels pour des processus biologiques (§ chapitre I) dans la tourbière (Ca, Fe, Mn, Zn), comme cela a été montré en mettant en relation ces concentrations normalisées avec la teneur en carbone pour les différents niveaux.

In fine, le calcul du facteur d'enrichissement (FE) pour ces éléments a été réalisé. Les profils résultants ne varient guère par rapport aux profils normalisés par Sc pour chaque élément, c'est-à-dire que les enrichissements les plus importants coïncident. En revanche, le FE peut nous aider à relativiser les éléments les plus enrichis dans la tourbière. Le calcul a été fait par rapport à la croûte terrestre et par rapport au niveau -100 cm de profondeur de la même carotte. Le premier de ces deux calculs indique la nature enrichie des éléments, notamment ceux associés au minerai de la mine (Zn, Cd, As, Sn), mais aussi ceux associés aux autres roches de la région, comme les granites. Tous les éléments suivants présentent un enrichissement 3 fois supérieur à la moyenne de la croûte terrestre : Bi >> Ag >> Cd >> Zn > As > Pb >> Sn > Cu > Mn > U >> Ba > Co > Ni > Fe ~ Al. Ceci n'est pas surprenant dans un contexte de région minière (Runnels *et al.*, 1992). Le FE calculé par rapport au niveau de -100 cm de profondeur est plus intéressant, parce qu'il nous montre l'enrichissement des éléments au cours de l'évolution de la tourbière. Comme pour le calcul précédent par rapport à la croûte ainsi que pour les profils normalisés, les niveaux les plus enrichis pour les éléments concernent les périodes 1957-1962 et 1975-1980. En revanche, l'ordre d'enrichissement des éléments change ; l'élément le plus enrichi est Zn (249 fois le niveau de référence), suivi de loin par Mn (63 fois). L'ordre défini pour ce calcul de FE est : Zn (x249) >> Mn (x63) > Co (x32) > Pb (x25) > Cd (x12) ~ As (x11) > Ni (x9) > Bi (x6) > Fe (x5) > Sn ~ W ~ Cu ~ Ca (x4) > Ba (x2) > Ag ~ U ~ RRE ~ Al. Cet ordre montre qu'à l'exception de Fe, les éléments restants du groupe I (défini d'après les profils de concentrations), ne sont pas enrichis, et ils n'ont pas présenté de variations de concentrations au cours de l'évolution de la tourbière. En revanche, les éléments associés à la mine sont clairement enrichis plusieurs fois dans la section supérieure de la tourbière, par rapport à la base de la carotte. Le pic de contamination de la tourbière pour la période 1957-1962 s'est traduit par une forte contamination en Zn, Mn, Co et Cd, c'est-à-dire que pour les cinq premiers éléments les plus enrichis, quatre des enrichissements majeurs ont lieu pendant cette période. De plus, ces enrichissements sont de

1.6 à 3.5 fois supérieurs à ceux enregistrés pour ces éléments (Zn, Mn, Co et Cd) pendant la période 1975-1980. La contamination enregistrée pour la période 1975-1980 a été très importante pour Pb, avec un enrichissement 25 fois supérieur à la base de la carotte, mais aussi 5.6 fois plus que celui calculé pour le niveau 1957-1962. Durant la période 1975-1980, on enregistre aussi des contaminations importantes en As et Ni, mais seulement 1.6 à 1.1 fois plus que pour la période précédente (1957-1962). Les autres éléments (Bi, Fe, Sn, W, Ca) sont enrichis de façon équivalente durant ces deux périodes, avec un enrichissement encore important ($FE > 4$). En revanche, Cu dont le FE maximal est de 4, se retrouve deux fois plus enrichi pour la période 1975-1980 que lors du premier événement de contamination (1957-1962). L'argent est l'unique élément associé à la minéralisation de la mine qui ne montre pas des variations importantes et d'enrichissement dans la tourbière. Cette absence de variations importantes est probablement due d'une part, aux très faibles concentrations trouvées dans le gisement, et d'autre part, au fait qu'il se situe dans des minéraux difficiles à altérer.

Ces résultats permettent de formuler certaines hypothèses :

- a) l'introduction dans les années 60 du minerai d'autres mines de la région plus riches en Pb que la Mine de Milluni explique le pic de cet élément de façon assez ponctuelle pour cette époque dans la tourbière. Cela se détecte clairement dans le profil normalisé pour cet élément (Fig. V.46), et aussi par le FE pour la période 1975-1980 qui est 5 fois plus important que lors de la période précédente d'exploitation majeure 1957-1962.
- b) Il est surprenant aussi d'observer que certains éléments comme : As, Bi, Sn et W, ont conservé des concentrations normalisées élevées en surface, malgré qu'il n'existe plus d'activité minière à l'heure actuelle. Cela pourrait être une conséquence de la nature minéralogique dans lesquelles se trouvent piégés ces éléments. En effet, les études des ces éléments ont révélé que la plupart se trouvent sous forme d'oxydes dans les stériles de la Mine de Milluni. Leur stockage se fait donc sous une forme chimique assez résistante à l'altération, et en conséquence maintient leur présence et les rend disponibles à long terme à l'action de transport éolien.
- c) D'autre part, la plupart des éléments liés minéralogiquement aux sulfures (Zn, Cd, Cu, Pb) qui ne sont pas facilement inclus dans les oxydes des stériles, ont généré des pics de contamination très ponctuels dans la carotte. Ainsi ces éléments ne resteraient pas longtemps disponibles pour le transport atmosphérique probablement à cause de leur mise en solution relativement rapide et leur transport préférentiel dans les eaux du bassin.

En conclusion, la tourbière de Milluni Grande Salida est d'un très grand intérêt pour caractériser l'histoire de la contamination minière, et notamment tout particulièrement pour mettre en évidence et caractériser les impacts et les conséquences de l'exploitation sur la qualité de l'air. Les données analysées indiquent une période d'influence majeure durant la période 1957-1962, où les processus biologiques de la tourbière ont été altérés, comme l'indique notamment le rapport C/N (Fig. V.40). Cette période s'accompagne d'un pic de contamination de plusieurs éléments de production de la mine, qui ont enregistré des FE élevés, à l'exception du plomb dont la contamination est plus tardive très probablement

en lien avec l'introduction de minerai riche en Pb des autres mines de la région durant la période 1975-1980.

V.II.III Carotte de la Tourbière de Zongo

Une troisième carotte de tourbière a été analysée et étudiée. Elle est située dans le Val du Zongo à plus de 4600 m immédiatement en descendant du Col du Zongo en amont de la vallée de Milluni (Fig. V.49A). Le Col du Zongo (4800 m) représente la limite entre les vallées de Milluni et du Zongo, mais également celle entre les grands bassins versants amazoniens et l'Altiplano (Fig. V.49B). La tourbière carotée a été sectionnée dans le but de posséder un site proche du Val de Milluni représentatif d'un fond géochimique référence pour les autres carottes étudiées. Ce site a été aussi choisi en raison des vents dominants de la région (Fig. V.49C) qui soufflent du Col de Zongo vers la val de Milluni, limitant ainsi les flux de transports de particules depuis le Val de Milluni vers le Val de Zongo (Egger *et al.*, 2005). Ce site d'échantillonnage représente donc un lieu théoriquement privilégié pour connaître un fond géochimique en métaux de la région.

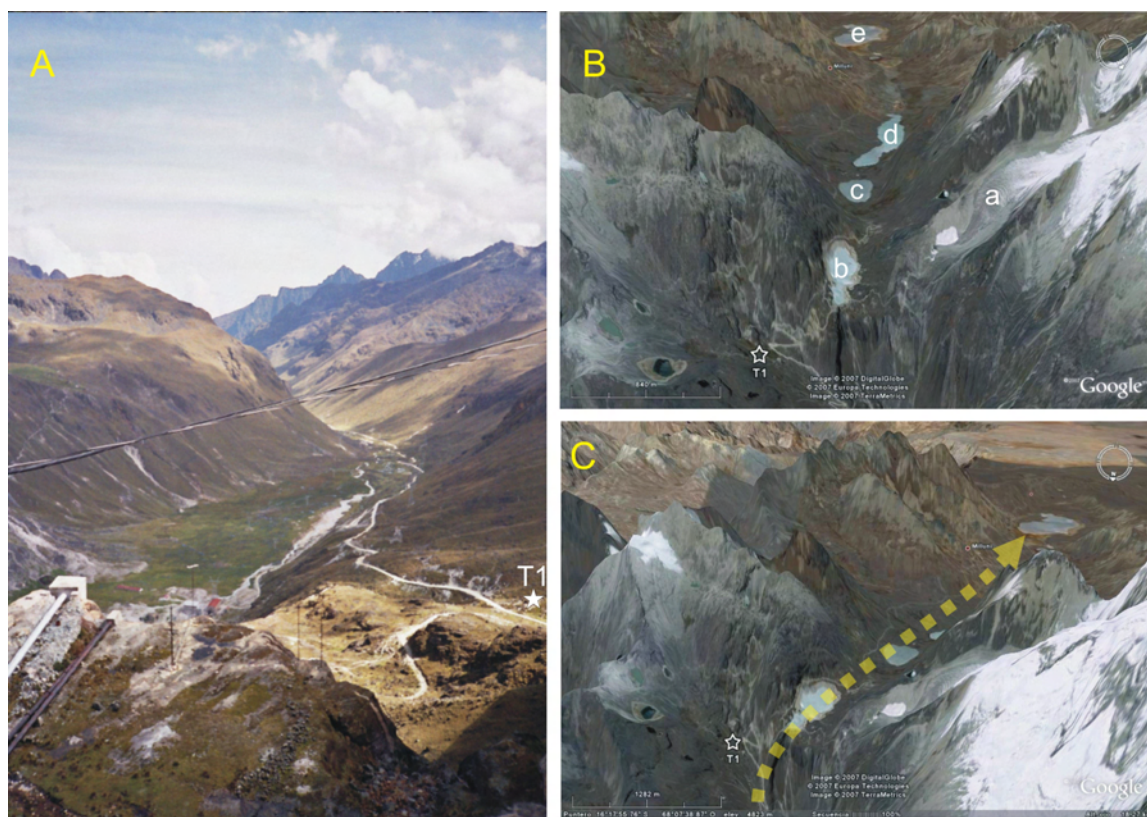


Figure V.49. A : position approximative de l'obtention de la carotte de la tourbière du Zongo (T1) ; B : Localisation exacte de la carotte de Zongo (T1) dans une simulation de relief d'après Google Earth, avec a : Glacier du Hauyna Potosí, b : lac du Zongo, c : lac du Pata Kkotha, d : lac Jankho Kkotha, e : lac Milluni Grande ; C : Couloir de connexion des vallées Zongo et Milluni avec en jaune le sens des vents prédominants du versant amazonien vers l'altiplano.

V.II.III.1 Conditions physico-chimiques le long du profil de la carotte

Comme pour les carottes précédentes les paramètres physico-chimiques ont été déterminés (Fig. V50). Comme pour la tourbière de Milluni Grande Salida, la tourbière de Zongo montre un pH homogène avec des petites variations le long du profil. Ce profil débute avec un pH légèrement acide (pH<5) qui augmente en allant vers le fond de la carotte où les intercalations clastiques sont plus fréquentes, pour atteindre un pH proche de la neutralité (pH>6). Ainsi, dans la section où la décomposition de la matière organique (M.O.) est plus importante le pH est plus bas, très probablement en relation avec la génération d'acides humiques ; en revanche, les intercalations clastiques, notamment celles situées à plus de 50 cm de profondeur (Fig. V.50) d'origine granitique, favorisent la remontée du pH par altération des carbonates, des silicates et des minéraux accessoires. La section la plus profonde de la carotte présente aussi une fraction riche en M.O., qui explique probablement à nouveau une décroissance du pH.

Le profil du potentiel d'oxydoréduction (Eh) commence en surface par des valeurs oxydantes jusqu'à 10 cm de profondeur, profondeur à laquelle ont été notamment observées des racines des plantes de surface. Avec la profondeur, le potentiel redox devient relativement réducteur (entre -200 et -400 mv), et il ne revient à des valeurs moins réductrices (de -100 mv) que dans l'intervalle 55 à 65 cm de profondeur où se situe la zone d'intercalation clastique la plus importante de la carotte.

Enfin, la densité montre des variations verticales très en rapport avec les variations d'intercalations clastiques dans la carotte. Ainsi la densité varie entre des valeurs minimales (entre 0.05 et 0.2 g/cm³) pour la section superficielle riche en M.O., et des valeurs maximales (autour de 1.2-1.4 g/cm³) pour la section clastique située entre 55 et 65 cm de profondeur.

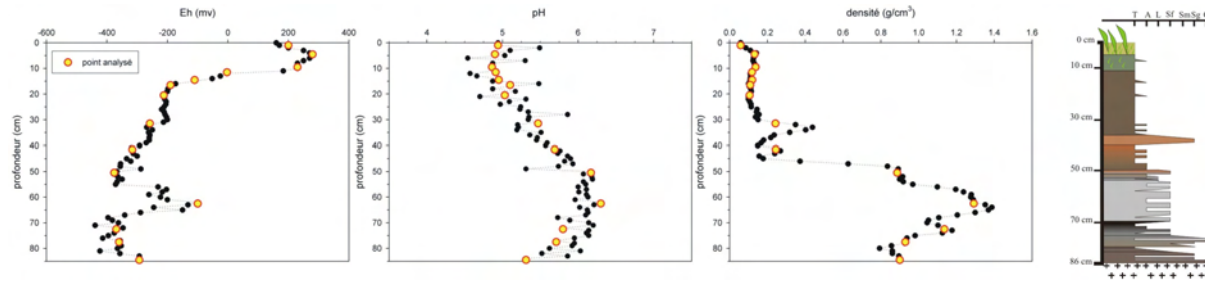


Figure V.50. Variation verticale des paramètres physico-chimiques (Eh, pH, densité) dans la carotte du Zongo et à droite colonne stratigraphique correspondante. NB : les points en jaune signalent les niveaux analysés géochimiquement.

La figure V.51 montre en détail la colonne stratigraphique, ainsi que les âges des différents niveaux obtenus par traçage au ²¹⁰Pb et ¹⁴C. La carotte peut être divisée en quatre grandes sections : (i) une section superficielle (0 à 11 cm) très peu compacte (densités très faibles) avec des plantes vivantes, oxygénée (valeurs d'Eh oxydant) et acide (4.5<pH<5.5) ; (ii) une section de tourbière proprement dite (11 à 30 cm) caractérisée par de la matière organique en décomposition avancée, des conditions réductrices, un pH légèrement acide, une densité très homogène et légèrement plus élevée qu'en surface dû à un

compactage naturel ; (iii) une section où les intercalations clastiques sont très importantes (30 à 65 cm), avec un pH voisin de la neutralité, une densité et un pH élevés ; (iv) enfin, une section basale riche en M.O., mais avec des intercalations clastiques coïncidant avec une réduction d'Eh, de pH et de densité par rapport à la section précédemment décrite (Fig. V.51).

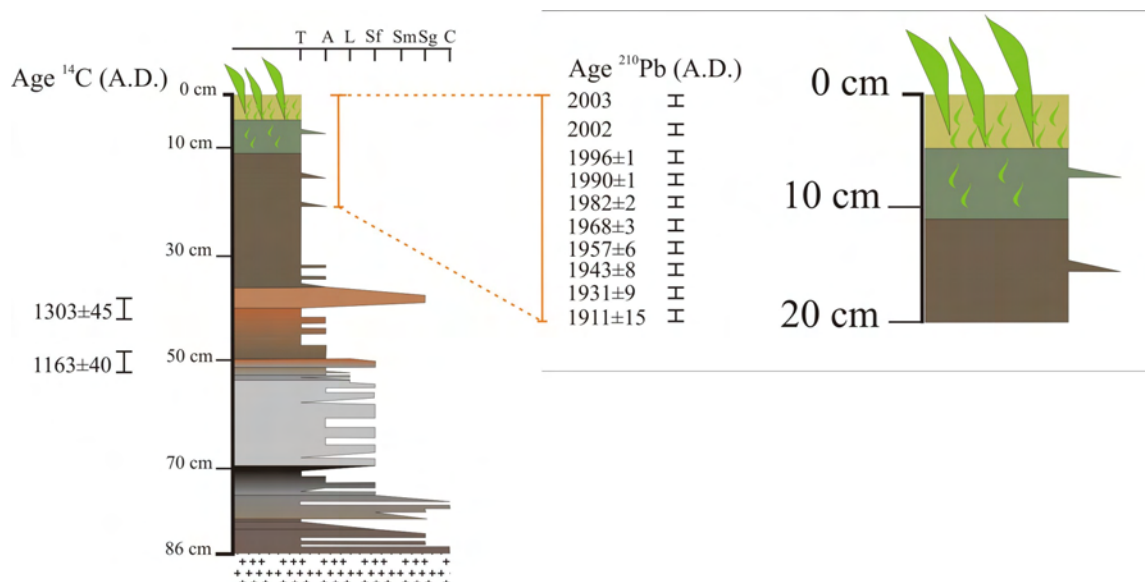


Figure V.51. Colonne stratigraphique et niveaux datés au ^{210}Pb et ^{14}C de la carotte de la tourbière du Zongo.

Les valeurs de datation du ^{210}Pb montrent que la section superficielle de la tourbière du Zongo a une vitesse de croissance supérieure à 2 mm/an, soit deux fois plus élevée que celle de la tourbière de Milluni Grande Salida. Cela pourrait être liée au fait que l'humidité et les précipitations dans la vallée du Zongo sont beaucoup plus importantes que dans la proche vallée de Milluni (Fig. V.52), en raison de la barrière créée par les montagnes de la région. Il est en effet fréquent d'observer des jours très ensoleillés dans le Val de Milluni, alors que dans le Val de Zongo le ciel est en même temps complètement couvert (Fig. V.52).

Les datations du ^{14}C nous permettent de dater la section où il existe les intercalations clastiques. Il est fort probable que entre cette section et la section superficielle de la tourbière, il existe un hiatus érosif. Les niveaux clastiques semblent avoir différentes origines en fonction des couleurs et de la granulométrie observées : par exemple, le niveau situé à 35 cm de profondeur est très différent de ceux situés entre 55 et 70 cm de profondeur. Cette dernière section de la carotte riche en niveaux clastiques, semble être en contact érosif à la base de la carotte qui est composé par des tourbières avec quelques intercalations clastiques plus fréquentes vers le début de la carotte où se trouve la régolithe (Fig. V.51).

Ce profil lithologique très varié et avec des hiatus érosif est sûrement le reflet de la position géomorphologique très instable où se trouve cette tourbière à 4603 m a.s.l.. Cette tourbière se trouve sur une sorte de ressaut au sein des falaises de la montagne. De par sa position, ce site est très soumis fort logiquement aux apports clastiques originaires des glissements des terrains voisins (Fig. V.53).

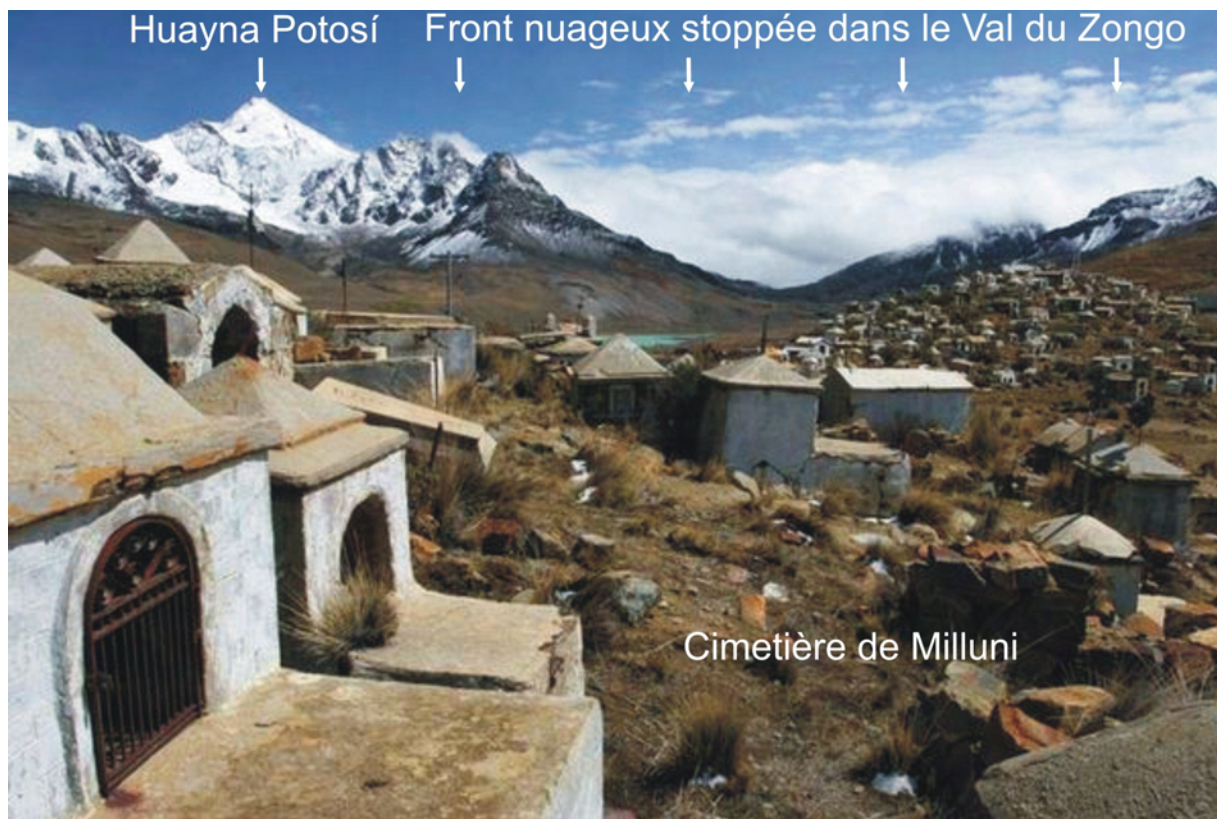


Figure. V.52. Depuis le cimetière situé dans le Val de Milluni, vue vers le Col du Zongo. Noter dans le Val de Milluni le ciel ensoleillé, alors que dans le Val de Zongo le ciel est complètement bouché. Les nuages s'arrêtent au col du Zongo.

V.II.III.2 Datation de la carotte à l'aide du ^{210}Pb et vitesse de sédimentation

Les variations de la teneur en ^{210}Pb mesurée ainsi que des apports sédimentaires atmosphériques sont présentés sur la figure V.54.

La datation des 20 premiers centimètres a révélé des âges assez jeunes par comparaison aux autres carottes. Comme cela a été déjà dit, cela est dû probablement à des conditions plus favorables pour le développement de la tourbière.

Le seuil atmosphérique, défini pour la carotte de Milluni Grande Salida à l'aide de références bibliographiques (Pourchet *et al.*, 1995), est ensuite pris comme une référence pour définir un seuil de départ duquel les apports atmosphériques sont influencés par l'activité anthropique.

Le taux de sédimentation montre que la carotte a reçu des apports sédimentaires atmosphériques semblables à ceux des régions, éloignées des activités anthropiques, pour la section des 16 à 20 cm de profondeur (soit au cours de la première moitié du XX^{ème} siècle). Ensuite, le seuil atmosphérique est dépassé dès 16 cm de profondeur jusqu'à la surface de la carotte, autrement dit à partir de 1938 (A.D.) les apports sédimentaires atmosphériques sont influencés par l'activité anthropique. Ces apports anthropiques semblent être composés de deux cycles : le premier de 1938 à 1982 (A.D.) avec un pic en 1957, et un

second cycle dès 1982 à 2003, avec le maximum en 2003. Ainsi, le second cycle n'est pas encore terminé et se trouve encore en évolution au moment du prélèvement. Ces deux cycles d'apports sédimentaires laisse penser que l'on a été en présence de pulsations de source sédimentaire de nature différentes (anthropique ou naturelle) ayant eu des intensités différentes.

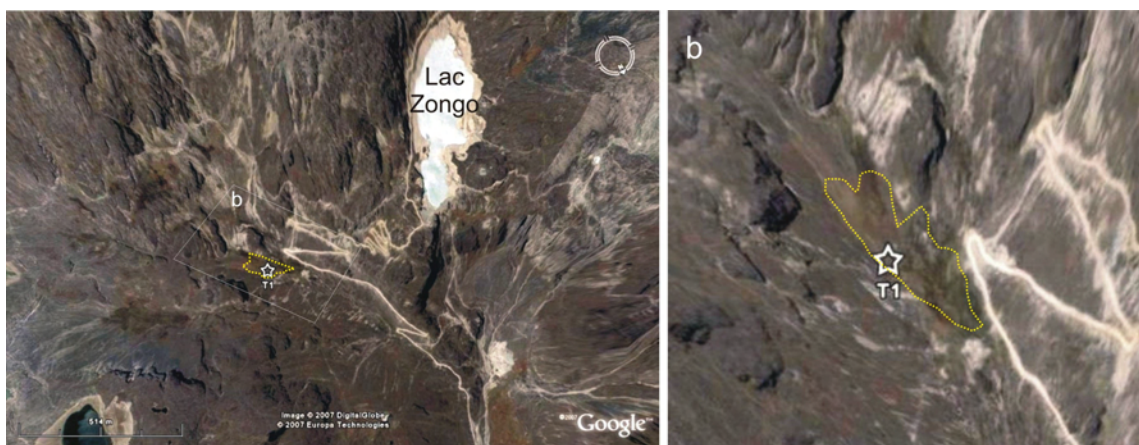


Figure V.53. Détail du site d'échantillonnage de la tourbière du Zongo : à gauche, sa position par rapport au lac du Zongo, où il est possible d'apprécier qu'elle se situe sur une sorte de ressaut dans la paroi sud du Val du Zongo ; b : zoom du secteur de la tourbière pour montrer sa taille relative à 4603 m a.s.l..

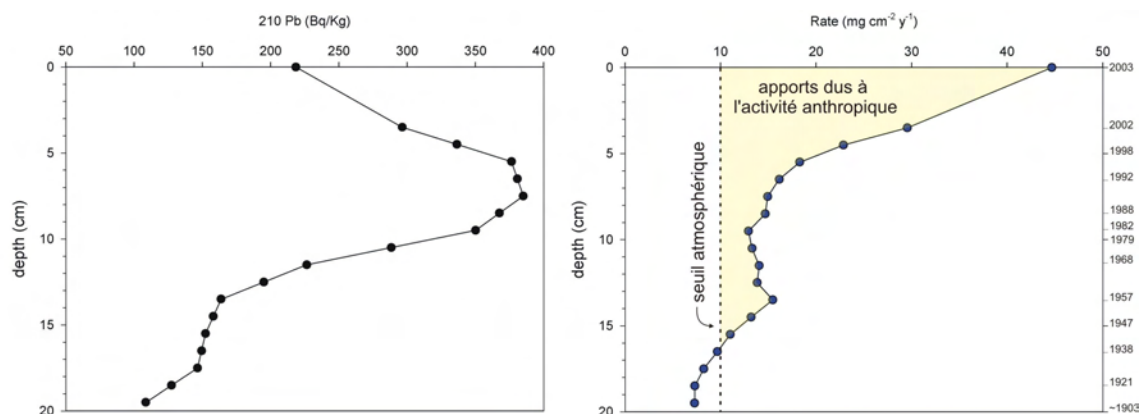


Figure V.54. Profil du ^{210}Pb (à gauche) et de la vitesse (taux) de sédimentation (à droite) de la surface de la carotte de la tourbière du Zongo.

V.II.III.3 Concentrations en métaux le long de la carotte

Une procédure semblable à celle appliquée aux carottes précédentes, a été établie pour définir des associations des éléments. Les profils des éléments permettent de définir trois grands types de groupes. Deux de ces trois groupes présentent un sous-groupe dont les caractéristiques sont détaillées dans ce qui suit.

V.II.III.3.1 Groupe des éléments 1

Ce groupe comprend des éléments présentant des concentrations fortes en général liées aux intercalations clastiques situées entre 55 et 70 cm de profondeur. Parmi les éléments de ce groupe on trouve : Sc, Ti, Th, REE, Al, Ba, Sn. Les concentrations de ces éléments, décroissent vers la surface (Fig. V.55). Elles présentent des corrélations positives et significatives avec la densité, dont les fortes valeurs sont elles-mêmes liées aux intercalations clastiques (Sc, $r^2 = 0.68$; $p < 0.001$; $n = 13$; Ti, $r^2 = 0.74$; $p < 0.001$; $n = 13$; Th, $r^2 = 0.64$; $p < 0.001$; $n = 13$; REE, $r^2 = 0.49$; $p < 0.001$; $n = 13$; Al, $r^2 = 0.62$; $p = 0.001$; $n = 13$; Ba, $r^2 = 0.92$; $p < 0.001$; $n = 13$; Sn, $r^2 = 0.81$; $p < 0.001$; $n = 13$; Ca, $r^2 = 0.60$; $p < 0.001$; $n = 13$).

A l'intérieur de ce groupe, il est possible d'inclure comme un sous-groupe Ca et Mn (Fig. V.56), toutefois Mn ne présente pas de corrélation significative avec la densité. En effet, leurs profils ressemblent fortement aux profils des éléments de la figure V.55 dans la majorité du profil. La seule différence concerne leur comportement en surface de la carotte car ils présentent une augmentation en sub-surface et notamment un pic maximal à une profondeur de 5 cm. Ces plus fortes teneurs en surface et notamment le pic peuvent être interprétés comme dus à la dynamique biologique végétale de la tourbière, étant donné que ces deux éléments sont nécessaires pour le développement biologique des plantes (Damman, 1978).

V.II.III.3.2 Groupe des éléments 2

Les profils de concentrations du groupe 2 (Fig. V.57) sont aussi influencés par la présence des intercalations clastiques, plus spécifiquement dans les niveaux situés aux alentours de 15-20 et 35-45 cm de profondeur (Fig. V.51). Les éléments de ce groupe sont : As, U, Co, Bi, W. Bien que les comportements des éléments des groupes des éléments 1 et 2 dépendent fortement de la présence des intercalations clastiques (Fig. V.55 et V.57), les éléments du groupe 2 ne présentent pas (contrairement au groupe 1) de concentrations élevées pour l'intercalation située entre 55 et 70 cm de profondeur. Ces différences entre les profils de ces groupes de concentration, ainsi que des caractéristiques lithologiques (couleur, granulométrie, composition minérale) semblent indiquer des sources lithologiques d'alimentation différentes.

Etant donné la localisation très particulière de la tourbière (Fig. V.53), il serait fort probable que ce changement de source lithologique soit lié dans un premier temps à des secteurs liés au granite de Huayna Potosi pour l'intervalle clastique de 55 à 70 cm de profondeur, et ensuite à un changement de provenance probablement liée au greissen situé dans le secteur de Charquini enrichi dans certains éléments associés au gisement de Milluni (Bi et W, notamment). Toutefois, pour valider cette hypothèse il faudrait réaliser une étude sédimentaire de provenance en fonction des caractéristiques minéralogiques des ces différents niveaux sableux. En outre, si cette étude révélait une origine commune pour ces différents niveaux sableux, alors les différences dans la composition chimique des ces niveaux pourraient être expliquées par des processus géochimiques, notamment associés aux processus d'altération des roches de la région. Toutefois, étant donné l'énergie extrême du milieu où se trouve le dépôt, l'hypothèse des

origines lithologiques différentes pour ces niveaux semble plus probable que celle d'une origine commune avec une altération différentielle des roches sources ou des sédiments *in situ* dans le temps.

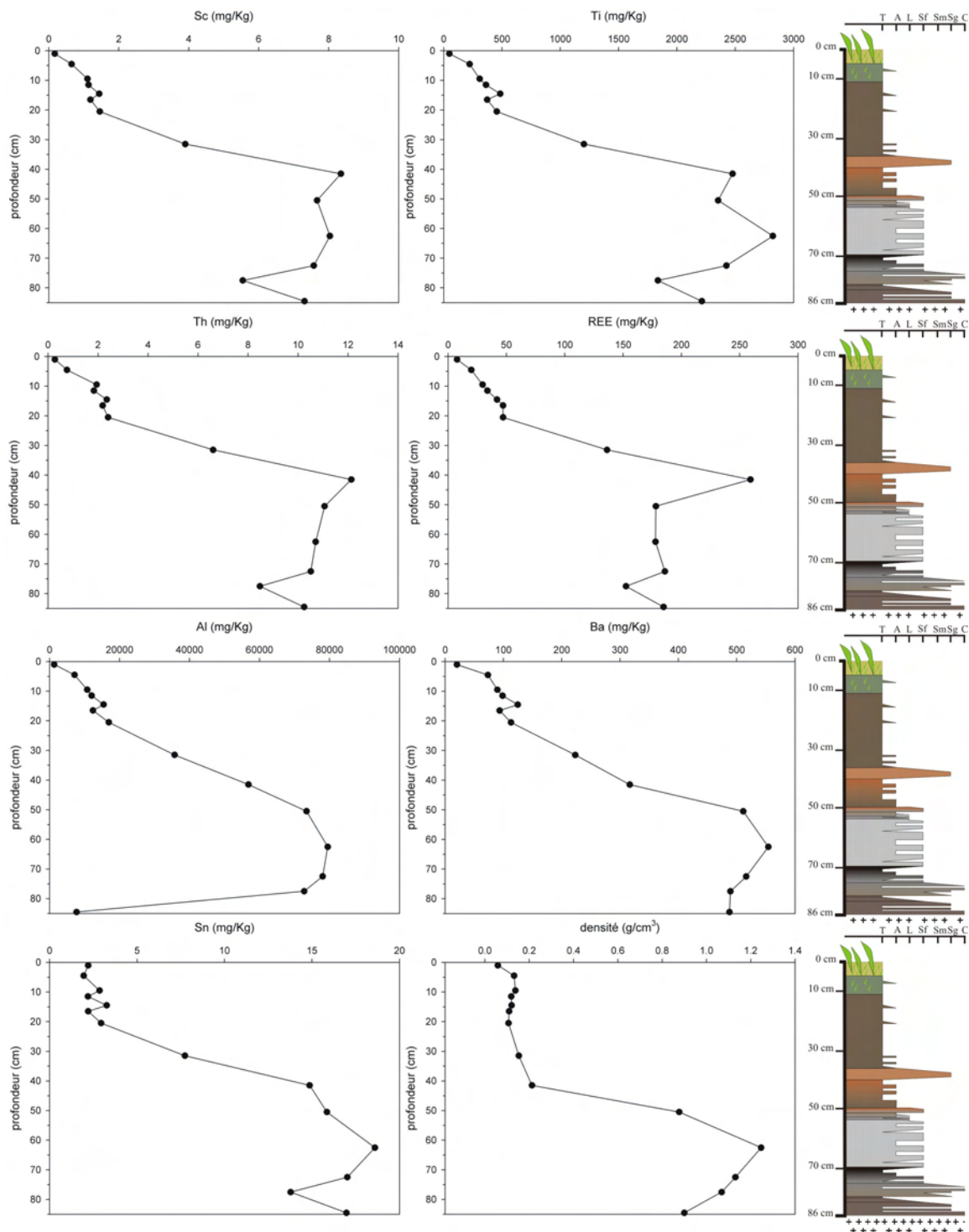


Figure V.55. Profils des concentrations des éléments du groupe 1 et profil de densité pour la carotte de la tourbière du Zongo. A droite : colonnes stratigraphiques de la carotte.

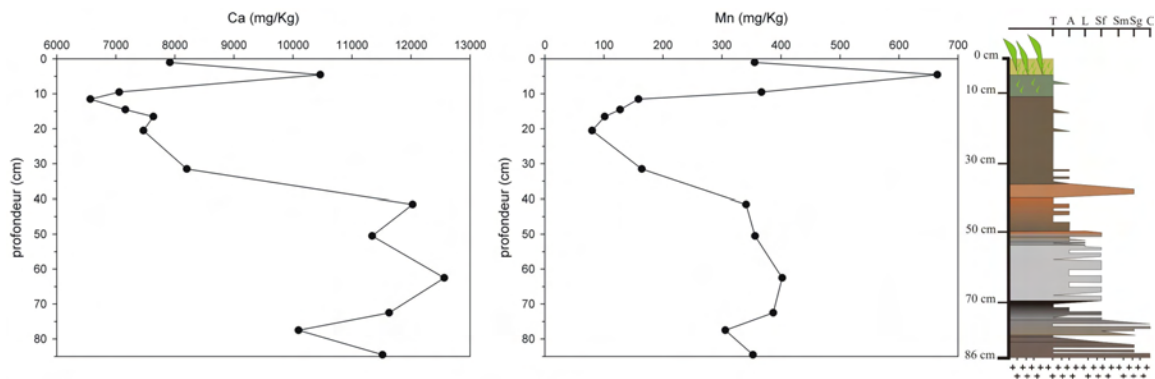


Figure V.56. Profils des concentrations en Ca et Mn qui forment un sous-groupe du groupe 1 pour la carotte de la tourbière du Zongo. A droite : colonne stratigraphique de la carotte.

Au groupe des éléments 2 peuvent être associés aussi Fe et Cu, mais en tant que sous-groupe. Ces éléments sont particulièrement affectés par le changement d’oxydoréduction observé dans la partie la plus superficielle de la carotte à 10 cm de profondeur (Fig. V.58). Ce changement des conditions d’oxydoréduction est probablement lié au début de l’accumulation de débris organiques en décomposition et à la rareté des racines de la partie vivante à cette profondeur.

Toutefois, d’autres variations d’Eh de plus faible intensité dans la zone réduite entre 55 et 65 cm de profondeur n’entraînent pas des variations notables de concentrations (Fig. V.58).

V.II.III.3.3 Groupe des éléments 3

Ce groupe est constitué de profils de concentrations d’éléments qui présentent des concentrations maximales en la surface de la carotte. Les éléments concernés sont : Zn, Pb, Cd, Ag et Ni (Fig. V.59). Un autre pic de plus faible envergure est associé à la présence de sables dans le niveau entre 35 et 45 cm de profondeur (auquel par ailleurs sont associés les éléments du groupe 2).

Ces profils de concentrations pour ces éléments étaient relativement inattendus, compte tenu du fait que le site est relativement éloigné de la mine et que les vents prédominants soufflent depuis le versant amazonien. Une contamination de l’échantillon supérieur de la carotte a été écarté par vérification des blancs et des étalons utilisés, mais aussi parce que la valeur maximale se situe (à l’exception de Ni) associée à une tendance d’augmentation régulière de la concentration des différents éléments depuis 15 cm de profondeur jusqu’en surface (Fig. V.59).

Les profils de concentrations à tendance à l’augmentation vers la surface de tous les éléments de ce groupe (noter l’échelle log), semblent répondre à l’augmentation des retombées atmosphériques (Fig. V.54). Les concentrations maximales des éléments du groupe 3 situées en surface de la carotte sont décalées dans le temps par rapport à la période d’activité minière la plus intense du Val de Milluni. Ceci pourrait écarter le fait que cette source soit l’origine exclusive de cette contamination. En outre, la seule analyse des profils de concentration brute d’éléments du groupe 3 ne permet pas d’écarter un effet d’accumulation biologique dans la surface de la tourbière. Pour écarter cet effet, l’évaluation des

concentrations normalisées au Sc et mises en relation avec le contenu en carbone, est nécessaire comme il a été fait dans ce but pour l'étude de la carotte de Milluni Grande Salida.

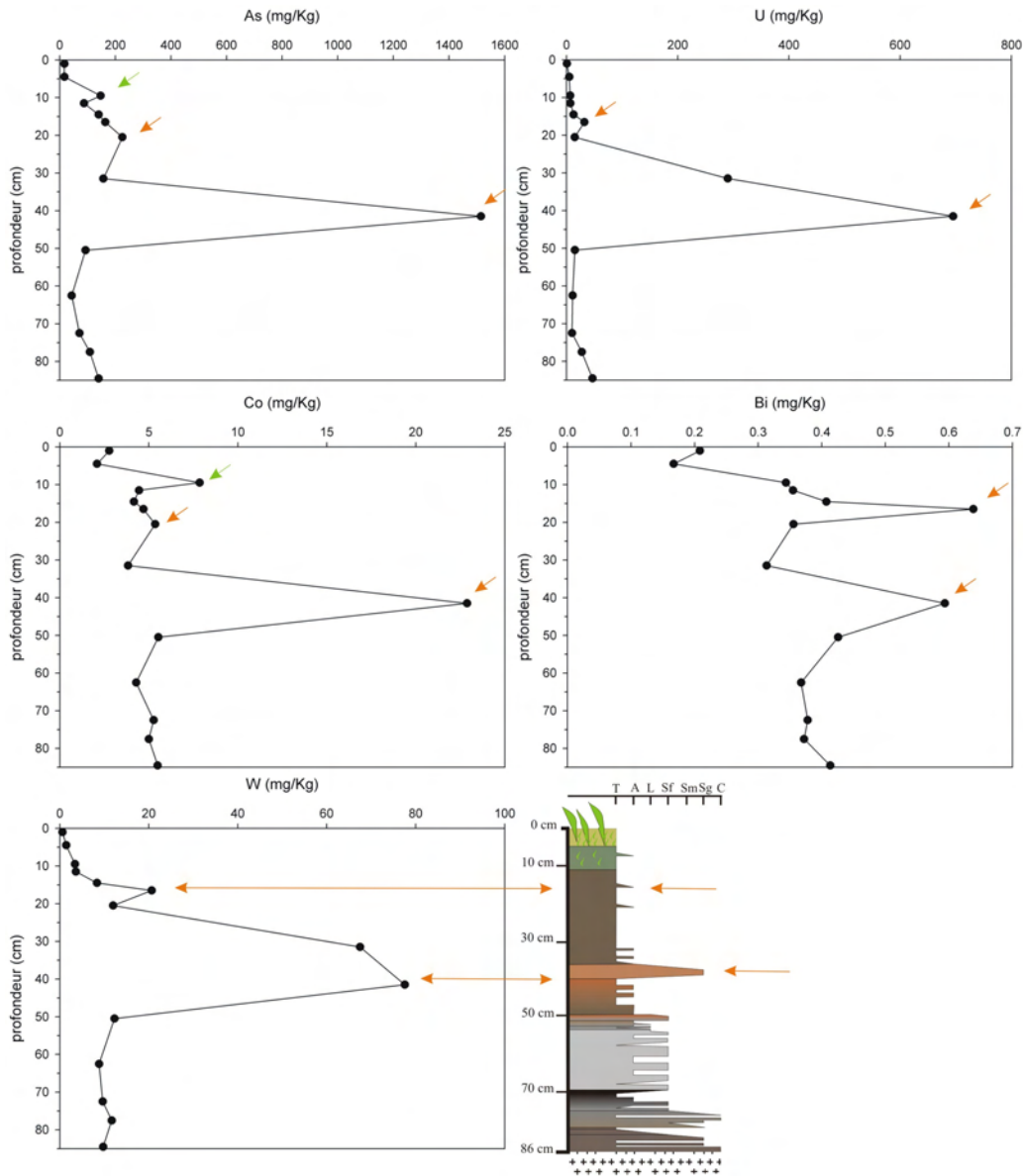


Figure V.57. Profils de concentrations des éléments du groupe 2 pour la carotte de la tourbière du Zongo. En bas : colonne stratigraphique de la carotte.

V.II.III.3.3 Variation des paramètres et des éléments associés au développement de la tourbière

Le contenu en carbone (exprimé en pourcentage de C) montre des valeurs plus faibles associées aux intercalations clastiques (Fig. V.60). Les quantités de C, N et par voie de fait le rapport C/N, montrent clairement que la tourbière atteint un degré de développement important et une continuité dès 40 cm de

profondeur. Pour les niveaux plus profonds que 40 cm, la présence de la tourbière n'est pas évidente à observer, bien que certains niveaux autour de 75 cm de profondeur reflètent probablement au moins l'existence d'un sol développé pendant une étape sans apports sédimentaires (Fig. V.60).

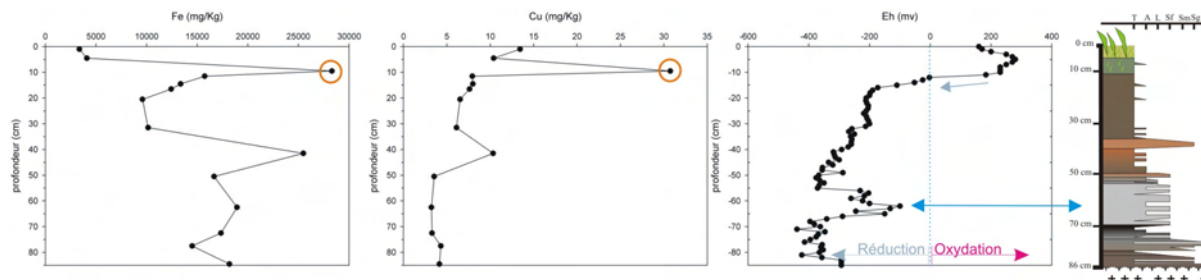


Figure. V.58. Profils de concentrations pour Fe et Cu sensibles au changement d'Eh pour la carotte de la tourbière du Zongo. A droite : colonne stratigraphique de la carotte.

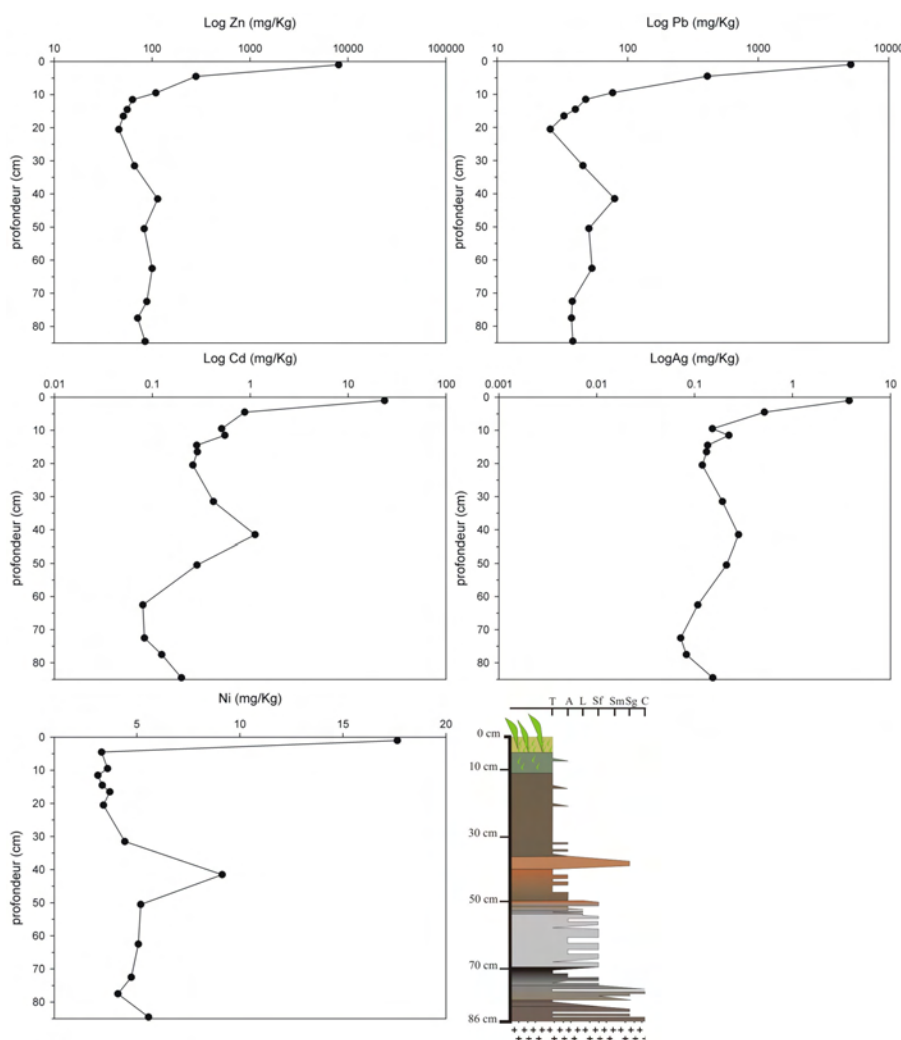


Figure V.59. Profils logarithmiques des concentrations des éléments du groupe 3. En bas : colonne stratigraphique de la carotte.

La variation du contenu en azote (Fig. V.59) de la surface à 40 cm de profondeur révèle des périodes où l'alimentation de la tourbière a été probablement complètement ombrogène, et une section entre 10 et 20 cm de profondeur où la tourbière a eu une alimentation minérotrophique.

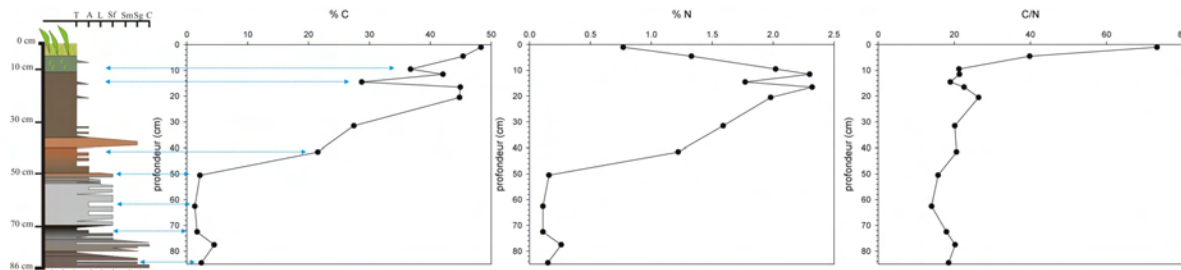


Figure V.60. Profils des teneurs (en %) de C et N, et du rapport C/N pour la tourbière de Zongo. A gauche : colonne stratigraphique de la carotte de Zongo.

Finalement, le rapport C/N devient très déséquilibré dès 8 cm de profondeur vers la surface ($\gg 20$, Fig. V.60), et cela démontre le caractère biologique vivant de la tourbière. Comme il a été montré le limite de la section « vivante » et de la matière en décomposition est signalé par une forte variation d'Eh accompagnée par des pics de concentration du fer et du cuivre (Fig. V.58). En outre, dans cette zone, un pic de concentration de Ca et de Mn avait été signalé comme issu probablement de l'action des processus biologiques des plantes (Fig. V.56).

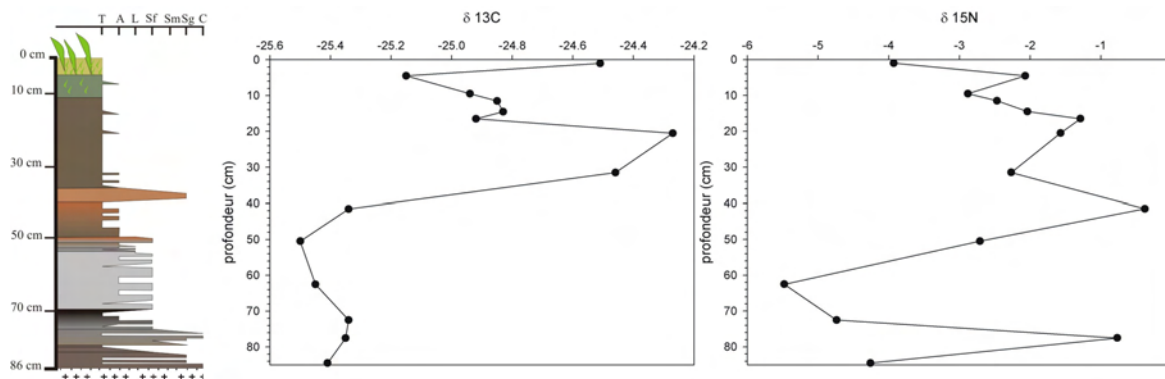


Figure V.61. Variation des isotopes de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$ pour la tourbière de Zongo.

L'isotope ^{13}C ne montre guère de variations verticales très significatives. Les valeurs observées indiquent que la nature de la matière organique a toujours été la même et de caractère terrestre, pour les points échantillonnés de la carotte (Fig. V.61). En revanche, l'isotope ^{15}N montre des variations plus significatives : les niveaux d'apports sédimentaires (à 40cm de profondeur) sont caractérisés par un signal plus atmosphérique (valeurs proches de 0), alors que la partie vivante présente un signal plus négatif. Toutefois, certains niveaux clastiques, notamment aux alentours de 60 cm de profondeur, présentent aussi un signal négatif.

V.II.III.4 Evolution et impacts environnementaux enregistrés dans la Tourbière de Zongo

La section précédente révèle que la tourbière a eu une évolution continue depuis 40 cm de profondeur, c'est-à-dire depuis 1303 A.D. (Fig. V.51). La nature de la matière organique n'a guère varié depuis cette époque jusqu'à 2003, mais le caractère de la tourbière a probablement changé au cours de la période, d'ombrogène à minéralogène puis de nouveau à ombrogène. Les apports atmosphériques ont aussi fluctué (Fig. V.54), et semblent avoir été les plus importants pour la section superficielle de la carotte, même si cela peut être en relation avec une vitesse de croissance très élevée des plantes qui forment la tourbière et qui pourraient tourner à l'avantage d'une rétention plus efficace des poussières atmosphériques.

En outre, les groupes 1 et 2 des profils de concentrations des éléments ont montré qu'ils ont liés notamment aux apports clastiques qui ont entrecoupé et interféré dans le développement de la carotte. Ces groupes ont aussi révélé que le site aurait reçu différentes sources sédimentaires. En revanche, les profils des éléments du groupe C ne peut pas s'expliquer par les apports clastiques. Dans cette section, nous allons explorer les concentrations normalisées pour détecter les apports potentiels qui ne soient pas expliqués par des processus et/ou origines naturelles.

V.II.III.4.1 Normalisation des concentrations des éléments dans la tourbière de Zongo

La normalisation par rapport au Sc des concentrations des éléments étudiés mise en relation avec la teneur en carbone de la carotte permet de détecter des anomalies dans ce que l'on peut considérer comme des valeurs typiques des éléments pour ce type d'enregistrement sédimentaire. Cette relation a été appliquée pour la carotte de Zongo, de manière logarithmique quand les ordres de grandeurs des concentrations normalisées étaient trop importants, notamment pour permettre de valider ou d'écarter un effet biologique possible de la partie vivante de la tourbière sur les éléments. En effet, cet effet biologique peut être très important dans la section vivante étant donné le taux de croissance élevé de la tourbière dans les dernières années (Fig. V.51) et le fort rapport C/N dans la partie supérieure de la carotte (Fig. V.60)

V.II.III.4.1.1 *Groupe d'éléments où l'influence de l'activité anthropique est faible ou inexistante*

La normalisation des concentrations des éléments appartenant aux groupes de profils de concentration 1 et 2 révèle un résultat très semblable à celui basé sur l'analyse des concentrations. Certains des éléments montrent une corrélation positive avec la teneur en C (As, Sc, REE et dans une moindre mesure Ba), mais plusieurs d'entre eux ne montrent aucun effet dû à l'action du développement de la tourbière sur leur comportement. Seuls Ca et Sn dans le groupe de profil de concentration 1 présentent des niveaux qui ne se retrouvent pas dans la tendance naturelle de la carotte. Aussi, pour cela, ils seront traités dans la section suivante.

L'Al, Ti, et Th ne présentent pas de variation significative associée à l'activité anthropique ou au contrôle dû au fonctionnement biologique de la tourbière (Fig. V.62). Par ailleurs, la relation entre les concentrations normalisées de ces éléments et la teneur en C n'est pas significative avec un nuage des points dispersés. Les profils normalisés pour ce groupe d'éléments sont en général assez différents les uns des autres, sans montrer une tendance générale à l'augmentation ou à la décroissance (Fig. V.62). Ba et REE présentent une tendance à l'augmentation peut être en lien avec le contenu en C (Ba, $r^2 = 0.27$; $p < 0.000001$; $n = 13$; REE, $r^2 = 0.55$; $p = 0.23$; $n = 13$).

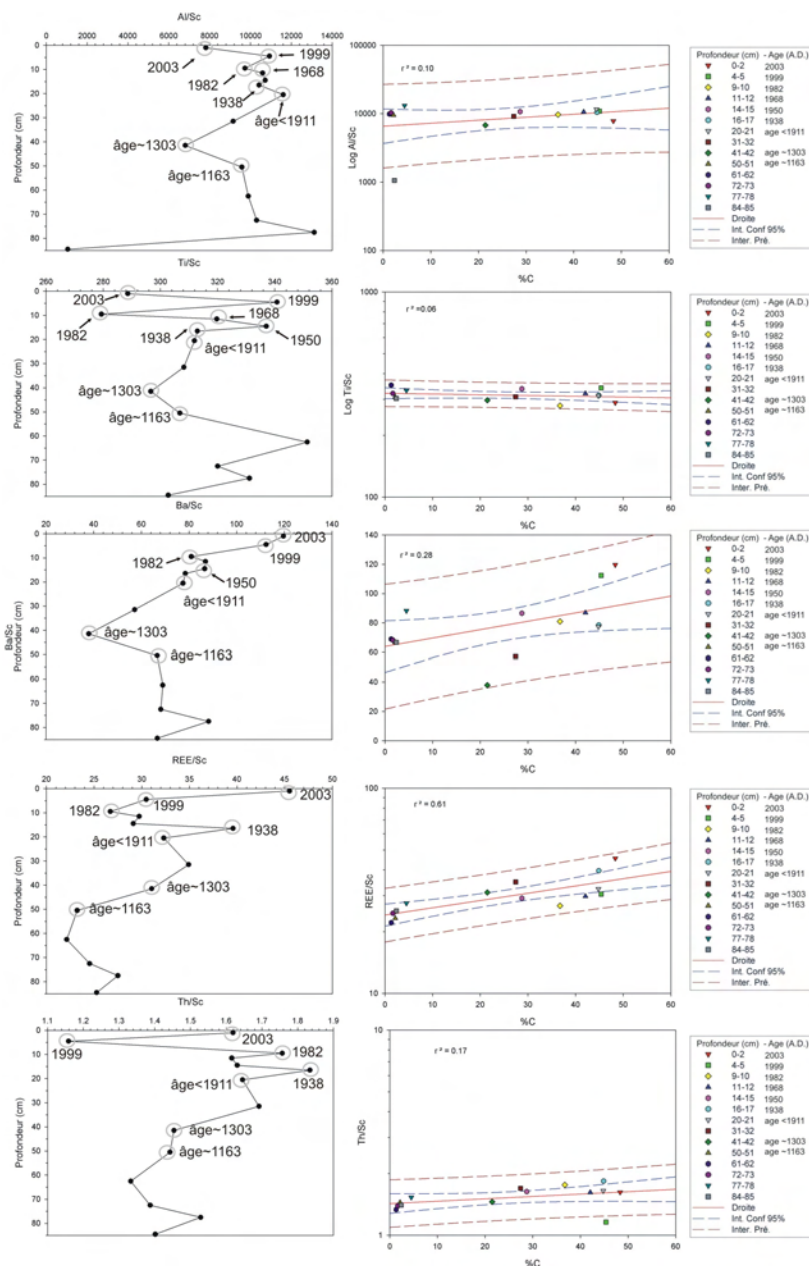


Figure V.62. Profils des concentrations normalisées au Sc des différents éléments Al, Ti, Ba, REE et Th et relation entre les concentrations normalisées et la teneur en C pour la tourbière du Zongo.

Les profils de concentration des éléments du groupe 2 ne montrent pas non plus de tendance clairement définie (Fig. V.63). Les pics des profils normalisés pour As, W et U semblent être notamment liés aux intercalations clastiques, particulièrement à celles situées dans les niveaux aux alentours de 15-20 et 35-45 cm de profondeur.

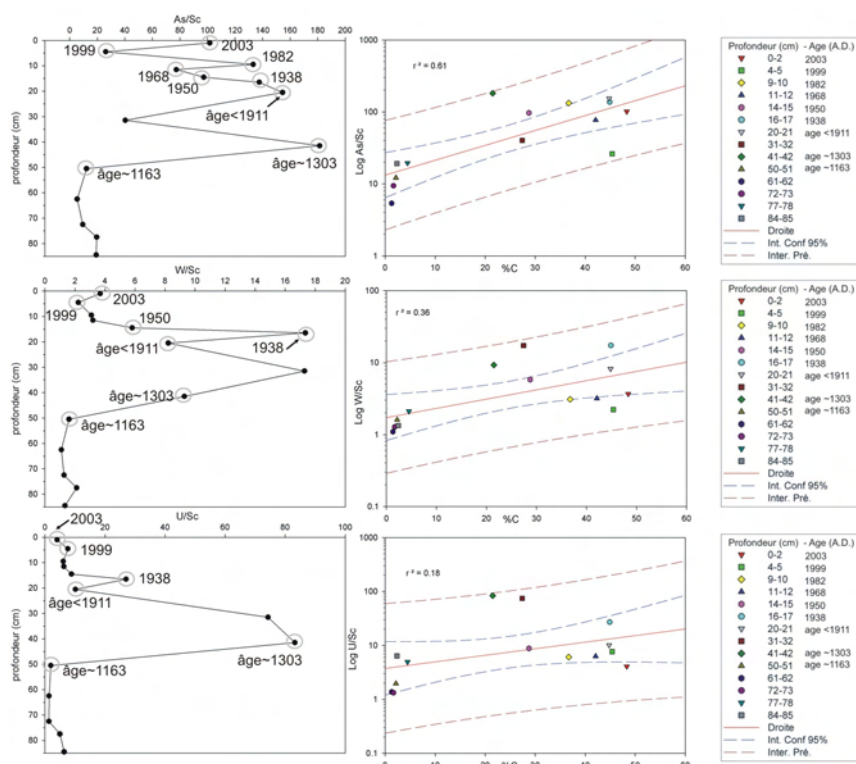


Figure V.63. Profils des concentrations normalisées au Sc pour As, W et U et relations entre les concentrations normalisées et la teneur en C pour la tourbière du Zongo.

Ces niveaux ressortent encore dans les profils normalisés du Co et Bi, mais de façon atténuée en raison de l'influence probable de la partie biologique de la tourbière (Bi, $r^2 = 0.45$; $p < 0.001$; $n = 13$; Co, $r^2 = 0.41$; $p < 0.001$; $n = 13$). C'est ainsi que ces éléments, comme Cu et Fe présentent une très bonne corrélation semilog avec la teneur en carbone (Fig. V.64). Cet effet probable biologique expliquerait l'augmentation des concentrations normalisées vers la surface. Toutefois, d'autres facteurs sont probablement aussi responsables ponctuellement de cette augmentation, tels que les variations du potentiel d'oxydoréduction qui produisent un pic de concentration normalisée pour Cu et Fe autour de 10 cm de profondeur.

En général, le pic le plus important dans les profils de ces éléments (Co, Bi, Cu, Fe) du groupe 2 se situe dans le niveau le plus superficiel de la carotte. Ces concentrations normalisées maximales reliées à la teneur en carbone s'écartent de la droite de la régression, sortent de l'intervalle de confiance de la relation semilog, mais restent toutefois encore dans le champ de prédiction de ces relations (Fig. V.64). Cela indique que le facteur biologique peut expliquer ces anomalies de concentrations normalisées, mais une influence anthropogénique ne peut pas être complètement écartée.

Mn qui a un profil de concentration semblable au groupe des éléments 1 (Fig. V.55 et V.56), présente en revanche un profil de concentration normalisée semblable à ceux des éléments du groupe 2, influencés par le facteur biologique (Fig. V.64). Toutefois, la corrélation avec la teneur en C est plutôt faible ($r^2=0.42$). Pour cet élément, les trois niveaux les plus superficiels s'écartent de la droite de tendance naturelle, en restant dans les champs des prédictions, c'est pourquoi l'influence anthropogénique n'est pas ici non plus écartée. De plus, Ca qui présente un comportement plus proche de cet élément, montre clairement une influence anthropogénique.

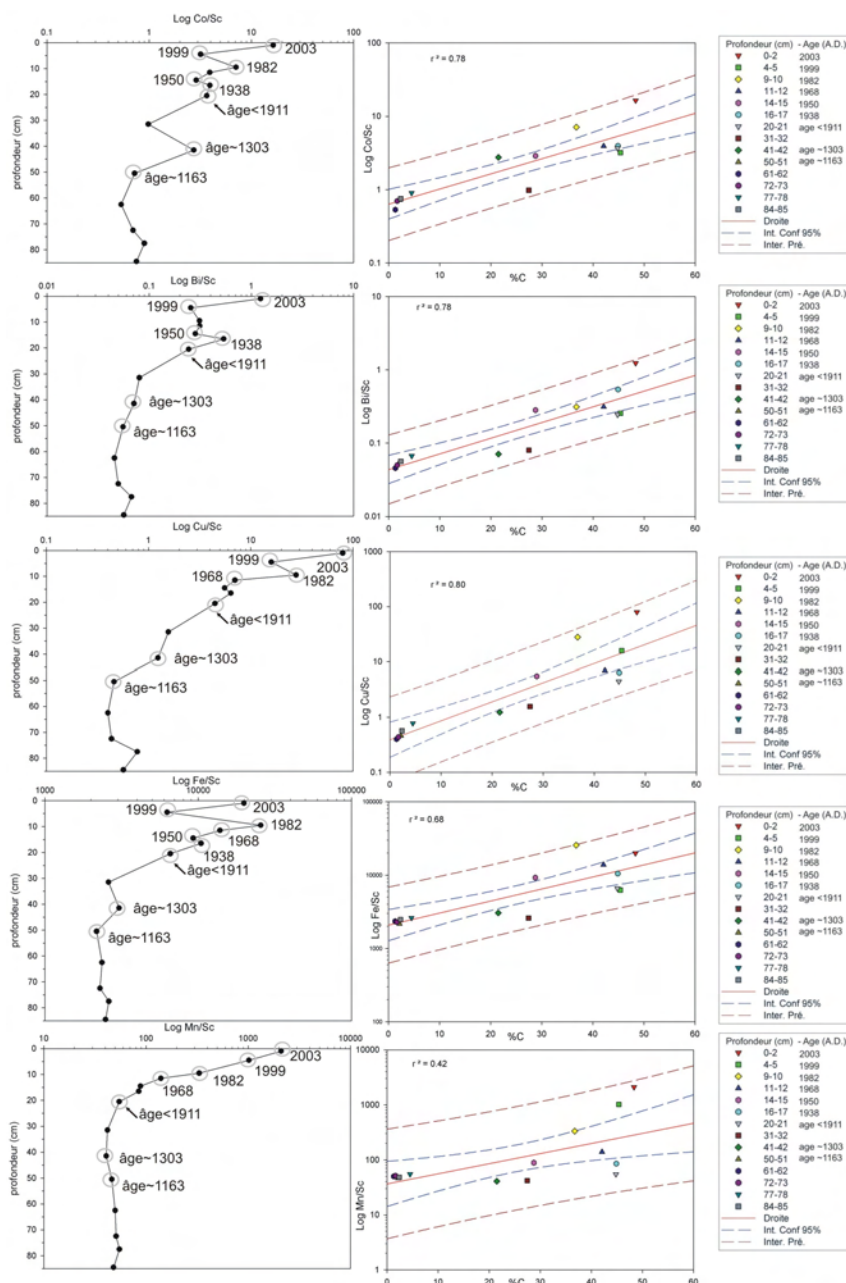


Figure V.64. Profils des concentrations normalisées au Sc du Co, Bi, Cu, Fe et Mn, et relations entre les concentrations normalisées et la teneur en C pour la tourbière du Zongo.

V.II.III.4.1.2 Groupe d'éléments où l'influence anthropique est remarquable pour la période la plus récente

Les concentrations en calcium, celles des éléments du groupe 3 et de l'étain ont été normalisées et mises en relation avec la teneur en carbone des différentes sections de la carotte (Fig. V.65 et V.66).

Le calcium présente précisément le pic maximum de concentration normalisée au niveau le plus superficiel. Cette valeur dans la relation semi-logarithmique entre les concentrations normalisées pour cet élément et la teneur en C se situe en dehors du champ de prédiction (Fig. V.65), c'est-à-dire que cette valeur ne peut pas être expliquée ni par des processus biologiques, ni par une source sédimentaire étant donnée l'absence d'intercalations clastiques dans la section supérieure de la carotte. Les apports atmosphériques peuvent donc seuls être responsables de ce pic, et comme il a été montré précédemment les apports atmosphériques ont été importants pour les dernières années d'enregistrement probablement en relation avec des effets anthropiques.

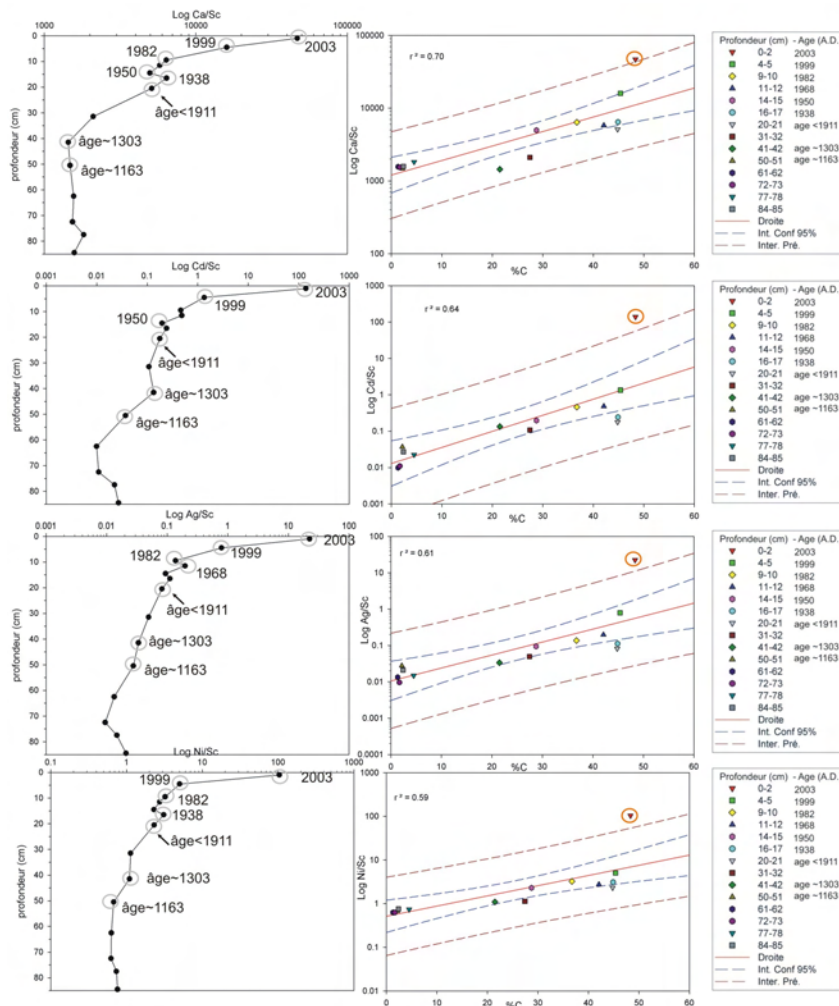


Figure V.65. Profils des concentrations normalisées pour Ca et des éléments du groupe 3, ainsi que leurs relations avec la teneur en carbone dans la carotte de la tourbière du Zongo.

Pour Cd, Ag et Ni, nous pouvons observer le même comportement que pour Ca. Tous ces profils montrent effectivement une corrélation significative avec la teneur en C. Il existe donc un effet d'accumulation biologique important, mais au moins pour le niveau le plus superficiel de la carotte, cet effet est couplé à une contamination anthropique (Fig. V.65).

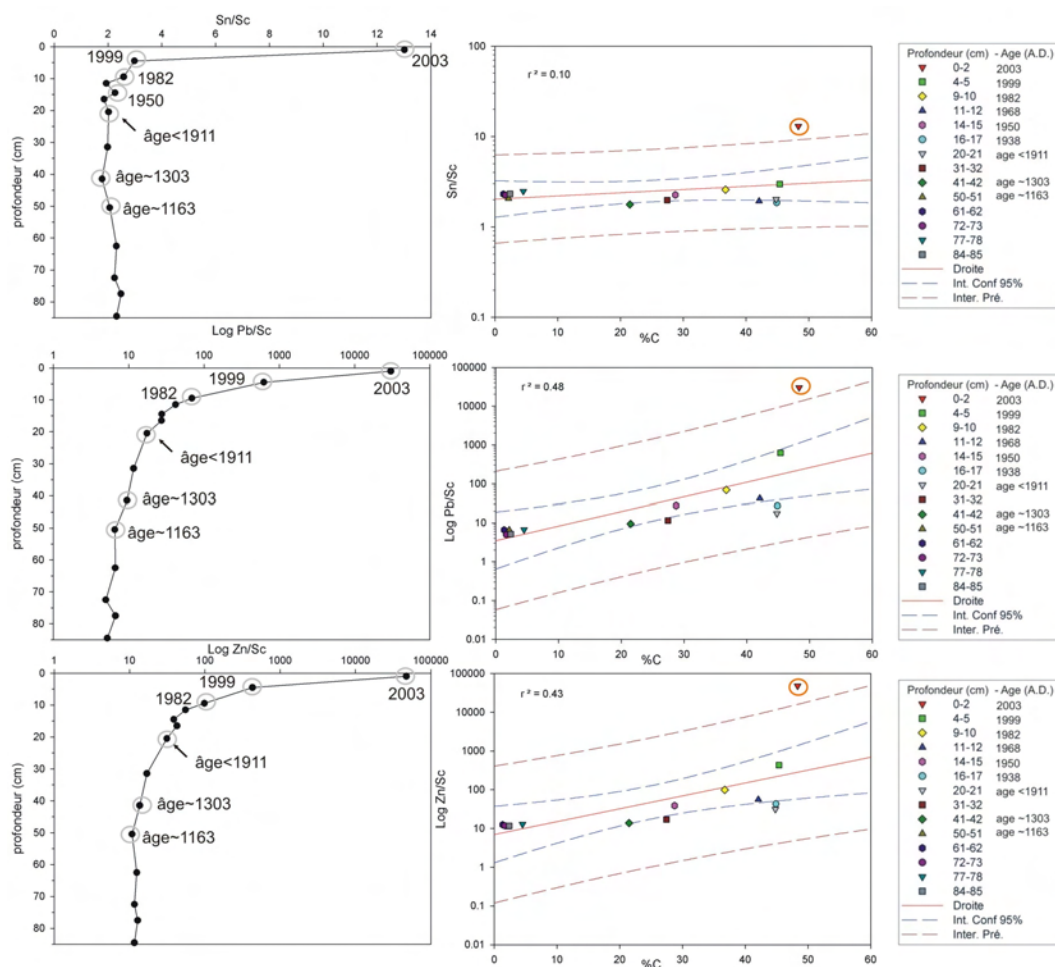


Figure V.66. Profils de concentrations normalisées pour Sn, Pb et Zn, ainsi que leurs relations avec la teneur en carbone pour la carotte de la tourbière du Zongo.

Pb et Zn ne montrent pas de relations aussi significatives que les éléments précédents avec la teneur en carbone, et l'étain n'en présente aucune. Cela était aussi le cas pour la plupart des éléments du groupe 1, mais à la différence de ces derniers, Sn présente pour le niveau le plus superficiel une concentration normalisée très élevée (Fig. V.66).

Pour Pb et Zn, les concentrations normalisées montrent que les niveaux superficiels s'éloignent de la tendance générale à l'augmentation des concentrations normalisées avec la teneur en carbone, comme pour les autres éléments du groupe 3. Comme la relation générale n'est pas si significative que pour les autres éléments, l'effet biologique doit être considéré ici comme secondaire. Ces deux éléments sont donc clairement les témoins d'une contamination anthropique, surtout en surface. (Fig. V.66).

V.II.III.4.2 Synthèse sur l'influence anthropique dans la tourbière de Zongo

Le calcul du facteur d'enrichissement (FE) par référence à la croûte terrestre montre des valeurs élevées dans tout le profil comme pour les autres carottes de la région. Ces valeurs générales élevées témoignent de la spécificité de cette région compte tenu de son contexte de minéralisation. Les calculs des FE par référence aux niveaux 20.5 et 84.5 cm de profondeur, montrent que la plupart des éléments dans le type de profils du groupe 1 ne présentent pas d'enrichissement (Fig. V.67). Seulement trois éléments (Ca, Mn et Sn) du groupe de profils 1 montrent des enrichissements (Fig. V.68). Ces enrichissements sont très probablement le résultat de l'action anthropique, mais ils sont très certainement favorisés par l'action biologique de la tourbière dans le cas de Ca et Mn.

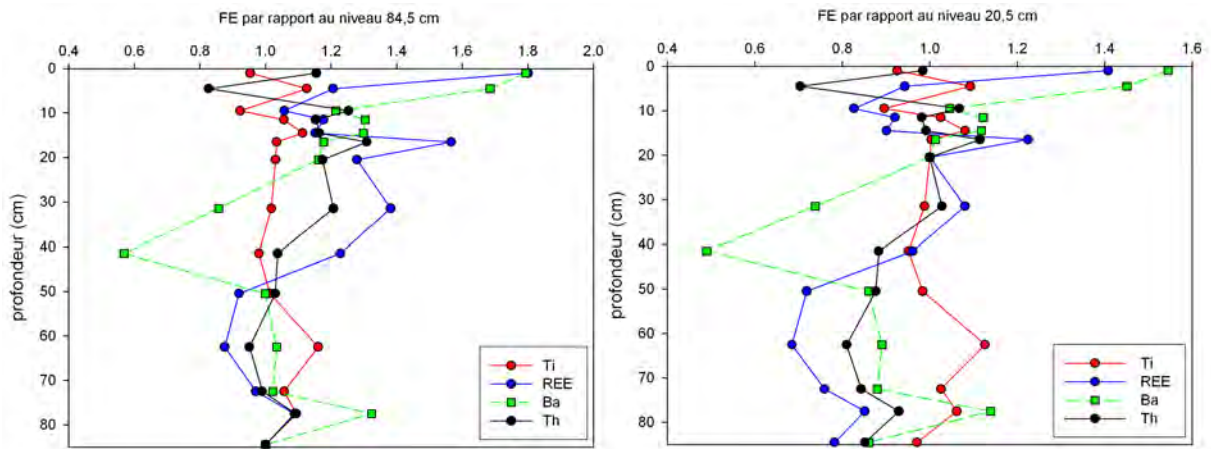


Figure V.67. Evolution des profils des enrichissements calculés pour des éléments du groupe 1 par référence aux niveaux de références 84.5 (gauche) et 20.5 cm (droite) de profondeur de la carotte de Zongo.

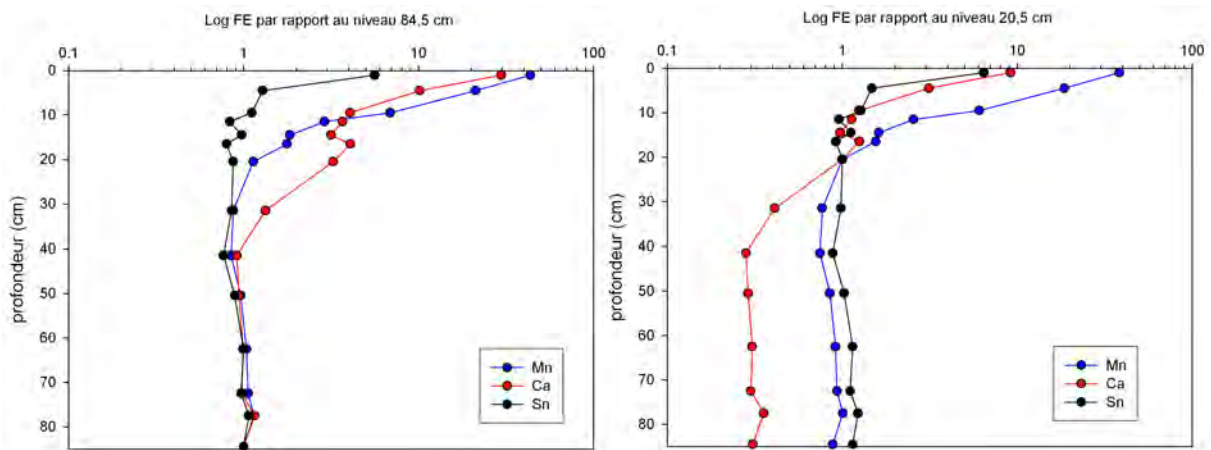


Figure V.68. Evolution des profils des enrichissements calculés pour Mn, Ca et Sn par référence aux niveaux de références 84.5 (gauche) et 20.5 cm (droite) de profondeur de la carotte de Zongo.

Le FE calculé par rapport au niveau 20.5 cm est intéressant car il nous fournit une valeur d'enrichissement qui se réfère à un niveau où la tourbière est bien développée (à la différence du niveau 84.5 cm de profondeur) et en même temps, c'est un niveau où la vitesse de sédimentation est faible et proche de valeurs de références pour des sites non ou faiblement anthropisés. Ainsi, grâce à cette valeur de référence, les effets de l'influence biologique sont partiellement omis parce que ce niveau possède de teneurs en carbone semblables à celles des niveaux les plus superficiels. En outre, le contenu en métaux pour ce niveau peut être considéré comme le résultat du dépôt atmosphérique régional sans effet anthropique.

Le groupe des éléments 2 présente des valeurs d'enrichissement modérées à faibles calculées par rapport au niveau 20,5 cm de profondeur. W, U et As montrent une faible corrélation avec la teneur en C (Fig. V.63). Ils ne présentent pas d'enrichissement sauf pour le niveau sableux situé entre 35 et 45 cm de profondeur (Fig. V.69), alors que les éléments restant du groupe indiquent des enrichissements modérés à importants surtout dans les dix premiers centimètres (Fe<Co~Bi<<Cu, Fig. V.69). Parmi les causes de ces enrichissements modérés à importants, on peut invoquer d'abord un effet biologique important et secondairement, les variations du potentiel d'oxydoréduction en particulier pour Fe et Cu. Toutefois l'effet anthropique ne peut pas être écarté pour ces éléments, notamment pour Cu avec un enrichissement important pour le niveau le plus superficiel.

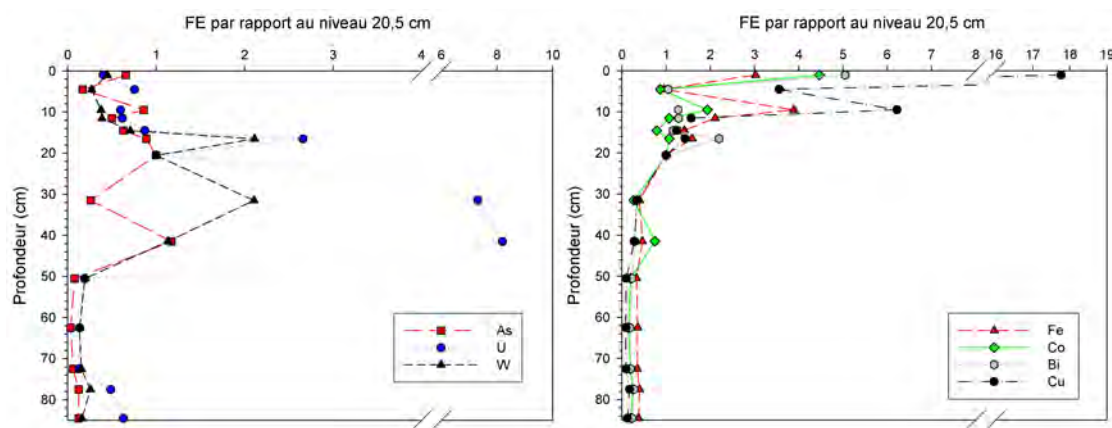


Figure V.69. Evolution des facteurs d'enrichissement des éléments du groupe 2 calculés par rapport au niveau 20.5 cm de profondeur de la carotte de Zongo.

Le groupe des profils de concentrations définis comme 3 pour cette carotte rassemble les éléments témoin d'une contamination d'origine anthropique. L'ordre d'enrichissement défini selon le niveau de référence 20.5 cm de profondeur, est le suivant : Pb>Zn>>Cd>Ag>>Ni (Fig. V.70). Ces éléments sont des contaminants atmosphériques bien connus (Fergusson, 1990). Pour ces éléments, la concentration trouvée dans le niveau le plus superficiel ne peut pas s'expliquer par des processus biologiques ou d'autre nature. Pour les niveaux suivants, les enrichissements semblent être produits par le mélange des facteurs anthropique et biologique.

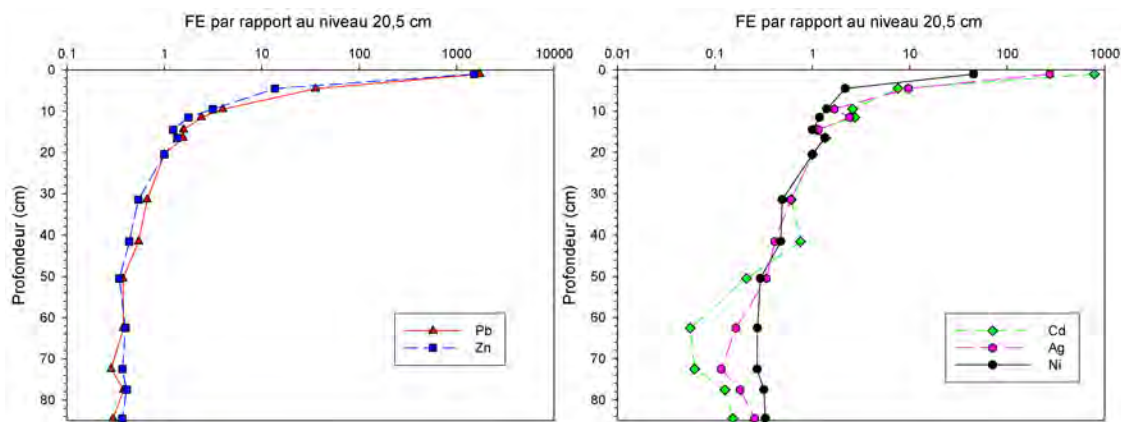


Figure V.70. Evolution des facteurs d'enrichissement des éléments du groupe 3 calculés par rapport au niveau 20,5 cm. de profondeur de la carotte de Zongo.

L'analyse de l'évolution environnementale de la carotte du Zongo révèle que seulement un faible nombre des éléments analysés ont montré une influence anthropique surtout marquée pour le niveau le plus superficiel de la carotte. Cela pose une question sur l'origine possible de cette influence anthropique dans un secteur que l'on pouvait espérer hors influence anthropique majeure. Il est clair qu'on ne peut pas écarter l'influence de l'activité minière dans le Val de Milluni. En effet, il a été montré que l'impact majeur de cette activité s'est produit entre 1930 à 1980, ce qui correspond à la période d'augmentation des enrichissements dans les 20 premiers cm. En revanche, la forte augmentation récente dans les tous premiers cm ne correspond pas à une période d'exploitation intense dont l'effet atmosphérique ne serait pas important actuellement sauf pour quelques exceptions dans le Val de Milluni. Cet impact atmosphérique récent ne serait pas le résultat d'une contamination liée à l'activité minière parce qu'il a lieu de la fin des années 80 jusqu'à présent, où un déclin majeur de cette activité s'est produit. La quasi-disparition de l'activité minière durant cette période a engendré une grande migration de la population vers les villes, notamment vers la banlieue de La Paz, nommée El Alto pour être située sur la bordure de l'Altiplano que limite la ville de La Paz à plus de 4100 m d'altitude (Demoraes, 1998). La banlieue d'El Alto a eu ainsi une croissance explosive dans ces vingt dernières années (Demoraes, *op. cit.*) où plusieurs petites fonderies de métaux se sont développés entre autres activités anthropiques contaminantes (Díaz-Barriga *et al.*, 1997). Cette croissance démographique explosive a reporté les limites des zones urbaines à quelques kilomètres du Val de Milluni (moins de 10 Km) et du Zongo (~15 Km, Fig. V.71) et a amené d'autres sources de contaminations anthropiques à proximité de la région étudiée.

Une explication possible de l'augmentation des concentrations des éléments du groupe 3 peut-être liée à cette explosion démographique d'El Alto et des activités anthropiques locales associées. Cela pourrait expliquer la très bonne corrélation entre les concentrations des deux contaminants principaux détectés dans cette étude (Pb et Zn) et l'évolution démographique de la population de la banlieue de La Paz (Fig. V.72).



Figure V.71. Simulation du relief (obtenue avec le logiciel Google Earth) où il est possible d’observer la proximité entre la zone urbaine d’El Alto et la région étudiée.

En synthèse, les résultats de ces études montrent que la carotte du Zongo présente un fort contrôle biologique qui conditionne les profils de plusieurs éléments métalliques ; toutefois certains éléments (Ca, Mn, Sn, Cu, Pb, Zn, Cd, Ag, Ni) présentent des concentrations difficilement justifiables par des processus naturels et une tendance à l’augmentation de leur concentration est très probablement due à une influence anthropique dont l’activité minière dans la vallée. L’influence anthropique récente marquée par une augmentation forte d’éléments issus d’activités anthropiques, enregistrée dans la Tourbière de Zongo, ne semble pas être produite par l’activité minière développée dans le Val de Milluni, puisque qu’elle a fortement baissé d’intensité à cette période. Une source anthropique probable qui pourrait justifier cet enrichissement pour les éléments mentionnés, est l’explosion démographique d’El Alto à partir des années 80 où se sont développées des industries polluantes (Díaz-Barriga *et al.*, 1997). L’évolution démographique de cette banlieue de La Paz a une tendance exponentielle très similaire à l’évolution des contaminations en plomb et zinc détectées dans cette carotte (Fig. V.72). Il est donc possible que ce développement urbain voisin de la région étudiée (Fig. V.71) soit la source de ces éléments contaminants transportés par le vent depuis l’Altiplano vers le Val de Zongo et piégés en amont du Val de Zongo par les courants d’air provenant de l’Amazonie (Fig. V.49 et V.52). Cette hypothèse source-enregistrement est proposée mais ne peut être prouvée à partir de nos données. Pour tester cette hypothèse il serait nécessaire :

- a) d’effectuer une étude isotopique du plomb et du zinc qui serait sans doute très révélatrice, car elle pourrait définir avec précision les sources de ces éléments, et ainsi écarter tout doute sur les processus de remobilisation dans le profil de la tourbière ;

- b) une fois l'étude isotopique réalisée, une étude des trajectographies des masses d'air pourrait être couplée, car les courants d'air venant de l'Altiplano ont été décrits pour d'autres vallées de l'Altiplano, mais pas pour celle de Milluni (Egger *et al.*, 2005).

En effet, il est également possible que le développement démographique d'El Alto ait modifié les caractéristiques des retombées atmosphériques de la région, mais aussi la circulation des courants d'air.

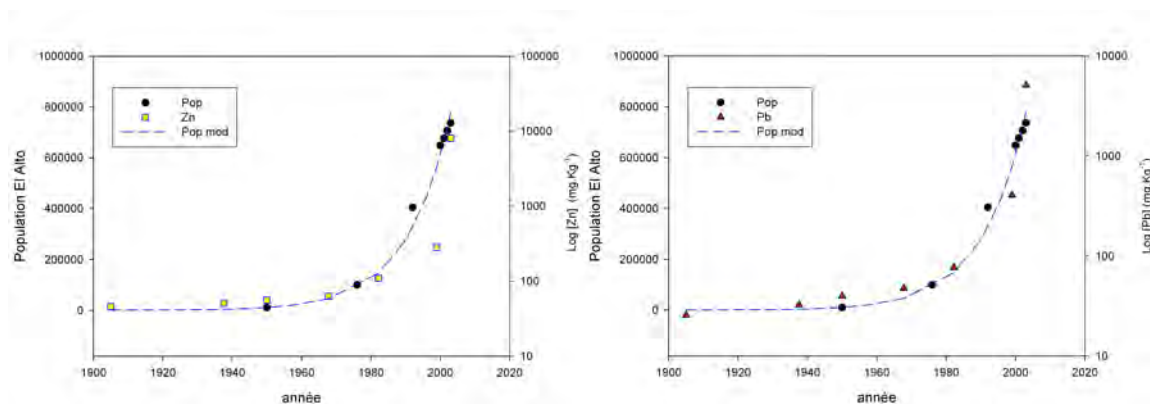


Figure V.72. Evolution de la population d'El Alto (Pop) et variation de la concentration de Zn (gauche) et Pb (droite) dans la carotte du Zongo pour le siècle dernier, ainsi qu'une modélisation de la croissance de la population d'El Alto (Pop mod).

V. III Conclusions générales sur les études réalisées dans ce chapitre

Les études réalisées ont montré une influence anthropique importante dans les enregistrements naturels de la région. Les trois carottes apportent des visions différentes de l'évolution environnementale de la région. Les deux carottes du Val de Milluni montrent un impact très clair de l'activité minière dans la vallée, notamment pour la période limitée par les années 1939 et 1985. En revanche, la carotte du Zongo -que l'on pensait a priori éloignée de toute source de contamination- montre une influence atmosphérique régionale de fond de l'activité minière dans cette période et plus récemment, est le témoin probable de l'impact anthropique atmosphérique du développement urbain d'El Alto. L'ensemble des informations recueillies de cette analyse peut se résumer de la façon suivante :

- 1) La région a subi très récemment un changement climatique important en passant d'un petit âge de glace au climat actuel, qui a induit une rétraction des glaciers. Cette rétraction des glaciers a généré un enregistrement sédimentaire riche en sulfures dans les sédiments du lac Milluni Grande. La préservation de ces enregistrements riches en sulfures pour des niveaux profonds de la carotte met en évidence des conditions environnementales complètement différentes de celles du présent.
- 2) Les débuts de l'activité minière dans la région commencent aux environs de 1880, avec l'exploitation de l'argent suivi de l'étain. Ces deux éléments sont enregistrés précocement dans la carotte du lac de Milluni Grande, et le premier dans la carotte de la Tourbière de Milluni Grande Salida (TMGS).

- 3) L'exploitation minière va devenir importante dès 1940 avec le déclenchement de la seconde guerre mondiale. Cela se traduit dans les sédiments du lac de Milluni Grande, par un enregistrement de concentrations élevées pour les métaux liés aux oxydes (Sn, As) et un appauvrissement de ceux liés aux sulfures (Zn, Cd) pour la période de 1939-1957 A.D., en raison de l'apparition des drainages acides. En revanche, la TMGS enregistre un maximum de contamination métallique un peu plus tardivement, pendant l'intervalle 1957-1962 A.D., probablement en raison d'un transport plus diffus de la contamination par voie atmosphérique. En relation avec ces variations des enregistrements dans le Val de Milluni, à partir de 1938 A.D. dans le Val de Zongo les apports atmosphériques vont dépasser le seuil de retombées atmosphériques définie pour la région et vont révéler un premier pic vers 1957 A.D., bien que cela n'ait pas produit de pic de contamination métallique, sauf s'il a été mobilisé vers la surface par des processus biologiques.
- 4) L'amélioration du traitement du minerai par des processus de flottation dès la moitié des années 60 a engendré une diminution progressive des poussières atmosphériques dues à l'activité minière, qui se reflète presque simultanément avec une chute de la vitesse de sédimentation dans les deux carottes obtenues dans les tourbières. En outre, l'amélioration du système de traitement du minerai et la chute de la portion rémunératrice de la Mine de Milluni a poussé la concession minière COMSUR à introduire des matériaux depuis d'autres mines, notamment plus riches en Pb. Cela a produit pour cet élément un enrichissement plus tardif, aux environs des années 80, notamment dans la carotte de TMGS mais détectable aussi dans la carotte du lac de Milluni Grande.
- 5) L'arrêt de l'activité minière a conduit certains métaux à retrouver une tendance à des concentrations « normales » dans les carottes du Val de Milluni. Toutefois l'impact actuel est très important dans la phase liquide produisant un appauvrissement de certains métaux (Zn, Cd, Cu) dans les sédiments du lac de Milluni. En outre, l'arrêt de l'activité a aussi conduit à une chute de la quantité de poussières atmosphériques produites par la mine, mais une contamination atmosphérique est encore très présente dans le Val de Milluni pour les métaux associés aux oxydes (As, Bi, Sn, W).
- 6) Enfin, une influence anthropogénique récente a été détectée dans la carotte du Zongo, qui pourrait être le résultat du développement démographique explosif de la banlieue de La Paz, croissance en lien *in fine* avec l'arrêt de l'activité minière. Cette croissance démographique a une même tendance exponentielle que celle des concentrations en Pb et Zn de la carotte du Zongo, mais aussi avec l'augmentation importante de la vitesse de sédimentation des poussières atmosphériques dans la tourbière du Zongo. Toutefois cette étude ne permet pas de conclure de façon absolue sur ces faits. Il serait nécessaire de mener à bien d'autres approches pour préciser les sources de contaminations récentes et les processus de remobilisation des éléments dans le profil de la tourbière.

Quelques observations complémentaires peuvent être faites :

- a) les comportements géochimiques des métaux observés dans la carotte du Lac de Milluni Grande sont concordants avec les observations faites pour les phases liquides et en suspension.
- b) l'activité minière a engendré le changement le plus important dans les conditions environnementales (pH et Eh) du Val de Milluni, plus que le changement climatique, et elle continue à être le réacteur de la contamination actuellement présente dans la phase liquide et atmosphérique.
- c) Il faut garder en mémoire que la nature et l'emplacement de la carotte joue un rôle fondamental dans les résultats et les interprétations obtenues, et l'interprétation réalisée ici ne prétend pas être exhaustive pour la vallée.

Chapitre VI

Synthèse des études réalisées dans le Val de Milluni

VI.1 Le Val de Milluni : un problème de contamination minière sérieux et difficile à situer dans des modèles géoenvironnementaux

Les eaux du Val de Milluni ont été et sont actuellement sérieusement affectées par l'activité minière comme nous l'avons montré au cours des chapitres III et IV. Les eaux en aval de la mine sont fortement contaminées par les drainages acides (AMD, *acid mine drainage*) de la Mine Milluni causant leur acidification et cet effet est tellement remarquable que les eaux de surface en aval de la mine peuvent être considérées comme des AMD (Fig. VI.1).

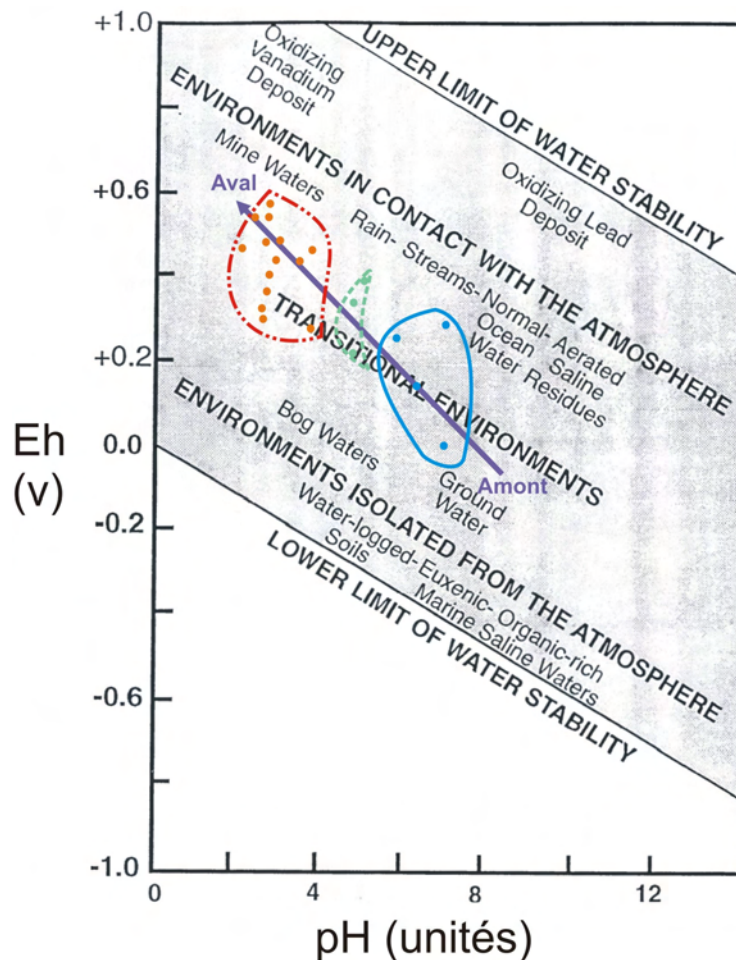


Figure VI.1. Discrimination des types d'eaux de surface dans des contextes naturels et de contamination minière d'après la relation entre pH et Eh pour les eaux de surface (d'après Garrels et Christ, 1965). Positionnement des eaux du bassin de Milluni : la flèche montre l'évolution amont-aval des eaux du bassin de Milluni ; les eaux de l'amont du bassin (en bleu) sont proches de celles d'origine souterraine et des eaux de pluies ; en vert, les eaux du fond géochimique minéralisé sont encore dans le domaine des eaux des pluies et des rivières bien que plus proche du domaine des eaux de mines ; finalement, les eaux de la mine, ainsi que la majorité des eaux en aval de la mine, sont dans le domaine des eaux affectées par l'activité minière, avec les Eh les plus oxydants enregistrés en aval de la mine dans le lac de Milluni Grande.

Les résultats obtenus dans le chapitre III ont été confrontés avec des modèles géoenvironnementaux proposés par le Service Géologique des Etats-Unis (Smith *et al.*, 1994 ; du Bray, 1995). Cette confrontation a permis de déduire que les AMD du gisement de Milluni sont semblables à des AMD issus d'un gisement riche en pyrite et en sulfures mais qui ne correspond pas à un sulfure massif (Fig. IV.2).

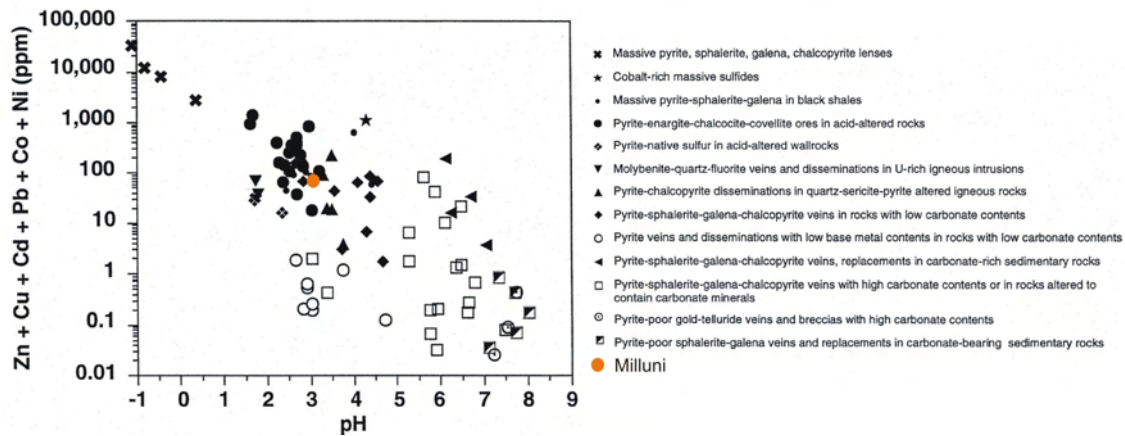


Figure VI.2. Relation entre teneur en métaux et pH selon les types d'associations minérales riches en sulfures (d'après de Smith *et al.*, 1994). Les eaux de Milluni semblent similaires aux types d'associations riches en pyrite-sphalérite-galène-chalcopryrite, pauvres en carbonates et riches en pyrites dans des roches acides altérées.

Le type d'AMD produit par la mine de Milluni se situe à la limite de deux types différents d'AMD : très acide et acide avec de très fortes concentrations en métaux lourds (Fig. VI.3). Cela est probablement lié à la nature du gisement difficile à resituer dans les types de modèles géoenvironnementaux proposés par l'USGS (du Bray, 1995 ; Seal II et Foley, 2002). Le gisement de Milluni peut être interprété comme un mélange de types de gisements trouvés dans les modèles de Sn en veines (Elliott *et al.*, 1995), dans le type exhalatif (Kelley *et al.*, 1995) et dans le type des sulfures massives (Seal II *et al.*, 2002).

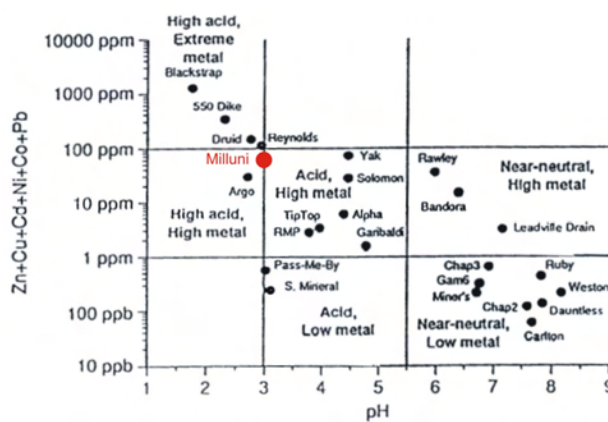


Figure VI.3. Différents types de drainages acides (Smith *et al.*, 1994) et localisation du type d'AMD de la mine de Milluni.

L'étude réalisée montre que le comportement environnemental de la contamination du gisement de Milluni ressemble à celui de régions tempérées à froides probablement en raison de l'altitude du site, malgré la latitude à laquelle il se trouve. Par rapport aux cas étudiés par l'USGS aux Etats-Unis, le cas de contamination minière le plus semblable à celui de Milluni, est l'Argo Mine (Fig. VI.3). L'Argo Mine se trouve aussi à une altitude assez élevée entre 3000 à 3600 m a. s. l. dans une région tempérée à froide, avec une minéralisation assez proche de celle de Milluni, ainsi qu'un même type de gisement, un *stockwork* (Folger, 1994). Il est probablement plus riche en pyrite ce qui permet un drainage plus acide (Smith, 1994) que celui de Milluni. Toutefois, il semble que l'AMD de Milluni soit plus enrichi en d'autres métaux lourds que celui de l'Argo Mine (Ficklin et Smith, 1994). La contamination de l'Argo Mine a été prise au sérieux par le gouvernement des Etats-Unis. Un financement de 2 millions dollars a été débloqué depuis 2004 pour sa remédiation (Lewis, 2004). Cela donne une idée du coût minimal que peut nécessiter la remédiation d'un cas de contamination minière semblable à celle de Milluni. Toutefois, le site d'Argo a plusieurs avantages par rapport au site de Milluni : la bouche de mine de l'Argo débouche sur une rivière, la Clear Creek, qui a un pH neutre (Ficklin et Smith, 1994). Il n'existe pas de grandes quantités de déchets miniers épandus le long de la vallée, et enfin l'altitude est légèrement inférieure à celle de l'Altiplano. Cette situation a permis d'établir des zones humides pour remédier l'impact des effluents miniers (Emerick *et al.*, 1994).

VI.2 Le cycle de la contamination dans le Val de Milluni

Les résultats obtenus dans le chapitre IV montrent que la mine et son drainage acide constituent la source principale de contamination de la vallée, à l'exception de Pb. La fragilisation du massif rocheux opérée lors de l'exploitation de la mine conduit à des caractéristiques hydrogéologiques proches de celles d'aquifères de très haute porosité secondaire par fracture, comme les zones de karsts, et où les conduits préférentiels sont les galeries de la mine (Younger, 1999) qui permettent une circulation des fluides (eaux et gaz). Le nombre d'ouvertures de galeries de la mine en contact avec l'atmosphère permet, dans cet aquifère particulier, l'oxydation intense de la pyrite en générant les AMD (Fig. VI.4, réaction A). L'environnement créé par les galeries souterraines est tout à fait singulier. Bien qu'à l'extérieur de la mine les températures puissent être très basses à cause du climat, à l'intérieur du massif rocheux l'oxydation intense et le manque d'échange d'air, font monter la température parfois jusqu'à plus de 50°C (Alpers *et al.*, 2003). Cela permet aussi une cinétique importante d'altération des sulfures. La mine devient un « batch à réaction » presque idéal avec tous les composants (minerai ; oxygène ; eau et température) nécessaires aux réactions d'altération.

Une fois que les effluents de la mine sont à l'extérieur, le mélange avec d'autres eaux et l'occurrence des processus biologiques (Fig. VI.4, réaction B) permettent la précipitation des hydroxydes de fer enrichis en métaux lourds. Ce mécanisme permet notamment la séquestration très effective de l'As (§ chapitre III).

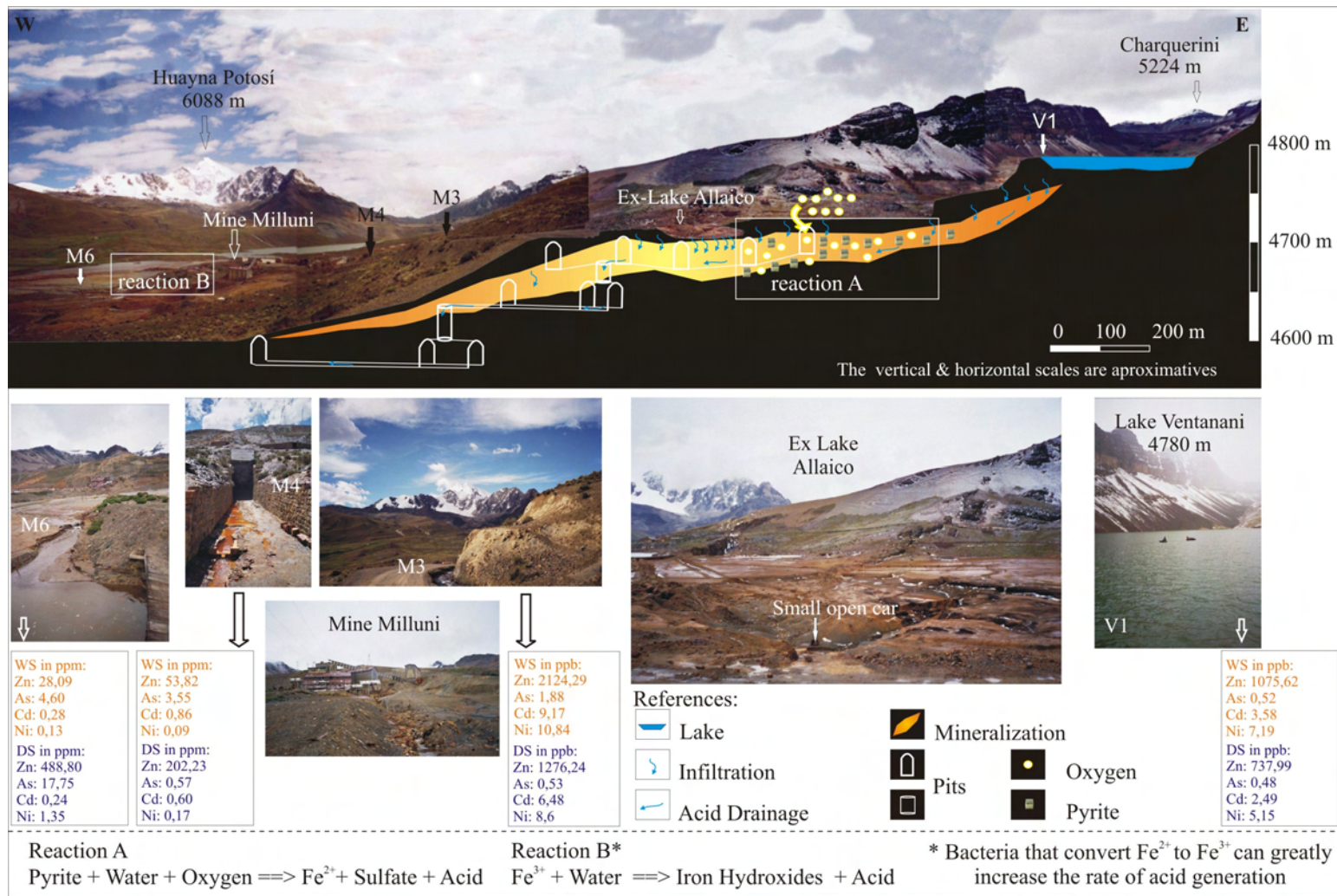


Figure VI.4. Section transversale du Val de Milluni dans le secteur de la Mine de Milluni (page précédente). Cette zone présente des environnements allant de zones sans perturbation par l'activité minière (lac de Ventanani) aux zones à déchets miniers sur le secteur de Milluni Chico (M6). Bien que la région soit entièrement minéralisée, la génération des eaux acides n'a lieu que dans le secteur affecté par l'activité minière. NB : WS, saison humide ; DS, saison sèche

Dans le cas de Milluni, le mélange des eaux de l'amont de la mine ne permet pas de tamponner l'eau acide de la mine comme c'est le cas d'autres sites dans le monde (Ficklin et Smith, 1994 ; Iribar *et al.*, 2000 ; Kimball *et al.*, 2003 ; Audry *et al.*, 2004). Cela est lié au bas pH des AMD, à la faible alcalinité des eaux de l'amont de la mine (Tab. III.I), mais aussi au fort débit des AMD produits par la mine. En outre, la faible proportion des minéraux à effet tampon dans les roches du gisement ainsi que dans les roches du contexte régional de la vallée ne permet pas non plus une remontée du pH des eaux. Le pH atteint ainsi seulement une valeur comprise entre le pouvoir tampon de la jarosite et de la goethite, c'est-à-dire entre 1.8 à 3.5 unités (Seal et Hammarstrom, 2003). En revanche, dans le secteur du fond géochimique où les processus naturels d'altération se développent, et où la production d'acidité n'est pas accélérée par l'activité minière, le pH est proche de 5. Cela montre que la faible quantité de minéraux à effet tampon en présence, suffit pour que les eaux de Ventanani aient une valeur de pH très habituelle pour des régions fortement minéralisées (Runnels *et al.*, 1992). Mais à pH 5 la présence de métaux lourds dissous est bien plus faible qu'en aval de la mine, parce que ces conditions de pH permettent la précipitation des hydroxydes de fer qui peuvent incorporer plus des métaux lourds qu'à pH 3 (Fig. VI.5, Smith, 1991).

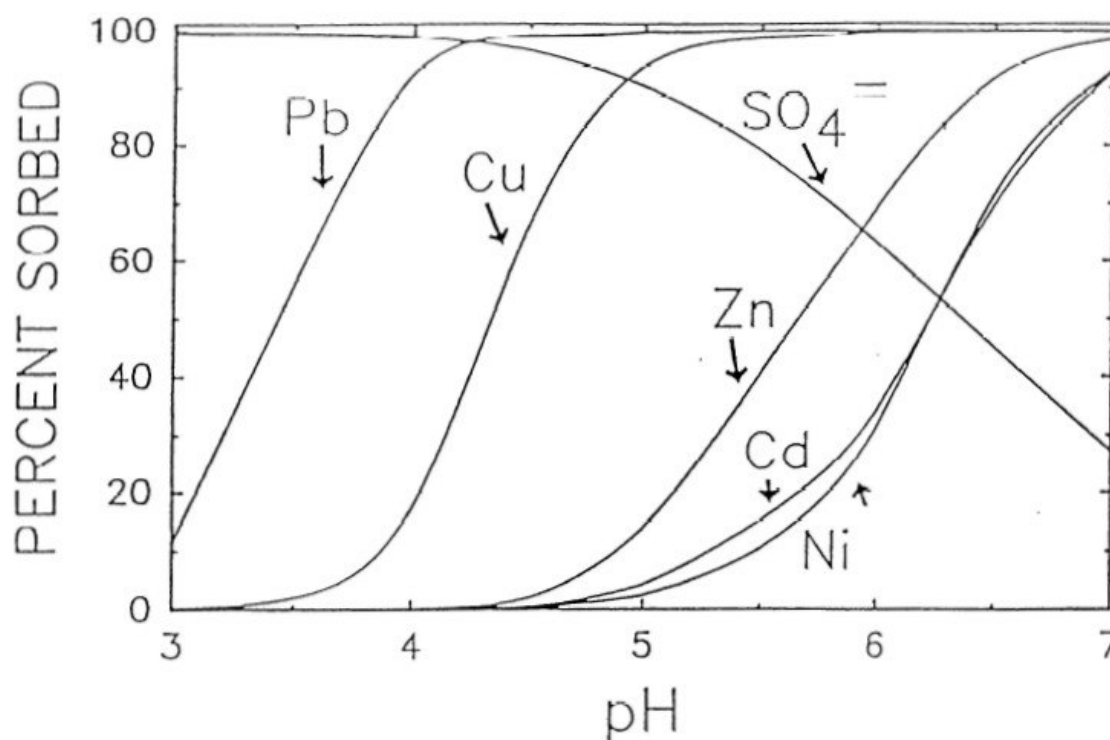


Figure VI.5. Courbes d'absorption des métaux lourds sur des hydroxydes de fer (Smith, 1991).

En aval de la mine, le pH continue d'être bas. Cela permet uniquement une absorption de l'As et du Pb en plus faible proportion, dans les hydroxydes de Fe. Si les eaux de l'amont de la mine ne participent pas pour beaucoup à l'amélioration des conditions des eaux et des sédiments en aval de la mine, le transport de sédiments apporte une fraction riche en argiles et matière organique (MO). Cet

apport se remarque notamment dans les sédiments du lac de Milluni Grande, où une part importantes des métaux lourds se loge dans ces deux compartiments, argiles (résiduel) et MO, comme cela a été montré par les extractions séquentielles. Toutefois, ces pièges à métaux (hydroxydes de Fe, argiles et MO) ne sont pas suffisants pour retenir les métaux lourds dans le Val de Milluni (Fig. VI.6), et c'est pourquoi les flux sortants du Val de Milluni sont très importants, comparables à ceux générés par les gisements de sulfures massifs (Alpers *et al.*, 2003).

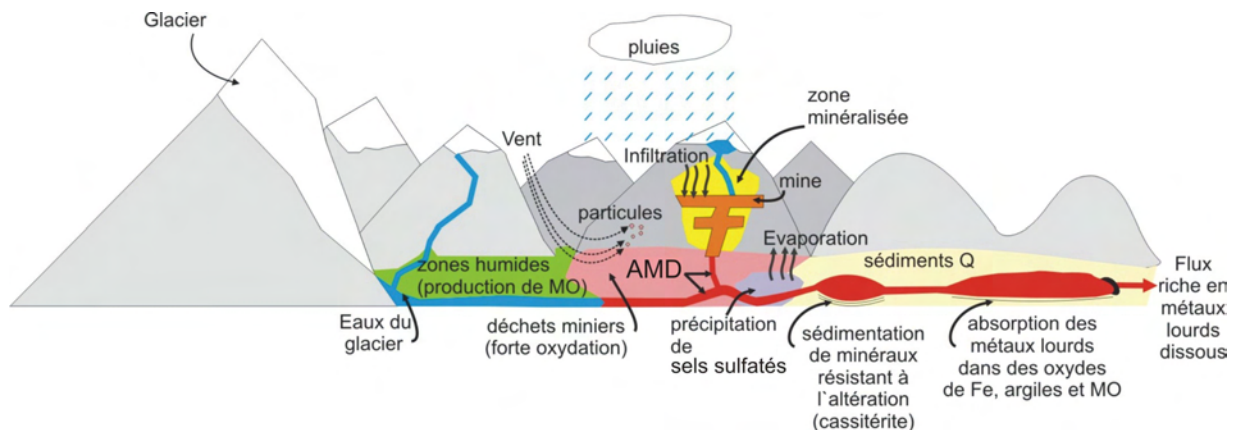


Figure VI.6. Cycle complet des phénomènes physiques, chimiques et biologiques du Val de Milluni.

Le cycle présenté dans la figure IV.6 résume les facteurs physiques, chimiques et biologiques principaux intervenant dans la contamination du Val de Milluni. Le cycle peut être résumé de la façon suivante : les précipitations et les eaux de surface naturelles pénètrent par infiltration dans la mine où l'oxydation de la pyrite provoque la génération des AMD. Les AMD accélèrent l'oxydation des déchets miniers dans le secteur de Milluni Chico, et ils se mélangent avec les eaux de l'amont qu'ils contaminent. Les AMD favorisent la mise en solution de plusieurs métaux lourds, toutefois les précipités d'hydroxydes de fer, piègent l'As notamment. Les AMD constituent le transport préférentiel des métaux lourds en solution vers l'aval, vers le Lac de Milluni Grande. Pendant les saisons sèches, l'évaporation arrive à faire précipiter des sels sulfatés dans le secteur plus éloigné des déchets miniers, constituant un stockage temporaire en métaux lourds, notamment enrichis en ceux qui sont les plus labiles (par exemple, Zn, Cd, Cu, Mn). Le vent transporte aussi des métaux, depuis les déchets miniers vers l'aval de la vallée, comme en témoigne l'enregistrement de la tourbière de Milluni Grande Salida. Certains minéraux plus résistants à l'altération (cassitérite) ou des produits d'altération insolubles (anglésite) sont déposés dans le lac de Milluni Chico. Finalement, dans le lac de Milluni Grande une grande partie des métaux lourds sont sous forme dissoute, notamment les éléments les plus solubles (Zn, Cd, Mn, Cu), bien que le lac reçoive aussi une quantité considérable de matière organique (MO) et d'argiles de l'amont du bassin qui ont le pouvoir de piéger une partie des métaux lourds présent dans la fraction dissoute. Malgré le rôle de piège relatif des argiles et de la MO, la concentration en métaux lourds dans la fraction liquide est encore très importante et elle constitue la source des fortes exportations en aval du système en affectant les populations riveraines du Río Milluni et le canal d'alimentation en eau de l'agglomération urbaine de La Paz-El Alto.

Si le cycle de fonctionnement physico-bio-géochimique actuel peut-être présenté comme le montre la figure VI.6, les carottes effectuées dans la vallée de Milluni (dans le lac de Milluni Grande et la Tourbière Milluni Grande Salida) ont montré que ce cycle est le produit de l'altération de l'environnement par l'homme. Avant l'activité minière, la tourbière de Milluni Grande Salida ne montre pas d'apports importants en métaux lourds ; ces apports ont été en revanche très importants lors des périodes de forte intensité de l'exploitation minière qui a généré de nombreuses particules transportées par le vent (Fig. VI.6) et qui a causé une augmentation du taux de sédimentation. En outre, avant le début de l'activité minière dans la vallée, le lac de Milluni Grande possédait un pH bien plus élevé que l'actuel, autour de 6, et plus élevé que celui du lac de Ventanani (fond géochimique de la région minéralisée). C'est ainsi qu'avant le début de l'activité minière, il y avait peu d'exportation des métaux en aval du Val de Milluni parce que les conditions environnementales étaient meilleures que celles du lac de Ventanani. En outre, avec un pH plus élevé l'altération de sulfures était très réduite, comme l'indiquent très clairement les niveaux situés à plus de 15 cm de profondeur de la carotte du lac Milluni Grande. Le peu de métaux lourds mis en solution étaient rapidement complexés par des hydroxydes de fer (Fig. VI.5). Si ces hydroxydes de fer continuaient leurs transports en tant que matière en suspension (MES), la présence des différents lacs dans le Val de Milluni permettait qu'ils se déposent par sédimentation probablement bien avant de sortir du système. Cela signifie que les flux dissous ou particulaire étaient certainement bien plus faibles que les flux actuels et que le système naturel d'une région fortement minéralisée arrivait à tamponner les eaux en limitant la mobilité des métaux lourds.

Conclusions Générales

Cette étude a eu pour objectif d'étudier l'historique et l'intensité de la contamination minière, d'évaluer la dispersion potentielle ; de caractériser la distribution des métaux lourds dans les différents compartiments des systèmes (déchets, sédiments et eaux de surface) ; et enfin d'évaluer et de quantifier leurs modes de transport (en solution et en suspension) en fonction des conditions climatiques et hydrologiques. Pour cela, nous avons : (i) déterminé les processus géochimiques et minéralogiques qui contrôlent les teneurs en métaux lourds ; (ii) évalué l'évolution historique de la contamination ; et (iii) prédit l'évolution des contaminations dans le temps et le long des cours d'eau en présentant un cycle de la contamination. Du fait de ces objectifs ambitieux et de la complexité des milieux étudiés, une série d'approches très variées ont été mises en œuvre pour essayer de les atteindre. Ces approches méthodologiques couplées ont pour origine différentes disciplines (minéralogie, géologie, géochimie de surface et hydrologie). Elles se sont avérées utiles pour donner une image la plus complète possible de la contamination dans cette vallée. Il est évident que d'autres approches méthodologiques auraient été possibles et intéressantes à appliquer, notamment l'isotopie du Pb dans le cas des carottes sédimentaires (pour n'en citer qu'une), mais la démarche adoptée a été d'utiliser certains outils de travail d'une façon approfondie plutôt que d'en utiliser un grand nombre de façon superficielle.

On sait que l'activité minière a été (et est toujours localement) indispensable pour le développement humain et économique des sociétés, mais on sait plus récemment que cette activité a aussi (pendant ou après) des conséquences sur l'environnement qui peuvent devenir un problème pour le développement humain et économique de la société vivant dans cet environnement. Le cas qui a attiré notre attention au cours de cette thèse est un bel exemple de cet état de faits. L'activité minière a été le moteur économique de la Bolivie, mais son passif, et notamment celui de Milluni est à présent un problème sérieux pour le développement humain et économique de la région. Cette étude a souligné que l'impact principal de la contamination concernait l'eau, ressource essentielle pour le développement humain. Il est urgent de procéder à une remédiation de la pollution dans ce secteur. Certaines idées de remédiation ont été proposées au sein des conclusions du chapitre III. En outre, cette étude souligne aussi que l'environnement à l'état « naturel » présentait des mécanismes qui permettaient de capturer les métaux lourds et de les rendre moins disponibles qu'actuellement.

Les principales conclusions de cette thèse peuvent être ainsi résumées ainsi :

La contamination des eaux de surface à Milluni : les sulfures comme source essentielle

Les sulfures (sphalérite, arsénopyrite, pyrite, chalcopyrite et galène) constituent la source essentielle des métaux (Fe, Zn, As, Cu, Cd, Pb) pour les eaux de surface et les sédiments, bien que pour l'étain les oxydes primaires soient sa principale source. La sphalérite et la chalcopyrite sont totalement dissoutes par oxydation à la sortie du système. En revanche l'arsénopyrite et la pyrite sont plus résistantes à l'oxydation, compte tenu de leurs présences actuelles dans les sédiments du lac Milluni Grande. L'altération de ces sulfures a entraîné des concentrations élémentaires très enrichies, par rapport aux fonds géochimiques, dans les eaux de surface et les sédiments en aval de la Mine de Milluni, et qui dépassent largement les normes guides (ou les valeurs internationales de qualité recommandées).

La contamination des eaux de surface à Milluni : des conditions acides comme facteur aggravant, mais des minéraux secondaires et la matière organique comme agents d'atténuation naturelle

Les conditions acides ont été identifiées comme étant le principal facteur de contrôle de la concentration en métaux dissous et particulaires des eaux des surfaces. Pour les eaux, la tendance d'enrichissement est la suivante : Cd>Zn>>As>>Cu~Ni>Pb>Sn. Toutefois, pour certains éléments, notamment As, une atténuation de la contamination en aval de la mine due au contrôle des oxyhydroxides de fer amorphes ou cristallins dans les sédiments et MES, a été observée. En revanche, le pH très bas dans les eaux en aval de la mine a favorisé des concentrations élevées en Zn et Cd dans la phase dissoute, et de faibles concentrations de ces deux éléments dans les MES. Bien que ces métaux aient une présence très importante dans la phase dissoute, une fraction non négligeable est piégée dans la fraction organique des sédiments du Lac Milluni Grande. Ce rôle de la matière organique dans l'atténuation de la contamination pourrait constituer une clef non négligeable dans les processus de remédiation.

Les terres rares : outil efficace pour discriminer les eaux contaminées et comprendre les processus d'altération des minéraux en présence

Le signal très caractéristique des REE observé dans les eaux de Milluni, avec des profils centrés sur l'importance des MREE, et la comparaison avec des données d'autres régions dans le monde, ont permis d'établir que l'altération de l'apatite avait un rôle clef dans les processus d'altération dans le Val de Milluni en amont de la mine. Les extractions séquentielles pratiquées dans les sédiments du bassin ont montré un rôle très important des processus biologiques dans l'altération météorique des minéraux phosphatés. Enfin, l'absence d'anomalies (où les faibles anomalies) en Ce s'est révélé être un critère pertinent pour discriminer les eaux contaminées de celles que ne le sont pas. En outre, l'absence de cette anomalie indique que cet élément se trouve vraiment en phase dissoute, en accord avec la diminution des coefficients de partage (K_d) pour les métaux lourds dans les eaux contaminées. Ces résultats indiquent que dans les eaux acides les colloïdes, ainsi que la fraction particulaire, jouent un rôle négligeable. En outre, il est impossible de ne pas attirer l'attention sur le fait que les roches de la région étudiée font partie des massifs rocheux qui constituent le berceau du bassin amazonien, et que les eaux du bassin amazonien de façon analogue à celles de Milluni, ont aussi un diagramme de REE centré sur les MREE. On peut donc penser que l'altération des apatites du secteur andin puisse être à l'origine de cette caractéristique dans les eaux amazoniennes, et que les facteurs biologiques de l'altération de ces minéraux constituent un enjeu majeur dans l'enrichissement des MREE de ces eaux.

Les conditions hydrologiques : un rôle clef dans le transfert amont-aval de la contamination à Milluni

Les conditions hydrologiques ont un rôle important dans la régulation des concentrations des éléments, dans leurs enrichissements et dans leurs transferts. Des comportements contrastés ont été observés entre les éléments majeurs et les métaux lourds. Pendant la saison humide, les eaux météoriques favorisent la mobilisation des métaux par la dissolution des minéraux primaires et tertiaires.

La région étudiée est située à une latitude tropicale avec une variation saisonnière contrastée, mais l'altitude élevée génère un climat de haute montagne froid. Ces conditions jouent un rôle important dans la contamination des eaux par l'activité minière, particulièrement dans l'altération météorique des minéraux et les processus de lessivages des métaux. Le comportement géochimique de la contamination métallique est ainsi plus proche de celui des régions tempérées et froides que de celui des zones tropicales.

La contamination de la vallée de Milluni : des stocks de métaux importants dans des conditions acides et des flux dissous vecteurs de contamination

Les processus physico-chimiques précédemment décrits (oxydation, altération, précipitation, adsorption, transport et sédimentation), conditionnent l'ampleur de la contamination, limitant les stocks des métaux lourds dans les sédiments. Les volumes calculés, produits par l'activité minière, sont d'au moins 225 milles m³ répandus dans toute la vallée, et dont un 10.5% du volume est composé de minerai frais. Ce volume déposé anarchiquement sur la vallée a principalement affecté l'ancien lac de Milluni Chico qui à lui seul aurait reçu 228 milles m³ des sédiments ayant causé son quasi-comblement. En revanche, le Lac du Milluni Grande n'a été rempli qu'à seulement 1.15% de son volume.

Les métaux lourds ne représentent que 17% du stock de sédiments calculés, dont 92% est du Fe. Cela est en accord avec l'abondance de la pyrite dans le gisement du Milluni. La principale quantité de métaux se situe dans les déchets miniers frais (18 milles tonnes de Fe, 1591 t de Zn, 334 t de As, 212 t Cu, 119 t de Sn) ; toutefois, les métaux labiles (notamment, Zn et Mn) se trouvent aussi en stocks importants en aval du système, en raison de la précipitation des minéraux tertiaires complexant lors de saisons sèches. Sn et Pb semblent être accumulées par des processus de sédimentation dans le lac de Milluni Chico.

Le rapport entre Fe/Pb et Fe/Mn ont montré que ces deux éléments n'ont pas pour source principale la mine de Milluni.

Le calcul de stocks spécifiques a permis de relativiser les stocks de la région contaminée par l'exploitation minière par rapport à ceux de la région minéralisée non exploitée. Cela a permis d'avoir une réelle idée de l'impact de la mine : par exemple, la simple création d'un canal temporaire dans le secteur de Jankho Kkota (J8) a perturbé fortement le contenu en As des sédiments du secteur. En outre, cela a permis de faire ressortir que les sédiments sont fortement contaminés par As, même à l'exutoire du lac Milluni Grande.

Les stocks en Zn, As, Cu et Cd sont relativement faibles par rapport à ceux d'autres sites miniers dans le monde, toutefois il sont très importants pour un milieu si acide. Toutefois, si les sédiments

présentent une contamination importante pour un milieu acide, les MES ne représentent pas un intérêt majeur dans la contamination de la vallée étant donné leur faible participation dans le transport de métaux lourds dans ces eaux acides. Le vecteur majeur de la contamination est constitué par les flux liquides, affectant ainsi fortement les régions en aval.

Étant données les fortes concentrations en métaux des eaux de la région, l'enjeu majeur de la contamination dans la vallée est l'évolution des eaux stockées dans le lac du Milluni Grande. Pour cela un bilan hydrologique a été établi et a permis de calculer le stock de métaux en phase liquide du lac et de le comparer avec les stocks de métaux dans les sédiments du lac. L'importance des stocks en phase liquide a été mise en évidence, stock qui peut varier selon la saison de l'année pour Fe entre 1054 et 253 t, Zn entre 254 à 114 t, Mn de 84 à 27 t, Cu de 4.9 à 1.6 t et Cd de 240 à 20 kg.

Les flux de métaux lourds dissous sortant de la vallée sont plus fortement contrôlés par les variations des débits que par les concentrations dans les eaux ; toutefois, l'abondance d'un métal donné dans le minerai et les processus géochimiques qui l'affectent, influence aussi ces flux. Ainsi, les flux sont ils spécifiques de chacun des métaux.

La comparaison entre les exportations en métaux annuelles du principal effluent de la mine (M1) et celles du lac Milluni Grande a permis de montrer que la Mine de Milluni est la principale source de la contamination de la vallée pour Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, la source unique pour As, Cd et Sn, et seulement une source secondaire pour Pb.

Le Río Milluni reçoit 6 à 7% des exportations en métaux sorties du lac, tout le reste allant vers le traitement d'eau potable de La Paz. Toutefois, cette rivière coule au cours de la saison humide quand les eaux présentent les plus fortes concentrations en métaux lourds, et notamment en éléments potentiellement mobiles (Zn, Mn, Cd et Pb) qui sont à prendre au sérieux.

Les flux spécifiques sortants de l'effluent principal de la Mine Milluni (M1), obtenus dans cette étude sont très importants, bien qu'ils varient selon la saison de l'année (5 à 3 t/jour pour Fe, 2 à 0.5 t/jour pour Zn, 581 à 234 kg/jour pour Mn, 34 à 12 kg/jour pour Cu, 7.6 à 2.5 kg/jour pour Cd, 3 kg/jour pour As, 0.8 à 0.5 kg/jour pour Pb). Ils sont seulement du même ordre de grandeur que le cas d'étude d'Iron Mountain pour l'effluent de la mine. Les flux sortants du lac du Milluni Grande sont comparables à ceux d'autres sites miniers avec des drainages acides, comme White's Dump et Mineral Creek. Les sites miniers avec des pH tamponnés présentent de flux très faibles comparés au site du Milluni. Seuls, les grands bassins à fort pouvoir tampon ont des flux nets comparables à ceux générés par le bassin du Milluni, qui est pourtant d'une superficie une centaine de fois plus faible.

La contamination de Milluni : un impact historique de l'activité minière par érosion sédimentaire et retombées atmosphériques enregistré dans la vallée

L'étude de l'historique de la contamination dans les deux carottes du Val de Milluni a montré un impact évident de l'activité minière dans la vallée, notamment pour la période limitée aux années 1939 et 1985. En revanche, la carotte du Zongo a enregistré l'influence du développement urbain d'El Alto.

La carotte du Lac Milluni Grande a montré que la région a subi très récemment un changement climatique important en passant d'un petit âge de glace au climat actuel, ce qui a produit une rétraction des glaciers. Cette rétraction des glaciers a généré un enregistrement de sédiments riches en sulfures dans les sédiments du lac Milluni Grande. La préservation de ces enregistrements riches en sulfures à des niveaux profonds de la carotte, met en évidence des conditions environnementales complètement différentes des conditions actuelles.

Les débuts de l'activité minière dans la région commencent aux environs de 1880, avec l'exploitation de l'argent suivi de l'étain. Ces deux éléments sont enregistrés précocément dans la carotte du lac de Milluni Grande, et le premier dans la carotte de la Tourbière de Milluni Grande Salida (TMGS).

L'exploitation minière va devenir importante dès 1940 avec la survenue de la seconde guerre mondiale ; cela s'est traduit, dans les sédiments du lac de Milluni Grande, par un enregistrement avec des concentrations élevées pour les métaux liés aux oxydes (Sn, As) et un appauvrissement de ceux liés aux sulfures (Zn, Cd) pour la période de 1939-1957 A.D. dû à la mise en place des drainages acides. En revanche, la TMGS va enregistrer un maximum de contamination métallique un peu plus tardivement, pendant l'intervalle de 1957-1962 A.D., probablement dû au transport de la contamination de façon plus diffuse par voie éolienne. En accord avec ces variations des enregistrements dans le Val de Milluni, à partir de 1938 A.D. dans le Val de Zongo les apports atmosphériques vont dépasser le seuil de retombées atmosphériques défini pour la région et vont montrer un premier pic vers 1957 A.D., mais qui n'a pas produit de pic de contamination métallique.

L'amélioration du traitement du minerai par des processus de flottation dès la moitié des années 60 a causé une diminution progressive des poussières atmosphériques dues à l'activité minière, ce qui se reflète presque simultanément dans les deux carottes obtenues des tourbières par une chute du taux de sédimentation. En outre, l'amélioration du système de traitement du minerai et la chute de la portion rémunératrice de la Mine de Milluni ont poussé la compagnie minière COMSUR à introduire des matériaux depuis d'autres mines, notamment plus riches en Pb. Cela a produit aux environ des années 80, un enrichissement plus tardif, pour cet élément notamment dans la carotte de TMGS, bien qu'observable aussi dans la carotte du lac de Milluni Grande.

L'arrêt de l'activité minière a conduit certains métaux à tendre à nouveau vers des concentrations « normales » dans les carottes du Val de Milluni ; toutefois, l'impact actuel est très important dans la phase liquide produisant un appauvrissement de certains métaux (Zn, Cd, Cu) dans les sédiments du lac de Milluni. En outre, l'arrêt de l'activité minière a aussi conduit à une chute dans la quantité de poussières atmosphériques produites par la mine ; toutefois, une contamination atmosphérique est encore très présente pour les métaux associés aux oxydes (As, Bi, Sn, W) dans le Val de Milluni.

Enfin, il est important d'ajouter que l'activité minière a induit les changements les plus importants dans les conditions environnementales (pH et Eh) du Val de Milluni, par rapport à ceux induits par les changements climatiques. Elle continue à être le réacteur de la contamination présente dans la phase liquide et atmosphérique.

La contamination de Milluni : Un système de contamination complexe

Ces conclusions montrent la complexité du système étudié, mais la variété des approches utilisées, a permis d'en comprendre le fonctionnement. En outre, les observations parfois inattendues, comme celles données par les REE par exemple sur le rôle négligeable des colloïdes dans des eaux acides, ou par les variations de ^{13}C dans la carotte du lac Milluni Grande indiquant un changement climatique, ont été utiles pour caractériser l'évolution de l'environnement étudié.

Ce travail laisse aussi des questions ouvertes et des perspectives sur des études à poursuivre pour y répondre, comme c'est le cas des résultats de la carotte du Val de Zongo et la concentration significative en Zn et Pb dans la section supérieure. L'hypothèse de l'influence de l'activité anthropique de la région d'El Alto pourrait être résolue à l'aide de la signature isotopique du Pb, en comparant les sources potentielles pour cette contamination (mine, essence, métallurgie-sidérurgie d'El Alto).

La remédiation : une perspective ?

Il faut attirer l'attention sur le fait que cette étude a permis de combler une lacune importante dans la caractérisation d'un problème environnemental sérieux pour les habitants de La Paz-El Alto, qui concerne notamment la consommation d'eau. Bien que les objectifs de ce travail n'étaient pas de trouver des solutions pour la remédiation de ce milieu, mais de comprendre les processus générant la contamination, il fournit des données très précises pour ceux qui voudront proposer un projet concret de remédiation, notamment pour la contamination de l'eau. Ce projet devra sans doute prendre en compte l'imperméabilisation de la mine de Milluni, proposer une couverture pour les déchets dans le secteur de Milluni Chico, et ne pas remobiliser les sédiments du lac Milluni Grande. Certaines opérations pourraient être proposées vis-à-vis du cours d'eau G3 (tributaire du lac Milluni Grande) pour améliorer la qualité de ses eaux, notamment en ce qui concerne Pb, dans le secteur où se trouve une tourbière. Peut-être que la mise en place d'une zone humide (en s'en servant des tourbières voisines existantes à ce cours d'eau G3) avec des espèces végétales locales accumulatrices de métaux pourrait être envisagée pour réhabiliter localement ces eaux.

Références Bibliographiques

- Abbott, M.B., Seltzer, G.O., Kelts, K.R. et Southon, J., 1997. Holocene Paleohydrology of the Tropical Andes from Lake Records. *Quaternary Research*, 47: 70-80.
- Achterberg, E.P., Herzl, V.M.C., Braungardt, C.B. et Millward, G.E., 2003. Metal behaviour in an estuary polluted by acid mine drainage: the role of particulate matter. *Environmental Pollution*, 121(2): 283-292.
- Ahlfeld, F. et Schneider-Scherbina, A., 1964. Los Yacimientos Minerales y de Hidrocarburos de Bolivia. *Publicación Especial, Boletín N°5*. Departamento Nacional de Geología del Ministerio de Minas y Petróleo, La Paz, 388 pp.
- Alanoca-Chura, L., 2001. Estudio de la contaminación por mercurio desechado por actividades auríferas en la cuenca del río Beni desde la cabeceras andinas hasta Rurrenabaque, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, 92 pp.
- Ali, A., Flora, S.J.S., Saxena, G., Kolehmainen, E., Mahieu, B. et Rao, C.P., 2006. Synthesis and characterization of Sn(IV) complexes of lower rim 1,3-diacid derivative of calixarene and their protective effects on tissue oxidative stress and essential metal concentration in lead exposed male Wistar rats. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 100(2): 206-213.
- Alloway, B.J. et Ayres, D.C., 1997. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Blackie Academic and Profesional, an imprint of Chapman and Hall, London, 394 pp.
- Alpers, C.N., Nordstrom, D.K. et Spitzley, J., 2003. Extreme acid mine drainage from a pyritic massive sulfide deposit: The Iron Mountain end-member. In: J.L. Jambor, D.W. Blowes et A.I.M. Ritchie (Eds.), *Environmental Aspects of Mine Wastes*. Short Course Series. Mineralogical Association of Canada, Vancouver, pp. 407-430.
- Alvarez, E., Fernandez Marcos, M.L., Vaamonde, C. et Fernandez-Sanjurjo, M.J., 2003. Heavy metals in the dump of an abandoned mine in Galicia (NW Spain) and in the spontaneously occurring vegetation. *Science of The Total Environment*, 313(1-3): 185-197.
- Amacher, M.C., Brown, R.W., Sidle, R.C. et Kotuby-Amacher, J., 1995. Effect of mine waste on element speciation in headwater streams. In: A. Huang et B. Bowers (Eds.), *Metal speciation and contamination of soils*. Lewis Publishers, pp. 275-309.
- Amiotte-Suchet, P., Aubert, D., Probst, J.L., Gauthier-Lafaye, F., Probst, A., Andreux, F. et Viville, D., 1999. $\delta^{13}\text{C}$ pattern of dissolved inorganic carbon in a small granitic catchment: the Strengbach case study (Vosges mountains, France). *Chemical Geology*, 159(1-4): 129-145.
- Anonyme, 2003. *Terminos de referencia : Estudio a diseño final conducción de aguas del sistema de Milluni a la planta de tratamiento de agua potable de Achicala*. Viceministerio de Servicios Básicos, Ministerio de Servicios y Obras Públicas, La Paz, Bolivia, pp. 34.
- Anonyme, 2006a. *Ríos y pueblos contaminan el lago*, La Prensa, La Paz, pp. 14 de noviembre 2006.
- Anonyme, 2006b. *Agua de Achachicala, con mucha cal*, La Prensa, La Paz, pp. 10 de noviembre de 2006.
- Anonyme, 2007. *Britannica Encyclopedia*. Sociedad Comercial y Editorial santiago Ltda., Lima, 2800 pp.
- APA, 2007. *Actividad minera pone en peligro equilibrio ecológico de Milluni*. Agencia de Prensa de El Alto, El Alto.
- Apaza Chavez, R., 1991. *Incidencia de una contaminación por efluentes mineros sobre la fauna béntica en un complejo fluvio-lacustre andino, Milluni*, La Paz, Bolivia. Tesis de grado de Biología,

- Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, 121 pp.
- Appleby, P.G., 2004. Environmental Change and Atmospheric Contamination on Svalbard: Sediment Chronology. *Journal of Paleolimnology*, 31(4): 433-443.
- Appleby, P.G. et Oldfield, F., 1978. The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported ^{210}Pb to the sediment. *CATENA*, 5(1): 1-8.
- Appleby, P.G., Shotyk, W. et Fankhauser, A., 1997. Lead-210 Age Dating of Three Peat Cores in the Jura Mountains, Switzerland. *Water, Air, & Soil Pollution*, 100(3-4): 223-231.
- Appleton, J.D., Williams, T.M., Orbea, H. et Carrasco, M., 2001. Fluvial Contamination Associated with Artisanal Gold Mining in the Ponce Enríquez, Portovelo-Zaruma and Nambija Areas, Ecuador. *Water, Air, & Soil Pollution*, 131(1): 19-39.
- Archer, J., Hudson-Edwards, K.A., Preston, D.A., Howarth, R.J. et Linge, K., 2005. Aqueous exposure and uptake of arsenic by riverside communities affected by mining contamination in the Río Pilcomayo basin, Bolivia. *Mineralogical Magazine*, 69(5): 719-736.
- Argollo, J., Gouze, P., Saliege, J.F. et Servant, M., 1987. Fluctuations des glaciers de Bolivie au Quaternaire récent--Late Quaternary glacial fluctuations in Bolivia. In: T.Y. Martin (Ed.), *Paleolacs et paleoclimats en Amerique latine et en Afrique (20 000 and B.P.-actuel)--Paleolakes and paleoclimates in South America and Africa (20 000 years B.P.-present)*. Geodynamique. Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer (ORSTOM), Bondy, France, pp. 103-104.
- Aries, S., Valladon, M., Polvé, M. et Dupré, B., 2000. A routine method for oxides and hydroxide interference corrections in ICP-MS chemical analysis of environmental and geological samples. *Geostandards Newsletter*, 24(1): 19-31.
- Astrom, M., 2001. Abundance and fractionation patterns of rare earth elements in streams affected by acid sulphate soils. *Chemical Geology*, 175(3-4): 249-258.
- Aubert, D., Probst, A. et Stille, P., 2004. Distribution and origin of major and trace elements (particularly REE, U and Th) into labile and residual phases in an acid soil profile (Vosges Mountains, France). *Applied Geochemistry*, 19(6): 899-916.
- Aubert, D., Stille, P. et Probst, A., 2001. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(3): 387-406.
- Aubert, D., Stille, P., Probst, A., Gauthier-lafaye, F., Pourcelot, L. et Del nero, M., 2002. Characterization and migration of atmospheric REE in soils and surface waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(19): 3339-3350.
- Audry, S., Blanc, G. et Schafer, J., 2005. The impact of sulphide oxidation on dissolved metal (Cd, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, U) inputs into the Lot-Garonne fluvial system (France). *Applied Geochemistry*, 20(5): 919-931.
- Audry, S., Schafer, J., Blanc, G., Bossy, C. et Lavaux, G., 2004a. Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in the Lot-Garonne fluvial system (France). *Applied Geochemistry*, 19(5): 769-786.
- Audry, S., Schafer, J., Blanc, G. et Jouanneau, J.-M., 2004b. Fifty-year sedimentary record of heavy metal

- pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environmental Pollution*, 132(3): 413-426.
- Auque, L.F., Tena, J.M., Mandado, J.M., Gimeno, M.J., Lopez Julian, P. et Zamora, A., 1994. Especiacion de tierras raras en las soluciones acidas y neutras del sistema de drenaje del Arroyo del Val (Zaragoza) (Speciation of the REE on the acidic and neutral solutions of the Arroyo del Val drainage basin, Zaragoza). *Estudios Geológicos*, 50(3-4): 179-188.
- Auque Sanz, L.F., Tena, J.M., Gimeno Serrano, M.J., Mandado, J., Zamora, A. et Lopez Julian, P., 1993. Distribucion de tierras raras en soluciones y coloides de un sistema natural de aguas acidas (Arroyo del Val, Zaragoza). *Estudios Geológicos*, 49: 41-48.
- Austen, M.C. et McEvoy, A.J., 1997. Experimental effects of tributyltin (TBT) contaminated sediment on a range of meiobenthic communities. *Environmental Pollution*, 96(3): 435-444.
- Ball, J.W. et Nordstrom, D.K., 1991. User's Manual for WATEQ4F, with revised Thermodynamic data base and test cases for calculating Speciation of Major, Trace, and Redox Elements in Natural Waters, United States Geological Survey.
- Banks, D., Holden, W., Aguilar, E., Mendez, C. et Koller, D., 2002a. Contaminant source characterization of the San Jose Mine, Oruro, Bolivia. In: L. Younger Paul et N.S. Robins (Eds.), *Mine water hydrogeology and geochemistry*. Geological Society of London., London.
- Banks, D., Holden, W., Aguilar, E., Mendez, C., Koller, D., Andia, Z., Rodriguez, J., Saether, O.M., Torrico, A., Veneros, R. et Flores, J., 2002b. Contaminant source characterization of the San Jose Mine, Oruro, Bolivia. *Geological Society of London*, 198(1): 215-239.
- Banks, D., Younger, P.L., Arnesen, R.-T., Iversen, E.R. et Banks, S.B., 1997. Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly. *Environmental Geology*, 32(3): 157-174.
- Baron, D. et Palmer, C.D., 1996. Solubility of jarosite at 4-35 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(2): 185-195.
- Barthelmy, D., 2005. X-Ray Spacing.
- Batty, L.C. et Younger, P.L., 2004. The Use of Waste Materials in the Passive Remediation of Mine Water Pollution. *Surveys in Geophysics*, 25(1): 55-67.
- Bea, F., 1996. Residence of REE, Y, Th, and U in Granites and Crustal Protoliths; Implications for the Chemistry of Crustal Melts. *Journal of Petrology*, 37(3): 521-552.
- Bencala, K.L. et Ortiz, R.F., 1999. Theory and (or) Reality: Analysis of Sulfate Mass-balance at Summitville, Colorado Poses process questions about the estimation of Metal loadings. In: D.W. Morganwalp et H.T. Buxton (Eds.), *U. S. Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program -- Technical Meeting*. United States Geological Survey, Charleston, South Carolina, USA., pp. 1-16.
- Benito, V., Devesa, V., Munoz, O., Suner, M.A., Montoro, R., Baos, R., Hiraldo, F., Ferrer, M., Fernandez, M. et Gonzalez, M.J., 1999. Trace elements in blood collected from birds feeding in the area around Donana National Park affected by the toxic spill from the Aznalcollar mine. *Science of The Total Environment*, 242(1-3): 309-323.
- Benoit, G. et Rozan, T.F., 1999. The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(1): 113-127.

- Benoit, G. et Rozan, T.F., 2001. ^{210}Pb and ^{137}Cs dating methods in lakes: A retrospective study. *Journal of Paleolimnology*, 25(4): 455-465.
- Benoit, J.M., Fitzgerald, W.F. et Damman, A.W.H., 1998. The Biogeochemistry of an Ombrotrophic Bog: Evaluation of Use as an Archive of Atmospheric Mercury Deposition. *Environmental Research*, 78(2): 118-133.
- Bervoets, L., Solis, D., Romero, A.M., Damme, P.A.V. et Ollevier, F., 1998. Trace Metal Levels in Chironomid Larvae and Sediments from a Bolivian River: Impact of Mining Activities. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 41(3): 275-283.
- Betancourt, O., Narváez, A. et Roulet, M., 2005. Small-scale gold mining in the Puyango River basin, southern Ecuador: A study of environmental impacts and human exposures. *EcoHealth*, 2(4): 323-332.
- Bhutta, Z.A., Black, R.E., Brown, K.H., Meeks Gardner, J., Gore, S., Hidayat, A., Khatun, F., Martorell, R., Ninb, N.X., Penny, M.E., Rosado, J.L., Roy, S.K., Ruel, M., Sazawal, S. et Shankar, A., 1999. Prevention of diarrhea and pneumonia by zinc supplementation in children in developing countries: Pooled analysis of randomized controlled trials. *Journal of Pediatrics*, 135(6): 689-697.
- Bigham, J.M. et Nordstrom, D.K., 2000. Iron and Aluminum Hydroxysulfates from Acid Sulfate Waters. In: C.N. Alpers, J.L. Jambor et D.K. Norstrom (Eds.), *Sulfate Minerals - Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Mineralogical Society of America, Washington, D.C., pp. 351-404.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L. et Wolf, M., 1996. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(12): 2111-2121.
- Birks, H.J.B., Jones, V.J. et Rose, N.L., 2004. Recent Environmental Change and Atmospheric Contamination on Svalbard as Recorded in Lake Sediments : Synthesis and General Conclusions. *Journal of Paleolimnology*, 31(4): 531-546.
- Black, R.E., 2003. Zinc deficiency, infectious disease and mortality in the developing world. *Journal of Nutrition*, 133(5 SUPPL. 2).
- Blowes, D.W., Ptacek, C.J. et Jurjovec, J., 2003. Mill Tailings: Hydrogeology and Geochemistry. In: J.L. Jambor, D.W. Blowes et A.I.M. Ritchie (Eds.), *Environmental Aspects of Mine Wastes. Short Course Series*. Mineralogical Association of Canada, Vancouver, pp. 95-116.
- Bogunovic, D. et Kecojevic, V., 2007. Artificial screen for reducing seismic vibration generated by blasting. *Environmental Geology*, 53(3): 517-525.
- Bohlin, H.S., rth, C.-M.M. et Holm, N.G., 2006. Point source influences on the carbon and nitrogen geochemistry of sediments in the Stockholm inner archipelago, Sweden. *Science of The Total Environment*, 366: 337– 349.
- Boma, P.J., 1999. Recent sedimentation rates behind constructed islands in Lake Onalaska, pool 7, Upper Mississippi river system, United States Geological Survey.
- Boma, P.J. et Rogala, J.T., 1998. Recent sediment rates in the Finger Lakes Complex of the Upper Mississippi river system, United States Geological Survey.
- Borrego, J., Lopez-Gonzalez, N. et Carro, B., 2004. Geochemical signature as paleoenvironmental

- markers in Holocene sediments of the Tinto River estuary (Southwestern Spain). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 61(4): 631-641.
- Bouchereau, J.M., 1992. Estimation des émissions atmosphériques de métaux lourds en France pour le Cr, le Cu, Le Ni, Le Pb et le Zn, Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA), Paris.
- Boudreau, B.P., 1999. Metals and models: Diagenetic modelling in freshwater lacustrine sediments. *Journal of Paleolimnology*, 22(3): 227-251.
- Boulangé, B., Vargas, C. et Rodrigo, L.A., 1981. La sédimentation actuelle dans le lac Titicaca. *Revue de Hydrobiologie Tropicale*, 14(4): 299-309.
- Bowell, R.J. et Bruce, I., 1995. Geochemistry of iron ochres and mine waters from Levant Mine, Cornwall. *Applied Geochemistry*, 10(2): 237-250.
- Boyle, J., 2001. Redox remobilization and the heavy metal record in lake sediments: a modelling approach. *Journal of Paleolimnology*, 26(4): 423-431.
- Bozau, E., Leblanc, M., Seidel, J.L. et Stark, H.-J., 2004. Light Rare Earth Elements enrichment in an acidic mine lake (Lusatia, Germany). *Applied Geochemistry*, 19(3): 261-271.
- Brenner, M., Schelske, C.L. et Keenan, L.W., 2001. Historical rates of sediment and nutrient accumulation in marshes of the Upper St. Johns River Basin, Florida, U.S.A. *Journal of Paleolimnology*, 26(3): 241-257.
- Brick, C.M. et Moore, J.N., 1996. Diel Variation of Trace Metals in the Upper Clark Fork River, Montana. *Environmental Science and Technology*, 30(6): 1953-1960.
- Brugmann, L., 1995. Metals in sediments and suspended matter of the river Elbe. *Science of The Total Environment*, 159(1): 53-65.
- Brunel, C., 2005. Dynamique des éléments traces métalliques (Pb, Zn et Cd) sur un petit bassin versant contaminé par des déchets miniers - Cas du bassin versant amont du Lez (Ariege, Pyrénées). Thèse de doctorat, Paul Sabatier, Toulouse, 276 pp.
- Brush, G.S., Martin, E.A., De Fries, R.S. et Rice, C.A., 1982. Comparisons of ^{210}Pb and pollen methods for determining rates of estuarine sediment accumulation. *Quaternary Research*, 18(196-217).
- Byrne, R., Reidy, L., Kirby, M., Lund, S. et Poulsen, C., 2004. Changing Sedimentation Rates during the Last Three Centuries at Lake Elsinore, Riverside County, California, Regional Water Quality Board.
- Caballero, Y., Chevallier, P., Gallaire, R. et Pillco, R., 2004. Flow modelling in a high mountain valley equipped with hydropower plants: Rio Zongo Valley, Cordillera Real, Bolivia. *Hydrological Processes*, 18(5): 939-957.
- Caballero, Y., Jomelli, V., Chevallier, P. et Ribstein, P., 2002. Hydrological characteristics of slope deposits in high tropical mountains (Cordillera Real, Bolivia). *CATENA*, 47(2): 101-116.
- Callender, E., 2000. Geochemical effects of rapid sedimentation in aquatic systems: minimal diagenesis and the preservation of historical metal signatures. *Journal of Paleolimnology*, 23(3): 243-260.
- Callender, E., 2003. Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 67-105.

- Callender, E., Ficklin, W.H., Kimball, B.A. et Edelmann, P.R., 1989. Heavy-metal geochemistry of sediments in the Pueblo Reservoir, Colorado. In: G.E. Mallard et S.E. Ragone (Eds.), United State Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program Technical Meeting. United States Geological Survey, Phoenix, Arizona, pp. 81-91.
- Callender, E. et Robbins, J.A., 1993. Transport and accumulation of radionuclides and stable elements in a Missouri River reservoir. *Water Resources Research*, 29: 1787-1804.
- Candelone, J.-P., Hong, S., Pellone, C. et Boutron, C.F., 1995. Post-Industrial Revolution changes in large-scale atmospheric pollution of the northern hemisphere by heavy metals as documented in central Greenland snow and ice. *Journal of Geophysical Research*, 100(8): 605-616.
- Cárdenas, F. et Machicado, M., 2007. *Visión de País, Patria Insurgente, Sol para Bolivia*. Agrupación Ciudadana Concertación Nacional, Sucre, 124 pp.
- Cardoso Fonseca, E. et Martin, H., 1986. The selective extraction of Pb and Zn in selected mineral and soil samples, application in geochemical exploration (Portugal). *Journal of Geochemical Exploration*, 26(3): 231-248.
- Carlson, L., Bigham, J.M., Schwertmann, U., Kyek, A. et Wagner, F., 2002. Scavenging of As from Acid Mine Drainage by Schwertmannite and Ferrihydrite: A Comparison with Synthetic Analogues. *Environmental Science and Technology*, 36(8): 1712 -1719.
- Carlsson, E., Thunberg, J., Ohlander, B. et Holmstrom, H., 2002. Sequential extraction of sulfide-rich tailings remediated by the application of till cover, Kristineberg mine, northern Sweden. *Science of The Total Environment*, 299(1-3): 207-226.
- Chang, A.C., Granato, T.C. et Page, A.L., 1992. A methodology for establishing phytotoxicity criteria for chromium, copper, nickel, and zinc in agricultural land application of municipal sewage sludges. *Journal of Environmental Quality*, 21(4): 521-536.
- Chatelain, D. et Wittinton, H.M., 1992. Evaluación de los Recursos Hídricos en Bolivia, Sur América. In: V. Ricaldi, C. Flores et L. Anaya (Eds.), *Seminario de los Recursos Hídricos en Bolivia y su dimensión Ambiental*, Cochabamba, pp. 133-136.
- Chiffoleau, J.-F., Auger, D. et Chartier, E., 1999. Fluxes of selected trace metals from the Seine estuary to the eastern English Channel during the period August 1994 to July 1995. *Continental Shelf Research*, 19(15-16): 2063-2082.
- Chiffoleau, J.-F., Cossa, D., Auger, D. et Truquet, I., 1994. Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. *Marine Chemistry*, 47(2): 145-158.
- Chirenje, T., Rivero, C. et Ma, L.Q., 2002. Leachability of Cu and Ni in wood ash-amended soil as impacted by humic and fulvic acid. *Geoderma*, 108(1-2): 31-47.
- Chomel, P., 1990. *Le Microscope Electronique à Balayage, instrument et fonctions*. Club MEB toulouse, Toulouse.
- Chung, J.S., Kalman, D.A., Moore, L.E., Kosnett, M.J., Arroyo, A.P., Beeris, M., Guha-Mazumder, D.N., Hernandez, A.L. et Smith, A.H., 2002. Family Correlations of Arsenic Methylation Patterns in Children and Parents Exposed to High Concentrations of Arsenic in Drinking Water. *Children´s Health*, 110(7): 729-733.
- Cisterna, M., Araneda, A., Martinez, P. et Pérez, S., 2001. Effects of hystorical land use on sediment yield

- from a lacustrine watershed in Central Chile. *Earth Surface Processes and Landforms*, 26: 63-76.
- Colombo, F., Limarino, C., Busquets, P., Porta, N.S.d., Heredia, N., Rodriguez-Fernandez, R. et Alvarez-Marron, J., 2005. Primeras edades absolutas de los depósitos lacustres holocenos del río Jáchal, Precordillera de San Juan. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 60(3): 605-608.
- Conti, M.E. et Cecchetti, G., 2001. Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment -- a review. *Environmental Pollution*, 114(3): 471-492.
- Cornu, S., Montagne, D. et Conil, P., 2004. Comparaison d'extractions sequentielles et cinetiques pour la speciation de As dans des sols sableux contamines. *Comptes Rendus Geosciences*, 336(11): 1007-1015.
- Corsi, A. et Landim, P., 2002. Fluvial transport of lead, zinc and copper contents in polluted mining regions. *Environmental Geology*, 41(7): 833-841.
- Cotran, R.S., Kumar, V. et Robbins, S.L., 1990. *Patologia ambiental, Patologia Estructural y Funcional*. Interamericana-Mc Graw-Hill, Madrid, pp. 499-546.
- Couillard, Y., Courcelles, M., Cattaneo, A. et Wunsam, S., 2004. A test of the integrity of metal records in sediment cores based on the documented history of metal contamination in Lac Dufault (Québec, Canada). *Journal of Paleolimnology*, 32(2): 149-162.
- Courtin-Nomade, A., Bril, H., Neel, C. et Lenain, J.-F., 2003. Arsenic in iron cements developed within tailings of a former metalliferous mine--Enguiales, Aveyron, France. *Applied Geochemistry*, 18(3): 395-408.
- Craw, D., Falconer, D. et Youngson, J.H., 2003. Environmental arsenopyrite stability and dissolution: theory, experiment, and field observations. *Chemical Geology*, 199(1-2): 71-82.
- Cullen, W.R. et Reimer, K.J., 1989. Arsenic speciation in the environment. *Chemical Reviews*, 89: 713-764.
- Cummings, D.E., Caccavo, F., Fendorf, S. et Rosenzweig, R.F., 1999. Arsenic Mobilization by the Dissimilatory Fe(III)-Reducing Bacterium *Shewanella* alga BrY. *Environmental Science and Technology*, 33(5): 723 -729.
- Custer, K., 2003. *Cleaning Up Western Watersheds*, Mineral Policy Center, Boulder.
- Damman, A.W.H., 1978. Distribution and Movement of Elements in Ombrotrophic Peat Bogs. *Oikos*, 30: 384-394.
- Damman, A.W.H., 1988. Regulation of nitrogen removal and retention in Sphagnum bogs and other peatlands. *Oikos*, 51(3): 291-305.
- de Baar, H.J.W., Bacon, M.P. et Brewer, P.G., 1985. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(9): 1943-1959.
- De La Zerda, G., 1999. *Geología Económica del depósito wolframífero de Bolsa Negra, Provincia de Sud Yungas*. Tesis de grado de Geología Thesis, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, 104 pp.
- Dean, W.E. et Schwalb, A., 2000. Holocene environmental and climatic change in the Northern Great Plains as recorded in the geochemistry of sediments in Pickerel Lake, South Dakota. *Quaternary International*, 67: 5-20.
- Deberdt, S., Viers, J. 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.

- Demoraes, F., 1998. Etude de l'évolution de l'agglomération de La Paz-El Alto depuis les vingt dernières années, compte tenu des contraintes environnementales du site. Mémoire de maîtrise, Savoie, 120 pp.
- Depetris, P.J. et Kempe, S., 1993. Carbon dynamics and sources in the Parana River. *Limnology & Oceanography*, 38(2): 382-395.
- Depetris, P.J., Probst, J.-L., Pasquini, A.I. et Gaiero, D.M., 2003. The geochemical characteristics of the Paraná River suspended sediment load: an initial assessment. *Hydrological Processes*, 17(7): 1267 - 1277.
- Díaz-Barriga, F., Hamel, J., Paz, E., Carrizales, L., Batres, L., Calderón, J., Galvao, L., Caldas, L.Q. et McConnell, R., 1997. Evaluación de riesgos para la salud en la población expuesta a metales en Bolivia. In: ECO (Ed.).
- Dictor, M.C., Baranger, P., Chéry, L., Michel, K., Barbier, J., Clozel, B., Touzé, S., Gall, A.C.L. et Brosselin, P., 2004. Synthèse des travaux de R&D en France (1999-2004) sur la thématique Arsenic, Rapport Final, BRGM.
- Dittmar, T., 2004. Hydrochemical processes controlling arsenic and heavy metal contamination in the Elqui river system (Chile). *Science of The Total Environment*, 325(1-3): 193-207.
- Dixit, A.S., Alpay, S., Dixit, S.S. et Smol, J.P., 2007. Paleolimnological reconstructions of Rouyn-Noranda lakes within the zone of influence of the Horne Smelter, Québec, Canada. *Journal of Paleolimnology*, 38(2): 209-226.
- Dold, B., 1999. Mineralogical and geochemical changes of copper flotation tailings in relation to their original composition and climatic setting - implications for acid mine drainage and element mobility, Université de Genève, Genève, 229 pp.
- Dold, B., 2003. Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. *Journal of Geochemical Exploration*, 80(1): 55-68.
- Dold, B. et Fontbote, L., 2001. Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *Journal of Geochemical Exploration*, 74(1-3): 3-55.
- Dold, B. et Fontbote, L., 2002. A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu-Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. *Chemical Geology*, 189(3-4): 135-163.
- Douglas, G.B., Hart, B.T., Beckett, R., Gray, C.M. et Oliver, R.L., 1999. Geochemistry of Suspended Particulate Matter (SPM) in the Murray-Darling River System: A Conceptual Isotopic/Geochemical Model for the Fractionation of Major, Trace and Rare Earth Elements. *Aquatic Geochemistry*, 5(2): 167-194.
- Down, C.G. et Stocks, J., 1977. Environmental impact of mining. Wiley, New York, 371 pp.
- du Bray, E., 1995. Preliminary compilation of descriptive geoenvironmental mineral deposits models, 1. United States Geological Survey, Denver, 272 pp.
- Duker, A., Ledin, A., Karlsson, S. et Allard, B., 1995. Adsorption of zinc on colloidal (hydr)oxides of Si, Al and Fe in the presence of a fulvic acid. *Applied Geochemistry*, 10(2): 197-205.

- Edwards, K.J., Bond, P.L., Druschel, G.K., McGuire, M.M., Hamers, R.J. et Banfield, J.F., 2000. Geochemical and biological aspects of sulfide mineral dissolution: lessons from Iron Mountain, California. *Chemical Geology*, 169(3-4): 383-397.
- Edwards, K.J., Gihring, T.M. et Banfield, J.F., 1999. Seasonal Variations in Microbial Populations and Environmental Conditions in an Extreme Acid Mine Drainage Environment. *Applied Environmental Microbiology*, 65(8): 3627-3632.
- Edwards, K.J., Schrenk, M.O., Hamers, R. et Banfield, J.F., 1998. Microbial oxidation of pyrite: Experiments using microorganisms from an extreme acidic environment. *American Mineralogist*, 83: 1444-1453.
- Egger, J., Blacutt, L., Ghezzi, F., Heinrich, R., Kolb, P., Lämmlein, S., Leeb, M., Mayer, S., Palenque, E., Reuder, J., Schäper, W., Schween, J., Torrez, R. et Zaratti, F., 2005. Diurnal Circulation of the Bolivian Altiplano. Part I: Observations. *Monthly Weather Review*, 131(4): 911-924.
- Elbaz-Poulichet, F. et Dupuy, C., 1999. Behaviour of rare earth elements at the freshwater-seawater interface of two acid mine rivers: the Tinto and Odiel (Andalucia, Spain). *Applied Geochemistry*, 14(8): 1063-1072.
- Elder, J.F., 1988. *Metal Biogeochemistry in Surface-Water system- A review of Principles and Concepts*. 1013, United States Geological Survey.
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R. et Sholkovitz, E.R., 1990. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(4): 971-991.
- Elliott, J.E., Kamilli, R.J., Miller, W.R. et Livo, K.E., 1995. Vein and greisen Sn and W deposits. In: E. du Bray (Ed.), *Preliminary compilation of descriptive geoenvironmental mineral deposits models*. United States Geological Survey, Denver, pp. 62-69.
- Emerick, J.C., Wildeman, T.R., Cohen, R.R. et Klusman, R.W., 1994. Constructed wetland treatment of acid mine discharge at Idaho Springs, Colorado. In: K.C. Stewart et R.C. Severson (Eds.), *Guidebook on the geology, history, and surface-water contamination and remediation in the area from Denver to Idaho Springs, Colorado*. United States Geological Survey, Washington, pp. 49-62.
- Emsley, J., 1991. *The elements*. Oxford University Press-Clarendon Press, New York, 264 pp.
- Environmental Programme: Chemicals, U.N., 2002. *Regionally based assessment of persistent toxic substances: North America regional report*, United Nations Organization, Geneva.
- Erten, H.N., 1997. Radiochronology of lake sediments. *Pure and Applied Chemistry*, 69(1): 71-76.
- Espi, E., Boutron, C.F., Hong, S., Pourchet, M., Ferrari, C., Shotyk, W. et Charlet, L., 1997. Changing Concentrations of Cu, Zn, Cd and Pb in a High Altitude Peat Bog from Bolivia during the Past Three Centuries. *Water, Air, & Soil Pollution*, 100(3-4): 289-296.
- Espinoza Morales, J., 2007. *Análisis de la Minería Biliviana (1952-2006)*, Seminario "El retorno del capitalismo de estado: una alternativa viable?" La Paz, pp. 24.
- Espinoza-Torrico, O., 1985. *Balance hídrico superficial de la cuenca del Río Beni, Amazonía, Bolivia*. Tesis de grado, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, 181 pp.

- Fagel, N., 2005. Géologie des argiles, Liège, pp. 185.
- Fanfani, L., Zuddas, P. et Chessa, A., 1997. Heavy metals speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering. *Journal of Geochemical Exploration*, 58(2-3): 241-248.
- Fergusson, J.E., 1990. The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects, 1. Pergamon Press, Oxford, 614 pp.
- Fernández, S. et Thompson, C., 1995. Hoja 5945 Milluni, Serie I-CGB-34. Servicio Geológico de Bolivia, La Paz.
- Ferrari, C.P., Clotteau, T., Thompson, L.G., Barbante, C., Cozzi, G., Cescon, P., Hong, S., Maurice-Bourgoin, L., Francou, B. et Boutron, C.F., 2001. Heavy metals in ancient tropical ice: initial results. *Atmospheric Environment*, 35(33): 5809-5815.
- Ferrón de la Fuente, E., 2002. Descontaminación de suelos en Asturias, 8º Jornada Temática de protección de Suelos y Fondos Europeos. Red de Autoridades Ambientales, Gijón, pp. 34-42.
- Ficklin, W.H. et Smith, K.S., 1994. Influence of mine drainage on Clear Creek, Colorado. In: K.C. Stewart et R.C. Severson (Eds.), *Guidebook on the geology, history, and surface-water contamination and remediation in the area from Denver to Idaho Springs, Colorado*. United States Geological Survey, Washington, pp. 43-48.
- Filgueiras, A.V., Lavilla, I. et Bendicho, C., 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 4(6): 823-857.
- Filippi, M., 2004. Oxidation of the arsenic-rich concentrate at the Prebuz abandoned mine (Erzgebirge Mts., CZ): mineralogical evolution. *Science of The Total Environment*, 322(1-3): 271-282.
- Findlay, D.L., Kling, H.J., Ranicke, H. et Findlay, W.J., 1998. A paleolimnological study of eutrophied Lake Arendsee (Germany). *Journal of Paleolimnology*, 19(1): 41-54.
- Fleet, A.J., 1989. Aqueous and sedimentary geochemistry of rare earth elements. In: P. Henderson (Ed.), *Rare earth element geochemistry*. Elsevier Science Publishers, London, pp. 343-373.
- Flower, R.J., Stickley, C., Rose, N.L., Peglar, S., Fathi, A.A. et Appleby, P.G., 2006. Environmental Changes at the Desert Margin: An Assessment of Recent Paleolimnological Records in Lake Qarun, Middle Egypt. *Journal of Paleolimnology*, 35(1): 1-24.
- Folger, H.W., 1994. Geology and mineralization of the Idaho Springs and Central City Mining Districts. In: K.C. Stewart et R.C. Severson (Eds.), *Guidebook on the geology, history, and surface-water contamination and remediation in the area from Denver to Idaho Springs, Colorado*. United States Geological Survey, Washington, pp. 33-38.
- Foord, E.E., Ayuso, R.A., Hoover, D.B. et Klein, D.P., 1995. Rhyolite-hosted Sn deposits. In: E. du Bray (Ed.), *Preliminary compilation of descriptive geoenvironmental mineral deposits models*. United States Geological Survey, Denver, pp. 174-178.
- Fortin, D., Davis, B. et Beveridge, T.J., 1996. Role of Thiobacillus and sulfate-reducing bacteria in iron biocycling in oxic and acidic mine tailings. *FEMS Microbiology Ecology*, 21(1): 11-24.
- Freiberg, L., Nordberg, G.F. et Vouk, B., 1979. *Handbook on the toxicology of metals*. Elsevier/North Holland Biomedical Press, Amsterdam, New York, Oxford.
- Freitas, M.C., Reis, M.A., Alves, L.C. et Wolterbeek, H.T., 1999. Distribution in Portugal of some pollutants in the lichen *Parmelia sulcata*. *Environmental Pollution*, 106(2): 229-235.

- Freyssinet, P., Piantone, P., Azaroual, M., Itard, Y., Clozel-Leloup, B., Guyonnet, D. et Baubron, J.C., 2002. Chemical changes and leachate mass balance of municipal solid waste bottom ash submitted to weathering. *Waste Management*, 22(2): 159-172.
- Gäbler, H.E., 1997. Mobility of heavy metals as a function of pH of samples from an overbank sediment profile contaminated by mining activities. *Journal of Geochemical Exploration*, 58: 185-194.
- Gaiero, D.M., Probst, J.-L., Depetris, P.J., Bidart, S.M. et Leleyter, L., 2003. Iron and other transition metals in Patagonian riverborne and windborne materials: geochemical control and transport to the southern South Atlantic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(19): 3603-3623.
- Gaillardet, J., Dupre, B. et Allegre, C.J., 1999. Geochemistry of large river suspended sediments: silicate weathering or recycling tracer? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(23-24): 4037-4051.
- Gaillardet, J., Viers, J. et Dupré, B., 2003. Trace elements in rivers waters. In: J.I. Drever (Ed.), *Surface and ground water, weathering, and soils. Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 225-272.
- Galay Burgos, M. et Rainbow, P.S., 2001. Availability of cadmium and zinc from sewage sludge to the flounder, *Platichthys flesus*, via a marine food chain. *Marine Environmental Research*, 51(5): 417-439.
- Galeano, E., 1971. *Las venas abiertas de América Latina*. Siglo XXI de España Editores.
- Gammons, C.H., Wood, S.A., Jonas, J.P. et Madison, J.P., 2003. Geochemistry of the rare-earth elements and uranium in the acidic Berkeley Pit lake, Butte, Montana. *Chemical Geology*, 198(3-4): 269-288.
- Gammons, C.H., Wood, S.A., Pedrozo, F., Varekamp, J.C., Nelson, B.J., Shope, C.L. et Baffico, G., 2005. Hydrogeochemistry and rare earth element behavior in a volcanically acidified watershed in Patagonia, Argentina. *Chemical Geology*, 222(3-4): 249-267.
- Garcia-Sanchez, A. et Alvarez-Ayuso, E., 2003. Arsenic in soils and waters and its relation to geology and mining activities (Salamanca Province, Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 80(1): 69-79.
- Garralon, A., Gomez, P., Turrero, M., Sanchez, M. et Melon, A.M., 1999. The geochemical aspects of toxic waters retained in the Entremuros area (Spain). *Science of The Total Environment*, 242(1-3): 27-40.
- Garrels, R.J. et Christ, C.L., 1965. *Solutions, Minerals and Equilibria*. Haper and Row, New York.
- Gasc, F., 1998. Incidence de la caracterisation géologique de sous-bassins andins boliviens de l'amazone, sur la qualité metallique de leurs eaux de surface, Institut d'Agro-Developpement International (ISTOM), La Paz.
- Gasharova, B., Gottlicher, J. et Becker, U., 2005. Dissolution at the surface of jarosite: an in situ AFM study. *Chemical Geology*, 215(1-4): 499-516.
- Gavilán García, I., Gavilán García, A. et Castro Díaz, J., 2004. Organometales. In: A. Fernandez Bremauntz, M. Yarto Ramirez et J. Castro Díaz (Eds.), *Las sustancias tóxicas persistentes*. Instituto Nacional de Ecología, México, pp. 1-64.
- Gimeno Serrano, M.J., Auque Sanz, L.F., Gómez, J., Acero, P. et Mandado, J., 2001. Geoquímica de las tierras raras en el sistema natural de aguas ácidas del arroyo del Val, Provincia de Zaragoza, NE de España. In: M. Lago, E. Arranz et C. Galé (Eds.), *III Congreso Ibérico de Geoquímica*, VIII

- Congreso de Geoquímica de España, Zaragoza, pp. 565-569.
- Gimeno Serrano, M.J., Auque Sanz, L.F. et Nordstrom, D.K., 2000. REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effects of aluminum. *Chemical Geology*, 165(3-4): 167-180.
- Gioda, A., Serrano, C. et Forenza, A., 2002. Les ruptures de barrages dans le monde: Un nouveau bilan de Potosi (1626, Bolivie). *Houille Blanche*(4-5): 165-170.
- Giordano, P.M., Mortvedt, J.J. et Mays, D.A., 1975. Effect of municipal wastes on crop yields and uptake of heavy metals. *Journal of Environmental Quality*, 4(3): 394-399.
- Gleisner, M. et Herbert, J., Roger B., 2002. Sulfide mineral oxidation in freshly processed tailings: batch experiments. *Journal of Geochemical Exploration*, 76(3): 139-153.
- Gleyzes, C., Tellier, S. et Astruc, M., 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in Analytical Chemistry*, 21(6-7): 451-467.
- Goldstein, S. et Jacobsen, S.B., 1987. The Nd and Sr isotopic systematics of river-water dissolved material: Implications for the sources of Nd and Sr in seawater. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, 66(3-4): 245-272.
- Goldstein, S. et Jacobsen, S.B., 1988. Rare earth elements in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, 89(1): 35-47.
- Gomez Ariza, J.L., Giraldez, I., Sanchez-Rodas, D. et Morales, E., 2000. Metal sequential extraction procedure optimized for heavily polluted and iron oxide rich sediments. *Analytica Chimica Acta*, 414(1-2): 151-164.
- Gordeev, V.V., Rachold, V. et Vlasova, I.E., 2004. Geochemical behaviour of major and trace elements in suspended particulate material of the Irtysh river, the main tributary of the Ob river, Siberia. *Applied Geochemistry*, 19(4): 593-610.
- Goslar, T., Ralska-Jasiewiczowa, M., Geel, B.v., Lacka, B., Szeroczynska, K., Chróst, L. et Walanus, A., 1999. Anthropogenic changes in the sediment composition of Lake Gosciaz (central Poland), during the last 330 yrs*. *Journal of Paleolimnology*, 22(2): 171-185.
- Goyer, R.A., 1990. Transplacental transport of lead. *Environmental Health Perspectives*, 89: Pages: 101-105.
- Goyer, R.A. et Clarkson, T.W., 2001. Toxic effects of metals. In: D.C. Klassen (Ed.), *Casarett and Doull's Toxicology: the Basic Science of Poisons*. McGraw-Hill, New York, pp. 811-868.
- Grandjean, P., 1984. Biological effects of organolead compounds. CRC Press, Boca Raton, FL, USA, United States, Pages: 288 pp.
- Gray, N.F., 1997. Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem. *Environmental Geology*, 30(1-2): 62-71.
- Grimalt, J.O., Ferrer, M. et Macpherson, E., 1999. The mine tailing accident in Aznalcollar. *Science of The Total Environment*, 242(1-3): 3-11.
- Grousset, F.E., Quétel, C.R., Thomas, B., Donard, O.F.X., Lambert, C.E., Guillard, F. et Monaco, A., 1995. Anthropogenic vs. lithogenic origins of trace elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Zn) in water column particles: northwestern Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, 48(3-4): 291-310.
- Grubel, K.A., Davis, J.A. et Leckie, J.O., 1988. The feasibility of using sequential extraction techniques

- for arsenic and selenium in soils and sediments. *Soil Science Society of America Journal*, 52: 390–397.
- Gueguen, C. et Dominik, J., 2003. Partitioning of trace metals between particulate, colloidal and truly dissolved fractions in a polluted river: the Upper Vistula River (Poland). *Applied Geochemistry*, 18(3): 457-470.
- Guha-Mazumder, D.N., Haque, R., Ghosh, N., De, B.K., Santra, A., Chakraborti, D. et Smith, A.H., 2000. Arsenic in drinking water and the prevalence of respiratory effects in West Bengal, India. *International Journal of Epidemiology*, 29: 1047-1052.
- Gunawardana, C.G., Martinez, R.E., Xiao, W. et Templeton, D.M., 2006. Cadmium inhibits both intrinsic and extrinsic apoptotic pathways in renal mesangial cells. *American Journal of Physiology - Renal Physiology*, 290(5).
- Gundersen, P., Olsvik, P.A. et Steinnes, E., 2001. Variations in heavy metals concentration and speciation in two mining-polluted streams in central Norway. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(5): 978-984.
- Gundersen, P. et Steinnes, E., 2003. Influence of pH and TOC concentration on Cu, Zn, Cd, and Al speciation in rivers. *Water Research*, 37(2): 307-318.
- Gupta, S., Mehrotra, I. et Singh, O.V., 1990. Simultaneous extraction scheme: a method to characterize metal forms in sewage sludge. *Environmental Technology*, 11(3): 229-238.
- Guyot, J.L., Jouanneau, J.-M., Quintanilla, J. et Wasson, J.-G., 1993. Le flux de matières dissoutes et particulaires exportés des Andes par le Rio Béni (Amazonie Bolivienne), en période de crue. *Geodinamica Acta*, 6(4): 233-241.
- Guyot, J.-L. et Hérail, G., 1989. Placer mining operations and modifications of the physical chemical nature of the waters of the Rio Kaka drainage basin (Andes, Bolivia), Sediment and the environment. IAHS, Baltimore, pp. 115-121.
- Hammarstrom, J.M., Elliott, J.E., Kotlyar, B.B., Theodore, T.G., Nash, J.T., John, D.A., Hoover, D.B. et Knepper Jr., D.H., 1995. Sn and (or) W skarn and replacement deposits. In: E. du Bray (Ed.), *Preliminary compilation of descriptive geoenvironmental mineral deposits models*. United States Geological Survey, Denver, pp. 54-61.
- Hammarstrom, J.M., Seal II, R.R., Meier, A.L. et Kornfeld, J.M., 2005. Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments. *Chemical Geology*, 215(1-4): 407-431.
- Hannigan, R.E. et Sholkovitz, E.R., 2001. The development of middle rare earth element enrichments in freshwaters: weathering of phosphate minerals. *Chemical Geology*, 175(3-4): 495-508.
- Haque, R., Guha-Mazumder, D.N., Samanta, S., Ghosh, N., Kalman, D., Smith, M.M., Mitra, S., Santra, A., Lahiri, S., Das, S., De, B.K. et Smith, A.H., 2003. Arsenic in Drinking Water and Skin Lesions: Dose-Response Data from West Bengal, India. *Epidemiology*, 14(2): 174-182.
- Harlavan, Y. et Erel, Y., 2002. The release of Pb and REE from granitoids by the dissolution of accessory phases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(5): 837-848.
- Hem, J.D., 1972. Chemistry and occurrence of cadmium and zinc in surface water and ground water. *Water Resources Research*, 8: 661-679.

- Hem, J.D., 1976. Geochemical controls on lead concentrations in stream water and sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(6): 599-609.
- Hérail, G., Fornari, M., Viscarra, G. et Miranda, V., 1990. Morphological and chemical evolution of gold grains during the formation of a polygenic fluvial placer : the Mio-Pleistocene Tipuani placer example (Andes, Bolivia). *Chronique de la Recherche Minière*, 500: 41-49.
- Hérail, G., Fornari, M., Viscarra, G., Ruiz, J.A., Pozzo, L. et Dumont, J.-F., 1991. Les placers d'or de Bolivie : milieux de formation et structure géologique. In: G. Hérail et M. Fornari (Eds.), *Symposium International sur les Gisements Alluviaux d'Or = Alluvial gold placers = Yacimientos aluviales de oro*. ORSTOM, La Paz, pp. 115-143.
- Hernandez, L., Probst, A., Probst, J.L. et Ulrich, E., 2003. Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination. *Science of The Total Environment*, 312(1-3): 195-219.
- Hernandez, L.M., 2003. Dynamique des éléments traces métalliques dans les sols de différents écosystèmes français, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 280 pp.
- Hernandez, L.M., Gomara, B., Fernandez, M., Jimenez, B., Gonzalez, M.J., Baos, R., Hiraldo, F., Ferrer, M., Benito, V. et Suner, M.A., 1999. Accumulation of heavy metals and As in wetland birds in the area around Donana National Park affected by the Aznalcollar toxic spill. *Science of The Total Environment*, 242(1-3): 293-308.
- Hinderer, M. et Einsele, G., 2001. The world's large lake basins as denudation-accumulation systems and implications for their lifetimes. *Journal of Paleolimnology*, 26(4): 355-372.
- Hinesly, T.D., Jones, R.L., Ziegler, E.L. et Tyler, J.J., 1977. Effects of annual and accumulative applications of sewage sludge on assimilation of zinc and cadmium by corn (*Zea mays* L.). *Environmental Science and Technology*, 11(2): 182-188.
- Hissler, C. et Probst, J.-L., 2006. Impact of mercury atmospheric deposition on soils and streams in a mountainous catchment (Vosges, France) polluted by chlor-alkali industrial activity: The important trapping role of the organic matter. *Science of The Total Environment*, 361(1-3): 163-178.
- Holmstrom, H., Ljungberg, J. et Ohlander, B., 2000. The character of the suspended and dissolved phases in the water cover of the flooded mine tailings at Stekenjokk, northern Sweden. *Science of The Total Environment*, 247(1): 15-31.
- Hong, S., Candelone, J.-P., Patterson, C.C. et Boutron, C.F., 1994. Greenland ice evidence of Hemispheric Lead Pollution two millennia ago by Greek and Roman civilizations. *Science*, 265(september): 1841-1843.
- Horowitz, A., 1985. *A primer on Trace Metal Sediment Chemistry*, United States Geological Survey.
- Hudson Edwards, K.A., Houghton, S.L. et Osborn, A., 2004. Extraction and analysis of arsenic in soils and sediments. *Trends in analytical chemistry*, 23(10-11): 745-752.
- Hudson Edwards, K.A., Miller, J.R., Preston, D., Lechler, P.J., Macklin, M.G., Miners, J.S. et Turner, J.N., 2003. Effects of heavy metal pollution in the Pilcomayo river system, Bolivia, on resident human populations. *Journal de Physique IV*, 107: 637-640.
- Hudson-Edwards, K.A., Macklin, M.G., Miller, J.R. et Lechler, P.J., 2001. Sources, distribution and

- storage of heavy metals in the Rio Pilcomayo, Bolivia. *Journal of Geochemical Exploration*, 72(3): 229-250.
- Hudson-Edwards, K.A., Schell, C. et Macklin, M.G., 1999. Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. *Applied Geochemistry*, 14(8): 1015-1030.
- Hurlbut Jr., C.S. et Klein, C., 1982. *Manual de Mineralogía de Dana*. Editorial Reverté, Barcelona, 564 pp.
- Hutchens, E., Valsami-Jones, E., Harouiya, N., Chaïrat, C., Oelkers, E.H. et McEldoney, S., 2006. An Experimental Investigation of the Effect of *Bacillus megaterium* on Apatite Dissolution. *Geomicrobiology Journal*, 23(3): 177 - 182.
- Iltis, A., 1988. Datos sobre las lagunas de altura de la región de La Paz (Bolivia). *Convenio UMSA-ORSTROM*, La Paz, pp. 50.
- INERIS, 2006. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Arsenic et ses dérivés inorganiques. Institut national de l'environnement industriel et des risques, Paris.
- Ingersoll, C.G., MacDonald, D.D., Wang, N., Crane, J.L., Field, L.J., Haverland, P.S., Kemble, N.E., Lindskoog, R.A., Severn, C. et Smorong, D.E., 2000. Prediction of sediment toxicity using consensus-based freshwater sediment quality guidelines, U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), Chicago.
- Ingri, J., Widerlund, A., Land, M., Gustafsson, O., Andersson, P. et Ohlander, 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.
- Iribar, V., Izco, F., Tames, P., Antigüedad, I. et da Silva, A., 2000. Water contamination and remedial measures at the Troya abandoned Pb-Zn mine (The Basque Country, Northern Spain). *Environmental Geology*, 39(7): 800-806.
- Isaure, M.P., Manceau, A., Laboudigue, A., Tamura, N. et Marcus, M.A., 2003. Zn speciation in a soil contaminated by the deposition of a dredged sediment by synchrotron X-ray techniques. *Journal de Physique IV*, 107: 657-660.
- Isaure, M.-P., Laboudigue, A., Manceau, A., Sarret, G., Tiffreau, C., Trocellier, P., Lambelle, G., Hazemann, J.-L. et Chateigner, D., 2002. Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by μ -PIXE, μ -SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(9): 1549-1567.
- Isaure, M.-P., Manceau, A., Geoffroy, N., Laboudigue, A., Tamura, N. et Marcus, M.A., 2005. Zinc mobility and speciation in soil covered by contaminated dredged sediment using micrometer-scale and bulk-averaging X-ray fluorescence, absorption and diffraction techniques. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(5): 1173-1198.
- Jambor, J.L., Nordstrom, D.K. et Alpers, C.N., 2000. Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation. In: C.N. Alpers, J.L. Jambor et D.K. Nordstrom (Eds.), *Sulfate Minerals - Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Mineralogical Society of America, Washington, D. C., pp. 303-350.
- Jauregui-Castillo, J., 1969. *Estudio Geológico Minero de la Región de Milluni-Zongo*, Universidad Mayor

- de San Andrés, La Paz, 101 pp.
- JCPDS-ICDD, 1997. PCPDFWIN.
- Jennings, S.R., Dollhopf, D.J. et Inskeep, W.P., 2000. Acid production from sulfide minerals using hydrogen peroxide weathering. *Applied Geochemistry*, 15(2): 247-255.
- Jeran, Z., Jacimovic, R. et Mikuz, P.P., 2003. Lichens and mosses as biomonitors. *Journal de Physique IV*, 107: 675-678.
- Johannesson, K.H. et Hendry, M.J., 2000. Rare earth element geochemistry of groundwaters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(9): 1493-1509.
- Johannesson, K.H. et Lyons, W.B., 1995. Rare-earth element geochemistry of Colour Lake, an acidic freshwater lake on Axel Heiberg Island, Northwest Territories, Canada. *Chemical Geology*, 119(1-4): 209-223.
- Johannesson, K.H. et Zhou, X., 1999. Origin of middle rare earth element enrichments in acid waters of a Canadian High Arctic lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(1): 153-165.
- Johnson, C.A., 1986. The regulation of trace element concentrations in river and estuarine waters contaminated with acid mine drainage: The adsorption of Cu and Zn on amorphous Fe oxyhydroxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(11): 2433-2438.
- Jonsson, A., Lindstrom, M. et Bergback, B., 2002. Phasing out cadmium and lead--emissions and sediment loads in an urban area. *Science of The Total Environment*, 292(1-2): 91-100.
- Jonsson, J., Sjoberg, S. et Lovgren, L., 2006. Adsorption of Cu(II) to schwertmannite and goethite in presence of dissolved organic matter. *Water Research*, 40(5): 969-974.
- Juillot, F., 1998. Localisation et spéciation de l'arsenic, du plomb, et du zinc dans des sites et sols contaminés. Comparaison avec un sol développé sur une anomalie géochimique naturelle en plomb, Thèse de doctorat, Université Paris 7 - Denis Diderot, Paris, 244 pp.
- Juillot, F., Morin, G., Ildefonse, P., Trainor, T.P., Benedetti, M., Galoisy, L., Calas, G. et Jr., G.E.B., 2003. Occurrence of Zn/Al hydrotalcite in smelter-impacted soils from northern France: Evidence from EXAFS spectroscopy and chemical extractions. *American Mineralogist*, 88(4): 509-526.
- Kelley, K.D., Seal II, R.R., Schmidt, J.M., Hoover, D.B. et Klein, D.P., 1995. Sedimentary Exhalative Zn-Pb-Ag deposits. In: E. du Bray (Ed.), *Preliminary compilation of descriptive geoenvironmental mineral deposits models*. United States Geological Survey, Denver, pp. 225-233.
- Khan, M.I., Baloch, M.K., Ashfaq, M. et Stoter, G., 2006. In vivo toxicological effects and spectral studies of new triorganotin(IV)-N-maleoyltrexamates. *Journal of Organometallic Chemistry*, 691(11): 2554-2562.
- Khan, M.I., Kaleem Baloch, M. et Ashfaq, M., 2004. Biological aspects of new organotin(IV) compounds of 3-maleimidopropionic acid. *Journal of Organometallic Chemistry*, 689(21): 3370-3378.
- Kimball, B.A., Callender, E. et Axtmann, E.V., 1995. Effects of colloids on metal transport in a river receiving acid mine drainage, upper Arkansas River, Colorado, U.S.A. *Applied Geochemistry*, 10(3): 285-306.
- Kimball, B.A., Runkel, R.L. et Walton-Day, K., 2003. Use of field-scale experiments and reactive solut-transport modelling to evaluate remediation alternatives in streams affected by acid mine

- drainage. In: J.L. Jambor, D.W. Blowes et A.I.M. Ritchie (Eds.), *Environmental Aspects of Mine Wastes. Short Course. Mineralogical Association of Canada, Vancouver*, pp. 261-282.
- Kleinmann, R.L.P., Crerar, D.A. et Pacelli, R.R., 1981. Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. *Mining Engineering*, 33(3): 300-305.
- Kohler, S.J., Harouiya, N., Chairat, C. et Oelkers, E.H., 2005. Experimental studies of REE fractionation during water-mineral interactions: REE release rates during apatite dissolution from pH 2.8 to 9.2. *Chemical Geology*, 222(3-4): 168-182.
- Koomen, I., Mc Grath, S.P. et Giller, K.E., 1990. Mycorrhizal infection of clover is delayed in soils contaminated with heavy metals from past sewage sludge applications. *Soil Biology & Biochemistry*, 22: 871-873.
- Langmuir, D., 1997. *Aqueous environmental geochemistry*. Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 603 pp.
- Langston, W.J. et Pope, N.D., 1995. Determinants of TBT adsorption and desorption in estuarine sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 31: 32-43.
- Lantzy, R.J. et Mc Kenzie, F.T., 1979. Atmospheric trace metals: global cycles and assessment of man's impact. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43: 511-523.
- Laperche, V., Bodéan, F., Dictor, M.C. et Baranger, P., 2003. *Guide méthodologique de l'arsenic, appliqué à la gestion des sites et sols pollués*. BRGM, 90 pp.
- Larocque, A.C.L. et Rasmussen, P.E., 1998. An overview of trace metals in the environment, from mobilization to remediation. *Environmental Geology*, 33(2-3): 85-91.
- Leblanc, M., Morales, J.A., Borrego, J. et Elbaz-Poulichet, F., 2000. 4,500 Years-old mining pollution in the Southwestern Spain, Long-term implications for modern mining pollution. *Economic Geology*, 95(3): 655-662.
- Leckie, J.O. et Davis, J.A., 1975. Aqueous environmental chemistry of copper. In: J.O. Nriagu (Ed.), *Copper in the Environment*. Wiley, New York, pp. 90-121.
- Lehmann, B., 1978. Memoria explicativa del mapa geológico de Milluni, Cordillera Real (Bolivia). *Revista de Geociencias, Universidad Mayor de San Andrés*, 2(1): 187-257.
- Leleyter, L. et Probst, J.-L., 1999. A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 73(2): 109-128.
- Leleyter, L., Probst, J.-L., Depetris, P., Haida, S., Mortatti, J., Rouault, R. et Samuel, J., 1999. REE distribution pattern in river sediments: partitioning into residual and labile fractions. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, 329(1): 45-52.
- Leng, M.J. et Marshall, J.D., 2004. Palaeoclimate interpretation of stable isotope data from lake sediment archives. *Quaternary Science Reviews*, 23: 811-831.
- Lewis, J., 2004. *Clear Creek Central City Superfund Site*, Environmental Protection Agency, Denver.
- Leybourne, M.I., Goodfellow, W.D. et Boyle, D.R., 1998. Hydrogeochemical, isotopic, and rare earth element evidence for contrasting water-rock interactions at two undisturbed Zn-Pb massive sulphide deposits, Bathurst Mining Camp, N.B., Canada. *Journal of Geochemical Exploration*, 64(1-3): 237-261.
- Leybourne, M.I., Goodfellow, W.D., Boyle, D.R. et Hall, G.M., 2000. Rapid development of negative Ce

- anomalies in surface waters and contrasting REE patterns in groundwaters associated with Zn-Pb massive sulphide deposits. *Applied Geochemistry*, 15(6): 695-723.
- Li, Y.-H., Burkhardt, L. et Teraoka, H., 1984. Desorption and coagulation of trace elements during estuarine mixing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(10): 1879-1884.
- Licheng, Z. et Guijiu, Z., 1996. The species and geochemical characteristics of heavy metals in the sediments of Kangjiayi River in the Shuikoushan Mine Area, China. *Applied Geochemistry*, 11(1-2): 217-222.
- Lin, Z. et Qvarfort, U., 1996. Predicting the mobility of Zn, Fe, Cu, Pb, Cd from roasted sulfide (pyrite) residues--A case study of wastes from the sulfuric acid industry in Sweden. *Waste Management*, 16(8): 671-681.
- Liu, H., Probst, A. et Liao, B., 2005. Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China). *Science of The Total Environment*, 339(1-3): 153-166.
- Lodenius, M. et Malm, O., 1998. Mercury in the Amazon. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 157: 25-52.
- Lopez-Pamo, E., Baretino, D., Anton-Pacheco, C., Ortiz, G., Arranz, J.C., Gumiel, J.C., Martinez-Pledel, B., Aparicio, M. et Montouto, O., 1999. The extent of the Aznalcollar pyritic sludge spill and its effects on soils. *Science of The Total Environment*, 242(1-3): 57-88.
- López-Vergara, M.L., 1978. *Manual de Fotogeología*. Servicio de Publicaciones de la Junta de Energía Nuclear, Madrid, 305 pp.
- Loredo, J., Ordoñez, A., Baldo, C. et García-Iglesias, J., 2003. Arsenic mobilization from waste piles of the El Terronal mine, Asturias, Spain. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 3(3): 229-237.
- Louis, S.S., Silvera, K., Andrade, J.L. et Dawson, T.E., 2005. El uso de isótopos estables en Biología Tropical. *INCI*, 30(9): 28-35.
- Lu, Y. et Allen, H.E., 2001. Partitioning of copper onto suspended particulate matter in river waters. *Science of The Total Environment*, 277(1-3): 119-132.
- Lum, R.R., 1987. Cadmium in freshwaters: the Great Lakes and St. Lawrence River. In: J.O. Nriagu et J.B. Sprague (Eds.), *Cadmium in the Aquatic Environment*. Wiley, New York, pp. 35-50.
- Mahan, B.H., 1987. *Química*. Curso Universitario. Fondo Educativo Interamericano S. A.
- Manceau, A., Lanson, B., Schlegel, M.L., Hargé, J.C., Musso, M., Eybert-Bérard, L., Hazemann, J.-L., Chateigner, D. et Lamble, G.M., 2000. Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *American Journal of Science*, 49(4): 289-343.
- Mandal, B.K. et Suzuki, K.T., 2002. Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58(1): 202-235.
- Manzano, M., Ayora, C., Domenech, C., Navarrete, P., Garralon, A. et Turrero, M.-J., 1999. The impact of the Aznalcollar mine tailing spill on groundwater. *Science of The Total Environment*, 242(1-3): 189-209.
- Marqués, M.J., Martínez-Conde, E., Rovira, J.V. et Ordoñez, S., 2001. Heavy metals pollution of aquatic ecosystems in the vicinity of a recently closed underground lead-zinc mine (Basque Country, Spain). *Environmental Geology*, 40(9): 1125-1137.
- Martin, A.J., McNee, J.J. et Pedersen, T.F., 2001. The reactivity of sediments impacted by metal-mining

- in Lago Junin, Peru. *Journal of Geochemical Exploration*, 74(1-3): 175-187.
- Martin, J.M. et Meybeck, M., 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry*, 7(3): 173-206.
- Martinez Cortizas, A., Garcia-Rodeja, E., Pontevedra Pombal, X., Novoa Munoz, J.C., Weiss, D. et Cheburkin, A., 2002a. Atmospheric Pb deposition in Spain during the last 4600 years recorded by two ombrotrophic peat bogs and implications for the use of peat as archive. *Science of The Total Environment*, 292(1-2): 33-44.
- Martinez Cortizas, A., Garcia-Rodeja Gayoso, E. et Weiss, D., 2002b. Peat bog archives of atmospheric metal deposition. *Science of The Total Environment*, 292(1-2): 1-5.
- Martínez-Cortizas, A., Pontevedra-Pombal, X., Muñoz v, J.C.N. et García-Rodeja, E., 1997. Four Thousand Years of Atmospheric Pb, Cd and Zn Deposition Recorded by the Ombrotrophic Peat Bog of Penido Vello (Northwestern Spain). *Water, Air, & Soil Pollution*, 100(3-4): 387-403.
- Matera, V., 2001. Etude de la mobilité et de la spéciation de l'arsenic dans les sols de sites industriels pollués : estimation du risque indu, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau.
- Maurice-Bourgoin, L., Alanoca, L., Fraizy, P. et Vauchel, P., 2003. Sources of mercury in surface waters of the upper Madeira erosive basins, Bolivia. *Journal de Physique IV*, 107: 855-858.
- Maurice-Bourgoin, L., Quiroga, I., Chincheros, J. et Courau, P., 2000. Mercury distribution in waters and fishes of the upper Madeira rivers and mercury exposure in riparian Amazonian populations. *Science of The Total Environment*, 260(1-3): 73-86.
- Maurice-Bourgoin, L., Quiroga, I., Guyot, J.-L. et Malm, O., 1999. Mercury pollution in the upper Beni River basin, Bolivia. *Ambio*, 28(4): 302-306.
- McKnight, D.M. et Duren, S.M., 2004. Biogeochemical processes controlling midday ferrous iron maxima in stream waters affected by acid rock drainage. *Applied Geochemistry*, 19(7): 1075-1084.
- Meneses-Quisbert, R.I., 1997. Estudio de la vegetación en la zona minera de Milluni, Provincia de Murillo, Departamento La Paz. Tesis de grado de Biología Thesis, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, 107 pp.
- Merten, D., Geletneky, J., Bergmann, H., Haferburg, G., Kothe, E. et Buchel, G., 2005. Rare earth element patterns: A tool for understanding processes in remediation of acid mine drainage. *Chemie der Erde - Geochemistry*, 65(Supplement 1): 97-114.
- Mesa Gisbert, C.D., 2005. Epoca Republicana (1900-2000), Breve Historia de nuestro país. Instituto Nacional de Estadística, La Paz.
- Meyers, P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, 114: 289-302.
- Michel, P., Boutier, B. et Chiffolleau, J.-F., 2000. Net Fluxes of Dissolved Arsenic, Cadmium, Copper, Zinc, Nitrogen and Phosphorus from the Gironde Estuary (France): Seasonal Variations and Trends. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 51(4): 451-462.
- Mighall, T.M., Abrahams, P.W., Grattan, J.P., Hayes, D., Timberlake, S. et Forsyth, S., 2002. Geochemical evidence for atmospheric pollution derived from prehistoric copper mining at Copa Hill, Cwmystwyth, mid-Wales, UK. *Science of The Total Environment*, 292(1-2): 69-80.

- Miller, J.R., Hudson-Edwards, K.A., Lechler, P.J., Preston, D. et Macklin, M.G., 2004. Heavy metal contamination of water, soil and produce within riverine communities of the Rio Pilcomayo basin, Bolivia. *Science of The Total Environment*, 320(2-3): 189-209.
- Miller, J.R., Lechler, P.J., Hudson-Edwards, K.A. et Macklin, M.G., 2002. Lead isotopic fingerprinting of heavy metal contamination, Rio Pilcomayo basin, Bolivia. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2(3): 225-233.
- Miller, J.R., Lechler, P.J., Mackin, G., Germanoski, D. et Villarroel, L.F., 2007. Evaluation of particle dispersal from mining and milling operations using lead isotopic fingerprinting techniques, Rio Pilcomayo Basin, Bolivia. *Science of The Total Environment*, 384(1-3): 355-373.
- Millero, F.J., 1975. The physical chemistry of estuaries. In: T. Church (Ed.), *Marine Chemistry in the Coastal Environment*. ACS Symposium Series 18. American Chemical Society, pp. 25-55.
- Millward, G.E., Kitts, H.J., Ebdon, L., Allen, J.I. et Morris, A.W., 1997. Arsenic in the Thames Plume, UK. *Marine Environmental Research*, 44(1): 51-67.
- Miranda, M., Burris, P., Froy Bingcang, J., Shearman, P., Briones, J.O., La Viña, A. et Menard, S., 2003. *Mining and Critical Ecosystems: Mapping the risks*. World Resources Institute, Washington, D. C., 72 pp.
- Miranda, V., Heaschmidt, B., Bellot de Latorre, J. et Cazas, A., 1998. Mapa metalogenético de Bolivia. 10° Congreso Geológico Boliviano, Potosí, pp. 267-280.
- Molas, J. et Baran, S., 2004. Relationship between the chemical form of nickel applied to the soil and its uptake and toxicity to barley plants (*Hordeum vulgare L.*). *Geoderma*, 122(2-4): 247-255.
- Moncur, M.C., Ptacek, C.J., Blowes, D.W. et Jambor, J.L., 2005. Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment. *Applied Geochemistry*, 20(3): 639-659.
- Montes de Oca, I., 1982. *Geografía y Recursos Naturales de Bolivia*. Bancos Central de Bolivia y Cochabamba, La Paz, 628 pp.
- Moore, J.W. et Ramamoorthy, S., 1984. *Metals in Water, Sediment and Soil Systems*. Springer-Verlag, New York, 125 pp.
- Moore, L.E., Smith, A.H., Eng, C., Kalman, D., DeVries, S., Bhargava, V., Chew, K., Moore II, D., Ferreccio, C., Rey, O.A. et Waldman, F.M., 2002. Arsenic-Related Chromosomal Alterations in Bladder Cancer. *Journal of the National Cancer Institute*, 94(22): 1688-1696.
- Moran, R., E. et Wentz, D.A., 1974. Trace element content of a stream affected by metal mine drainage, Bonanza, Colorado, International symposium on water-rock interaction, Prague, pp. 22.
- Moreno-Garrido, I., Lubian, L.M., Jimenez, B., Soares, A.M.V.M. et Blasco, J., 2007. Estuarine sediment toxicity tests on diatoms: Sensitivity comparison for three species Sedimentological and ecohydrological processes of Asian deltas: The Yangtze and the Mekong. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 71(1-2): 278-286.
- Morillo, J., Usero, J. et Gracia, I., 2002. Partitioning of metals in sediments from the Odiel River (Spain). *Environment International*, 28(4): 263-271.
- Muhs, D.R., Ager, T.A., Been, J.M., Rosenbaum, J.G. et Reynolds, R.L., 2000. An evaluation of methods for identifying and interpreting buried soils in late Quaternary loess in Alaska. U.S. Geological Survey Professional Paper, 1615: 127-146.

- Muhs, D.R. et Wolfe, S.A., 1999. Sand dunes of the northern Great Plains of Canada and the United States. Geological Survey of Canada Bulletin, 534: 183-197.
- Müller, G., 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geojournal*, 2: 109-118.
- Muriel-Zabala, C., 1967. Estudio Geológico y Mineralógico de la región de Milluni. Tesis de grado de Geología, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, 109 pp.
- Navas, A. et Machin, J., 2002. Spatial distribution of heavy metals and arsenic in soils of Aragon (northeast Spain): controlling factors and environmental implications. *Applied Geochemistry*, 17(8): 961-973.
- Nelson, B.J., Wood, S.A. et Osiensky, J.L., 2003. Partitioning of REE between solution and particulate matter in natural waters: a filtration study. *Journal of Solid State Chemistry*, 171(1-2): 51-56.
- Nesbitt, H.W., 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, 279(may): 206-210.
- Newman, M., 2003. *Fundamentals of ecotoxicology*, 1. Lewis publishers, New York, 458 pp.
- Nieminen, T.M., Ukonmaanaho, L. et Shotyk, W., 2002. Enrichment of Cu, Ni, Zn, Pb and As in an ombrotrophic peat bog near a Cu-Ni smelter in Southwest Finland. *Science of The Total Environment*, 292(1-2): 81-89.
- Nordstrom, D.K. et Alpers, C.N., 1999. Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. *Proceedings National Academy of Sciences of United States of America*, 96(March): 3455-3462.
- Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., Coston, J.A., Taylor, H.E., Mc Cleskey, R.B., Ball, J.W., Ogle, S., Cotsifas, J.S. et Davis, J.A., 1999. Geochemistry, toxicity, and sorption properties of contaminated sediments and pore waters from two reservoirs receiving acid mine drainage, *Proceedings of the Technical Meeting Charleston South Carolina. Contamination From Hard-Rock Mining, Water-Resources Investigation Report 99-4018A*, pp. 289-296.
- Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., Ptacek, C.J. et Blowes, D.W., 2000. Negative pH and extremely acidic mine Waters from Iron Mountain, California. *Environmental Science and Technology*, 34(2): 254-258.
- Nriagu, J.O., 1974. Lead orthophosphates--IV Formation and stability in the environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38(6): 887-898.
- Nriagu, J.O., 1978. *The biogeochemistry of lead in the environment*. Elsevier, Amsterdam, 1011 pp.
- Nriagu, J.O., 1979. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature*, 279: 404-411.
- Nriagu, J.O., 1991. Human influence on the global cycling of trace metals. In: J.D. Farmer (Ed.), *Heavy Metals in the Environment*. CEP Consultants, Edinburgh, pp. 1-5.
- Nriagu, J.O., 1996. A History of Global metal Pollution. *Science*, 272(april): 223-224.
- O.-P.-S., 1987. *Guías para la Calidad del Agua Potable. Criterios relativos a la salud y otra información de base*. Publicación científica 506. Organización Panamericana de la Salud, Washington, 350 pp.
- Oelkers, E. et Schott, J., 1995. Experimental study of anorthite dissolution and the relative mechanism of feldspar hydrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(24): 5039-5053.
- Oelkers, E.H. et Poitrasson, F., 2002. An experimental study of the dissolution stoichiometry and rates of

- a natural monazite as a function of temperature from 50 to 230°C and pH from 1.5 to 10. *Chemical Geology*, 191(1-3): 73-87.
- Oliver, L.M., Fisher, W.S., Volety, A.K. et Malaeb, Z., 2003. Greater hemocyte bactericidal activity in oysters (*Crassostrea virginica*) from a relatively contaminated site in Pensacola Bay, Florida. *Aquatic Toxicology*, 64(4): 363-373.
- Olivie-Lauquet, G., Allard, T., Benedetti, M. et Muller, J.-P., 1999. Chemical distribution of trivalent iron in riverine material from a tropical ecosystem: a quantitative EPR study. *Water Research*, 33(11): 2726-2734.
- Olivie-Lauquet, G., Allard, T., Bertaux, J. et Muller, J.-P., 2000. Crystal chemistry of suspended matter in a tropical hydrosystem, Nyong basin (Cameroon, Africa). *Chemical Geology*, 170(1-4): 113-131.
- Oporto, C., Vandecasteele, C. et Smolders, E., 2007. Elevated cadmium concentrations in potato tubers due to irrigation with river water contaminated by mining in Potosi?, Bolivia. *Journal of Environmental Quality*, 36(4): 1181-1186.
- Ostria, C., 1987. Végétation actuelle et fossile de haute altitude (exemple d'une vallée glaciaire : Hichu-Kkota, Cordillère Royale des Andes de Bolivie). *Géodynamique*, 2(2): 109-111.
- Oyarzun, R., Lillo, J., Higuera, P., Oyarzun, J. et Maturana, H., 2004. Strong arsenic enrichment in sediments from the Elqui watershed, Northern Chile: industrial (gold mining at El Indio-Tambo district) vs. geologic processes. *Journal of Geochemical Exploration*, 84(2): 53-64.
- Pagnanelli, F., Moscardini, E., Giuliano, V. et Toro, L., 2004. Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: pollution detection and affinity series. *Environmental Pollution*, 132(2): 189-201.
- Paktunc, A.D., 1999. Characterization of Mine Wastes for Prediction of Acid Mine Drainage. In: A.J. M. (Ed.), *Environmental Impacts of Mining Activities, Emphasis on Mitigation and Remedial Measures*. Springer-Verlag, New York, pp. 19-38.
- Palanques, A., Puig, P., Guillen, J., Querol, X. et Alastuey, A., 1999. Zinc contamination in the bottom and suspended sediments of the Guadalquivir estuary after the Aznalcollar spill (south-western Spain). Control of hydrodynamic processes. *Science of The Total Environment*, 242(1-3): 211-220.
- Paniagua-Chavez, 2000. Estudio de Impacto Ambiental producto del drenaje ácido de rocas (DAR) en las subcuencas Mineras de Japo, Huanuni y Antequera (Departamento de Oruro, Bolivia). Tesis de grado de Geología, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, 81 pp.
- Parsons, M.B., Bird, D.K., Einaudi, M.T. et Alpers, C.N., 2001. Geochemical and mineralogical controls on trace element release from the Penn Mine base-metal slag dump, California. *Applied Geochemistry*, 16(14): 1567-1593.
- Paulson, A.J. et Baliestri, L., 1999. Modeling Removal of Cd, Cu, Pb, and Zn in Acidic Groundwater during Neutralization by Ambient Surface Waters and Groundwaters. *Environmental Science and Technology*, 33(21): 3850-3856.
- Pawlik-Skowronska, B., Kaczorowska, R. et Skowronski, T., 1997. The impact of inorganic tin on the planktonic cyanobacterium *Synechocystis aquatilis*: The effect of pH and humic acid. *Environmental Pollution*, 97(1-2): 65-69.

- Peng, S.-H., Wang, W.-X. et Chen, J., 2003. Partitioning of Trace Metals in Suspended Sediments from Huanghe and Changjiang Rivers in Eastern China. *Water, Air, & Soil Pollution*, 148(1-4): 243-258.
- Perez, H. et Eskrom, T., 1995. Hoja 5944 La Paz, Serie I-CGB-35. Servicio Geológico de Bolivia, La Paz.
- Pescod, M.B. et Younger, P.L., 1999. Sustainable Water Resources. In: B. Nath, Hens, L., Compton, P., and Devuyst, D. (Ed.), *Environmental Management in Practice: Compartments, Stressors, Sectors*. Routledge, London, pp. 55-73.
- Pfeiffer, W.C., Lacerda, L.D., Salomons, W. et Malm, O., 1993. Environmental fate of mercury from gold mining in the Brazilian Amazon. *Environmental Reviews*, 1: 26-37.
- Phelan, J.M., Finnegan, D.L., Ballantine, D.S., Zoller, W.H., Hart, M.A. et Moyers, J., 1982. Airborne aerosols measurements in the quiescent plume of Mount St. Helen in September, 1980. *Journal of Geophysical Research*, 90(1093-1096).
- Piper, A.M., 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *American Geophysical Union Transactions*, 25: 914-928.
- Piper, D.Z., 1974. Rare earth elements in the sedimentary cycle: A summary. *Chemical Geology*, 14(4): 285-304.
- Plumlee, G.S., 1999. The environmental geology of mineral deposits. In: G.S. Plumlee et M.J. Logsdon (Eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits*. Economic Geology Society Inc, Littleton, pp. 71-116.
- Plumlee, G.S. et Nash, J.T., 1995. Geoenvironmental Models of Mineral Deposits - Fundamentals and Applications. In: E. du Bray (Ed.), *Preliminary compilation of descriptive geoenvironmental mineral deposits models*. United States Geological Survey, Denver.
- Plumlee, G.S. et Ziegler, T.L., 2003. The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials. In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 264-310.
- Pokrovsky, O.S., Pokrovski, G.S., Gélabert, A., Schott, J. et Boudou, A., 2005. Speciation of Zn Associated with Diatoms Using X-ray Absorption Spectroscopy. *Environmental Science and Technology*, 39(12): 4490-4498.
- Pokrovsky, O.S. et Schott, J., 2002. Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia). *Chemical Geology*, 190(1-4): 141-179.
- Pontér, C., Ingri, J. et Boström, K., 1992. Geochemistry of manganese in the Kalix River, northern Sweden. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(4): 1485-1494.
- Pourchet, M., Mourguiart, P., Pinglot, J.-F., Preiss, N., Argollo, J. et Wirmann, D., 1995. Evaluation des vitesses de sédimentation récente dans les hautes vallées des Andes boliviennes. Son intérêt dans l'estimation des paléo-pollutions atmosphériques. *Comptes Rendus Geosciences*, 320: 477-482.
- Price, W.A., 2003. Challenges posed by metal leaching and acid drainage, and approaches used to address them. In: J.L. Jambor, D.W. Blowes et A.I.M. Ritchie (Eds.), *Environmental Aspects of Mine Wastes. Short Course Series*. Mineralogical Association of Canada, Vancouver, pp. 1-10.

- Prieto, G., 1998. Geochemistry of heavy metals derived from gold-bearing sulphide minerals in the Marmato District (Colombia). *Journal of Geochemical Exploration*, 64(1-3): 215-222.
- Probst, A., Hernandez, L. et Probst, J.-L., 2003. Heavy metals partitioning in three French forest soils by sequential extraction procedure. *Journal de Physique IV*, 107: 1103-1106.
- Protano, G. et Riccobono, F., 2002. High contents of rare earth elements (REEs) in stream waters of a Cu-Pb-Zn mining area. *Environmental Pollution*, 117(3): 499-514.
- Querol, X., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Plana, F., Mesas, A., Ortiz, L., Alzaga, R., M. Bayona, J. et de la Rosa, J., 1999. Physico-chemical characterisation of atmospheric aerosols in a rural area affected by the aznalcollar toxic spill, south-west Spain during the soil reclamation activities. *Science of The Total Environment*, 242(1-3): 89-104.
- Quevauviller, P., 1998. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis: II. Certified reference materials. *Trends in Analytical Chemistry*, 17(10): 632-642.
- Quevauviller, P., 1998. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization. *Trends in Analytical Chemistry*, 17(5): 289-298.
- Quevauviller, P., 2002. Operationally-defined extraction procedures for soil and sediment analysis. Part 3: New CRMs for trace-element extractable contents. *Trends in Analytical Chemistry*, 21(11): 774-785.
- Quevauviller, P., Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.-F., Rubio, R., Ure, A. et Muntau, H., 1997. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *Science of The Total Environment*, 205(2-3): 223-234.
- Rabatel, A., Jomelli, V., Naveau, P., Francou, B. et Grancher, D., 2005. Dating of Little Ice Age glacier fluctuations in the tropical Andes: Charquini glaciers, Bolivia, 16°S. *Comptes Rendus Geosciences*, 337(15): 1311-1322.
- Raffaillac, E., 2002. Estudio de la contaminación de la Cuenca de Milluni, Mémoire de stage en Aguas del Illimani, La Paz.
- Ramirez Requelme, M.E., Ramos, J.F.F., Angelica, R.S. et Brabo, E.S., 2003. Assessment of Hg-contamination in soils and stream sediments in the mineral district of Nambija, Ecuadorian Amazon (example of an impacted area affected by artisanal gold mining). *Applied Geochemistry*, 18(3): 371-381.
- Ramos, L., Hernández, L.M. et Gonzalez, M.J., 1994. Sequential Fractionation of Copper, Lead, Cadmium and Zinc in Soils from or near Donana National Park. *Journal Environmtal Quality*, 23: 50-57.
- Ramos-Arroyo, Y.R., Prol-Ledesma, R.M. et Siebe-Grabach, C., 2004. Características geológicas y mineralógicas e historia de extracción del Distrito de Guanajuato, México. Posibles escenarios geoquímicos para los residuos mineros. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 21(2): 268-284.
- Renberg, I., Persson, M.W. et Emteryd, O., 1994. Pre-industrial atmospheric lead contamination detected in Swedish lake sediments. *Nature*, 368(march): 323-326.
- Ribstein, P., Tiriau, E., Francou, B. et Saravia, R., 1995. Tropical climate and glacier hydrology: a case study in Bolivia. *Journal of Hydrology*, 165(1-4): 221-234.

- Ricaldi, V., 1992. Políticas y Estrategias Regionales Ambientales en Recursos Hídricos. In: V. Ricaldi, C. Flores et L. Anaya (Eds.), Seminario de los Recursos Hídricos en Bolivia y su dimensión Ambiental, Cochabamba.
- Rimstidt, J.D. et Vaughan, D.J., 2003. Pyrite oxidation: a state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(5): 873-880.
- Ríos, C.G., 1985. Estudio de la contaminación ambiental por las descargas mineras de COMSUR en la Represa de Milluni. Tesis de grado de Ingeniería, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, 120 pp.
- Roman-Ross, G., Guevara, S.R. et Arribere, M.A., 1995. Rare earth geochemistry in sediments of the Upper Manso River Basin, Rio Negro, Argentina. *Earth and Planetary Science Letters*, 133(1-2): 47-57.
- Romero, L., Alonso, H., Campano, P., Fanfani, L., Cidu, R., Dadea, C., Keegan, T., Thornton, I. et Farago, M., 2003. Arsenic enrichment in waters and sediments of the Rio Loa (Second Region, Chile). *Applied Geochemistry*, 18(9): 1399-1416.
- Rose, A.W., 1975. Mode of occurrence of Trace Elements in soils and stream sediments applied to Geochemical Exploration. International Geochemical Exploration Symposium, 5th, Proc. Am Elsevier Sci Publ Co (Dev in Econ Geol, n 1 and Assoc of Explor Geochem, Spec Publ n 2), Vancouver, BC, Canada, pp. 691-705.
- Rose, A.W., Hawkes, H.E. et Webb, J.S., 1979. *Geochemistry in mineral exploration*. Academic Press, New York, 657 pp.
- Roulet, M., Lucotte, M., Canuel, R., Farella, N., Courcelles, M., Guimaraes, J.-R.D., Mergler, D. et Amorim, M., 2000. Increase in mercury contamination recorded in lacustrine sediments following deforestation in the central Amazon. *Chemical Geology*, 165(3-4): 243-266.
- Runnels, D.D., Sheperd, T.A. et Angino, E.E., 1992. Metals in water, determining natural background concentrations in mineralized areas. *Environmental Science and Technology*, 26(12): 2316-2323.
- Ruthsatz, B., 1978. Las plantas en cojines de 10 semi-desiertos andinos del Noroeste argentino. *Darwiniana*, 21(2-4): 491-539.
- Ruthsatz, B. et Wey, H., 1991. Concept for a biological monitoring study. In: H. Ellenberg, U. Arndt, R. Bretthauer, B. Ruthsatz et L. Steubing (Eds.), *Biological Monitoring, signals from the environment*. Deutsches Zentrum für Entwicklungstechnologien, pp. 75-128.
- Sacaca Cuellar, S.I., 2006. Distribución de bacterias sulfato reductoras en sedimentos de las lagunas y turbera de la cuenca Milluni, Cordillera Real, La Paz-Bolivia. Tesis de grado de Licenciatura en Bioquímica, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, 78 pp.
- Sáenz, R., 2004. *Bolivia Crítica del romanticismo "anticapitalista"*, La Paz, pp. 26.
- Salmon, S.U. et Malmstrom, M.E., 2004. Geochemical processes in mill tailings deposits: modelling of groundwater composition. *Applied Geochemistry*, 19(1): 1-17.
- Salmon, S.U. et Malmström, M.E., 2001. Mineral weathering rates in mill tailings from Kristineberg, northern Sweden., V. M. Goldschmidt, Hot Springs, Virginia, USA, pp. 3375.
- Salomons, W., 1995. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration*, 52(1-2): 5-23.

- Salvarredy Aranguren, M., Probst, A. et Roulet, M., 2004. Mining waste influence in catchments from the upper Amazon basin and the Altiplano (Cordillera Real, Bolivia). Réunion des Sciences de la Terre, Strasbourg.
- Salvarredy Aranguren, M., Probst, A. et Roulet, M., 2005a. Milluni Valley contamination by mining activities: source and mobilisation of metals (Altiplano, Cordillera Real, Bolivia). 13^o International Conference on Heavy Metals in the Environment, Rio do Janeiro, pp. 4.
- Salvarredy Aranguren, M., Probst, A. et Roulet, M., 2005b. Influence of hydrological conditions on metal exportation and behavior in the Taquesi river in relation to mining influence (Upper Amazon Basin - Cordillera Real, Bolivia), 13^o International Conference on Heavy Metals in the Environment, Rio do Janeiro, pp. 4.
- Sanchez España, J., Lopez Pamo, E., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes, J. et Baretino, D., 2005. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): Geochemistry, mineralogy and environmental implications. *Applied Geochemistry*, 20(7): 1320-1356.
- Sanudo-Wilhelmy, S.A., Rivera-Duarte, I. et Russell Flegal, A., 1996. Distribution of colloidal trace metals in the San Francisco Bay estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(24): 4933-4944.
- Sarret, G., Manceau, A., Spadini, L., Roux, J.-C., Hazemann, J.-L., Soldo, Y., Eybert-Berard, L. et Menthonnex, J.-J., 1998. Structural Determination of Zn and Pb Binding Sites in *Penicillium chrysogenum* Cell Walls by EXAFS Spectroscopy. *Environmental Science and Technology*, 32(11): 1648-1655.
- Savage, K.S., Bird, D.K. et O'Day, P.A., 2005. Arsenic speciation in synthetic jarosite. *Chemical Geology*, 215(1-4): 473-498.
- Savary, V., 2002. Rapport de fin de contrat, LMTG - Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Schafer, J. et Blanc, G., 2002. Relationship between ore deposits in river catchments and geochemistry of suspended particulate matter from six rivers in southwest France. *Science of The Total Environment*, 298(1-3): 103-118.
- Schemel, L.E., Kimball, B.A. et Bencala, K.E., 2000. Colloid formation and metal transport through two mixing zones affected by acid mine drainage near Silverton, Colorado. *Applied Geochemistry*, 15(7): 1003-1018.
- Schmiermund, R.L. et Drozd, M.A., 1997. Acid mine drainage and other mining influenced waters (MIW). In: J.J. Marcus (Ed.), *Mining environmental handbook*. ICP, London, pp. 599-617.
- Schütz, L. et Rahn, K.A., 1982. Trace Elements concentration in erodable soils. *Atmospheric Environment*, 16(1): 171-176.
- Seal II, R.R. et Foley, N.K., 2002. Progress on Geoenvironmental Models for Selected Mineral Deposit Types. United States Geological Survey, Reston, 217 pp.
- Seal II, R.R. et Hammarstrom, J.M., 2003. Geoenvironmental models of minerals deposits: examples from massive sulfides and gold deposits. In: J.L. Jambor, D.W. Blowes et A.I.M. Ritchie (Eds.), *Environmental Aspects of Mine Wastes. Short Course*. Mineralogical Association of Canada, Ottawa, pp. 11-50.
- Seal II, R.R., Hammarstrom, J.M. et Foley, N.K., 2002. Geoenvironmental Models for seafloor Massive

- Sulfide deposits. In: R.R. Seal II et N.K. Foley (Eds.), *Progress on Geoenvironmental Models for Selected Mineral Deposit Types*. United States Geological Survey, Reston, pp. 196-212.
- Septoff, A., 2006. Predicting Water Quality Problems at Hardrock Mines, a failure of Science, oversight, and good practice, *Earthworks*.
- Seyler, P.T. et Boaventura, G.R., 2003. Distribution and partition of trace metals in the Amazon basin. *Hydrological Processes*, 17(7): 1345-1361.
- Seyler, P.T., Pinelli, M. et Boaventura, G.R., 2003. A first quantitative estimate of trace metal fluxes from Amazon river and its main tributaries. *Journal de Physique IV*, 107: 1213-1218.
- Shafer, M., Overdier, J., Phillips, H., Webb, D., Sullivan, J. et Armstrong, D., 1999. Trace Metal Levels and Partitioning in Wisconsin Rivers. *Water, Air, & Soil Pollution*, 110(3 - 4): 273-311.
- Shafer, M.M., Overdier, J.T., Hurley, J.P., Armstrong, D. et Webb, D., 1997. The influence of dissolved organic carbon, suspended particulates, and hydrology on the concentration, partitioning and variability of trace metals in two contrasting Wisconsin watersheds (U.S.A.). *Chemical Geology*, 136(1-2): 71-97.
- Shevenell, L.A., 2000. Water quality in pit lakes in disseminated gold deposits compared to two natural, terminal lakes in Nevada. *Environmental Geology*, 39(7): 807-815.
- Sholkovitz, E.R., 1992. Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth and Planetary Science Letters*, 114(1): 77-84.
- Shotyk, W., 1996. Peat bog archives of atmospheric metal deposition: geochemical evaluation of peat profiles, natural variations in metal concentrations, and metal enrichment factors. *Environmental Reviews*, 4: 149-183.
- Shotyk, W., 2002. The chronology of anthropogenic, atmospheric Pb deposition recorded by peat cores in three minerogenic peat deposits from Switzerland. *Science of The Total Environment*, 292(1-2): 19-31.
- Shotyk, W., Blaser, P., Grunig, A. et Cheburkin, A.K., 2000. A new approach for quantifying cumulative, anthropogenic, atmospheric lead deposition using peat cores from bogs: Pb in eight Swiss peat bog profiles. *Science of The Total Environment*, 249(1-3): 281-295.
- Shotyk, W., Cheburkin, A.K., Appleby, P.G., Fankhauser, A. et Kramers, J.D., 1996. Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony, and lead deposition recorded in an ombrotrophic peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. *Earth and Planetary Science Letters*, 145(1-4): E1-E7.
- Shuman, L.M., 1985. Fractionation method for soil microelements. *Soil Science*, 140(1): 11-22.
- Sifeddine, A., Wirrmann, D., Albuquerque, A.L.S., Turcq, B., Cordeiro, R.C., Gurgel, M.H.C. et Abrao, J.J., 2004. Bulk composition of sedimentary organic matter used in palaeoenvironmental reconstructions: examples from the tropical belt of South America and Africa. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 214: 41– 53.
- Sigg, L., Behra, P. et Stumm, W., 2000. *Chimie des Milieux aquatiques*. Dunod, Paris, 592 pp.
- Simon, M., Ortiz, I., Garcia, I., Fernandez, E., Fernandez, J., Dorronsoro, C. et Aguilar, J., 1999. Pollution of soils by the toxic spill of a pyrite mine (Aznalcollar, Spain). *Science of The Total Environment*, 242(1-3): 105-115.
- Singh, S.P., Tack, F.M. et Verloo, M.G., 1998. Heavy Metal Fractionation and Extractability in Dredged

- Sediment Derived Surface Soils. *Water, Air, & Soil Pollution*, 102(3-4): 313-328.
- Smedley, P.L., 1991. The geochemistry of rare earth elements in groundwater from the Carnmenellis area, southwest England. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(10): 2767-2779.
- Smedley, P.L. et Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5): 517-568.
- Smichowski, P., Polla, G. et Gomez, D., 2005. Metal fractionation of atmospheric aerosols via sequential chemical extraction: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381(2): 302-316.
- Smith, A.H., Lingas, E.O. et Rahman, M., 2000. Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency. *Bulletin of the World Health Organization*, 78(9): 1093-1103.
- Smith, A.H. et Smith, M.M.H., 2004. Arsenic drinking water regulations in developing countries with extensive exposure. *Toxicology*, 198: 39-44.
- Smith, K.S., 1991. Factors influencing metal sorption onto iron-rich sediment in acid-mine drainage: Golden, Colorado, Denver.
- Smith, K.S., 1994. Generation and Interactions of mine drainage et the Argo Tunnel. In: K.C. Stewart et R.C. Severson (Eds.), *Guidebook on the geology, history, and surface-water contamination and remediation in the area from Denver to Idaho Springs, Colorado*. United States Geological Survey, Washington, pp. 39-42.
- Smith, K.S., Plumlee, G.S. et Ficklin, W.H., 1994. Notes from a Workshop presented at the International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Pittsburgh, Pennsylvania., United States Geological Survey, Denver.
- Smolders, A.J.P., Hudson-Edwards, K.A., Van der Velde, G. et Roelofs, J.G.M., 2004. Controls on water chemistry of the Pilcomayo river (Bolivia, South-America). *Applied Geochemistry*, 19(11): 1745-1758.
- Sondag, F., 1981. Selective extraction procedures applied to geochemical prospecting in a area contaminated by old mine workings. *Journal of Geochemical Exploration*, 15: 645-652.
- Sonke, J.E., Burnett, W.C., Hoogewerff, J.A., van der Laan, S.R., Vangronsveld, J. et Corbett, R.D., 2003. Reconstructing 20Th century lead pollution and sediment focusing in a peat land pool (Kemp, Belgium), via 210 Pb dating. *Journal of Paleolimnology*, 29(1): 95-107.
- Sonke, J.E., Hoogewerff, J.A., van der Laan, S.R. et Vangronsveld, J., 2002. A chemical and mineralogical reconstruction of Zn-smelter emissions in the Kempen region (Belgium), based on organic pool sediment cores. *Science of The Total Environment*, 292(1-2): 101-119.
- Steinmann, M. et Stille, P., 1997. Rare earth element behavior and Pb, Sr, Nd isotope systematics in a heavy metal contaminated soil. *Applied Geochemistry*, 12(5): 607-623.
- Stocks, J., Blunden, J.R. et Down, C.G., 1974. Mining and the environment. *Mining Magazine*, 131(2): 99-107.
- Stoffregen, R.E., Alpers, C.N. et Jambor, J.L., 2000. Alunite-Jarosite Crystallography, Thermodynamics, and Geochronology. In: C.N. Alpers, J.L. Jambor et D.K. Norstrom (Eds.), *Sulfate Minerals - Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance*. *Reviews in Mineralogy and*

- Geochemistry. Mineralogical Society of America, Washington, D.C., pp. 453-479.
- Street-Perrott, F.A., Ficken, K.J., Huang, Y. et Eglinton, G., 2004. Late Quaternary changes in carbon cycling on Mt. Kenya, East Africa: an overview of the $\delta^{13}\text{C}$ record in lacustrine organic matter. *Quaternary Science Reviews*, 23(7-8): 861-879.
- Stumm, W., 1992. Chemistry of the solid-water interface; processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems. John Wiley and Sons, New York, NY, United States, 428 pp.
- Stumm, W. et Morgan, J.J., 1996. Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters. Wiley Interscience, New York.
- Subieta, T. et Perez, H., 1972. Hoja Milluni 5945, Sergeomin, La Paz.
- Sukandar, S., Yasuda, K., Tanaka, M. et Aoyama, I., 2006. Metals leachability from medical waste incinerator fly ash: A case study on particle size comparison. *Environmental Pollution*, 144(3): 726-735.
- Sullivan, A.B. et Drever, J.I., 2001. Geochemistry of suspended particles in a mine-affected mountain stream. *Applied Geochemistry*, 16(15): 1663-1676.
- Suñer, M.A., Devesa, V., Munoz, O., Lopez, F., Montoro, R., Arias, A.M. et Blasco, J., 1999. Total and inorganic arsenic in the fauna of the Guadalquivir estuary: environmental and human health implications. *Science of The Total Environment*, 242(1-3): 261-270.
- Suriya, B. et Branica, M., 1995. Distribution of Cd, Pb, Cu and Zn in carbonate sediments from the Krka river estuary obtained by sequential extraction. *Science of The Total Environment*, 170(1-2): 101-118.
- Swedlund, P.J. et Webster, J.G., 2001. Cu and Zn ternary surface complex formation with SO_4 on ferrihydrite and schwertmannite. *Applied Geochemistry*, 16(5): 503-511.
- Taggart, M.A., Carlisle, M., Pain, D.J., Williams, R., Osborn, D., Joyson, A. et Meharg, A.A., 2004. The distribution of arsenic in soils affected by the Aznalcollar mine spill, SW Spain. *Science of The Total Environment*, 323(1-3): 137-152.
- Tarras-Wahlberg, N.H., Flachier, A., Lane, S.N. et Sangfors, O., 2001. Environmental impacts and metal exposure of aquatic ecosystems in rivers contaminated by small scale gold mining: the Puyango River basin, southern Ecuador. *Science of The Total Environment*, 278(1-3): 239-261.
- Taylor, S.R. et Mc Lennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific Publication, Oxford, 330 pp.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. et Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7): 844 - 851.
- Tessier, A., Fortin, D., Belzile, N., DeVitre, R.R. et Leppard, G.G., 1996. Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: Narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(3): 387-404.
- Thompson, L.G., Mosley-Thompson, E., Dansgaard, W. et Grootes, P.M., 1986. The Little Ice Age as recorded in the stratigraphy of the tropical Quelcaya Ice Cap. *Science*, 324(361-364).
- Tranter, M., 2003. Geochemical weathering in glacial and proglacial environments. In: J.I. Drever (Ed.), *Surface and ground water, weathering, and soils. Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 189-206.

- Tribovillard, N., Algeo, T.J., Lyons, T. et Riboulleau, A., 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, 232(1-2): 12-32.
- Turner, A., Nimmo, M. et Thuresson, K.A., 1998. Speciation and sorptive behaviour of nickel in an organic-rich estuary (Beaulieu, UK). *Marine Chemistry*, 63(1-2): 105-118.
- Valero-Garces, B.L., Delgado-Huertas, A., Navas, A., Edwards, L., Schwab, A. et Ratto, N., 2003. Patterns of regional hydrological variability in central-southern Altiplano (18°-26°S) lakes during the last 500 years. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 194(1-3): 319-338.
- Valette-Silver, N.J., 1993. The use of sediment cores to reconstruct historical trends in contamination of estuarine and coastal sediments. *Estuaries*, 16(3B): 577-588.
- Valladon, M., Freydier, R. et Candaudap, F., 2005. Cours de formation pour les utilisateurs de l'ICP-MS du LMTG, pp. 86.
- van Breemen, N., Finlay, R., Lundström, U., Jongmans, A.G., Giesler, R. et Olsson, M., 2000. Mycorrhizal weathering: A true case of mineral plant nutrition? *Biogeochemistry*, 49(1): 53-67.
- van Geen, A., Takesue, R. et Chase, Z., 1999. Acid mine tailings in southern Spain. *Science of The Total Environment*, 242(1-3): 221-229.
- Velasco, C., 1969. Informe preliminar del trabajo de campo en la zona de Chulimani, Servicio Geológico de Bolivia, La Paz.
- Velasco, F., Alvaro, A., Suarez, S., Herrero, J.-M. et Yusta, I., 2005. Mapping Fe-bearing hydrated sulphate minerals with short wave infrared (SWIR) spectral analysis at San Miguel mine environment, Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 87(2): 45-72.
- Verplanck, P.L., Nordstrom, D.K. et Taylor, H.E., 1999. Overview of Rare Earth Element Investigations in Acid Waters of U. S. Geological Survey. In: H. Buxton (Ed.), *Abandoned Mine Lands Watersheds - Toxic Substances Hydrology Program--Proceedings of the Technical Meeting*. U.S. GEOLOGICAL SURVEY Water-Resources Investigations Report 99-4018A. United States Geological Survey, Charleston, South Carolina, pp. 83-92.
- Verplanck, P.L., Nordstrom, D.K., Taylor, H.E. et Kimball, B.A., 2004. Rare earth element partitioning between hydrous ferric oxides and acid mine water during iron oxidation. *Applied Geochemistry*, 19(8): 1339-1354.
- Viers, J., Dupre, B., Polve, 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.
- Villarroel, L.F., Miller, J.R., Lechler, P.J. et Germanoski, D., 2006. Lead, zinc, and antimony contamination of the Rio Chilco-Rio Tupiza drainage system, Southern Bolivia. *Environmental Geology*, 51(2): 283-299.
- Vink, B.W., 1996. Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. *Chemical Geology*, 130(1-2): 21-30.
- von der Heyden, C.J. et New, M.G., 2004. Sediment chemistry: a history of mine contaminant remediation and an assessment of processes and pollution potential. *Journal of Geochemical Exploration*, 82(1-3): 35-57.
- Wagnon, P., Ribstein, P., Kaser, G. et Berton, P., 1999. Energy balance and runoff seasonality of a

- Bolivian glacier. *Global and Planetary Change*, 22(1-4): 49-58.
- Walling, D.E. et Fang, D., 2003. Recent trends in the suspended sediment loads of the world's rivers. *Global and Planetary Change*, 39(1-2): 111-126.
- Walter, P.J., Chalk, S. et Kingston, H.M., 1997. A Review of Overview of Microwave Assisted Sample Preparation, Microwave Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation, and Applications. American Chemical Society, Washington, DC.
- Wasserman, J.C., Hacon, S. et Wasserman, M.A., 2003. Biogeochemistry of mercury in the Amazonian. *Environment Ambio*, 32(5): 336-342.
- Webster, J.G., Swedlund, P.J. et Webster, K.S., 1998. Trace metal adsorption onto an acid mine drainage iron(III) oxy hydroxy sulfate. *Environmental Science and Technology*, 32(10): 1361-1368.
- Wedepohl, H.K., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7): 1217-1232.
- Weisener, C.G., Smart, R.S.C. et Gerson, A.R., 2004. A comparison of the kinetics and mechanism of acid leaching of sphalerite containing low and high concentrations of iron. *International Journal of Mineral Processing*, 74(1-4): 239-249.
- Weiss, D., Shotyk, W., Boyle, E.A., Kramers, J.D., Appleby, P.G. et Cheburkin, A.K., 2002. Comparative study of the temporal evolution of atmospheric lead deposition in Scotland and eastern Canada using blanket peat bogs. *Science of The Total Environment*, 292(1-2): 7-18.
- West, S., Charman, D.J., Grattan, J.P. et Cherburkin, A.K., 1997. Heavy Metals in Holocene Peats from South West England: Detecting Mining Impacts and Atmospheric Pollution. *Water, Air, & Soil Pollution*, 100(3-4): 343-353.
- White, A.F., Blum, A.E., Bullen, T.D., Vivit, D.V., Schulz, M. et Fitzpatrick, J., 1999. The effect of temperature on experimental and natural chemical weathering rates of granitoid rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19-20): 3277-3291.
- Williams, M., 2001. Arsenic in mine waters: an international study. *Environmental Geology*, 40(3): 267-278.
- Wilson, N.J., Craw, D. et Hunter, K., 2004. Contributions of discharges from a historic antimony mine to metalloid content of river waters, Marlborough, New Zealand. *Journal of Geochemical Exploration*, 84(3): 127-139.
- Worrall, F. et Pearson, D.G., 2001. Water-rock interaction in an acidic mine discharge as indicated by rare earth element patterns. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(18): 3027-3040.
- Xia, K., Bleam, W. et Helmke, P.A., 1997a. Studies of the nature of Cu²⁺ and Pb²⁺ binding sites in soil humic substances using X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(11): 2211-2221.
- Xia, K., Bleam, W. et Helmke, P.A., 1997b. Studies of the nature of binding sites of first row transition elements bound to aquatic and soil humic substances using X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(11): 2223-2235.
- Yang, H., Yi, C., Xie, P., Xing, Y. et Ni, L., 2006. Sedimentation rates, nitrogen and phosphorus retentions in the largest urban Lake Donghu, China. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 267(1): 205-208.

- Yang, S.Y., Jung, H.S., Choi, M.S. et Li, C.X., 2002. The rare earth element compositions of the Changjiang (Yangtze) and Huanghe (Yellow) river sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 201(2): 407-419.
- Yeghicheyan, D., Carigan, J., Valladon, M., Bouhnik Le Coz, M., Le Cornec, F., Castrec-Rouelle, M., Robert, M., Aquilina, L., Aubry, E., Churlaud, C., Dia, A., Deberdt, S., Dupré, B., Freydier, R., Gruau, G., Hénin, O., de Kersabiec, A.-M., Macé, J., Marin, L., Morin, N., Petitjean, P. et Serrat, E., 2001. A compilation of silicon and thirty one trace elements measured in the Natural River Water Reference material SLRS-4 (NRC-CNRC). *Geostandards Newsletter*, 25(2-3): 465-474.
- Yong, R.N., Mohamed, A.M.O. et Warkentin, B.P., 1993. *Principles of Contaminant Transport in Soils*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 327 pp.
- Younger, P.L., 1997. The longevity of minewater pollution: a basis for decision-making U.K. Fluxes to the North Sea, Land Ocean Interaction Study (LOIS) Rivers Basins Research, the First Two Years. *Science of The Total Environment*, 194-195: 457-466.
- Younger, P.L., 1999. Pronostico del ascenso del nivel freático en minas subterráneas y sus consecuencias medio-ambientales. *Boletín Geológico y Minero*, 110(4): 63-78.
- Younger, P.L., 2000. Nature and practical implications of heterogeneities in the geochemistry of zinc-rich, alkaline mine waters in an underground F-Pb mine in the UK. *Applied Geochemistry*, 15(9): 1383-1397.
- Younger, P.L., 2002a. Don't forget the voids: aquatic pollution from abandoned mines in Europe. In: E. Puura, L. Marmo et M. D'Alessandro (Eds.), *Mine and Quarry waste - the Burden from the Past*. Directorate General Environment of the European Commission, Office for Official Publications of the European Communities, Orta, Italy, pp. 61-66.
- Younger, P.L., 2002b. Mine water pollution from Kernow to Kwazulu-Natal: Geochemical remedial options and their selection in practice, The Scott Simpsons Lecture. *Geoscience in south-west England*, pp. 1-12.
- Younger, P.L., 2002c. Mine water pollution in the Bolivian Andes: llama droppings to the rescue?, *International Aid and Trade Review: Special Edition for 2002 Conference and Exhibition*. Winchester Group, New York, pp. 59-60.
- Zatka, V.J., Warner, J.S. et Maskery, D., 1992. Chemical speciation of nickel in airborne dusts: analytical method and results of an interlaboratory test program. *Environmental Science and Technology*, 26(1): 138 - 144.

Liste des figures

Figure I.1. Nature des précipités de Fe en fonction des variations de paramètres physico-chimiques recompilés à partir de Bigham et Nordstrom (2000) ; Jambor *et al.* (2000) et Stoffregen *et al.* (2000) et citations incluses dans ces travaux. Avec :a, diagramme pe-pH pour le système Fe-S-K-O-H à 25°C ; où Jt : K-jarosite ; sh : schwertmannite ; Fh : ferrihydrite ; Gt : goethite ; Py : pyrite. b, illustration schématique des champs de stabilité pour la jarosite, où a : activités. c, diagramme de phase pour le système Fe₂O₃-SO₃-H₂O en fonction de la température.

Figure I.2. Spéciation du Zn²⁺ (1 10⁻⁸ M~635.8 µg/l) dans les eaux naturelles (C_T 2 10⁻³ M) selon Stumm et Morgan (1996).

Figure I.3. Diagrammes de stabilité thermodynamique : a, pour les minéraux d'As ; b, de spéciation d'As inorganique dans les eaux naturelles (Smedley et Kinniburgh, 2002 ;Craw *et al.*, 2003).

Figure I.4. Lésions de la peau dues à l'empoisonnement à l'arsenic (Smith *et al.*, 2000).

Figure I.5. Spéciation du Cu dans des eaux naturelles d'après Sigg *et al* (2000).

Figure I.6. Champs de stabilité des minéraux de Pb (Fergusson, 1990).

Figure I.7. Spéciation du Pb dans les eaux naturelles (Stumm et Morgan, 1996).

Figure I.8. a, Dépôts de Pb dans l'épiphyse du poignet (fléchettes) qui produisent une opacité très importante comme celle de l'os cortical. b) Œdème cérébral par empoisonnement au Pb. Les circonvolutions se trouvent aplaties et élargies par rapport à un cerveau ordinaire (Cotran *et al.*, 1990).

Figure I.9. Deux exemples d'exploitations minières à ciel ouvert (*open pits*). a, Mine de Conacami, Pérou (source : Mineral Policy Center) ; b, Mine Barrick Goldstrike à Carlin, Nevada, Etats-Unis (source : Westerners for Responsible Mining).

Figure I.10. Modèle de la structure d'un bassin de rétention de résidus miniers (*tailing impoundment*) (Blowes *et al.*, 2003).

Figure I.11. Location des cas étudiés paradigmatiques de contaminations minières compilés par Seal et Hammarstrom (2003).

Figure I.12. Localisation du site de Milluni vis-à-vis des mesures de remédiation (à droite) dans un graphe présentant la concentration en contaminants en regard du débit (gauche). Les concentrations élevées et un débit acide important positionnent Milluni dans le champ où un traitement actif de remédiation est nécessaire d'après Younger (2000a).

Figure II.1. Position géographique des zones étudiées.

Figure II.2. Géologie et Hydrologie du Val de Milluni. NB : Fm. : Formation.

Figure II.3. a) Lac Pata Kkota lors de l'obtention d'une carotte. b) Côte nord-ouest limite avec le glacier d'Huayna Potosí. c) Aspect général du lac, au fond le Col de Zongo, limite avec le versant amazonien.

Figure II.4. Le Lac Jankho Kkota en été, vu depuis la rive gauche en amont.

Figure II.5. a) Panorama général de la vallée de Milluni de l'amont vers l'aval : du Lac Jankho Kkota au lac de Milluni Grande. b) Canal intermédiaire reliant les deux laquettes du Milluni Chico, le canal est excavé dans les déchets miniers c) Secteur du val comblé de déchets miniers. d) Aspect des déchets très lixiviés qui arrivent jusqu'au bord du canal intermédiaire. e) Laquette résiduelle de Milluni Chico située en amont de la mine de Milluni.

Figure II.6. Lac Ventanani.

Figure II.7. a) Lac Milluni Grande vu depuis le barrage à l'exutoire. b) Mélange des eaux du « canal by pass » et de la sortie du lac. A noter le changement de couleur de l'eau à l'endroit où se trouvent les tuyaux. c) Rive du lac présentant une forte couleur orange pendant l'hiver. d) Des couleurs très similaires sont aussi présentes pendant l'été.

Figure II.8. Points d'échantillonnage du bassin de Milluni.

Figure II.9. a) Vue générale du dispositif. b) Détail de la porte-échantillons. c) Echantillon déjà placé.

Figure II.10. Capsules d'étain (photo D. Harries).

Figure III.1 Variation de la composition chimique des éléments majeurs dans les eaux du bassin de Milluni pendant la saison humide. a, distribution relative à la proportion des concentrations de chaque cation ; b, distribution relative à la proportion des concentrations des anions. NB : PK, secteur de Pata Kkota ; JK, secteur de Jankho Kkota ; MC, secteur de Milluni Chico ; MG, secteur de Milluni Grande.

Figure III.2. Variation du COD en fonction du débit. Une couleur foncée identifie la saison humide (SH), une couleur claire est accordée à la saison sèche (SS). Le fonds géochimique granitique est identifié par le trait plein clair, et le fonds géochimique de la mine par le trait plein gris foncé. La ligne gris clair montre la tendance de dilution pour les secteurs de Pata Kkota, et la ligne grise foncée signale la faible tendance dans les secteurs de Milluni Chico et Grande. NB : SH, saison humide ; SS, saison sèche ; PK, secteur de Pata Kkota ; JK, secteur de Jankho Kkota ; V, secteur de Ventanani ; MC, secteur de Milluni Chico ; MG, secteur de Milluni Grande.

Figure III.3 Précipitation moyenne mensuelle du secteur supérieur du bassin (Zongo) de la période 2002-03 et 2003-04 (données du programme Great Ice IRD, pour plus de détails: voir Ribstein *et al.*, 1995 ; Wagnon *et al.*, 1999 ; Caballero *et al.*, 2004) ; précipitation mensuelle des périodes 1961-1990 et 2003-2004 pour le secteur d'El Alto (données du SENAMHI: <http://www.senamhi.gov.bo/meteorologia/climatologia.php>) ; débit mensuel moyen du canal by-pass (G9) mesuré pour l'année 2002 (données de Bolivian Power Company, Gousset A., *pers. comm.*).

Figure III.4. Variations spatiales des profils des terres rares normalisés par rapport au PAAS durant la saison humide dans le Val de Milluni. a, Profils des secteurs Pata Kkota et Jankho Kkota en amont la mine. b, Profils des eaux du fonds géochimique de la mine (V1) et des eaux légèrement contaminées (M3, G9). c, Profils des eaux du secteur minier de Milluni. d,

Profils des eaux en aval de la mine de Milluni. NB : Les barres verticales présentent l'écart type de chaque élément mesuré.

Figure III.5. Variation dans les profils de terres rares entre la saison humide (WS) et sèche (DS). a, Dans les eaux des effluents de la mine Milluni de l'effluent M1. Dans les eaux des effluents de la mine Milluni pour l'effluent M4. c, Dans les eaux sortant du lac Milluni Chico (M8) en aval de la mine Milluni. d, Dans les eaux sortant du lac Milluni Grande (G8) en aval de la mine Milluni.

Figure III.6. Microphotographies des sections polies (partie gauche) et esquisses d'interprétation des caractéristiques minéralogiques principales (partie droite). NB : py, pyrite ; sph, sphalérite ; aspy, arsénopyrite ; chpy, chalcopyrite ; gl, galène, sid, sidérite ; ank, ankérite ; r, réxine.

Figure III.7. Microphotographies des sections polies (partie gauche) et esquisses d'interprétation des caractéristiques minéralogiques principales (partie droite). NB : py, pyrite ; sph, sphalérite ; chpy, chalcopyrite ; aspy, arsénopyrite, sid, sidérite ; r, réxine.

Figure III.8. Efflorescences apparues dans les déchets miniers éloignés (M9) de la mine, notez les différentes couleurs de sels qui ont suscité un échantillonnage minutieux.

Figure III.9. Minéralogie des sédiments du bassin amont (P1) : a, Image rétrodiffusée (IR) détaillant la minéralogie riche en silicates primaires et en argiles ; b, IR montrant la présence de minéraux métalliques en traces ; 1, Détail IR « a » d'une diatomée (dt) ; 2, IR de chalcopyrite (chpy) ; 3, IR de monazite (mz) ; 4, Détail de l'image « b » en image secondaire d'une cassitérite (ct). NB : alb, albite ; qz, quartz ; fdK, feldspath potassique ; ill, illite ; bt, biotite ; an, anorthite-orthoclase ; ilm, ilmenite ; C, charbon ; FeO, oxyde de fer ; pl, plagioclase ; aspy, arsénopyrite ; py, pyrite ; wo, wolframite.

Figure III.10. Déchets miniers frais, riches en sulfures : images MEB et spectres EDS. Les points 1 et 2 sont détaillés dans la figure III.11. NB : py, pyrite ; sp, sphalérite ; chpy, chalcopyrite ; Aspy, arsénopyrite ; chlo, chlorite ; jt, jarosite.

Figure III.11. Images MEB secondaires de M10 montrant : a, sphalérite –sp- et chalcopyrite –chpy- altérées ; b, masse de jarosite –jt- contenant un petit grain de sphalérite et couverte par des plaques d'oxyde de silice –SiO- ; c, schwertmannite (sch) mélangée avec de l'illite –ill-, et leurs spectres EDS respectifs.

Figure III.12. Images MEB : a, anglésite –ang- ; b, pyrite –py- ; c, arsénopyrite –aspy- ; d, sphalérite –sp- ; e, mélange complexe de métaux lourds –MC- ; f, amas d'oxydes de fer (FeO) contenant de l'arsenic accompagné par des minéraux riches en étain –ct-.

Figure III.13. Images secondaires (SEI), rétrodiffusées (BEC) et rétrodiffusées en mode dit shadow (BES) : a, sulfate de plomb dans M10 (SEI) ; b, la même image que "a", mais en BEC montrant : la pyrite (py), le soufre natif (S) et le sulfate de plomb (PbSO) ; c, bismuthinite (Bi₂S₃) dans M10 (BEC) ; d, cassitérite (SnO₂) dans M10 (BEC) ; e, monazite (mz), quartz

(qz) et muscovite (ms) dans M10 (BEC) ; f, à gauche: oxyhydroxides de fer autour de la pyrite, à droite : les flèches blanches montrent les inclusions de cassitérite dans la masse pyritique dans M2 (BEC) ; g, étroit mélange de pyrite oxydée, de feuillets d'illite (ill) et goethite (gt) dans M2 (SEI, à vide partiel) ; h, oxyhydroxides de fer couvrent un grain minéral dans M6 (SEI) ; i, pyrite très altérée restée dans un amas d'oxyhydroxides de fer dans M6 (BES) ; j, sulfate précipité (mélantérite) pendant la saison sèche mélangé avec de la pyrite résiduelle dans M9 (BEC) ; k, grains de silicates (notamment, quartz) liés par mélange indissociable avec des phyllosilicates (illite) et des oxyhydroxides de fer dans G8 (BEC) ; l, détail du mélange intime entre phyllosilicates et oxyhydroxides de fer dans G8 (SEI).

Figure III.14. Images MEB des déchets miniers riches en sulfates de fer. a, image rétrodiffusée (IR) d'amas de sulfate de fer (mélantérite –ml-) et pyrite –py- ; A, agrandissement de l'image « a » montrant les faciès cristallines de la mélantérite (Image Secondaire, IS) ; B, agrandissement de l'image « a » montrant des plaquettes de goethite –gt- (IR) ; b, pyrite très altérée, gypse –gy- et mélantérite contenant Zn (IS) ; c, sphalérite –sp- en mélange avec mélantérite (IR).

Figure III.15. Association intime des argiles et oxyhydroxides de fer dans les sédiments du lac Milluni Grande. a, même image secondaire agrandie, présentée en Fig. III.13l. b, même secteur montré en mode rétrodiffusé : oxyhydroxides de fer (FeO), illite (ill) et leurs spectres EDS respectifs.

Figure III.16. Etude comparative entre les images MEB des échantillons avant la procédure de l'extraction séquentielle et les fractions résiduelles respectives après les extractions séquentielles : a, image rétrodiffusée (IR) de l'échantillon de sédiments lacustres de Milluni Grande avant l'application de la procédure (G8) ; b, IR du même échantillon (G8) suite à l'application de la procédure d'extraction séquentielle prolongée pour la lixiviation des sulfures ; c, IR de la fraction résiduelle du même échantillon (G8) produite par la procédure originale selon Leleyter et Probst (1999) ; d, dans cette dernière fraction la pyrite (py) a été détectée ; e, sédiment du fonds géochimique du secteur de Pata Kkota (P1) avant l'extraction séquentielle ; f, fraction résiduelle du même échantillon (P1) après l'application de l'extraction séquentielle prolongée pour la lixiviation des sulfures ; g, dans cette fraction résiduelle (de P1) la présence d'oxydes primaires bien préservés telle que la titanite (Ti) a été souvent détectée ; h, fraction résiduelle de déchets miniers (M10) où on note la présence de quartz (qz) et de mélantérite (ml), cette dernière étant issue de la reprécipitation à cause d'un lavage insuffisant. NB : ilm, ilménite ; mz, monazite ; ms, muscovite ; ill, illite ; wo, wolframite ; ct, cassitérite ; bt, biotite ; zr, zircon ; alb, albite ; aspy, arsénopyrite ; pl, plagioclase ; fdK, feldspath potassique ; C, charbon ; an, anorthite et anorthoclase ; dt, diatomée ; FeO, oxyhydroxide de fer ; ru, rutile.

Figure III.17. Proportions de zinc, arsenic, plomb, fer et étain liés aux différentes phases déterminées par extraction séquentielle (protocole modifié de Leleyter et Probst, 1999) appliquée à trois échantillons des sédiments et déchets du Val de Milluni. NB : P1, sédiments du fonds géochimique de l'amont du bassin ; M10, déchets miniers frais du site minier de Milluni ; G8, sédiments lacustres du Milluni Grande en aval de la mine.

Figure III.18. Spectres EXAFS au seuil K du Zn pour différents échantillons (<2mm) du Val de Milluni à gauche et plot des fonctions de distributions radiales (RSF) à droite, correspondantes pour chaque échantillon.

Figure III.19. Spectres EXAFS de différentes phases minéralogiques contenant du Zn. a, spectres en trait plein pour des expérimentation et lignes en pointillés pour les phases pures obtenues sur les références de : ZnO, zincite (ZnO) ; frank, frankilite (ZnFe₂O₄) ; ZnGoet, goethite contenant du Zn (α [Fe, Zn]OOH) ; ZnKer, kérolite avec du Zn en substitution ($\text{Si}_4(\text{Zn}_{0.75}\text{Mg}_{2.25})\text{O}_{10}[\text{OH}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ; ZnFh, Zn absorbé dans la ferrihydrite (5Fe₂O₃·9H₂O) ; ZnS, sphalérite ; willemite (Zn₂SiO₄) par Isaure *et al.* (2002) ; b, spectres de phases pures (d'après Juillot *et al.*, 2003) obtenus sur les références de : Flog+Zn, phlogopite avec du Zn en substitution ($\text{Zn} [\text{K}_{0.95} \text{Na}_{0.02} (\text{Mg}_{2.21} \text{Fe}_{0.52} \text{Al}_{0.10} \text{Ti}_{0.09} \text{Mn}_{0.02}) (\text{Si}_{2.78} \text{Al}_{1.22}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$) ; ill+Zn, illite contenant du Zn ($\text{K}_{0.73} \text{Ca}_{0.05} \text{Na}_{0.03} (\text{Al}_{1.28} \text{Fe}_{0.37} \text{Mg}_{0.38} \text{Ti}_{0.04}) (\text{Si}_{3.60} \text{Al}_{0.40}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ; TRZn, talc riche en Zn ($\text{Zn}_3 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ; TDZn, talc pauvre en Zn ($\text{Zn} (\text{Mg}_{2.98} \text{Zn}_{0.02}) \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ; frank, frankilite (ZnFe₂O₄).

Figure III.20. Spectres du sédiment du fond géochimique en ligne rouge comparé aux spectres de différentes kérolites (ZnKer003, $\text{Si}_4(\text{Mg}_{2.97} \text{Zn}_{0.03}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ; ZnKer070, $\text{Si}_4(\text{Mg}_{2.3} \text{Zn}_{0.7}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) et Zn substitué dans la montmorillonite (Redhill avec une teneur en Zn de 85 mg kg⁻¹, (Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂·nH₂O) d'après Isaure *et al.* (2005) ; et l'illite contenant du Zn (140 mg.kg⁻¹, $\text{K}_{0.73} \text{Ca}_{0.05} \text{Na}_{0.03} (\text{Al}_{1.28} \text{Fe}_{0.37} \text{Mg}_{0.38} \text{Ti}_{0.04}) (\text{Si}_{3.60} \text{Al}_{0.40}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) d'après Juillot *et al.* (2003).

Figure III.21. a, Spectres des échantillons du site minier (M10, déchets miniers et M2, sédiments du canal Milluni Chico) et de sphalérite (ZnS) ; b, fonctions de distribution radiale pour les échantillons considérés et la sphalérite (ZnS) ; c, ajustement du spectre de M2 avec ZnS et combiné à des oxyhydroxides de fer (ZnOxFe, composé majoritairement de Zn substitué dans la goethite). Les pourcentages donnés pour certains échantillons sont à titre indicatif.

Figure III.22. a, spectre EXAFS et modèle d'ajustement pour les déchets très oxydés (M6, <2 mm) avec oxyhydroxides de fer (ZnOxFe) et sphalérite (ZnS) ; b, fonction de distribution radiale (FDR) pour M6 comparé à ZnOxFe ; c, comparaison des FDR pour les deux fractions de déchets miniers oxydés (M6) ; d, comparaison de la fraction inférieure à 63 μm de M6 au spectre de goethite contenant du Zn (d'après Manceau *et al.*, 2000). Les pourcentages

donnés pour certains échantillons sont à titre indicatif. NB : MN3, fraction inférieure à 2 μ m de l'échantillon du profil du sol de la Mortagne du Nord pris dans l'intervalle de profondeur de 40-50 cm (Manceau *et al.*, 2000).

Figure III.23. Spectres EXAFS obtenus pour les sulfosels des déchets miniers distants de la mine pendant la saison sèche (M9) et fraction résiduelle de déchets miniers après extraction séquentielle (M10ES). a, Spectre M9 et comparaison avec Zn sous forme de sphère externe (Zn_6H_2O) ; b, Fonction de distribution radiale pour M9 ; c, Spectre du résidu d'extraction séquentielle après étape sulfures M10ES et comparaison avec Zn sous forme sphère externe (Zn_6H_2O) ; d, Fonction de distribution radiale pour M10ES. Les pourcentages donnés pour certains échantillons sont à titre indicatif.

Figure III.24. a, Spectre EXAFS pour le sédiment lacustre G8 inférieur à 2 mm et son ajustement avec des spectres de Zn sous forme de sphère externe (Znaq) et associé aux oxyhydroxides de fer ; b, fonction de distribution radiale pour G8 inférieur à 2 mm montrant un premier pic à 1,7 Å ; c, spectre pour la fraction inférieure à 63 μ m comparé au spectre de Zn en substitution dans la goethite (d'après Manceau *et al.*, 2000) ; d, comparaison des spectres des fractions granulométriques de G8, où G8 représente la fraction inférieure à 2 mm et G8inf63 la fraction inférieure à 63 μ m ; e, comparaison des spectres de G8 : avant et après l'application de l'extraction séquentielle ; f, comparaison et ajustement entre les deux fractions résiduelles résultant de l'application de l'extraction séquentielle en utilisant la procédure originale (G8ES) et celle incluant l'étape sulfures (G8ES2). Les pourcentages donnés pour certains échantillons sont à titre indicatif. NB : MN3, fraction inférieure à 2 μ m de l'échantillon du profil du sol de Mortagne du Nord pris dans l'intervalle de profondeur de 40-50 cm (Manceau *et al.*, 2000).

Figure III.25. Profils de REE normalisés par rapport au PAAS des différentes fractions issues de l'extraction séquentielle réalisée sur les sédiments du fonds géochimique granitique (P1), les déchets miniers (M10) et les sédiments lacustres du lac de Milluni Grande (G8).

Figure III.26. a, canal by-pass et détail du niveau d'eau pendant la saison humide, notez la verdure du secteur aplani de la vallée ; b, même secteur avec la trace du canal by-pass en saison sèche, notez les couleurs ocrées de la plaine de la vallée ; b', détail du niveau d'eau dans le canal ; c, deux photos montrant le niveau du réservoir d'eau du Zongo pendant la saison humide ; d, même réservoir d'eau pendant la saison sèche : notez la diminution du niveau d'eau.

Figure III.27. Point M4, effluent acide de la Mine de Milluni à faible débit assez turbide pendant la saison sèche.

Figure III.28. a, Moulin où est ajouté la chaux à une fraction du canal fournisseur d'eau à La Paz ; b, Détail du moulin ; c, Mélange des eaux avec la chaux dans la partie restante du canal.

Figure III.29. Spectre DRX des précipités formés à partir de l'échantillon d'eau M6 non acidifiée après 6 mois de stockage, où on observe un mélange de jarosite et schwertmannite.

Figure III.30. Diagrammes des REE normalisées au PAAS pour différents minéraux et roches. a, profils des REE pour l'épidote de Vierkiseest, le feldspath potassique d'Albuquerque, le grenat de Peña Negra, l'orthoclase, la muscovite et la biotite du granite du Brézouard. b, profils des REE pour les monazites a, b, c de Taquésí, le granite Huayna Potosi (HPG), la monazite et l'apatite de Pedrobernardo, la monazite de Manangototry, l'apatite et le plagioclase du granite de Brézouard. NB : ⁰, d'après cette étude ; ¹, d'après Bea (1996) ; ², d'après Aubert *et al.* (2001) ; ³, Poitrasson (*pers. comm.*).

Figure III.31. Profils des REE des différentes fractions des sédiments de fonds du cours d'eau (P1), des déchets miniers (M10) et des sédiments lacustres de Milluni Grande (G8) normalisés par les teneurs en REE de l'apatite de Pedrobernardo (d'après Bea, 1996).

Figure III.32. a, profils de REE normalisés au PAAS de la fraction soluble à l'eau de déchets miniers (M10) et des sédiments lacustres (G8) ; des eaux de l'effluente de la mine M1 (cours d'eau très proche des déchets miniers M10) et des eaux du lac Milluni Grande (G8) ; b, la fraction soluble à l'eau des déchets miniers (M10) et des sédiments lacustres de Milluni Grande (G8) normalisée par les teneurs en REE des eaux de M1 et G8, respectivement. NB : fsale, fraction soluble à l'eau.

Figure III.33. Profils des REE normalisés par rapport à l'apatite de Pedrobernardo (Bea, 1996) pour les fractions de matière organique (FMO) obtenues lors de l'extraction séquentielle des sédiments du fonds géochimique du bassin amont (P1) et des sédiments lacustres du Milluni Grande (G8).

Figure III.34. Profils des REE normalisés par rapport à l'orthoclase (d'après Aubert *et al.*, 2001) pour les fractions résiduelle (FR) obtenues lors de l'extraction séquentielle des sédiments du fonds géochimique du bassin amont (P1), des déchets miniers (M10) et des sédiments lacustres du Milluni Grande (G8).

Figure III.35. Relations log-log entre $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ et SO_4^{2-} (à gauche) et Fe^{2+} et SO_4^{2-} (à droite). Les symboles en noir représentent les eaux en saison humide (WS), alors que les symboles blancs correspondent à la saison sèche (DS) ; PK : eaux du secteur de Pata Kkota ; JK : eaux du secteur de Jankho Kkota ; MB : eaux drainant le fonds géochimique de la mine et les secteurs faiblement contaminés ; MC : eaux du secteur de Milluni Chico ; MG : eaux du secteur de Milluni Grande.

Figure III.36. Facteur d'enrichissement pour Zn et As dans les eaux de surface pour le bassin de Milluni normalisés par rapport à la croûte terrestre (d'après, Wedepohl, 1995). NB : FG, Fonds Géochimique ; SH, saison humide et SS, saison sèche.

Figure III.37. Normalisation des eaux de surface du bassin de Milluni par rapport à différents minéraux : a, apatite, granite Pedrobernardo (Bea, 1996) ; b, monazite du bassin de Taquésí (ce travail) ; c et d, orthoclase et plagioclase, respectivement du granite Brézouard (Aubert *et al.*, 2001).

Figure III.38. Comparaison entre les profils des REE normalisées au PAAS dans la phase dissoute (Eau) et les Matières En Suspension (MES) en J5, pendant la saison humide (WS). L'appauvrissement observé des LREE dans la phase dissoute semble lié à la rétention des LREE dans les colloïdes des MES.

Figure III.39. Relations entre anomalies en cérium (Ce^*) et (a) pH et (b) Eh. $Ce^* = 0.7$ permet de différencier les eaux contaminées de celles qui le sont peu ou pas. NB, SH : saison humide, SS : saison sèche.

Figure III.40. Comparaison entre profils de l'eau et des précipités normalisés au PAAS dans l'échantillon M6.

Figure III.41. Relation entre la concentration moyenne totale en terres rares (exprimée en log) dans la phase dissoute et le pH. Les symboles en bleu foncé et rouge représentent les concentration en saison humide et saison sèche, respectivement. NB : SH, saison humide ; SS, saison sèche.

Figure III.42. Relation entre teneur en MES et pH pour différents cours d'eau dans le Val de Milluni et dans le monde. Les données présentées sont issues de ce travail pour les cours d'eau du Val de Milluni (P5, J5, V1, G8, G9), l'effluent de la mine Chojlla et les rivières Unduavi et Taquésí ; Seyler et Boaventura (2003) pour le Solimoes (à Santo Antonio) et l'Amazones (à Itacoatiara) ; Gaiero *et al.* (2003) pour le Rio Negro (à Gral. Conesa) ; Depetris et Kempe (1993) pour le Parana (à Parana) ; Shafer *et al.* (1997) pour le Milwaukee (North Branche) ; Gaillardet *et al.* (1999a) pour la Seine (Ile de Saint Louis) ; Brunel (2005) pour le Lez (B14 en aval du site minier) ; Schäfer et Blanc (2002) pour la Garonne (Gironde).

Figure III.43. Comparaison entre les teneurs en métaux lourds des MES des eaux de Milluni, des fleuves et rivières d'Amérique sans contamination majeure, des fleuves et rivières d'Europe avec contamination anthropique et des MES d'autres sites miniers, normalisées par rapport à la composition de la croûte supérieure (Wedepohl, 1995) en échelle logarithmique. La surface en jaune montre la gamme des teneurs en métaux dans des eaux peu anthropisées. Les flèches au niveau des teneurs en métaux dans le Val de Milluni, signalent les déplacements des teneurs par rapport aux cours d'eau peu anthropisés. Les données présentées sont issues de : Seyler et Boaventura (2003) pour le Solimoes (à Santo Antonio) et l'Amazones (à Itacoatiara) ; Gaiero *et al.* (2003) pour le Rio Negro (à Gral. Conesa) ; Depetris *et al.* (2003) pour le Parana (à Parana) et l'Uruguay (à Gualaguaychu) ; Schäfer *et al.* (1997) pour le Milwaukee (North Branche) ; Gaillardet *et al.* (1999a) et Grousset *et al.* (1995) pour les valeurs de Sn dans d'autres cours d'eau ; Gaillardet *et al.*

(1999a), Grousset *et al.* (1995) et Gordeev *et al.* (2004) pour les valeurs de Cd dans d'autres cours d'eau ; Grousset *et al.* (1995) et Gordeev *et al.* (2004) pour les valeurs d'As dans d'autres cours d'eau ; Gaillardet *et al.* (1999a) pour la Seine (Ile de Saint-Louis) ; Brunel (2005) pour le Lez (BC, après le barrage Castillon) ; Schäfer et Blanc (2002) pour la Garonne (Gironde) ; Brugmann (1995) pour l'Elbe (à Schnackenburg-Boizenburg) ; Brunel (2005) pour le Lez (B11, en aval du site minier) ; Prieto (1998) pour la zone de Marmato (à DM1, effluent de la mine à pH 3, et Qpa, pour les eaux de Marmato après la mine à pH 7).

Figure III.44. Variation saisonnière et spatiale des métaux dans les MES des eaux du Val de Milluni normalisées par rapport à la croûte supérieure (échelle log). La surface en grisé représente la composition des MES en métaux des cours d'eau peu contaminés. NB : HS, saison humide ; SS, saison sèche ; MGL, lac du Milluni Grande ; HPG, granite de Huayna Potosi.

Figure III.45. a, b Variations spatiale d'amont en aval (P5 à G13) du Kd. b,c Relation entre Kd et pH dans les eaux du Val de Milluni pour les différents métaux. NB : SH, saison humide ; SS, saison sèche.

Figure III.46. Distribution des métaux (Fe, Zn, As) entre la phase dissoute (Eau) et en suspension (MES), et leur variation spatiale d'amont en aval (P5 à G13) dans le Val de Milluni, en saisons hydrologiques contrastées.

Figure III.47. Distribution (en %) des métaux (Cd, Pb, Sn) entre la phase dissoute (Eau) et en suspension (MES), et leur variation spatiale d'amont en aval (P5 à G13) dans le Val de Milluni, en saison hydrologiques contrastées.

Figure IV.1. Régions voisines de Milluni et activités potentiellement affectées par les transferts de la contamination minière de la région de Milluni.

Figure VI.2. Surface considérée pour le calcul des stocks en métaux dans les sédiments du lac Ventanani (V1). Ce lac présente une granulométrie fine uniquement dans le secteur souligné en jaune, les autres versants sont affectés par des pentes très importantes avec très peu de sédimentation fine. La pente est aussi très marquée en profondeur, en effet ce petit lac (0.45 km²) atteint jusqu'à 27 mètres de profondeur.

Figure IV.3. Images satellitaires obtenues avec Google Earth et surfaces sédimentaires issues de l'exploitation minière définies à l'aide de MapInfo. NB : J8, canal temporaire des drainages acides provenant de la mine ; M10, déchets miniers frais ; M2, sédiments contaminés du lac Milluni Chico peu oxydés ; M6, déchets miniers très oxydés (pointillé en rouge) ; M9, déchets miniers oxydés avec des précipités par évapotranspiration ; M8, sédiments du Lac de Milluni Chico ; G8, sédiments du lac Milluni Grande.

Figure IV.4. Proportion de métaux lourds selon les stocks calculés pour le Val de Milluni.

Figure IV.5. Stocks de métaux lourds (en tonnes, t) selon les secteurs dans le Val de Milluni.

Figure IV.6. Stocks de Cd (en tonnes, t) selon les secteurs dans le Val de Milluni.

- Figure IV.7. Rapport entre Fe et les autres métaux lourds dans les stocks de déchets miniers frais (M10) et dans le stock calculé pour l'aval de la mine dans le Val de Milluni.
- Figure IV.8. Facteurs d'enrichissements (FE) des métaux lourds par rapport à la croûte terrestre pour les déchets miniers frais (M10) et les déchets en aval de la mine dans le Val de Milluni.
- Figure IV.9. Rapport entre les stocks en métaux lourds par unité de surface des zones affectées par l'activité minière et le fonds géochimique de la mine (V1).
- Figure IV.10. Rapport entre les stocks en métaux lourds par unité de surface du lac Milluni Grande affecté par l'activité minière et le fonds géochimique de la mine (V1).
- Figure IV.11. Bilan hydrologique estimé pour le lac Milluni Grande. En gris, pourcentage de remplissage du lac de Milluni Grande ; en vert, le volume de recharge du lac ; en bleu le volume d'eau précipitée. On peut remarquer qu'autour du mois d'octobre, le niveau du lac arrive à son minimum pour commencer à être rechargé par les pluies dès mi-novembre.
- Figure IV.12. Variations saisonnières des concentrations de As, Pb et Zn juxtaposées aux variations des précipitations de la région pour la période janvier 2003-juin 2004 pour le point de suivi M1.
- Figure IV.13. Débits et flux exportés de Zn, Mn, Cu, Ni et Cd en phase dissoute dans l'axe central du Val de Milluni pour des saisons climatiques contrastées. NB : SH, saison humide ; SS, saison sèche.
- Figure IV.14. Flux exportés de Fe, As ; Sn et Pb en phase dissoute dans l'axe central du Val de Milluni pour des saisons climatiques contrastées. NB : SH, saison humide ; SS, saison sèche.
- Figure IV.15. Photos de la Rivière Milluni : a, Origine du cours d'eau de la rivière Milluni à la sortie du barrage de Milluni Grande ; b, la rivière Milluni au point d'échantillonnage G10 (§ Fig. II.8).
- Figure V.1. Localisation schématique des carottes étudiées dans le Val de Milluni.
- Figure V.2. Colonne stratigraphique de la carotte de Milluni Grande.
- Figure V.3. Variations de paramètres physico-chimiques le long de la carotte du lac de Milluni Grande.
- Figure V.4 Distribution des taux de sédimentation en fonction de la surface des lacs. Trois catégories distinctes peuvent être observées : grand (G), moyen (M) et petits (P) lacs. Le lac Milluni Grande (LMG) se trouve en dessous de la moyenne (moy) des taux de sédimentation des petits lacs (P moy) et des lacs moyens (M moy), et au-dessus de la moyenne des grands lacs (G moy). Les données pour les grands lacs sont majoritairement celles utilisées par Hinderer et Einsele (2001) ; les autres tailles de lacs et quelques grands lacs ont été compilés de plusieurs autres publications (Boulangé *et al.*, 1981 ; Brush *et al.*, 1982 ; Callender *et al.*, 1989 ; Callender et Robbins, 1993 ; Abbott *et al.*, 1997 ; Erten, 1997 ; Boma et Rogala, 1998 ; Findlay *et al.*, 1998 ; Boma, 1999 ; Goslar *et al.*, 1999 ; Dean et Schwalb, 2000 ; Benoit et Rozan, 2001 ; Boyle, 2001 ; Brenner *et al.*, 2001 ; Cisterna *et*

al., 2001 ; Appleby, 2004 ; Birks *et al.*, 2004 ; Byrne *et al.*, 2004 ; Couillard *et al.*, 2004 ; Colombo *et al.*, 2005 ; Flower *et al.*, 2006 ; Dixit *et al.*, *in press*).

Figure V.5. a) Valeurs de densité et du ^{210}Pb dans la section de la carotte où la datation a été possible par cette méthode. b) Taux de sédimentation exprimée en $\text{g.cm}^{-2}\text{y}^{-1}$, et âge des sédiments. c) Taux de sédimentation exprimé en mm/y et âge, d) zoom sans la section superficielle. A droite colonne sédimentaire et âge des portions.

Figure V.6. Profils de concentrations en fonction de la profondeur pour Al, Ba, U, Sc, Th, REE.

Figure V.7. Profils de concentrations en fonction de la profondeur pour Zn, Cd, Mn, Cu, Co et Ni.

Figure V.8. Relations entre les concentrations en Mn, Cd, Zn, Co, Cu et Ni et le pH dans les sédiments de la carotte G0.

Figure V.9. Relations entre Eh et concentrations en Mn, Zn, Cd des sédiments de la carotte G0 ; le point encerclé concerne la portion basale de la carotte. A gauche, relation considérant l'intégrité de la carotte ; à droite, relation sans prendre en compte la portion basale de la carotte.

Figure V.10. Relations entre Eh et concentrations en Cu, Co, Ni des sédiments de la carotte G0 ; le point encerclé représente la portion basale de la carotte. A gauche : relation considérant l'intégrité de la carotte ; à droite : relation sans prendre en compte la portion basale de la carotte.

Figure V.11. Profils de concentrations en Fe, As, Ag, Sn, Pb et Bi, en fonction de la profondeur de la carotte G0. A droite se trouve la colonne stratigraphique à l'échelle des profils des éléments, donnée à titre indicatif pour permettre de repérer les conditions sédimentaires correspondant à chaque portion de la carotte (plus de détail voir Fig.V.2).

Figure V.12. Relations entre la concentration en Fe et le pH (à gauche) et Eh (à droite) dans la carotte G0.

Figure V.13. Relations entre concentrations en As, Ag, Sn, Pb, Bi et pH des sédiments de la carotte G0. A gauche relation considérant l'intégrité de la carotte ; à droite, relation pour la partie supérieure de la carotte.

Figure V.14. Relations entre concentrations en As, Ag, Sn, Pb, Bi et Eh; des sédiments de la carotte G0. A droite relation considérant l'intégrité de la carotte ; à gauche, relation pour la partie supérieure de la carotte.

Figure V.15. Profils de teneurs en C et N (a) et du rapport C/N (b) dans la carotte de Milluni Grande (G0). A droite, colonne stratigraphique de la carotte.

Figure V.16. Variation $\delta^{15}\text{N}$ (a) et $\delta^{13}\text{C}$ (b) le long de la carotte de Milluni Grande (G0). A droite, colonne lithologique de la carotte.

Figure V.17. La partie supérieure indique les valeurs de fractionnement de $\delta^{13}\text{C}$ pour différentes origines biologiques et pour des sédiments des lacs Pickerel et Minnesota (modifié d'après Dean et Schwalb, 2000), ainsi que pour les données de la carotte de lac Milluni Grande

(en plus clair). La partie inférieure montre le cycle du carbone et le fractionnement $\delta^{13}\text{C}$ dans l'environnement (selon Leng et Marshall, 2004).

Figure V.18. Diagramme $\delta^{13}\text{C}$ versus C/N pour les données de sédiments de la carotte G0 du lac Milluni Grande. Sont figurées par carrés les zones correspondants aux valeurs usuelles des algues, des plantes terrestres C3 et C4. Les points en noirs sont ceux de la section superficielle et inférieure de la carotte. Les carrés grisés représentent les valeurs de la section intermédiaire.

Figure V.19. Spectres XRD pour les différents niveaux des sédiments de la carotte de Milluni Grande. NB : Qz, raies de quartz ; ill, raies d'illite.

Figure V.20. Détail des diffractogrammes analysés pour des sédiments de 6 niveaux différents de la carotte G0.

Figure V.21. Colonne stratigraphique détaillée et images MEB rétrodiffusées et secondaires pour différents niveaux de la carotte du lac de Milluni Grande (G0). NB : éch, échelle de l'image ; a) pyrite (py, éch 10 μm) altérée dans les niveaux superficiels (-10 cm) de la carotte ; b) cassitérite (ct, éch 5 μm) dans le même niveaux ; c) amas d'oxyhydroxides de fer riches en As et Zn (éch 5 μm) à 10 cm de profondeur ; d) zoom du secteur riche en Zn (éch 1 μm) comportant probablement de la zincocopiatite indiqué par des fléchettes ; e) aspect général (éch 200 μm) des sédiments à 13,5 cm de profondeur : mélange de sulfures et d'oxyhydroxides de fer indifférenciés (oxFe) et jarosite (jt), ainsi que de silicates comme l'illite (ill) et feldspaths potassiques (FK) ; e') zoom du secteur encadré en blanc de l'image « e » éclaircie pour mieux montrer les amas d'oxyhydroxides de fer, au-dessous graphique explicatif de l'image ; f) détail d'image rétrodiffusée (éch 10 μm) des sulfures comme la sphalérite (sp), la chalcopirite (chpy), ainsi que des silicates : quartz (qz) et chlorite (chl), dans le niveau à 13,5 cm de profondeur ; g) image secondaire (éch 10 μm) du même secteur que l'image f, qui montre la surface altérée des sphalérites et chalcopirites, la flèche indique le grain de pyrite plus facile à distinguer car il est moins altéré ; h) aspect général d'un niveau de sables grossiers (éch 100 μm) très riche en sulfures très bien préservés à 24 cm de profondeur ; i) détail (éch 10 μm) de l'arsénoxyrite (Aspy) trouvé dans le même niveau que l'image h ; j) niveaux à 35 cm de profondeur de sables moyens (éch 200 μm) riches aussi en sulfures et silicates comme la biotite (biot) ; k) niveau de pelites (éch 100 μm) à 42 cm de profondeur de la carotte, qui contient aussi de sulfures et de silicates.

Figure V.22. Relation entre les concentrations en éléments métalliques et le contenu en carbone de la carotte G0.

Figure V.23. Profils des concentrations en U, REE, Th, Ba, Al normalisées par rapport au Sc.

Figure V.24. Facteur d'enrichissement (FE) calculé par rapport à la croûte supérieure (UC) pour les éléments du groupe «A» de la carotte de Milluni Grande.

- Figure V.25. Facteur d'enrichissement (FE) calculé par rapport au niveau de base de la carotte (49.5 cm) pour les éléments du groupe «A» de la carotte G0 de Milluni Grande.
- Figure V.26. Profils des éléments du groupe «B» normalisés par Sc.
- Figure V.27. Facteurs d'enrichissement (FE) des éléments du groupe B calculé à partir de différentes valeurs de référence : croûte supérieur (UC), fonds géochimique (RB) de l'amont du bassin (P2) et section basale de la carotte (niveaux à 49.5 cm de profondeur). Le FE utilisant le fonds géochimique régional (RB) n'a pas pu être établi pour le Mn car cet élément n'a pas pu être déterminé. A droite profils stratigraphiques, les flèches représentant les variations du FE.
- Figure V.28. Profils des éléments du groupe «C» normalisés par Sc et corrélation avec des niveaux sableux indiqué par flèches noires dans la colonne stratigraphiques.
- Figure V.29. Facteurs d'enrichissement (FE) des éléments du groupe C calculé à partir de différentes valeurs de référence : croûte supérieur (UC), fonds géochimique (RB) de l'amont du bassin (P2) et section basale de la carotte (niveaux à 49.5 cm de profondeur). Le FE utilisant le fonds géochimique régional (RB) n'a pas pu être établi pour le Fe car cet élément n'a pas pu être déterminé. A droite profils stratigraphiques, les flèches représentant les variations du FE.
- Figure V.30. Relation entre la profondeur et l'âge de la carotte G0 du lac Milluni Grande datée par ^{210}Pb qui permet de définir une droite de régression pour l'âge des différents niveaux de la carotte, à partir de laquelle une interpolation pour des niveaux non datés est possible.
- Figure V.31. Marc Roulet présente la carotte qui vient d'être récupérée du lac Minulli Grande. On peut observer clairement une variation marquée des couleurs de l'orange au marron grisâtre depuis la surface vers la section basale de la carotte.
- Figure V.32. Relation entre le taux sédimentaire et l'âge de la carotte de Milluni Grande (G0) datée au ^{210}Pb . L'extrapolation de la droite de régression permet d'estimer l'âge de la section basale de la carotte à 1558 AD.
- Figure V.33. Photographie de l'aspect des tourbières du Val de Milluni.
- Figure V.34. Profil simplifié des variations des paramètres physico-chimiques le long de la carotte du lac de la Tourbière de Milluni Grande Salida. A droite colonne stratigraphique à l'échelle des profils simplifiés des paramètres physico-chimiques.
- Figure V.35. Relations entre les fluctuations des valeurs d'Eh et les intercalations clastiques de la carotte du lac de la Tourbière de Milluni Grande Salida.
- Figure V.36. Profils de ^{210}Pb (à gauche) et des vitesses de sédimentation (à droite) et âge correspondant à chaque niveau dans la section supérieure de la carotte du lac de la Tourbière de Milluni Grande Salida.
- Figure V.37. Profils des concentrations des éléments associés dans le groupe I (Al, Sc, U, REE, Ba, Fe).

- Figure V.38. Relations entre concentrations des éléments du groupe I et densité pour chaque niveau de la carotte.
- Figure V.39. Profils de concentration des éléments du groupe II liés au minerai du gisement de Milluni dans la carotte de Tourbière de Milluni Grande Salida.
- Figure V.40. Evolution des teneurs en carbone (%C), azote (%N) et du rapport C/N avec la profondeur pour la carotte de la Tourbière de Milluni Grande Salida (T4).
- Figure V.41. Evolution des $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$ avec la profondeur pour la carotte de la Tourbière de Milluni Grande Salida.
- Figure V.42. Profils de concentration totale de Ca (en haut à gauche) et normalisé par Sc (en haut à droite). Relation Ca/Sc versus %C (en dessous) qui indique l'existence d'un contrôle biologique de Ca dans la tourbière de Milluni Grande Salida. La valeur pour l'intervalle 8-7 cm de profondeur de la carotte (daté entre 1957 et 1962) est en dehors de cette relation, en raison de l'influence de l'activité minière dans l'apport de Ca atmosphérique à cette période.
- Figure V.43. Profils des concentrations de Ba, Al, U et Ag normalisées par Sc et relation entre les concentrations normalisées et la teneur en carbone des sédiments de la carotte de la Tourbière de Milluni Grande Salida. NB : Année, âge obtenu par ^{210}Pb ; tendance naturelle, est la droite de régression ; Limite Conf. A 95 %, intervalle de confiance de la relation à 95% ; Limite Pred., intervalle de prédiction statistique de la relation à 95%.
- Figure V.44. Profils des concentrations de Zn, Cd et W normalisées par Sc et relation entre les concentrations normalisées et la teneur en carbone des sédiments de la carotte de la Tourbière de Milluni Grande Salida. NB : Année, âge obtenu par ^{210}Pb ; tendance naturelle, est la droite de régression ; Limite Conf. A 95 %, intervalle de confiance de la relation à 95% ; Limite Pred., intervalle de prédiction statistique de la relation à 95% ; les valeurs encerclées en ligne de points sont exclues des droites de régression.
- Figure V.45. Profils des concentrations de Co, Mn et Fe normalisées par Sc et relation entre les concentrations normalisées et la teneur en carbone des sédiments de la carotte de la Tourbière de Milluni Grande Salida. NB : Année, âge obtenu par ^{210}Pb ; tendance naturelle, est la droite de régression ; Limite Conf. A 95 %, intervalle de confiance de la relation à 95% ; Limite Pred., intervalle de prédiction statistique de la relation à 95% ; les valeurs encerclées en ligne de points sont exclues des droites de régression.
- Figure V.46. Profils des concentrations de Sn, Pb, As et Ni normalisées par Sc et relation entre les concentrations normalisées et la teneur en carbone des sédiments de la carotte de la Tourbière de Milluni Grande Salida. NB : Année, âge obtenu par ^{210}Pb ; tendance naturelle, est la droite de régression ; Limite Conf. A 95 %, intervalle de confiance de la relation à 95% ; Limite Pred., intervalle de prédiction statistique de la relation à 95% ; les valeurs encerclées en ligne de points sont exclues des droites de régression.

Figure V.47. Profils des concentrations de Cu, Bi et REE normalisées par Sc et relation entre les concentrations normalisées et la teneur en carbone des sédiments de la carotte de la Tourbière de Milluni Grande Salida. NB : Année, âge obtenu par ^{210}Pb ; tendance naturelle, est la droite de régression ; Limite Conf. A 95 %, intervalle de confiance de la relation à 95% ; Limite Pred., intervalle de prédiction statistique de la relation à 95% ; les valeurs encerclées en ligne de points sont exclues des droites de régression.

Figure V.48. Ex Lagune d'Ayllaico drainée accidentellement en 1963 par l'avancée des constructions de galeries souterraines dans le secteur de la Mine de Milluni.

Figure V.49. A : position approximative de l'obtention de la carotte de la tourbière du Zongo (T1) ; B : Localisation exacte de la carotte de Zongo (T1) dans une simulation de relief d'après Google Earth, avec a : Glacier du Hauyna Potosí, b : lac du Zongo, c : lac du Pata Kkotha, d : lac Jankho Kkotha, e : lac Milluni Grande ; C : Couloir de connexion des vallées Zongo et Milluni avec en jaune le sens des vents prédominants du versant amazonien vers l'altiplano.

Figure V.50. Variation verticale des paramètres physico-chimiques (Eh, pH, densité) dans la carotte du Zongo et à droite colonne stratigraphique correspondante. NB : les points en jaune signalent les niveaux analysés géochimiquement.

Figure V.51. Colonne stratigraphique et niveaux datés au ^{210}Pb et ^{14}C de la carotte de la tourbière du Zongo.

Figure. V.52. Depuis le cimetière situé dans le Val de Milluni, vue vers le Col du Zongo. Noter dans le Val de Milluni le ciel ensoleillé, alors que dans le Val de Zongo le ciel est complètement bouché. Les nuages s'arrêtent au col du Zongo.

Figure V.53. Détail du site d'échantillonnage de la tourbière du Zongo : à gauche, sa position par rapport au lac du Zongo, où il est possible d'apprécier qu'elle se situe sur une sorte de ressaut dans la paroi sud du Val du Zongo ; b : zoom du secteur de la tourbière pour montrer sa taille relative à 4603 m a.s.l..

Figure V.54. Profil du ^{210}Pb (à gauche) et de la vitesse (taux) de sédimentation (à droite) de la surface de la carotte de la tourbière du Zongo.

Figure V.55. Profils des concentrations des éléments du groupe 1 et profil de densité pour la carotte de la tourbière du Zongo. A droite : colonnes stratigraphiques de la carotte.

Figure V.56. Profils des concentrations en Ca et Mn qui forment un sous-groupe du groupe 1 pour la carotte de la tourbière du Zongo. A droite : colonne stratigraphique de la carotte.

Figure V.57. Profils de concentrations des éléments du groupe 2 pour la carotte de la tourbière du Zongo. En bas : colonne stratigraphique de la carotte.

Figure. V.58. Profils de concentrations pour Fe et Cu sensibles au changement d'Eh pour la carotte de la tourbière du Zongo. A droite : colonne stratigraphique de la carotte.

- Figure V.59. Profils logarithmiques des concentrations des éléments du groupe 3. En bas : colonne stratigraphique de la carotte.
- Figure V.60. Profils des teneurs (en %) de C et N, et du rapport C/N pour la tourbière de Zongo. A gauche : colonne stratigraphique de la carotte de Zongo.
- Figure V.61. Variation des isotopes de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$ pour la tourbière de Zongo.
- Figure V.62. Profils des concentrations normalisées au Sc des différents éléments Al, Ti, Ba, REE et Th et relation entre les concentrations normalisées et la teneur en C pour la tourbière du Zongo.
- Figure V.63. Profils des concentrations normalisés au Sc pour As, W et U et relations entre les concentrations normalisées et la teneur en C pour la tourbière du Zongo.
- Figure V.64. Profils des concentrations normalisées au Sc du Co, Bi, Cu, Fe et Mn, et relations entre les concentrations normalisées et la teneur en C pour la tourbière du Zongo.
- Figure V.65. Profils des concentrations normalisées pour Ca et des éléments du groupe 3, ainsi que leurs relations avec la teneur en carbone dans la carotte de la tourbière du Zongo.
- Figure V.66. Profils de concentrations normalisées pour Sn, Pb et Zn, ainsi que leurs relations avec la teneur en carbone pour la carotte de la tourbière du Zongo.
- Figure V.67. Evolution des profils des enrichissements calculés pour des éléments du groupe 1 par référence aux niveaux de références 84.5 (gauche) et 20.5 cm (droite) de profondeur de la carotte de Zongo.
- Figure V.68. Evolution des profils des enrichissements calculés pour Mn, Ca et Sn par référence aux niveaux de références 84.5 (gauche) et 20.5 cm (droite) de profondeur de la carotte de Zongo.
- Figure V.69. Evolution des facteurs d'enrichissement des éléments du groupe 2 calculés par rapport au niveau 20.5 cm de profondeur de la carotte de Zongo.
- Figure V.70. Evolution des facteurs d'enrichissement des éléments du groupe 3 calculés par rapport au niveau 20.5 cm. de profondeur de la carotte de Zongo.
- Figure V.71. Simulation du relief (obtenue avec le logiciel Google Earth) où il est possible d'observer la proximité entre la zone urbaine d'El Alto et la région étudiée.
- Figure V.72. Evolution de la population d'El Alto (Pop) et variation de la concentration de Zn (gauche) et Pb (droite) dans la carotte du Zongo pour le siècle dernier, ainsi qu'une modélisation de la croissance de la population d'El Alto (Pop mod).
- Figure VI.1. Discrimination des types d'eaux de surface dans des contextes naturels et de contamination minière d'après la relation entre pH et Eh pour les eaux de surface (d'après Garrels et Christ, 1965). Positionnement des eaux du bassin de Milluni : la flèche montre l'évolution amont-aval des eaux du bassin de Milluni ; les eaux de l'amont du bassin (en bleu) sont proches de celles d'origine souterraine et des eaux de pluies ; en vert, les eaux du fonds géochimique minéralisé sont encore dans le domaine des eaux des pluies et des rivières

bien que plus proche du domaine des eaux de mines ; finalement, les eaux de la mine, ainsi que la majorité des eaux en aval de la mine, sont dans le domaine des eaux affectées par l'activité minière, avec les Eh les plus oxydants enregistrés en aval de la mine dans le lac de Milluni Grande.

Figure VI.2. Relation entre teneur en métaux et pH selon les types d'associations minérales riches en sulfures (d'après de Smith *et al.*, 1994). Les eaux de Milluni semblent similaires aux types d'associations riches en pyrite-sphalérite-galène-chalcopirite, pauvres en carbonates et riches en pyrites dans des roches acides altérées.

Figure VI.3. Différents types de drainages acides (Smith *et al.*, 1994) et localisation du type d'AMD de la mine de Milluni.

Figure VI.4. Section transversale du Val de Milluni dans le secteur de la Mine de Milluni (page précédente). Cette zone présente des environnements allant de zones sans perturbation par l'activité minière (lac de Ventanani) aux zones à déchets miniers sur le secteur de Milluni Chico (M6). Bien que la région soit entièrement minéralisée, la génération des eaux acides n'a lieu que dans le secteur affecté par l'activité minière. NB : WS, saison humide ; DS, saison sèche.

Figure VI.5. Courbes d'absorption des métaux lourds sur des hydroxydes de fer (Smith, 1991).

Figure VI.6. Cycle complet des phénomènes physiques, chimiques et biologiques du Val de Milluni.

Liste des tableaux

- Tableau I.I. Quelques minéraux riches en arsenic (Matera, 2001 ; Dictor *et al.*, 2004).
- Tableau I.II. Types de roches encaissantes des minéralisations riches en sulfures : pouvoir tampon relatif (NP) et génération d'acidité potentielle (AP) d'après Plumlee (1999).
- Tableau II.I. Concentrations des blancs d'échantillonnage en nanogramme par litre (ng l⁻¹).
- Tableau II.II. Validation des attaques de digestion des solides. Dans la deuxième colonne à gauche les valeurs certifiées pour le standard de sédiments (STDS 02), au centre les résultats obtenus, à droite les résultats obtenus sur les blancs de manipulations.
- Tableau II.III. Schéma d'extraction séquentielle modifié de Leleyter et Probst (1999).
- Tableau II.IV. Limite de détection pour les ETM analysés à la microsonde Camebax (mg Kg⁻¹). NB : Nd : pas de données.
- Tableau II.V. Classes définies par l'index de géoaccumulation.
- Tableau III.I. Paramètres physico-chimiques et concentrations des éléments majeurs des eaux de surface des points principaux du bassin de Milluni. NB : WG WHO, normes guides pour la consommation d'eau potable de l'Organisation Mondiale de la Santé (O-P-S, 1987) ; wg : sans norme guide ; N : nombre d'échantillons ; le HCO₃⁻ n'a pas été mesuré pour les eaux acides ; quand il existe une seule mesure, elle est donnée comme valeur moyenne.
- Tableau III.II. Gammes de concentrations en silice et carbone organique dissous et leurs variations saisonnières pour différents points d'échantillonnage du Val de Milluni. NB : Les moyennes du COD sont calculées sur moins d'échantillons en raison de la perte de certains échantillons par éclatement de récipients d'échantillonnage en verre au cours du transport depuis la Bolivie ; quand il existe une seule mesure, elle est indiquée comme valeur moyenne.
- Tableaux III.III. Concentrations en métaux lourds aux points d'échantillonnage principaux du bassin de Milluni. NB : WG WHO, normes guides pour la consommation d'eau humaine de l'Organisation Mondiale de la Santé (O-P-S, 1987) ; wg : sans norme guide, N : nombre des échantillons ; quand il existe une seule mesure, elle est présente en tant que valeur moyenne.
- Tableau III.IV. Concentrations moyennes des terres rares dans les eaux du bassin de Milluni pour les saisons humide et sèche avec leurs déviations standard. La partie supérieure présente les concentrations des eaux naturelles et légèrement contaminées en nanogramme par litre ; la partie inférieure montre les résultats pour les eaux contaminées en microgramme par litre. NB : <dl, inférieur à la limite de détection ; -, sans objet.
- Tableau III.V. Description minéralogique des roches des unités géologiques principales du Val de Milluni, issue de la diffraction par rayons X. NB : Fm., Formation ; (t), en trace.
- Tableau III.VI. Minéraux dominants dans les sédiments de fond des ruisseaux du secteur de Pata Kkota déterminés par DRX. L'ordre des minéraux reflète leur abondance qualitative.

- Tableau III.VII. Minéraux dominants dans les sédiments de fond des ruisseaux du secteur de Jankho Kkota déterminés par DRX. L'ordre des minéraux reflète leur abondance qualitative.
- Tableau III.VIII. Minéraux dominants dans les sédiments de fond du secteur du Milluni Chico et du fonds géochimique de la mine déterminés par DRX. L'ordre des minéraux reflète leur abondance qualitative. NB : (t), en trace.
- Tableau III.IX. Minéraux dominants dans les sédiments de fond du secteur du Milluni Grande déterminés par DRX. L'ordre des minéraux reflète leur abondance qualitative.
- Tableau III.X. Présentation synthétique qualitative de la minéralogie des sédiments et déchets miniers du Val de Milluni par secteur géographique. Upper Basin : secteurs de Pata Kkota et Jankho Kkota ; Mining Sector : secteur de Milluni Chico et fonds géochimique de la mine ; Lower Basin : secteur de Milluni Grande. NB : Présence (+++) abondante ; (++) moyenne ; (+) faible ; (t) en traces.
- Tableau III.XI. Composition chimique moyenne des sulfures des déchets miniers et roches du secteur de Milluni Chico déterminée à partir des analyses pratiquées par microsonde. NB : <dl, sous le seuil de détection.
- Tableau III.XII. Composition chimique des oxydes étudiés dans les sédiments et les déchets miniers de différents points du Val de Milluni. NB : O₂ est., oxygène estimé ; -, non pertinent ; % de Réc., Pourcentage de recouvrement ; <dl, au-dessous de la limite de détection ; MG, Milluni Grande.
- Tableau III.XIII. Composition chimique totale des sédiments, des déchets miniers et des roches des unités géologiques du Val de Milluni. NB : SG EPA, valeurs guides pour la qualité des sédiments (Ingersoll *et al.*, 2000) ; Conc, concentration, SD%, écart type en pourcentage ; HPG, granite Huayna Potosi ; Rock waste ore, roche encaissante de la minéralisation ; nd, données non déterminées ; -, non approprié. Le fer est exprimé en % (0.1% équivalente à 1000 mg.kg⁻¹).
- Tableau III. XIV. Débits et teneur en matières en suspension (MES) dans les eaux de surface du Val de Milluni pour des saisons hydrologiques contrastées ; quand il existe une seule mesure, elle est présente en étant que valeur moyenne. NB : -, sans données.
- Tableau III.XV. Quantités de MES utilisée lors de la digestion acide et concentrations en métaux lourds et en Sc des MES pour différents points du Val de Milluni. Les concentrations sont exprimées en mg.Kg⁻¹, à l'exception du Fer en % (1%=10000 mg. .Kg⁻¹). NB : SH, saison humide; SS saison sèche ; -, sans données.
- Tableau III.XVI. Teneurs en métaux lourds des MES des eaux de surface affectées par des activités minières. NB : HD, haut débit ; BD, bas débit.
- Tableau III.XVII. Teneurs en MES, pH eau et valeurs de K_d pour les différents métaux en saisons humide (SH) et saison sèche (SS) dans les eaux de surface du Val de Milluni. NB : - , sans valeur ou impossible à calculer ; Qt., quantité.

Tableau IV.I. Stocks en métaux lourds dans le Val du Milluni. NB : n.c., ne correspond pas ; s.d., sans données ; Déchets, tonnages des déchets. Les stocks ont été calculés en utilisant les concentrations présentées dans le tableau III.XIII pour les échantillons mentionnés dans ce tableau. Le total des dépôts contaminés est la somme de tous les déchets de la vallée, à l'exception de ceux du secteur Ventanani car ce secteur représente le fonds géochimique de la région.

Tableau IV.II. Stocks de métaux lourds par unité de surface (km²) pour les différents secteurs du Val du Milluni.

Tableau IV.III. Stocks en métaux lourds dans le Val de Milluni et dans d'autres parties du monde soumises aux exploitations minières (Ferrón de la Fuente, 2002 ; Jonsson *et al.*, 2002 ; Loredó *et al.*, 2003 ; Audry *et al.*, 2004a,b ; von der Heyden et New, 2004 ; Audry *et al.*, 2005 ; Brunel, 2005). NB : s.d., sans données.

Tableau IV.IV. Stocks de métaux lourds par unité de surface pour différents cas d'études dans le monde (Ferrón de la Fuente, 2002 ; Jonsson *et al.*, 2002 ; Loredó *et al.*, 2003 ; Audry *et al.*, 2004a,b ; von der Heyden et New, 2004 ; Audry *et al.*, 2005 ; Brunel, 2005). NB : s.d., sans données ; Tot, indique la somme des stocks divisée par la somme des surfaces correspondantes.

Tableau IV.V. Stocks transitoires en métaux lourds dans le lac de Milluni Grande pour les mois de janvier (saison humide) et octobre (saison sèche). Stocks en métaux lourds dans les sédiments du lac de Milluni Grande et leurs rapports avec les stocks transitoires.

Tableau IV.VI. Flux instantanés de métaux dissous (en mg/s) en différents points du Val de Milluni pour des saisons contrastées de l'année hydrologique.

Tableau IV.VII. Partie supérieure, exportations de métaux dissous du lac de Milluni Grande issue de la différence des stocks transitoires pendant 9 mois, et extrapolées à l'exportation annuelle. Partie inférieure, comparaison entre l'exportation calculée à partir du bilan hydrologique du lac Milluni Grande et les exportations instantanées mesurées en saisons contrastées : humide et sèche (en kg/jour) à partir des valeurs de G8 (Tab. IV.VI). NB : calculée du BH, valeur calculée du bilan hydrologique ; SH, saison humide ; SH, saison sèche.

Tableau IV.VIII. Estimation des flux de métaux lourds annuels issus du principal effluent de la mine Milluni (M1) et du lac Milluni Grande (G8), ainsi que la proportion (en %) apportée par l'effluente la mine (M1) dans les flux de métaux lourds de G8.

Tableau IV.IX. Flux dissous (partie supérieure du tableau) et total (partie inférieure du tableau) pour différents métaux lourds dans différents bassins versants affectés par l'activité minière et anthropiques dans le monde. L'ordre décroissant des cas d'étude est établi par les flux spécifiques d'As. NB : R, références ; SH, saison humide ; A, annuel ; SS, saison sèche ; H, hiver ; E, été ; P, printemps ; -, sans données. Les surfaces en italiques sont des approximations à partir des surfaces représentées dans les cartes des travaux mentionnées.

Les données présentés ici ont été calculées à partir des références suivantes : 1, Alpers *et al.* (2003) ; 2, ce travail ; 3, Ritchie et Bennett (2003) ; 4, Kimball *et al.* (2003) ; 5, Wilson *et al.* (2004) ; 6, Aubert *et al.* (*in prép.*) ; 7, Chifoleau *et al.* (1994 ; 1999) ; 8, Michel *et al.* (2000) ; 9, Millward *et al.* (1997) ; 10, Brunel (2005) ; 11, Audry *et al.* (2004).

Tableau V.1. Relation possible entre les âges obtenus dans cette étude pour les niveaux sableux de la carotte de Milluni Grande ⁽¹⁾ et les données de datation des moraines du glacier de Charquini ⁽²⁾ (d'après Rabatel *et al.*, 2005). NB : sc, sans correspondance avec des moraines du glacier Charquini.

Liste des Annexes

<u>Annexe N°</u>	<u>quantité de pages</u>
Annexe 1 - Composition chimique des eaux de surface du Val de Milluni	6
Annexe 2 - Simulation de l'équilibre thermodynamique des certains échantillons (J8, M1, M6, M8, G8, V1) pour des saison du cycle hydrique contrastées	69
Annexe 3 - Simulation du bilan hydrique du Lac Milluni Grande	1
Annexe 4 - Etude des paramètres physico-chimiques des carottes du Val de Milluni et définition de leur intérêt pour la caractérisation de la contamination minière	7
Annexe 5 - Résumé des méthodologies et détail des échantillons analysés	2

Annexes

Ech	Date	LAT. S	LONG. W	Temp (°C)	Eh (mv)	Conductivité (µs/cm ²) à 25°C	pH mesuré pendant détermination de l'alcalinité	[SO ₄ ²⁻] (µeq/L)
Z1	15/05/02	nd	nd	nd	nd	nd	6.62	39.62
T1	02/08/03	16.33456	68.13838	14.8	197.0	26.7	6.59	104.40
P1	22/01/03	-16.29051	-68.12556	9.4	150.0	187.5	6.26	12.22
P1	02/08/03	-16.29051	-68.12556	5.0	21.6	24.6	6.71	144.47
P2	15/05/02	-16.29051	-68.12556				6.73	324.89
P2	22/01/03	-16.29051	-68.12556	5.2	205.0	426.0	6.75	80.00
P2	02/08/03	-16.29051	-68.12556	4.7	118.0	37.0	6.75	301.03
P5	24/01/03	-16.29051	-68.12556	7.4	259.9	444.0	6.47	70.94
P5	17/09/03	-16.29051	-68.12556	18.8	175.0	89.1	6.53	124.86
J5	28/01/03	-16.29051	-68.12556	18.4	260.0	74.3	6.63	221.56
J5	25/02/03	-16.29051	-68.12556	4.2	156.3	96.6	7.13	312.16
J5	25/02/03	-16.29051	-68.12556	9.0	221.0	104.2	6.68	338.28
J5	25/02/03	-16.29051	-68.12556	5.0	276.0	106.6	6.73	279.93
J5	26/02/03	-16.29051	-68.12556	6.6	131.0	114.0	6.61	311.48
J5	26/02/03	-16.29051	-68.12556	1.4	118.0	129.2	6.60	305.16
J5	13/04/03	-16.29051	-68.12556	15.5	185.1	121.3	6.70	284.99
J5	13/05/03	-16.29051	-68.12556	6.1	268.0	102.7	6.40	564.77
J5	13/06/03	-16.29051	-68.12556	0.9	242.2	112.5	6.51	885.46
J5	18/07/03	-16.29051	-68.12556	0.1	193.9	173.7	6.55	1539.92
J5	17/09/03	-16.29051	-68.12556	18.4	260.0	233.0	6.61	1033.16
J5	18/12/03	-16.29051	-68.12556	nd	nd	nd	7.02	224.39
J5	14/01/04	-16.29051	-68.12556	nd	nd	nd	7.05	284.99
J5	19/03/04	-16.29051	-68.12556	nd	nd	nd	7.99	463.22
J5	06/05/04	-16.29051	-68.12556	nd	nd	nd	7.64	454.60
J7	30/01/03	-16.29051	-68.12556	10.2	131.7	65.3	6.79	125.72
J7	17/09/03	-16.29051	-68.12556	18.8	156.0	132.4	6.54	443.81
T2	30/01/03	-16.29051	-68.12556	12.9	27.8	94.2	6.67	46.42
T2	17/09/03	-16.29051	-68.12556	18.5	174.0	122.2	6.48	450.16
J8	31/01/03	-16.3183	-68.14185	15.3	266.4	994.0	5.25	630.00
J8	17/09/03	-16.3183	-68.14185	18.5	254.0	1127.0	3.82	660.00
J9	30/01/03	-16.31713	-68.15101	8.9	160.1	86.3	6.68	323.62
J9	17/09/03	-16.31713	-68.15101	18.1	153.0	116.2	6.61	428.33
G9	05/02/03	-16.31713	-68.15101	11.3	162.0	103.6	6.75	410.31
G9	25/02/03	-16.31713	-68.15101	4.6	242.5	128.8	6.76	392.65
G9	25/02/03	-16.31713	-68.15101	8.6	129.0	356.6	7.33	416.65
G9	25/02/03	-16.31713	-68.15101	7.9	308.0	144.9	6.76	438.22
G9	26/02/03	-16.31713	-68.15101	5.4	216.0	142.4	6.68	429.92
G9	26/02/03	-16.31713	-68.15101	4.9	221.0	143.6	6.86	420.07
G9	13/04/03	-16.31713	-68.15101	12.7	338.4	103.0	9.20	355.62
G9	13/05/03	-16.31713	-68.15101	3.9	282.8	67.0	6.68	328.36
G9	13/06/03	-16.31713	-68.15101	4.5	303.7	66.5	6.84	369.66
G9	18/07/03	-16.31713	-68.15101	1.0	357.0	79.6	6.04	256.39
G9	23/09/03	-16.31713	-68.15101	21.0	184.0	134.0	6.89	435.35
G9	18/12/03	-16.31713	-68.15101	nd	nd	nd	7.20	418.43
G9	14/01/04	-16.31713	-68.15101	nd	nd	nd	8.46	500.82
G9	19/03/04	-16.31713	-68.15101	nd	nd	nd	9.16	409.86
G9	06/05/04	-16.31713	-68.15101	nd	nd	nd	8.76	387.67
V1	06/02/03	-16.33405	-68.03652	8.2	384.0	96.8	4.87	582.68
V1	18/08/03	-16.33405	-68.03652	9.1	229.4	49.0	4.74	520.51
M1	30/01/03	-16.31667	-68.15102	8.4	416.7	2220.0	2.86	28216.28
M1	25/02/03	-16.31667	-68.15102	6.7	412.5	2380.0	2.75	30735.90
M1	25/02/03	-16.31667	-68.15102	6.3	418.1	2540.0	2.75	32232.56

Ech	[HCO ₃] (μmol/l)	[NO ₃] (μeq/L)	[Ca ²⁺] (μeq/L)	[Mg ²⁺] (μeq/L)	[Na ⁺] (μeq/L)	[K ⁺] (μeq/L)	[Fe ²⁺] (μeq/L)	[Mn ²⁺] (μeq/L)	[SiO ₂] (mg.L ⁻¹)	COD (mg.L ⁻¹)
Z1	51.54	65.20	108.03	10.20	27.21	1.66	0.03	0.01	1.19	0.58
T1	300.06	0.87	321.96	30.84	90.27	5.81	2.52	0.33	3.96	5.30
P1	51.09	0.00	46.54	4.62	8.02	1.13	1.58	0.23	0.32	1.49
P1	173.76	2.70	262.47	22.21	41.75	4.92	2.28	0.30	1.69	7.82
P2	346.76	10.33	538.06	42.86	53.72	5.10	1.80	0.02	1.91	0.22
P2	149.39	5.30	175.12	18.58	18.15	2.56	1.97	0.05	0.45	1.03
P2	319.14	7.88	513.65	41.46	57.60	5.96	0.83	0.02	2.44	8.22
P5	122.94	0.94	155.01	15.74	16.89	1.58	1.45	0.14	0.24	1.12
P5	125.20	0.48	216.82	16.62	21.35	3.82	1.07	0.09	0.03	18.23
J5	192.54	0.86	234.25	80.29	46.76	11.01	3.18	3.89	0.95	1.85
J5	294.15	1.95	388.69	137.00	66.16	15.27	2.63	10.87	2.65	nd
J5	315.66	2.41	370.52	140.17	68.81	42.34	3.15	11.46	2.51	nd
J5	319.94	2.31	389.54	141.83	68.35	24.96	8.67	11.52	2.50	nd
J5	322.49	2.72	400.51	143.75	67.40	13.98	5.32	12.00	2.58	nd
J5	321.80	3.57	393.27	152.41	67.11	13.17	8.96	11.79	2.66	nd
J5	289.98	2.92	424.91	151.04	60.55	14.58	2.62	4.67	0.16	33.04
J5	260.00	18.63	529.94	191.84	64.47	11.40	2.98	6.36	0.14	0.87
J5	166.34	3.23	750.00	197.10	59.82	10.32	0.44	0.38	0.16	0.60
J5	298.47	7.48	1148.43	434.16	122.11	23.05	2.17	0.41	0.35	0.75
J5	279.35	5.30	910.69	313.90	113.30	26.43	0.88	0.17	0.21	1.78
J5	118.00	0.00	253.06	53.47	48.70	12.91	0.23	1.76	0.15	0.46
J5	168.10	0.00	290.28	62.25	56.74	12.08	3.73	2.98	0.20	2.45
J5	258.31	0.00	473.22	135.77	57.23	11.25	1.25	3.70	0.16	2.32
J5	342.00	0.00	584.15	173.21	77.63	9.84	6.70	4.78	0.47	nd
J7	272.46	0.00	180.71	191.19	26.78	6.80	4.26	0.83	2.70	2.95
J7	137.53	8.78	308.80	299.33	35.71	9.75	1.01	0.57	0.22	3.21
T2	837.00	1.30	418.96	437.22	29.48	4.29	0.00	19.13	3.40	4.77
T2	134.72	3.35	279.04	291.21	45.28	14.42	5.95	3.26	0.18	4.61
J8	23.00	5.47	275.56	200.14	65.60	14.78	6.92	8.51	4.64	2.73
J8	0.00	8.25	213.97	198.72	40.45	11.85	2.65	12.48	0.25	0.00
J9	278.80	1.37	431.86	111.75	49.18	9.15	2.90	1.87	1.83	2.77
J9	257.92	5.43	500.00	177.69	39.92	7.33	0.32	0.49	0.12	2.45
G9	397.86	2.75	459.48	251.86	93.01	20.63	8.13	3.16	2.19	3.94
G9	495.61	4.69	435.77	352.77	114.92	23.19	6.81	4.43	2.56	nd
G9	449.32	2.45	431.26	282.88	103.30	26.16	7.77	4.22	2.38	nd
G9	442.40	3.28	455.95	320.35	116.22	24.83	8.40	4.43	2.43	nd
G9	478.36	3.49	457.95	350.93	109.89	19.79	7.54	4.55	2.55	nd
G9	481.31	1.95	446.91	352.12	123.73	28.26	7.22	4.07	2.45	nd
G9	296.33	0.00	349.70	158.44	61.62	27.61	11.18	1.16	0.12	2.23
G9	309.00	1.49	459.08	98.72	32.16	5.24	1.25	0.10	0.07	1.62
G9	357.66	0.00	602.99	131.62	41.05	7.28	0.25	0.00	0.89	1.56
G9	143.60	0.03	253.89	100.36	34.16	5.54	1.24	1.31	0.21	1.67
G9	349.09	1.87	489.02	178.51	68.11	16.19	1.03	5.83	1.06	nd
G9	229.65	0.00	354.28	167.00	68.73	5.35	0.24	0.80	0.15	1.61
G9	239.70	0.00	340.58	217.04	89.17	18.83	10.22	2.89	0.35	2.61
G9	249.85	0.00	460.61	103.98	47.56	8.04	1.07	0.49	0.09	5.16
G9	280.62	0.00	493.43	153.22	63.18	9.77	1.27	1.01	0.16	0.80
V1	22.33	3.84	194.90	256.18	52.48	14.81	3.95	12.24	2.85	0.41
V1	22.90	11.22	185.15	229.52	35.11	8.12	4.59	11.11	0.16	0.51
M1	0.00	0.00	1578.54	4398.85	80.21	14.95	15650.16	987.69	6.51	0.70
M1	0.00	0.00	2113.96	5208.86	95.45	17.38	14554.66	1139.00	6.79	nd
M1	0.00	0.00	2267.75	5497.47	95.30	15.54	15654.28	1219.64	6.89	nd

Ech	Date	LAT. S	LONG. W	Temp (°C)	Eh (mv)	Conductivité (µs/cm ²) à 25°C	pH mesuré pendant détermination de l'alcalinité	[SO ₄ ²⁻] (µeq/L)
M1	25/02/03	-16.31667	-68.15102	6.9	418.0	2540.0	2.75	32348.20
M1	26/02/03	-16.31667	-68.15102	6.3	424.0	2500.0	2.75	31069.44
M1	26/02/03	-16.31667	-68.15102	6.2	425.0	2450.0	2.82	29631.19
M1	13/04/03	-16.31667	-68.15102	9.1	407.2	2580.0	3.13	19362.90
M1	13/06/03	-16.31667	-68.15102	9.4	370.0	2400.0	3.16	15758.09
M1	13/06/03	-16.31667	-68.15102	9.9	369.4	2140.0	3.29	20125.12
M1	18/07/03	-16.31667	-68.15102	7.6	348.6	2100.0	3.31	22021.75
M1	18/09/03	-16.31667	-68.15102	18.1	319.0	2060.0	2.85	25512.17
M1	18/12/03	-16.31667	-68.15102	nd	nd	nd	2.63	18684.12
M1	14/01/04	-16.31667	-68.15102	nd	nd	nd	2.59	19095.07
M1	19/03/04	-16.31667	-68.15102	nd	nd	nd	2.56	29540.23
M1	06/05/04	-16.31667	-68.15102	nd	nd	nd	2.58	34017.51
M2	04/02/03	-16.32085	-68.15288	9.0	425.0	992.0	3.09	10469.73
M3	15/05/02	-16.31667	-68.1505	nd	nd	nd	4.11	702.17
M3	31/01/03	-16.31667	-68.1505	10.9	425.6	193.2	3.85	1022.14
M3	31/01/03	-16.31667	-68.1505	8.1	453.5	195.0	3.82	1101.64
M3	25/02/03	-16.31667	-68.1505	7.0	422.3	160.9	4.13	801.50
M3	25/02/03	-16.31667	-68.1505	7.2	421.8	155.9	4.11	798.37
M3	25/02/03	-16.31667	-68.1505	7.0	446.0	168.0	4.01	772.67
M3	26/02/03	-16.31667	-68.1505	7.5	443.0	175.5	4.08	769.99
M3	26/02/03	-16.31667	-68.1505	5.7	457.0	185.6	4.08	773.77
M3	13/04/03	-16.31667	-68.1505	9.4	384.3	131.0	4.65	412.55
M3	13/05/03	-16.31667	-68.1505	8.3	346.0	80.5	4.62	374.77
M3	13/06/03	-16.31667	-68.1505	8.5	324.3	77.1	4.31	395.59
M3	18/07/03	-16.31667	-68.1505	1.9	284.5	201.4	3.99	562.15
M3	18/09/03	-16.31667	-68.1505	18.0	265.0	145.8	3.81	624.61
M3	18/12/03	-16.31667	-68.1505	nd	nd	nd	4.28	581.08
M3	14/01/04	-16.31667	-68.1505	nd	nd	nd	3.69	1015.43
M3	19/03/04	-16.31667	-68.1505	nd	nd	nd	4.35	580.73
M3	06/05/04	-16.31667	-68.1505	nd	nd	nd	4.39	499.92
M4	31/01/03	-16.3219	-68.1502	7.3	476.0	1669.0	2.63	17697.27
M4	19/09/03	-16.3219	-68.1502	18.1	467.0	1859.0	2.44	16773.08
M6	31/01/03	-16.32117	-68.1515	10.0	433.9	1214.0	2.67	22022.41
M6	19/09/03	-16.32117	-68.1515	17.7	287.0	6980.0	2.86	149614.82
M7	04/02/03	-16.33352	-68.16757	8.6	153.0	137.5	6.90	531.80
M7	18/09/03	-16.33352	-68.16757	17.6	152.0	279.0	7.14	666.25
M8	04/02/03	-16.33792	-68.15558	9.5	429.0	1327.0	2.76	10765.58
M8	18/09/03	-16.33792	-68.15558	17.6	362.0	3333.0	2.50	47703.08
C1	16/09/03	nd	nd	18.0	491.0	1193.0	2.43	7545.76
G1	04/02/03	-16.33792	-68.15558	15.5	395.0	195.0	4.49	1147.97
G2	05/02/03	-16.3374	-68.153717	5.7	239.0	66.3	5.86	352.67
G3	16/05/02	-16.33978	-68.15203	nd	nd	nd	3.04	3662.93
G3	05/02/03	-16.33978	-68.15203	8.9	476.0	447.0	3.26	2232.13
G3	25/02/03	-16.33978	-68.15203	4.9	476.6	483.0	3.29	2213.48
G3	25/02/03	-16.33978	-68.15203	6.7	480.4	467.0	3.31	2075.13
G3	25/02/03	-16.33978	-68.15203	7.0	476.0	491.0	3.31	2087.14
G3	26/02/03	-16.33978	-68.15203	3.2	476.0	482.0	3.30	2075.47
G3	26/02/03	-16.33978	-68.15203	2.6	480.0	447.0	3.28	2177.56
G3	13/04/03	-16.33978	-68.15203	14.4	487.5	661.0	3.21	1873.83
G3	13/05/03	-16.33978	-68.15203	7.1	458.6	679.0	3.30	2331.88
G3	13/06/03	-16.33978	-68.15203	5.9	465.8	717.0	3.10	3123.05
G3	18/07/03	-16.33978	-68.15203	0.3	406.6	595.0	3.38	2852.38

Ech	[HCO ₃] (μmol/l)	[NO ₃] (μeq/L)	[Ca ²⁺] (μeq/L)	[Mg ²⁺] (μeq/L)	[Na ⁺] (μeq/L)	[K ⁺] (μeq/L)	[Fe ²⁺] (μeq/L)	[Mn ²⁺] (μeq/L)	[SiO ₂] (mg.L ⁻¹)	COD (mg.L ⁻¹)
M1	0.00	0.00	2271.75	5492.15	94.97	16.71	15457.58	1220.89	6.77	nd
M1	0.00	0.00	2112.07	5311.44	90.91	15.08	14514.37	1149.22	6.94	nd
M1	0.00	0.00	2026.39	5204.45	89.72	14.72	14224.59	1116.67	6.89	nd
M1	0.00	0.00	2655.69	3660.74	60.05	9.28	9157.56	529.71	0.49	0.93
M1	0.00	6.57	2497.01	2519.33	53.28	7.58	5454.23	898.45	0.34	1.63
M1	0.00	5.01	1866.77	4051.50	82.28	14.40	8842.49	1280.01	0.25	1.38
M1	0.00	9.69	2065.87	4370.27	96.77	18.25	9160.33	871.47	3.32	1.82
M1	0.00	0.00	2690.12	4647.91	114.02	20.41	10640.83	1155.65	2.69	0.82
M1	0.00	0.00	1510.55	3125.73	106.29	20.89	6967.81	988.16	0.63	0.54
M1	0.00	0.00	2768.15	3947.74	84.97	14.70	7563.97	637.54	0.55	2.93
M1	0.00	0.00	2646.42	5423.59	127.12	20.19	11085.70	846.68	1.22	3.57
M1	0.00	0.00	3451.15	6484.59	124.39	18.90	13616.69	1196.93	0.88	3.45
M2	0.00	2.74	865.44	1704.54	66.71	12.56	4992.01	375.94	4.19	1.50
M3	0.00	10.90	203.77	263.58	44.66	10.32	3.02	13.75	2.64	0.30
M3	0.00	7.34	225.28	306.14	43.98	12.52	32.73	23.99	3.58	0.42
M3	0.00	6.77	235.12	325.33	46.26	13.83	25.24	25.92	3.81	0.53
M3	0.00	0.00	200.14	270.11	56.52	19.35	16.03	20.99	3.38	nd
M3	0.00	0.00	199.78	277.44	42.91	12.28	14.23	20.73	3.40	nd
M3	0.00	0.00	197.56	272.76	42.67	13.25	16.90	20.75	3.40	nd
M3	0.00	0.00	198.09	270.55	42.30	12.38	16.31	20.66	3.40	nd
M3	0.00	0.00	199.42	277.44	41.09	11.15	16.73	20.87	3.42	nd
M3	42.00	18.68	143.86	185.92	27.20	7.85	4.02	19.23	0.15	0.62
M3	27.00	3.68	132.60	166.53	28.71	8.33	2.03	9.97	0.29	0.47
M3	0.00	8.77	134.18	166.17	26.20	7.16	1.85	12.53	0.14	0.52
M3	0.00	18.20	151.51	194.14	31.50	8.48	2.22	15.36	0.25	0.57
M3	0.00	14.07	217.37	172.75	31.06	7.29	2.84	19.94	0.09	1.89
M3	0.00	0.00	174.65	199.08	34.80	6.39	6.78	25.16	0.07	0.46
M3	0.00	16.71	224.74	277.52	41.90	9.77	43.78	28.34	0.36	0.69
M3	0.00	0.00	212.82	230.89	39.08	7.14	5.03	20.27	0.23	2.09
M3	0.00	0.00	138.71	172.75	28.28	4.79	23.40	17.78	0.09	3.45
M4	0.00	10.76	1261.61	2555.08	100.58	24.45	8117.08	508.82	5.61	0.78
M4	0.00	7.82	823.35	1671.60	40.41	13.15	4396.14	421.26	0.27	3.44
M6	0.00	36.70	1508.16	2641.75	95.49	34.93	9935.13	564.57	10.40	1.30
M6	0.00	0.00	2886.47	14689.65	179.38	32.45	104032.46	3823.85	0.92	3.51
M7	576.55	2.17	290.04	573.26	149.60	24.00	2.99	0.37	2.94	1.98
M7	886.02	0.00	530.24	681.15	224.17	22.37	0.49	0.01	0.11	12.04
M8	0.00	4.54	718.93	1604.79	71.28	13.10	4405.42	340.24	4.24	1.13
M8	0.00	8.64	2250.09	3715.86	169.22	24.62	32398.99	933.62	0.53	1.72
C1	0.00	9.69	803.19	1382.03	19.71	15.20	821.26	200.75	0.43	1.07
G1	0.00	3.06	352.22	437.61	224.28	28.28	43.15	42.80	5.51	2.19
G2	11.10	0.00	122.70	159.38	34.26	14.29	2.01	1.87	4.38	2.12
G3	0.00	10.35	498.54	999.33	33.93	16.15	557.83	82.61	4.39	0.28
G3	0.00	19.46	290.04	601.41	27.74	14.30	235.21	43.78	5.23	0.41
G3	0.00	18.80	297.29	700.00	27.03	14.23	238.69	46.03	0.70	nd
G3	0.00	27.16	278.12	565.78	26.01	14.15	218.30	43.63	4.94	nd
G3	0.00	17.81	279.24	583.09	25.21	13.74	233.35	44.09	4.89	nd
G3	0.00	18.26	286.75	583.42	24.71	13.16	234.08	44.50	4.91	nd
G3	0.00	19.07	291.72	601.41	24.82	13.24	240.89	46.07	4.95	nd
G3	0.00	11.41	295.81	579.14	17.32	10.05	296.81	53.91	0.22	0.53
G3	0.00	7.60	604.31	1057.69	37.45	20.19	280.01	37.58	0.56	0.34
G3	0.00	5.81	438.47	803.12	29.50	15.56	570.91	165.09	0.86	0.59
G3	0.00	0.00	548.10	898.32	41.19	17.23	678.67	67.32	0.73	0.40

Ech	Date	LAT. S	LONG. W	Temp (°C)	Eh (mv)	Conductivité (µs/cm ²) à 25°C	pH mesuré pendant détermination de l'alcalinité	[SO ₄ ²⁻] (µeq/L)
G3	19/09/03	-16.33978	-68.15203	18.4	353.0	468.0	2.98	3414.53
G3	18/12/03	-16.33978	-68.15203	nd	nd	nd	2.90	5829.69
G3	14/01/04	-16.33978	-68.15203	nd	nd	nd	3.10	2102.54
G3	19/03/04	-16.33978	-68.15203	nd	nd	nd	3.21	2498.44
G3	06/05/04	-16.33978	-68.15203	nd	nd	nd	3.09	2866.53
T3	05/02/03	-16.33978	-68.15203	11.3	-69.0	162.0	6.04	9.50
T3	21/08/03	-16.33978	-68.15203	21.6	189.0	134.2	6.20	nd
G4	19/09/03	-16.34282	-68.15288	20.0	339.0	314.0	3.17	1457.42
G5	05/02/03	-16.3515	-68.15243	13.0	268.0	64.6	4.48	341.28
G5	22/09/03	-16.3515	-68.15243	17.9	210.0	127.8	4.69	416.41
G6	05/02/03	-16.35097	-68.15275	13.4	393.0	255.0	4.19	2001.37
G6	22/09/03	-16.35097	-68.15275	17.6	120.0	219.0	5.40	832.81
G7	16/05/02	-16.35332	-68.15405	nd	nd	nd	5.68	379.37
G7	05/02/03	-16.35332	-68.15405	11.2	345.0	70.7	4.71	391.23
G7	23/09/03	-16.35332	-68.15405	15.0	224.0	97.8	4.33	312.30
G8	05/02/03	-16.35917	-68.15897	10.0	571.0	1276.0	2.76	10709.07
G8	25/02/03	-16.35917	-68.15897	7.8	562.6	1274.0	2.88	9577.35
G8	25/02/03	-16.35917	-68.15897	7.7	563.7	1282.0	2.86	9369.14
G8	25/02/03	-16.35917	-68.15897	7.3	558.0	1313.0	2.85	9785.55
G8	26/02/03	-16.35917	-68.15897	7.4	554.0	1292.0	2.83	9577.35
G8	26/02/03	-16.35917	-68.15897	7.2	562.0	1330.0	2.85	9639.81
G8	13/04/03	-16.35917	-68.15897	9.4	536.6	1145.0	3.02	6766.60
G8	13/05/03	-16.35917	-68.15897	7.9	536.3	1270.0	2.70	6433.48
G8	13/06/03	-16.35917	-68.15897	10.1	522.2	1280.0	2.91	5413.28
G8	18/07/03	-16.35917	-68.15897	2.9	526.0	1478.0	2.82	8715.36
G8	23/09/03	-16.35917	-68.15897	15.4	536.0	1440.0	2.83	6495.94
G8	18/12/03	-16.35917	-68.15897	nd	nd	nd	2.90	11242.97
G8	14/01/04	-16.35917	-68.15897	nd	nd	nd	2.70	10395.30
G8	19/03/04	-16.35917	-68.15897	nd	nd	nd	2.78	6454.30
G8	06/05/04	-16.35917	-68.15897	nd	nd	nd	2.72	9814.00
G11	16/05/02	-16.35925	-68.15897	nd	nd	nd	2.81	5911.78
G11	19/09/03	-16.35925	-68.15897	10.4	558.0	404.0	2.80	4949.11
G11	18/12/03	-16.35925	-68.15897	nd	nd	nd	2.95	5413.28
G11	14/01/04	-16.35925	-68.15897	nd	nd	nd	4.23	1011.57
G11	19/03/04	-16.35925	-68.15897	nd	nd	nd	3.12	2793.82
G11	06/05/04	-16.35925	-68.15897	nd	nd	nd	2.85	5857.25
T4	22/09/03	nd	nd	17.80	318.00	920.00	3.66	11200.00

Ech	[HCO ₃ ⁻] (μmol/l)	[NO ₃ ⁻] (μeq/L)	[Ca ²⁺] (μeq/L)	[Mg ²⁺] (μeq/L)	[Na ⁺] (μeq/L)	[K ⁺] (μeq/L)	[Fe ²⁺] (μeq/L)	[Mn ²⁺] (μeq/L)	[SiO ₂] (mg.L ⁻¹)	COD (mg.L ⁻¹)
G3	0.00	0.68	493.41	847.49	51.71	21.04	768.92	41.99	0.47	3.06
G3	0.00	11.47	576.18	1196.88	43.43	22.91	413.51	444.95	2.47	1.00
G3	0.00	20.98	325.32	589.08	22.87	11.92	169.18	45.14	0.00	0.45
G3	0.00	13.19	459.18	794.97	33.25	16.13	320.14	69.74	0.54	1.03
G3	0.00	7.26	502.94	892.17	33.27	15.04	473.84	89.16	0.70	0.77
T3	206.21	0.90	58.48	125.66	17.15	2.34	0.40	19.24	4.40	8.84
T3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.27	48.12	nd	15.50
G4	0.00	0.00	218.16	253.37	23.62	6.22	217.75	35.19	0.26	0.59
G5	8.40	15.19	91.06	125.64	20.69	5.31	9.75	10.62	3.91	0.85
G5	28.00	4.66	168.76	193.33	52.28	5.15	3.49	7.16	0.23	0.74
G6	0.00	5.77	612.39	742.55	117.35	17.05	197.06	51.69	5.51	0.74
G6	27.45	0.82	373.00	289.57	94.22	10.11	86.74	33.11	0.47	0.67
G7	5.51	5.17	120.15	180.39	29.70	3.96	34.10	9.82	3.00	0.46
G7	5.58	0.00	97.71	186.35	22.20	7.18	4.56	3.86	3.98	1.20
G7	6.00	2.88	53.64	149.06	20.35	5.96	1.63	3.62	0.16	1.57
G8	0.00	5.83	825.40	1893.88	98.07	18.83	3821.25	334.11	3.73	0.69
G8	0.00	5.14	783.74	1663.49	94.69	17.61	3482.50	311.06	3.63	nd
G8	0.00	4.62	786.50	1639.30	0.00	19.20	3446.35	301.79	3.64	nd
G8	0.00	4.59	783.40	1651.18	94.91	17.34	3396.11	297.07	3.64	nd
G8	0.00	4.59	788.29	1667.66	94.36	16.93	3391.33	299.99	3.61	nd
G8	0.00	4.03	790.01	1664.96	95.75	17.44	3387.68	297.29	3.61	nd
G8	0.00	12.40	493.51	901.61	52.05	10.54	2368.82	267.40	0.12	0.66
G8	0.00	10.57	358.28	723.92	42.28	8.03	1783.96	201.36	0.61	1.52
G8	0.00	0.00	378.74	829.22	43.41	8.21	1578.67	335.11	0.12	1.61
G8	0.00	15.25	831.59	1829.55	93.01	19.90	2867.38	311.23	1.38	0.38
G8	0.00	25.33	594.06	1276.74	57.55	10.57	2003.95	214.17	1.98	0.69
G8	0.00	0.00	584.15	1039.12	74.12	13.96	5439.25	482.28	0.61	2.07
G8	0.00	0.00	900.11	1707.91	99.00	20.66	3440.30	294.44	0.26	0.75
G8	0.00	0.00	524.38	1009.21	61.16	10.25	1755.95	140.42	0.31	1.64
G8	0.00	0.00	1337.50	2791.95	118.52	20.89	1925.92	252.09	0.20	2.25
G11	0.00	2.61	653.17	1043.57	78.65	13.93	1590.84	145.62	0.17	0.93
G11	0.00	4.78	413.17	809.48	38.96	7.03	1251.19	233.48	1.62	1.08
G11	0.00	0.00	513.23	499.99	92.91	21.51	407.61	549.51	0.21	0.82
G11	0.00	0.00	564.75	286.69	80.47	18.99	5.34	19.90	0.20	2.92
G11	0.00	0.00	509.66	500.76	65.77	12.85	355.41	88.70	0.11	2.23
G11	0.00	0.00	453.36	1019.15	82.44	8.36	1850.78	169.42	0.05	1.87
T4	0.00	1.34	1919.66	2875.82	213.68	97.63	44.08	616.00	0.84	4.80

Annexe 2: Simulation de l'équilibre thermodynamique de certains échantillons (J8, M1, M6, M8, G8, V1) pour des saisons contrastées du cycle hydrologique

Dans ce qui suit, sont présentées les données de constantes thermodynamiques des échantillons pour des saisons contrastées simulées par le logiciel Wateq4F (Ball et Nordstrom, 1991). La mention WS fait référence à la saison humide, et DS à la saison sèche.

J8MSAWS, 1/31/2003

```

TEMP      =      15.300000
PH        =      5.247000
EH(0)    =      0.266400
DOC       =      2.731000
DOX       =      0.000000
CORALK    =      0
FLG       =      PPM
DENS      =      1.000000
PRNT      =      3
PUNCH     =      0
EHOPT(1) =      0 Use measured Eh to calculate Fe species distrib
EHOPT(2) =      0 Use measured Eh to calculate Mn species not = +2
EHOPT(3) =      0 Use measured Eh to calculate Cu +1 species
EHOPT(4) =      0 Use measured Eh to calculate As species distrib
EHOPT(5) =      0 Use measured Eh to calculate Se species distrib
EHOPT(6) =      0 Use measured Eh to calculate Ion Activity Products
EHOPT(7) =      0 Use measured Eh to calculate atmos pO2
EHOPT(8) =      0 Use measured Eh to calculate H2S from SO4
EHOPT(9) =      0 Use measured Eh to calculate U species distrib
EMPOX     =      0
ITDS      =      52.179970
COND      =      994.000000
SIGMDO    =      0.000000
SIGMEH    =      0.000000
SIGMPH    =      0.000000
    
```

Species	Index No	Input Concentration
Ca	: 0	: 5.52214725
Mg	: 1	: 2.43289540
Na	: 2	: 1.50818600
K	: 3	: 0.57784900
Cl	: 4	: 0.38689990
SO4	: 5	: 30.25940400
HCO3	: 6	: 1.36240469
Fe total	: 16	: 0.23371144
H2S aq	: 13	: 0.00000000
CO3	: 17	: 0.00000000
SiO2 tot	: 34	: 4.64049857
NH4	: 38	: 0.00000000
B tot	: 86	: 0.00000000
PO4	: 44	: 0.00000000
Al	: 50	: 0.56525792
F	: 61	: 0.02966470
NO3	: 84	: 0.33910600
Cs	: 48	: 0.00134074
Sr	: 87	: 0.04038569
Rb	: 94	: 0.00153098
Mn	: 109	: 0.23371144
Cu	: 130	: 0.03631184
Zn	: 145	: 2.04099955
Cd	: 160	: 0.00626020
Pb	: 182	: 0.12586540
Ni	: 204	: 0.00787506
As total	: 249	: 0.00133224
U total	: 316	: 0.00004586

ITER	S1-AnalCO3	S2-AnalSO4	S3-AnalF	S4-AnalPO4	S5-AnalCL	S6-AnalH2S	S7-AnalFULV	S8-AnalHUM
1	1.560720E-07	1.165187E-05	2.605717E-05	0.000000E+00	8.944874E-10	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
2	9.627864E-09	1.276176E-06	3.418486E-06	0.000000E+00	7.689154E-12	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
3	1.499561E-09	1.866478E-07	1.998013E-07	0.000000E+00	-1.584250E-12	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
4	4.012170E-11	2.977610E-09	1.037198E-08	0.000000E+00	-3.616490E-13	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
5	8.375097E-13	-2.518965E-11	5.275592E-10	0.000000E+00	-2.561853E-14	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00

J8MSAWS,1/31/2003 Date = 03/28/2007 Time = 10:19
 DOX = 0.0000 DOC = 2.7 INPUT TDS = 52.2 Activity H2S calc from SO4 and pe = 9.23E-52
 Anal Cond = 994.0 Calc Cond = 81.1 Percent difference in input/calculated conductance = 169.818
Anal EPMCAT = 0.7076 Anal EPMAN = 0.6703 Percent difference in input cation/anion balance = 5.4178
Calc EPMCAT = 0.6681 Calc EPMAN = 0.6434 Percent difference in calc cation/anion balance = 3.7795
 Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = 0.00135
 Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = 0.00126

Sato

Input Sigma	Sigma	Fe3/Fe2 Sigma	Sigma	NO3/NO2 Sigma	Sigma	NO3/NH4 Sigma	Sigma	SO4/S= Sigma	Sigma	S/S= Sigma	Sigma	H2O2/O2 Sigma	Sigma	H2O/O2 Sigma
----- Eh -----														
0.266	0.000	0.266	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900
----- pe -----														
4.65	0.00	4.65	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00
----- Eh -----														
0.266	0.000	-0.248	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	0.266				
----- pe -----														
4.65	0.00	-4.34	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	4.65				

T	pH	TDS ppm	Effective Ionic Str	pO2 Atm	ppm O2	Atm pCO2	Atm CO2	log pCO2	CO2 Tot	Ncrb Alk	aH2O
15.30	5.247	50.4	0.00126	1.45E-47	4.64E-43	6.97E-03	3.07E+02	-2.157	3.37E-04		1.0000

I	Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Molal	Calc Molal	% of Total	Activity	Act Coeff	-Log Act	
50	Al	3	0.565	0.226	2.095E-05	8.363E-06	39.92	5.881E-06	0.7032	5.231
54	AlF	2		0.069		1.507E-06	7.19	1.289E-06	0.8551	5.890
55	AlF2	1		0.000965		1.485E-08	0.07	1.428E-08	0.9616	7.845
56	AlF3 aq	0		0.000000		4.141E-12	0.00	4.142E-12	1.0003	11.383
57	AlF4	-1		0.000000		3.984E-17	0.00	3.831E-17	0.9616	16.417
203	AlHSO4	2		0.000000		2.308E-12	0.00	1.973E-12	0.8551	11.705
51	AlOH	2		0.279		6.338E-06	30.25	5.420E-06	0.8551	5.266
52	Al(OH)2	1		0.194		3.182E-06	15.19	3.060E-06	0.9616	5.514
181	Al(OH)3	0		0.002898		3.715E-08	0.18	3.716E-08	1.0003	7.430
53	Al(OH)4	-1		0.001101		1.159E-08	0.06	1.115E-08	0.9616	7.953
58	AlSO4	1		0.181		1.467E-06	7.00	1.411E-06	0.9616	5.851
59	Al(SO4)2	-1		0.006355		2.901E-08	0.14	2.790E-08	0.9616	7.554
249	As total	0	0.001332		1.778E-08					
253	AsO3	-3		0.000000		2.318E-35	0.00	1.630E-35	0.7032	34.788
252	HAsO3	-2		0.000000		7.624E-25	0.00	6.519E-25	0.8551	24.186
251	H2AsO3	-1		0.000000		2.965E-15	0.00	2.851E-15	0.9616	14.545
250	H3AsO3aq	0		0.000004		3.312E-11	0.19	3.313E-11	1.0003	10.480
258	AsO4	-3		0.000000		8.646E-17	0.00	6.080E-17	0.7032	16.216
257	HAsO4	-2		0.000032		2.302E-10	1.29	1.968E-10	0.8551	9.706
256	H2AsO4	-1		0.002466		1.750E-08	98.42	1.683E-08	0.9616	7.774
255	H3AsO4aq	0		0.000002		1.727E-11	0.10	1.728E-11	1.0003	10.763
0	Ca	2	5.522	5.307	1.378E-04	1.324E-04	96.11	1.135E-04	0.8569	3.945
30	CaCO3 aq	0		0.000002		2.298E-11	0.00	2.299E-11	1.0003	10.638
100	CaF	1		0.000001		1.894E-11	0.00	1.821E-11	0.9616	10.740
29	CaHCO3	1		0.002704		2.674E-08	0.02	2.572E-08	0.9616	7.590
81	CaHSO4	1		0.000023		1.651E-10	0.00	1.587E-10	0.9616	9.799
28	CaOH	1		0.000000		3.459E-12	0.00	3.326E-12	0.9616	11.478
31	CaSO4 aq	0		0.726		5.335E-06	3.87	5.337E-06	1.0003	5.273
160	Cd	2	0.006260	0.005896	5.570E-08	5.246E-08	94.19	4.486E-08	0.8551	7.348
161	CdCl	1		0.000007		4.520E-11	0.08	4.347E-11	0.9616	10.362
162	CdCl2 aq	0		0.000000		1.832E-15	0.00	1.832E-15	1.0003	14.737
163	CdCl3	-1		0.000000		1.085E-20	0.00	1.043E-20	0.9616	19.982
276	CdCO3	0		0.000000		5.043E-15	0.00	5.044E-15	1.0003	14.297
166	Cd(CO3)2	-2		0.000000		2.640E-21	0.00	2.258E-21	0.8551	20.646
164	CdF	1		0.000000		1.367E-14	0.00	1.315E-14	0.9616	13.881
165	CdF2 aq	0		0.000000		7.686E-22	0.00	7.689E-22	1.0003	21.114
275	CdHCO3	1		0.000005		3.146E-11	0.06	3.025E-11	0.9616	10.519
173	CdNO3	1		0.000000		8.279E-13	0.00	7.961E-13	0.9616	12.099
167	CdOH	1		0.000000		3.258E-13	0.00	3.133E-13	0.9616	12.504
168	Cd(OH)2	0		0.000000		6.248E-18	0.00	6.250E-18	1.0003	17.204
169	Cd(OH)3	-1		0.000000		1.288E-25	0.00	1.238E-25	0.9616	24.907
170	Cd(OH)4	-2		0.000000		2.279E-34	0.00	1.949E-34	0.8551	33.710
171	Cd2OH	3		0.000000		1.109E-19	0.00	7.799E-20	0.7032	19.108
172	CdOHCl aq	0		0.000000		2.560E-15	0.00	2.561E-15	1.0003	14.592
174	CdSO4 aq	0		0.000656		3.149E-09	5.65	3.150E-09	1.0003	8.502
277	Cd(SO4)2	-2		0.000002		1.112E-11	0.02	9.505E-12	0.8551	11.022
4	Cl	-1	0.387	0.387	1.091E-05	1.091E-05	99.99	1.049E-05	0.9614	4.979
17	CO3	-2		0.000010		1.652E-10	0.00	1.416E-10	0.8571	9.849
6	HCO3	-1	1.362	1.352	2.233E-05	2.216E-05	6.57	2.132E-05	0.9622	4.671
85	H2CO3 aq	0		19.524		3.148E-04	93.38	3.149E-04	1.0003	3.502
48	Cs	1	0.001341	0.001341	1.009E-08	1.009E-08	100.00	9.701E-09	0.9616	8.013
127	Cu	1		0.000321		5.059E-09	0.89	4.865E-09	0.9616	8.313
128	CuCl2	-1		0.000000		1.804E-13	0.00	1.734E-13	0.9616	12.761
129	CuCl3	-2		0.000000		3.245E-18	0.00	2.775E-18	0.8551	17.557
130	Cu	2	0.036	0.034	5.715E-07	5.371E-07	94.00	4.593E-07	0.8551	6.338
133	CuCl	1		0.000001		8.256E-12	0.00	7.939E-12	0.9616	11.100
134	CuCl2 aq	0		0.000000		4.013E-17	0.00	4.014E-17	1.0003	16.396
135	CuCl3	-1		0.000000		1.301E-24	0.00	1.251E-24	0.9616	23.903
136	CuCl4	-2		0.000000		6.099E-32	0.00	5.215E-32	0.8551	31.283
131	CuCO3 aq	0		0.000043		3.491E-10	0.06	3.492E-10	1.0003	9.457
132	Cu(CO3)2	-2		0.000000		7.276E-17	0.00	6.222E-17	0.8551	16.206
137	CuF	1		0.000000		1.845E-13	0.00	1.775E-13	0.9616	12.751
271	CuHCO3	1		0.000636		5.105E-09	0.89	4.909E-09	0.9616	8.309
138	CuOH	1		0.000068		8.435E-10	0.15	8.112E-10	0.9616	9.091
139	Cu(OH)2	0		0.000029		2.992E-10	0.05	2.993E-10	1.0003	9.524
140	Cu(OH)3	-1		0.000000		3.312E-18	0.00	3.185E-18	0.9616	17.497
141	Cu(OH)4	-2		0.000000		1.312E-25	0.00	1.122E-25	0.8551	24.950
142	Cu2(OH)2	2		0.000000		1.246E-13	0.00	1.065E-13	0.8551	12.973

23	H4SiO4aq	0	7.423		7.723E-05	100.00	7.726E-05	1.0003	4.112	
24	H3SiO4	-1	0.000139		1.461E-09	0.00	1.405E-09	0.9616	8.852	
25	H2SiO4	-2	0.000000		1.011E-17	0.00	8.646E-18	0.8551	17.063	
124	SiF6	-2	0.000000		5.636E-41	0.00	4.820E-41	0.8551	40.317	
5	SO4	-2	30.259	29.033	3.150E-04	3.023E-04	95.95	2.589E-04	0.8564	3.587
62	HSO4	-1		0.012		1.210E-07	0.04	1.164E-07	0.9616	6.934
87	Sr	2	0.040	0.039	4.609E-07	4.438E-07	96.28	3.804E-07	0.8572	6.420
95	SrCO3 aq	0		0.000000		2.586E-14	0.00	2.582E-14	0.9986	13.588
68	SrHCO3	1		0.000014		9.256E-11	0.02	8.906E-11	0.9622	10.050
88	SrOH	1		0.000000		3.581E-15	0.00	3.445E-15	0.9620	14.463
314	SrSO4 aq	0		0.003133		1.706E-08	3.70	1.706E-08	1.0003	7.768
316	U total	0	0.000046		1.927E-10					
319	U	3		0.000000		9.712E-46	0.00	6.829E-46	0.7032	45.166
317	U	4		0.000000		5.188E-31	0.00	2.774E-31	0.5347	30.557
332	UC1	3		0.000000		2.811E-34	0.00	1.976E-34	0.7032	33.704
335	U(CO3)4	-4		0.000000		2.746E-35	0.00	1.468E-35	0.5347	34.833
336	U(CO3)5	-6		0.000000		6.726E-46	0.00	1.644E-46	0.2445	45.784
326	UF	3		0.000000		1.888E-29	0.00	1.328E-29	0.7032	28.877
327	UF2	2		0.000000		3.132E-30	0.00	2.678E-30	0.8551	29.572
328	UF3	2		0.000000		1.621E-32	0.00	1.386E-32	0.8551	31.858
329	UF4	0		0.000000		3.436E-36	0.00	3.437E-36	1.0003	35.464
330	UF5	-1		0.000000		1.534E-42	0.00	1.475E-42	0.9616	41.831
331	UF6	-2		0.000000		5.153E-48	0.00	4.406E-48	0.8551	47.356
362	UNO3	3		0.000000		6.124E-35	0.00	4.306E-35	0.7032	34.366
363	U(NO3)2	2		0.000000		1.791E-39	0.00	1.531E-39	0.8551	38.815
320	UOH	3		0.000000		1.064E-26	0.00	7.479E-27	0.7032	26.126
321	U(OH)2	2		0.000000		1.986E-23	0.00	1.699E-23	0.8551	22.770
322	U(OH)3	1		0.000000		5.104E-21	0.00	4.909E-21	0.9616	20.309
323	U(OH)4	0		0.000000		2.102E-19	0.00	2.103E-19	1.0003	18.677
333	USO4	2		0.000000		2.865E-28	0.00	2.450E-28	0.8551	27.611
334	U(SO4)2	0		0.000000		3.858E-28	0.00	3.859E-28	1.0003	27.414
339	UO2	1		0.000000		6.058E-14	0.03	5.825E-14	0.9616	13.235
377	UO2CO3)3	-5		0.000000		9.277E-36	0.00	3.488E-36	0.3760	35.457
318	UO2	2		0.000023		8.362E-11	43.39	7.150E-11	0.8551	10.146
350	UO2Cl	1		0.000000		1.036E-15	0.00	9.962E-16	0.9616	15.002
371	UO2Cl2	0		0.000000		5.095E-22	0.00	5.097E-22	1.0003	21.293
343	UO2CO3	0		0.000015		4.421E-11	22.94	4.423E-11	1.0003	10.354
344	UO2CO3)2	-2		0.000000		1.136E-13	0.06	9.710E-14	0.8551	13.013
345	UO2CO3)3	-4		0.000000		2.570E-18	0.00	1.374E-18	0.5347	17.862
375	UO23CO3)6	-6		0.000000		2.818E-35	0.00	6.890E-36	0.2445	35.162
346	UO2F	1		0.000000		2.080E-13	0.11	2.001E-13	0.9616	12.699
347	UO2F2	0		0.000000		1.570E-17	0.00	1.570E-17	1.0003	16.804
348	UO2F3	-1		0.000000		7.221E-23	0.00	6.944E-23	0.9616	22.158
349	UO2F4	-2		0.000000		1.227E-29	0.00	1.049E-29	0.8551	28.979
373	UO2NO3	1		0.000000		7.803E-16	0.00	7.504E-16	0.9616	15.125
340	UO2OH	1		0.000013		4.434E-11	23.01	4.264E-11	0.9616	10.370
365	UO2(OH)3	-1		0.000000		2.584E-14	0.01	2.485E-14	0.9616	13.605
366	UO2(OH)4	-2		0.000000		8.133E-23	0.00	6.955E-23	0.8551	22.158
367	(UO2)2OH	3		0.000000		2.562E-18	0.00	1.802E-18	0.7032	17.744
341	UO2)2OH2	2		0.000000		2.503E-16	0.00	2.141E-16	0.8551	15.669
368	UO2)3OH4	2		0.000000		5.236E-22	0.00	4.477E-22	0.8551	21.349
342	UO2)3OH5	1		0.000000		4.436E-21	0.00	4.265E-21	0.9616	20.370
369	UO2)3OH7	-1		0.000000		2.037E-25	0.00	1.959E-25	0.9616	24.708
370	UO2)4OH7	1		0.000000		1.834E-26	0.00	1.763E-26	0.9616	25.754
351	UO2SO4	0		0.000007		2.006E-11	10.41	2.007E-11	1.0003	10.697
352	UO2SO4)2	-2		0.000000		4.804E-14	0.02	4.108E-14	0.8551	13.386
145	Zn	2	2.041	1.943	3.122E-05	2.972E-05	95.18	2.541E-05	0.8551	4.595
146	ZnCl	1		0.000048		4.796E-10	0.00	4.612E-10	0.9616	9.336
147	ZnCl2 aq	0		0.000000		4.865E-15	0.00	4.867E-15	1.0003	14.313
148	ZnCl3	-1		0.000000		5.610E-20	0.00	5.395E-20	0.9616	19.268
149	ZnCl4	-2		0.000000		3.064E-25	0.00	2.620E-25	0.8551	24.582
273	ZnCO3	0		0.000090		7.175E-10	0.00	7.178E-10	1.0003	9.144
274	Zn(CO3)2	-2		0.000000		2.540E-15	0.00	2.172E-15	0.8551	14.663
150	ZnF	1		0.000001		7.660E-12	0.00	7.366E-12	0.9616	11.133
272	ZnHCO3	1		0.008964		7.095E-08	0.23	6.822E-08	0.9616	7.166
151	ZnOH	1		0.000197		2.392E-09	0.01	2.300E-09	0.9616	8.638
152	Zn(OH)2	0		0.000001		9.975E-12	0.00	9.978E-12	1.0003	11.001
153	Zn(OH)3	-1		0.000000		5.795E-18	0.00	5.572E-18	0.9616	17.254
154	Zn(OH)4	-2		0.000000		1.824E-25	0.00	1.560E-25	0.8551	24.807
155	ZnOHCl aq	0		0.000000		1.559E-12	0.00	1.559E-12	1.0003	11.807
158	ZnSO4 aq	0		0.230		1.427E-06	4.57	1.428E-06	1.0003	5.845
159	Zn(SO4)2	-2		0.000977		3.794E-09	0.01	3.245E-09	0.8551	8.489

J8MSAWS,1/31/2003

Weight ratios from analytical ppm - Mole ratios from analytical molality

Ca/Cl	=	1.4273E+01	Ca/Cl	=	1.2625E+01
Ca/SO4	=	1.8249E-01	Ca/SO4	=	4.3739E-01
Mg/Cl	=	6.2882E+00	Mg/Cl	=	9.1697E+00
Mg/SO4	=	8.0401E-02	Mg/SO4	=	3.1768E-01
Na/Cl	=	3.8981E+00	Na/Cl	=	6.0114E+00
Na/SO4	=	4.9842E-02	Na/SO4	=	2.0826E-01
K /Cl	=	1.4935E+00	K /Cl	=	1.3542E+00
K /SO4	=	1.9097E-02	K /SO4	=	4.6914E-02
Al/Cl	=	1.4610E+00	Al/Cl	=	1.9197E+00
Al/SO4	=	1.8680E-02	Al/SO4	=	6.6507E-02
Fe/Cl	=	6.0406E-01	Fe/Cl	=	3.8347E-01
Fe/SO4	=	7.7236E-03	Fe/SO4	=	1.3285E-02
Mn/Cl	=	6.0406E-01	Mn/Cl	=	3.8982E-01
Mn/SO4	=	7.7236E-03	Mn/SO4	=	1.3505E-02
Sr/Cl	=	1.0438E-01	Sr/Cl	=	4.2236E-02
Sr/SO4	=	1.3346E-03	Sr/SO4	=	1.4632E-03
Cs/Cl	=	3.4654E-03	Cs/Cl	=	9.2440E-04
Cs/SO4	=	4.4308E-05	Cs/SO4	=	3.2025E-05

Rb/Cl =	3.9570E-03	Rb/Cl =	1.6414E-03
Rb/SO4 =	5.0595E-05	Rb/SO4 =	5.6865E-05
Cu/Cl =	9.3853E-02	Cu/Cl =	5.2362E-02
Cu/SO4 =	1.2000E-03	Cu/SO4 =	1.8141E-03
Zn/Cl =	5.2753E+00	Zn/Cl =	2.8610E+00
Zn/SO4 =	6.7450E-02	Zn/SO4 =	9.9118E-02
Cd/Cl =	1.6180E-02	Cd/Cl =	5.1036E-03
Cd/SO4 =	2.0688E-04	Cd/SO4 =	1.7681E-04
Pb/Cl =	3.2532E-01	Pb/Cl =	5.5666E-02
Pb/SO4 =	4.1595E-03	Pb/SO4 =	1.9285E-03
Ni/Cl =	2.0354E-02	Ni/Cl =	1.2291E-02
Ni/SO4 =	2.6025E-04	Ni/SO4 =	4.2583E-04
As/Cl =	3.4434E-03	As/Cl =	1.6294E-03
As/SO4 =	4.4027E-05	As/SO4 =	5.6450E-05
F /Cl =	7.6673E-02	F /Cl =	1.4308E-01
F /SO4 =	9.8035E-04	F /SO4 =	4.9569E-03
Ca/HCO3=	4.0532E+00	Ca/HCO3=	6.1706E+00
Mg/HCO3=	1.7857E+00	Mg/HCO3=	4.4818E+00
Na/HCO3=	1.1070E+00	Na/HCO3=	2.9381E+00
K /HCO3=	4.2414E-01	K /HCO3=	6.6185E-01
F /HCO3=	2.1774E-02	F /HCO3=	6.9931E-02
Sr/HCO3=	2.9643E-02	Sr/HCO3=	2.0643E-02
Ca/Mg =	2.2698E+00	Ca/Mg =	1.3768E+00
Na/K =	2.6100E+00	Na/K =	4.4392E+00
Zn/Cd =	3.2603E+02	Zn/Cd =	5.6059E+02
Na/Ca =	2.7312E-01	Na/Ca =	4.7615E-01
Sr/Ca =	7.3134E-03	Sr/Ca =	3.3454E-03
Mn/Fe =	1.0000E+00	Mn/Fe =	1.0165E+00
Cu/Fe =	1.5537E-01	Cu/Fe =	1.3655E-01
Zn/Fe =	8.7330E+00	Zn/Fe =	7.4608E+00
Cd/Fe =	2.6786E-02	Cd/Fe =	1.3309E-02
Pb/Fe =	5.3855E-01	Pb/Fe =	1.4516E-01
Ni/Fe =	3.3696E-02	Ni/Fe =	3.2052E-02
As/Fe =	5.7003E-03	As/Fe =	4.2491E-03
U /Fe =	1.9625E-04	U /Fe =	4.6044E-05

J8MSAWS, 1/31/2003

Phase	Log IAP/KT	Log IAP	Sigma (A)	Log KT	Sigma (T)
195 a-Cryptomeltn		-216.248			
39 Adularia	-3.804	-25.137		-21.333	
489 AlAsO4, 2H2O	-5.610	-21.447		-15.837	
40 Albite	-5.849	-24.489		-18.640	
157 Allophane (a)	-0.379	2.736		3.115	
158 Allophane (P)	0.161	2.736		2.575	
140 Al(OH)3 (a)	-0.943	10.510		11.453	
338 Alum k	-11.905	-17.253		-5.348	
50 Alunite	3.930	3.768		-0.161	
42 Analcime	-7.228	-20.377		-13.150	
384 Anglesite	-2.087	-9.930		-7.843	0.020
17 Anhydrite	-3.197	-7.532		-4.336	
113 Annite	45.665	-41.520		-87.185	
41 Anorthite	-8.075	-28.075		-19.999	
239 Antlerite	-9.903	-1.613		8.290	
21 Aragonite	-5.514	-13.794		-8.281	0.020
497 Arsenolite	-19.403	-20.960		-1.557	
150 Artinite	-17.831	-7.522		10.308	
488 As2O5	-29.939	-21.525		8.414	
237 Atacamite	-9.715	-1.914		7.801	
236 Azurite	-11.879	-7.368		4.511	0.090
472 Basaluminite		5.261		22.700	
48 Beidellite	1.972	-44.788		-46.760	
292 Bianchite	-6.421	-8.182		-1.761	
184 Birnessite	-18.758	24.843		43.601	
186 Bixbyite	-22.173	-22.409		-0.235	
52 Boehmite	1.232	10.510		9.279	
240 Brochantite	-12.797	2.543		15.340	0.160
19 Brucite	-11.098	6.410		17.508	
413 Bunsenite	-9.504	3.535		13.040	
490 Ca3AsO4)2, 4w	-25.363	-44.268		-18.905	
12 Calcite	-5.363	-13.794		-8.431	0.020
312 Cd metal	-30.590	-16.657		13.934	
320 Cd(OH)2 (a)	-11.096	3.146		14.242	
321 Cd(OH)2 (c)	-10.504	3.146		13.650	0.040
323 Cd3(OH)4SO4	-27.203	-4.643		22.560	
324 Cd3(OH)2SO4)2	-25.434	-18.724		6.710	
325 Cd4(OH)6SO4	-29.898	-1.498		28.400	
317 CdCl2, 1H2O	-15.641	-17.306		-1.665	
316 CdCl2	-16.737	-17.306		-0.570	
318 CdCl2, 2.5H2O	-15.324	-17.306		-1.982	
319 CdF2	-19.874	-22.614		-2.740	
322 CdOHC1	-10.783	-7.080		3.703	
328 CdSiO3	-10.436	-0.966		9.470	
330 CdSO4, 1H2O	-9.463	-10.935		-1.472	
329 CdSO4	-11.198	-10.935		0.263	
331 CdSO4, 2.7H2O	-9.168	-10.935		-1.767	
143 Celestite	-3.386	-10.007		-6.620	
365 Cerrusite	-2.943	-16.192		-13.250	
248 Chalcantinite	-7.249	-9.925		-2.675	
97 Chalcedony	-0.444	-4.112		-3.668	
49 Chlorite 14A	-31.377	40.737		72.114	6.000
125 Chlorite 7A	-34.842	40.737		75.579	6.000

20	Chrysotile	-22.434	11.007	33.441	
498	Claudetite	-19.452	-20.960	-1.508	
29	Clinoenstite	-9.538	2.298	11.836	
56	Clinoptilolt		-30.569		
577	Coffinite	-5.956	-13.681	-7.725	0.790
362	Cotunnite	-11.394	-16.302	-4.908	
99	Cristobalite	-0.389	-4.112	-3.723	
223	Cu metal	-3.785	-12.967	-9.182	
234	Cu(OH)2	-4.860	4.156	9.016	
238	Cu2(OH)3NO3	-11.881	-2.214	9.668	
228	Cu2SO4	-18.375	-20.213	-1.838	
491	Cu3AsO4)2,6w	-16.323	-51.446	-35.123	
231	CuCO3	-6.557	-16.187	-9.630	
225	CuF	-23.331	-15.946	7.385	
232	CuF2	-21.312	-21.604	-0.292	
233	CuF2, 2H2O	-17.144	-21.604	-4.460	
243	CuOCuSO4	-18.176	-5.769	12.407	
249	CupricFerrit	0.674	7.507	6.834	
226	Cuprite	-4.428	-6.132	-1.704	
229	CuprousFerit	7.436	-1.390	-8.826	
247	CuSO4	-13.382	-9.925	3.457	
154	Diaspore	3.023	10.510	7.487	
28	Diopside	-15.956	4.735	20.691	
420	Diopase	-6.677	0.044	6.721	
11	Dolomite (d)	-11.460	-27.727	-16.267	
401	Dolomite (c)	-10.869	-27.727	-16.857	
340	Epsomite	-5.461	-7.671	-2.210	
55	Erionite		-26.545		
419	Fe3(OH)8	-11.838	8.384	20.222	
181	Fe(OH)2.7Cl.3	1.648	-1.392	-3.040	
112	Ferrihydrite	-3.215	1.676	4.891	
62	Fluorite	-8.490	-19.211	-10.721	0.020
27	Forsterite	-20.794	8.709	29.503	
313	Gamma Cd	-30.694	-16.657	14.037	
51	Gibbsite (c)	1.838	10.510	8.672	0.200
110	Goethite	2.319	1.676	-0.643	0.800
293	Goslarite	-6.141	-8.182	-2.041	
111	Greenalite	-13.935	6.875	20.810	
600	Gummit	-10.622	0.348	10.970	
18	Gypsum	-2.948	-7.532	-4.584	0.020
64	Halite	-10.739	-9.180	1.559	
47	Halloysite	-0.685	12.797	13.482	
187	Hausmannite	-28.587	34.923	63.511	
108	Hematite	6.599	3.351	-3.248	
117	Huntite	-26.259	-55.592	-29.333	
392	Hydcerrusite	-10.774	-28.234	-17.460	
38	Hydrmagnesit	-41.846	-49.320	-7.474	
45	Illite	-1.295	-42.910	-41.615	
205	Jarosite K	-12.845	-22.736	-9.891	0.300
337	Jarosite H	-19.104	-23.135	-4.031	
204	Jarosite Na	-17.700	-22.088	-4.388	1.000
133	Jarosite(ss)	-12.966	-22.796	-9.830	
471	Jurbanite	-0.341	-3.571	-3.230	
46	Kaolinite	4.492	12.797	8.305	
43	Kmica	5.428	19.594	14.166	1.300
241	Langite	-15.223	2.543	17.766	
371	Larnakite	-5.658	-5.780	-0.121	
128	Laumontite	-4.363	-36.299	-31.936	
390	Laurionite	-6.698	-6.075	0.623	
147	Leonhardtite	-0.622	-72.598	-71.976	
368	Litharge	-8.973	4.151	13.124	
98	Magadiite	-13.438	-27.738	-14.300	
109	Maghemite	-3.035	3.351	6.386	
10	Magnesite	-6.056	-13.933	-7.877	
107	Magnetite	3.403	8.384	4.981	
235	Malachite	-7.243	-1.606	5.637	0.080
189	Manganite	-10.398	14.942	25.340	
367	Massicot	-9.173	4.151	13.324	
363	Matlockite	-9.330	-18.956	-9.626	
230	Melanotalit	-20.330	-16.296	4.034	
339	Melanterite	-6.714	-9.048	-2.334	
388	Minium	-43.968	32.255	76.223	
66	Mirabilite	-10.406	-11.988	-1.582	
134	Mn2(SO4)3	-59.903	-64.652	-4.748	
493	Mn3AsO4)2,8w	-20.087	-48.794	-28.707	
191	MnCl2, 4H2O	-17.694	-15.412	2.282	
182	MnSO4	-12.091	-9.041	3.051	
326	Monteponite	-11.234	3.146	14.380	
115	Montmoril BF	0.625	-34.288	-34.913	
116	Montmoril AB	-1.637	-31.325	-29.688	
63	Montmoril Ca	1.692	-44.774	-46.466	
57	Mordenite		-28.513		
417	Morenosite	-8.113	-10.546	-2.432	
58	Nahcolite	-8.232	-8.872	-0.640	
224	Nantokite	-6.286	-13.292	-7.006	
60	Natron	-16.551	-18.250	-1.699	
571	Na4UO2(CO3)3	-34.815	-56.495	-21.680	0.560
149	Nesquehonite	-8.454	-13.933	-5.478	
411	Ni(OH)2	-6.514	3.535	10.049	0.100
418	Ni2SiO4	-12.404	2.958	15.362	
494	Ni3AsO4)2,8w	-27.798	-53.309	-25.511	
412	Ni4(OH)6SO4	-31.940	0.060	32.000	
410	NiCO3	-10.213	-16.808	-6.595	
185	Nsutite	-17.721	24.843	42.564	
315	Otavite	-5.098	-17.197	-12.100	0.100

360	Pb metal	-19.912	-15.652	4.260	
389	Pb(OH)2 (c)	-4.344	4.151	8.495	
391	Pb2(OH)3Cl	-10.718	-1.925	8.793	
393	Pb2O(OH)2	-17.899	8.301	26.200	
387	Pb2O3	-32.936	28.104	61.040	
370	Pb2OCO3	-11.824	-12.042	-0.218	
383	Pb2SiO4	-16.212	4.189	20.401	
495	Pb3(AsO4)2	-16.059	-51.462	-35.403	
378	Pb3O2CO3	-19.562	-7.891	11.671	
372	Pb3O2SO4	-12.540	-1.629	10.911	
394	Pb4(OH)6SO4	-18.578	2.522	21.100	
373	Pb4O3SO4	-20.443	2.522	22.964	
366	PbF2	-14.187	-21.609	-7.423	
369	PbO, 0.3H2O	-8.829	4.151	12.980	
382	PbSiO3	-7.510	0.039	7.548	
54	Phillipsite	-4.939	-24.813	-19.874	
44	Phlogopite	-26.538	17.805	44.343	3.000
364	Phosgenite	-12.684	-32.494	-19.810	
386	Plattnerite	-27.090	23.953	51.043	
539	Portlandite	-17.015	6.549	23.564	
141	Prehnite	-13.687	-25.638	-11.951	
188	Pyrocroite	-10.160	5.040	15.200	
183	Pyrolusite	-18.142	24.843	42.985	
53	Pyrophyllite	5.466	-42.848	-48.314	
101	Quartz	0.016	-4.112	-4.128	
200	Rancieite		-104.092		
416	Retgersite	-8.479	-10.546	-2.067	
190	Rhodochrs (d)	-4.913	-15.303	-10.390	
564	Rhodochrs (c)	-4.208	-15.303	-11.095	
606	Rutherfordin	-5.540	-19.995	-14.455	0.040
602	Schoepite	-4.758	0.348	5.107	0.430
492	Scorodite	-10.032	-30.281	-20.249	
153	Sepiolite (d)	-18.175	0.485	18.660	
36	Sepiolite (c)	-15.539	0.485	16.024	
9	Siderite (d)	-4.860	-15.310	-10.450	
94	Siderite (c)	-4.481	-15.310	-10.829	
100	Silica gel	-0.985	-4.112	-3.127	
395	SiO2 (a)	-1.318	-4.112	-2.794	
268	Smithsonite	-4.551	-14.444	-9.893	
399	SrF2	-13.115	-21.686	-8.571	
142	Strontianite	-6.995	-16.269	-9.274	0.020
37	Talc	-19.758	2.783	22.541	2.000
242	Tenorite	-3.840	4.156	7.996	
65	Thenardite	-11.823	-11.988	-0.165	
61	Thermonatrit	-18.444	-18.250	0.194	
198	Todorokite		-125.923		
31	Tremolite	-46.707	12.254	58.961	
59	Trona	-26.770	-27.122	-0.351	
584	UF4 (c)	-31.838	-61.089	-29.252	0.930
585	UF4, 2.5H2O	-27.396	-61.089	-33.693	1.230
574	UO2 (a)	-9.669	-9.569	0.100	0.700
599	UO3 (c)	-7.829	0.348	8.177	0.370
601	B-UO2(OH)2	-4.917	0.348	5.265	0.440
576	U3O8 (c)	-12.499	10.899	23.398	1.020
575	U4O9 (c)	-16.988	-18.473	-1.485	1.720
591	U(OH)2SO4 c	-20.480	-23.650	-3.170	0.500
573	Uraninite (c)	-5.178	-9.569	-4.391	0.360
632	Uranophane	-12.679	-0.979	11.700	0.600
155	Wairakite	-8.947	-36.299	-27.352	
289	Willemite	-8.466	7.686	16.153	
282	Zincite (c)	-5.780	5.899	11.679	
290	Zincosite	-11.665	-8.182	3.483	
265	Zn metal	-40.567	-13.904	26.664	
275	Zn(OH)2 (e)	-5.601	5.899	11.500	0.030
272	Zn(OH)2 (c)	-6.301	5.899	12.200	
274	Zn(OH)2 (g)	-5.811	5.899	11.710	
273	Zn(OH)2 (b)	-5.851	5.899	11.750	0.020
271	Zn(OH)2 (a)	-6.551	5.899	12.450	
278	Zn2(OH)2SO4	-9.783	-2.283	7.500	
276	Zn2(OH)3Cl	-13.628	1.572	15.200	
496	Zn3AsO422.5w	-18.671	-46.217	-27.546	
283	Zn3O(SO4)2	-31.013	-10.465	20.548	
279	Zn4(OH)6SO4	-18.885	9.515	28.400	
277	Zn5(OH)8Cl	-29.457	9.043	38.500	
267	ZnCl2	-22.014	-14.553	7.461	
269	ZnCO3, 1H2O	-4.184	-14.444	-10.260	
270	ZnF2	-18.663	-19.861	-1.198	
280	ZnNO3)2, 6H2O	-18.457	-15.153	3.304	
281	ZnO (a)	-5.411	5.899	11.310	
288	ZnSiO3	-1.593	1.787	3.380	
291	ZnSO4, 1H2O	-7.874	-8.182	-0.308	

J8MSADS, 9/17/2003

TEMP = 18.500000
PH = 3.820000
EH(0) = 0.254000
DOC = 0.000000
DOX = 0.000000
CORALK = 0
FLG = PPM
DENS = 1.000000
PRNT = 3

```

PUNCH = 0
EHOPT(1) = 0 Use measured Eh to calculate Fe species distrib
EHOPT(2) = 0 Use measured Eh to calculate Mn species not = +2
EHOPT(3) = 0 Use measured Eh to calculate Cu +1 species
EHOPT(4) = 0 Use measured Eh to calculate As species distrib
EHOPT(5) = 0 Use measured Eh to calculate Se species distrib
EHOPT(6) = 0 Use measured Eh to calculate Ion Activity Products
EHOPT(7) = 0 Use measured Eh to calculate atmos pO2
EHOPT(8) = 0 Use measured Eh to calculate H2S from SO4
EHOPT(9) = 0 Use measured Eh to calculate U species distrib
EMPOX = 0
ITDS = 43.699593
COND = 1127.000000
SIGMDO = 0.000000
SIGMEH = 0.000000
SIGMPH = 0.000000

```

Species	Index No	Input Concentration
Ca	: 0	: 4.28804054
Mg	: 1	: 2.41564483
Na	: 2	: 0.92990900
K	: 3	: 0.46355300
Cl	: 4	: 0.28102860
SO4	: 5	: 31.70032800
HCO3	: 6	: 1.39726411
Fe total	: 16	: 0.34292168
H2S aq	: 13	: 0.00000000
CO3	: 17	: 0.00000000
SiO2 tot	: 34	: 0.24664886
NH4	: 38	: 0.00000000
B tot	: 86	: 0.00000000
PO4	: 44	: 0.00000000
Al	: 50	: 0.25948594
F	: 61	: 0.06360860
NO3	: 84	: 0.51174500
Cs	: 48	: 0.00125052
Sr	: 87	: 0.01313950
Ba	: 89	: 0.00528105
Rb	: 94	: 0.00118812
Mn	: 109	: 0.34292168
Cu	: 130	: 0.04157239
Zn	: 145	: 0.98571644
Cd	: 160	: 0.00531698
Pb	: 182	: 0.00207045
Ni	: 204	: 0.00583840
As total	: 249	: 0.00057964
U total	: 316	: 0.00005024

ITER	S1-AnalCO3	S2-AnalSO4	S3-AnalF	S4-AnalPO4	S5-AnalCL	S6-AnalH2S	S7-AnalFULV	S8-AnalHUM
1	1.082871E-07	1.041727E-05	1.464718E-05	0.000000E+00	4.546308E-10	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
2	5.732437E-10	3.742802E-07	6.322316E-06	0.000000E+00	2.455353E-12	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
3	-4.345070E-11	3.833425E-07	2.481734E-06	0.000000E+00	-1.909989E-13	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
4	-5.026137E-11	2.142650E-07	7.887329E-07	0.000000E+00	-2.189513E-13	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
5	-2.752828E-11	7.361722E-08	2.244157E-07	0.000000E+00	-1.197774E-13	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
6	-9.759697E-12	2.118249E-08	6.151569E-08	0.000000E+00	-4.246053E-14	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
7	-2.875778E-12	5.812016E-09	1.668140E-08	0.000000E+00	-1.250094E-14	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
8	-7.969109E-13	1.575974E-09	4.510094E-09	0.000000E+00	-3.461282E-15	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
9	-2.165065E-13	4.261286E-10	1.218398E-09	0.000000E+00	-9.389496E-16	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00

```

J8MSADS,9/17/2003
DOX = 0.0000 DOC = 0.0 INPUT TDS = 43.7 Date = 03/28/2007 Time = 10:19
Anal Cond = 1127.0 Calc Cond = 130.8 Percent difference in input/calculated conductance = 158.400
Anal EPMCAT = 0.7022 Anal EPMAN = 0.7025 Percent difference in input cation/anion balance = -0.0404
Calc EPMCAT = 0.6821 Calc EPMAN = 0.6733 Percent difference in calc cation/anion balance = 1.3028
Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = 0.00130
Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = 0.00124

```

Input Sigma	Fe3/Fe2 Sigma	NO3/NO2 Sigma	NO3/NH4 Sigma	SO4/S= Sigma	S/S= Sigma	Sato H2O2/O2 Sigma	H2O/O2 Sigma
----- Eh -----							
0.254	0.000	0.254	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000
0.000							

Input Sigma	Fe3/Fe2 Sigma	NO3/NO2 Sigma	NO3/NH4 Sigma	SO4/S= Sigma	S/S= Sigma	Sato H2O2/O2 Sigma	H2O/O2 Sigma
----- pe -----							
4.39	0.00	4.39	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00
0.00							

As5/As3 Sigma	As3/As Sigma	Se6/Se4 Sigma	Se4/Se Sigma	Se/Se= Sigma	U6/U4 Sigma	Sigma
----- Eh -----						
0.254	0.000	-0.127	0.000	9.900	0.000	9.900
						0.254

Input Sigma	Fe3/Fe2 Sigma	NO3/NO2 Sigma	NO3/NH4 Sigma	SO4/S= Sigma	S/S= Sigma	Sato H2O2/O2 Sigma	H2O/O2 Sigma
----- pe -----							
4.39	0.00	-2.20	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00
							4.39

```

Effective
T pH TDS ppm Ionic Str pO2 Atm ppm O2 Atm pCO2 Atm ppm CO2 Atm log pCO2 CO2 Tot Ncrb Alk aH2O

```


328	UF3	2	0.000000		8.810E-25	0.00	7.538E-25	0.8556	24.123
329	UF4	0	0.000000		5.801E-28	0.00	5.803E-28	1.0003	27.236
330	UF5	-1	0.000000		9.185E-34	0.00	8.833E-34	0.9618	33.054
331	UF6	-2	0.000000		9.493E-39	0.00	8.122E-39	0.8556	38.090
362	UNO3	3	0.000000		1.572E-28	0.00	1.107E-28	0.7041	27.956
363	U(NO3)2	2	0.000000		6.943E-33	0.00	5.940E-33	0.8556	32.226
320	UOH	3	0.000000		8.386E-22	0.00	5.904E-22	0.7041	21.229
321	U(OH)2	2	0.000000		6.642E-20	0.00	5.683E-20	0.8556	19.245
322	U(OH)3	1	0.000000		7.017E-19	0.00	6.749E-19	0.9618	18.171
323	U(OH)4	0	0.000000		1.126E-18	0.00	1.126E-18	1.0003	17.948
333	USO4	2	0.000000		5.278E-22	0.00	4.516E-22	0.8556	21.345
334	U(SO4)2	0	0.000000		8.312E-22	0.00	8.315E-22	1.0003	21.080
339	UO2	1	0.000000		1.988E-13	0.09	1.912E-13	0.9618	12.719
377	UO2CO3	3	0.000000		2.334E-39	0.00	8.807E-40	0.3773	39.055
318	UO2	2	0.000043		1.586E-10	75.13	1.357E-10	0.8556	9.867
350	UO2C1	1	0.000000		1.481E-15	0.00	1.424E-15	0.9618	14.846
371	UO2C12	0	0.000000		5.468E-22	0.00	5.469E-22	1.0003	21.262
343	UO2CO3	0	0.000001		3.575E-12	1.69	3.576E-12	1.0003	11.447
344	UO2CO3	2	0.000000		4.064E-16	0.00	3.478E-16	0.8556	15.459
345	UO2CO3	3	0.000000		2.937E-22	0.00	1.574E-22	0.5359	21.803
375	UO23CO36	-6	0.000000		7.499E-43	0.00	1.843E-43	0.2457	42.735
346	UO2F	1	0.000000		1.262E-12	0.60	1.213E-12	0.9618	11.916
347	UO2F2	0	0.000000		3.024E-16	0.00	3.025E-16	1.0003	15.519
348	UO2F3	-1	0.000000		4.415E-21	0.00	4.246E-21	0.9618	20.372
349	UO2F4	-2	0.000000		2.355E-27	0.00	2.015E-27	0.8556	26.696
373	UO2NO3	1	0.000000		2.235E-15	0.00	2.149E-15	0.9618	14.668
340	UO2OH	1	0.000001		3.886E-12	1.84	3.738E-12	0.9618	11.427
365	UO2(OH)3	-1	0.000000		2.566E-18	0.00	2.468E-18	0.9618	17.608
366	UO2(OH)4	-2	0.000000		3.020E-28	0.00	2.584E-28	0.8556	27.588
367	(UO2)2OH	3	0.000000		3.447E-19	0.00	2.427E-19	0.7041	18.615
341	UO2)2OH2	2	0.000000		1.533E-18	0.00	1.312E-18	0.8556	17.882
368	UO2)3OH4	2	0.000000		7.002E-27	0.00	5.991E-27	0.8556	26.223
342	UO2)3OH5	1	0.000000		3.587E-27	0.00	3.450E-27	0.9618	26.462
369	UO2)3OH7	-1	0.000000		1.426E-34	0.00	1.372E-34	0.9618	33.863
370	UO2)4OH7	1	0.000000		2.437E-35	0.00	2.344E-35	0.9618	34.630
351	UO2SO4	0	0.000016		4.345E-11	20.58	4.346E-11	1.0003	10.362
352	UO2SO4)2	-2	0.000000		1.165E-13	0.06	9.972E-14	0.8556	13.001
145	Zn	2	0.935	1.508E-05	1.431E-05	94.87	1.224E-05	0.8556	4.912
146	ZnCl	1	0.000020		1.948E-10	0.00	1.873E-10	0.9618	9.727
147	ZnCl2 aq	0	0.000000		1.455E-15	0.00	1.456E-15	1.0003	14.837
148	ZnCl3	-1	0.000000		1.244E-20	0.00	1.196E-20	0.9618	19.922
149	ZnCl4	-2	0.000000		5.067E-26	0.00	4.336E-26	0.8556	25.363
273	ZnCO3	0	0.000002		1.439E-11	0.00	1.440E-11	1.0003	10.842
274	Zn(CO3)2	-2	0.000000		2.120E-18	0.00	1.814E-18	0.8556	17.741
150	ZnF	1	0.000001		1.220E-11	0.00	1.174E-11	0.9618	10.930
272	ZnHCO3	1	0.004438		3.514E-08	0.23	3.380E-08	0.9618	7.471
151	ZnOH	1	0.000005		5.569E-11	0.00	5.356E-11	0.9618	10.271
152	Zn(OH)2	0	0.000000		6.723E-15	0.00	6.724E-15	1.0003	14.172
153	Zn(OH)3	-1	0.000000		1.461E-22	0.00	1.405E-22	0.9618	21.852
154	Zn(OH)4	-2	0.000000		1.719E-31	0.00	1.471E-31	0.8556	30.832
155	ZnOHCl aq	0	0.000000		2.040E-14	0.00	2.041E-14	1.0003	13.690
158	ZnSO4 aq	0	0.119		7.363E-07	4.88	7.365E-07	1.0003	6.133
159	Zn(SO4)2	-2	0.000512		1.990E-09	0.01	1.702E-09	0.8556	8.769

J8MSADS, 9/17/2003

Weight ratios from analytical ppm - Mole ratios from analytical molality

Ca/Cl	=	1.5258E+01	Ca/Cl	=	1.3497E+01
Ca/SO4	=	1.3527E-01	Ca/SO4	=	3.2420E-01
Mg/Cl	=	8.5957E+00	Mg/Cl	=	1.2535E+01
Mg/SO4	=	7.6203E-02	Mg/SO4	=	3.0109E-01
Na/Cl	=	3.3089E+00	Na/Cl	=	5.1028E+00
Na/SO4	=	2.9334E-02	Na/SO4	=	1.2257E-01
K /Cl	=	1.6495E+00	K /Cl	=	1.4956E+00
K /SO4	=	1.4623E-02	K /SO4	=	3.5924E-02
Al/Cl	=	9.2334E-01	Al/Cl	=	1.2132E+00
Al/SO4	=	8.1856E-03	Al/SO4	=	2.9143E-02
Fe/Cl	=	1.2202E+00	Fe/Cl	=	7.7464E-01
Fe/SO4	=	1.0818E-02	Fe/SO4	=	1.8607E-02
Mn/Cl	=	1.2202E+00	Mn/Cl	=	7.8745E-01
Mn/SO4	=	1.0818E-02	Mn/SO4	=	1.8915E-02
Sr/Cl	=	4.6755E-02	Sr/Cl	=	1.8918E-02
Sr/SO4	=	4.1449E-04	Sr/SO4	=	4.5442E-04
Ba/Cl	=	1.8792E-02	Ba/Cl	=	4.8509E-03
Ba/SO4	=	1.6659E-04	Ba/SO4	=	1.1652E-04
Cs/Cl	=	4.4498E-03	Cs/Cl	=	1.1870E-03
Cs/SO4	=	3.9448E-05	Cs/SO4	=	2.8513E-05
Rb/Cl	=	4.2277E-03	Rb/Cl	=	1.7537E-03
Rb/SO4	=	3.7480E-05	Rb/SO4	=	4.2124E-05
Cu/Cl	=	1.4793E-01	Cu/Cl	=	8.2531E-02
Cu/SO4	=	1.3114E-03	Cu/SO4	=	1.9825E-03
Zn/Cl	=	3.5075E+00	Zn/Cl	=	1.9023E+00
Zn/SO4	=	3.1095E-02	Zn/SO4	=	4.5694E-02
Cd/Cl	=	1.8920E-02	Cd/Cl	=	5.9676E-03
Cd/SO4	=	1.6773E-04	Cd/SO4	=	1.4335E-04
Pb/Cl	=	7.3674E-03	Pb/Cl	=	1.2607E-03
Pb/SO4	=	6.5313E-05	Pb/SO4	=	3.0282E-05
Ni/Cl	=	2.0775E-02	Ni/Cl	=	1.2545E-02
Ni/SO4	=	1.8417E-04	Ni/SO4	=	3.0135E-04
As/Cl	=	2.0626E-03	As/Cl	=	9.7601E-04
As/SO4	=	1.8285E-05	As/SO4	=	2.3444E-05
F /Cl	=	2.2634E-01	F /Cl	=	4.2238E-01
F /SO4	=	2.0066E-03	F /SO4	=	1.0146E-02

Ca/HCO3= 3.0689E+00
Mg/HCO3= 1.7288E+00
Na/HCO3= 6.6552E-01
K /HCO3= 3.3176E-01
F /HCO3= 4.5524E-02
Sr/HCO3= 9.4037E-03

Ca/Mg = 1.7751E+00
Na/K = 2.0060E+00
Zn/Cd = 1.8539E+02
Na/Ca = 2.1686E-01
Sr/Ca = 3.0642E-03
Mn/Fe = 1.0000E+00
Cu/Fe = 1.2123E-01
Zn/Fe = 2.8745E+00
Cd/Fe = 1.5505E-02
Pb/Fe = 6.0377E-03
Ni/Fe = 1.7025E-02
As/Fe = 1.6903E-03
U /Fe = 1.4652E-04

Ca/HCO3= 4.6720E+00
Mg/HCO3= 4.3390E+00
Na/HCO3= 1.7664E+00
K /HCO3= 5.1770E-01
F /HCO3= 1.4621E-01
Sr/HCO3= 6.5486E-03

Ca/Mg = 1.0768E+00
Na/K = 3.4120E+00
Zn/Cd = 3.1877E+02
Na/Ca = 3.7807E-01
Sr/Ca = 1.4017E-03
Mn/Fe = 1.0165E+00
Cu/Fe = 1.0654E-01
Zn/Fe = 2.4557E+00
Cd/Fe = 7.7038E-03
Pb/Fe = 1.6274E-03
Ni/Fe = 1.6195E-02
As/Fe = 1.2600E-03
U /Fe = 3.4377E-05

J8MSADS, 9/17/2003

Phase	Log IAP/KT	Log IAP	Sigma (A)	Log KT	Sigma (T)
195 a-Cryptomeltn		-264.237			
39 Adularia	-13.536	-34.612		-21.076	
489 AlAsO4, 2H2O	-10.839	-26.676		-15.837	
40 Albite	-15.654	-34.079		-18.425	
157 Allophane (a)	-2.957	-2.240		0.718	
158 Allophane (P)	-2.646	-2.240		0.406	
140 Al(OH)3 (a)	-5.206	6.027		11.233	
338 Alum k	-12.226	-17.514		-5.288	
50 Alunite	-4.880	-5.459		-0.579	
42 Analcime	-15.694	-28.693		-12.998	
384 Anglesite	-3.871	-11.696		-7.825	0.020
17 Anhydrite	-3.284	-7.624		-4.340	
113 Annite	36.166	-50.500		-86.666	
41 Anorthite	-21.944	-41.848		-19.903	
239 Antlerite	-15.426	-7.136		8.290	
21 Aragonite	-6.988	-15.286		-8.297	0.020
497 Arsenolite	-14.738	-16.235		-1.497	
150 Artinite	-21.837	-11.767		10.070	
488 As2O5	-31.425	-23.074		8.351	
237 Atacamite	-13.868	-6.223		7.645	
236 Azurite	-17.140	-12.886		4.254	0.090
541 Ba3(AsO4)2	-14.722	-64.987		-50.265	
398 BaF2	-15.988	-21.764		-5.776	
144 Barite	-0.990	-11.069		-10.079	0.020
472 Basaluminite	-9.799	12.901		22.700	
48 Beidellite	-13.301	-59.559		-46.258	
292 Bianchite	-6.719	-8.481		-1.762	
184 Birnessite	-24.832	18.769		43.601	
186 Bixbyite	-30.380	-30.742		-0.362	
52 Boehmite	-3.017	6.027		9.044	
240 Brochantite	-21.119	-5.779		15.340	0.160
19 Brucite	-13.732	3.551		17.283	
413 Bunsenite	-12.290	0.551		12.841	
490 Ca3AsO4)2, 4w	-35.749	-54.654		-18.905	
12 Calcite	-6.840	-15.286		-8.446	0.020
312 Cd metal	-29.982	-16.198		13.784	
320 Cd(OH)2 (a)	-13.850	0.220		14.069	
321 Cd(OH)2 (c)	-13.430	0.220		13.650	0.040
323 Cd3(OH)4SO4	-33.110	-10.550		22.560	
324 Cd3(OH)2SO4)2	-28.468	-21.758		6.710	
325 Cd4(OH)6SO4	-38.730	-10.330		28.400	
317 CdCl2, 1H2O	-15.976	-17.656		-1.680	
316 CdCl2	-17.049	-17.656		-0.607	
318 CdCl2, 2.5H2O	-15.688	-17.656		-1.968	
319 CdF2	-18.863	-21.684		-2.821	
322 CdOHC1	-12.359	-8.718		3.641	
328 CdSiO3	-14.498	-5.167		9.332	
330 CdSO4, 1H2O	-9.455	-10.989		-1.534	
329 CdSO4	-11.130	-10.989		0.141	
331 CdSO4, 2.7H2O	-9.186	-10.989		-1.803	
143 Celestite	-3.856	-10.477		-6.621	
365 Cerrusite	-6.147	-19.357		-13.209	
248 Chalcantinite	-7.188	-9.851		-2.664	
97 Chalcedony	-1.758	-5.386		-3.628	
49 Chlorite 14A	-57.204	13.651		70.855	6.000
125 Chlorite 7A	-60.637	13.651		74.288	6.000
20 Chrysotile	-33.142	-0.119		33.023	
498 Claudetite	-14.784	-16.235		-1.451	
29 Clinoenstite	-13.505	-1.835		11.670	
56 Clinoptilolot		-42.591			
577 Coffinite	-6.594	-14.432		-7.838	0.790
362 Cotunnite	-13.502	-18.363		-4.861	
99 Cristobalite	-1.710	-5.386		-3.677	
223 Cu metal	-3.328	-12.368		-9.040	
234 Cu(OH)2	-7.532	1.357		8.889	
238 Cu2(OH)3NO3	-15.729	-6.206		9.523	
228 Cu2SO4	-17.650	-19.525		-1.876	
491 Cu3AsO4)2, 6w	-26.211	-61.334		-35.123	
231 CuCO3	-7.882	-17.512		-9.630	
225 CuF	-22.392	-15.110		7.282	

232	CuF2	-20.144	-20.546	-0.402	
233	CuF2, 2H2O	-16.056	-20.547	-4.490	
243	CuOCuSO4	-20.605	-8.494	12.111	
249	CupricFerrit	-10.405	-3.893	6.512	
226	Cuprite	-6.665	-8.317	-1.652	
229	CuprousFerit	2.074	-6.784	-8.858	
247	CuSO4	-13.157	-9.851	3.306	
154	Diaspore	-1.255	6.027	7.282	
28	Diopside	-24.060	-3.638	20.422	
420	Diopside	-10.675	-4.029	6.646	
11	Dolomite (d)	-14.245	-30.604	-16.359	
401	Dolomite (c)	-13.668	-30.604	-16.936	
340	Epsomite	-5.472	-7.658	-2.186	
55	Erionite		-36.772		
419	Fe3(OH)8	-23.128	-2.906	20.222	
181	Fe(OH)2.7Cl.3	-2.267	-5.307	-3.040	
112	Ferrihydrite	-7.516	-2.625	4.891	
62	Fluorite	-7.641	-18.320	-10.679	0.020
27	Forsterite	-27.384	1.716	29.100	
313	Gamma Cd	-30.085	-16.198	13.886	
51	Gibbsite (c)	-2.455	6.027	8.482	0.200
110	Goethite	-1.862	-2.625	-0.763	0.800
293	Goslarite	-6.467	-8.481	-2.014	
111	Greenalite	-24.551	-3.741	20.810	
600	Gummit	-13.006	-2.227	10.779	
18	Gypsum	-3.043	-7.625	-4.582	0.020
64	Halite	-11.095	-9.528	1.567	
47	Halloysite	-11.868	1.282	13.150	
187	Hausmannite	-39.202	23.472	62.674	
108	Hematite	-1.746	-5.250	-3.504	
196	Hollandite		-228.665		
117	Huntite	-31.693	-61.240	-29.547	
392	Hydcerussite	-21.741	-39.201	-17.460	
38	Hydrmagnesit	-49.814	-57.722	-7.909	
45	Illite	-17.336	-58.496	-41.160	
205	Jarosite K	-21.151	-31.416	-10.265	0.300
337	Jarosite H	-25.803	-30.292	-4.489	
204	Jarosite Na	-26.194	-30.883	-4.689	1.000
133	Jarosite(ss)	-21.345	-31.175	-9.830	
471	Jurbanite	-1.951	-5.181	-3.230	
46	Kaolinite	-6.730	1.282	8.012	
43	Kmica	-12.874	0.799	13.673	1.300
241	Langite	-23.216	-5.779	17.437	
371	Larnakite	-12.008	-12.183	-0.175	
128	Laumontite	-21.014	-52.621	-31.607	
390	Laurionite	-10.048	-9.425	0.623	
147	Leonhardtite	-34.014	-105.241	-71.227	
368	Litharge	-13.475	-0.487	12.988	
98	Magadiite	-23.996	-38.296	-14.300	
109	Maghemite	-11.636	-5.250	6.386	
10	Magnesite	-7.390	-15.318	-7.928	
107	Magnetite	-7.467	-2.906	4.561	
235	Malachite	-11.237	-5.764	5.473	0.080
189	Manganite	-14.780	10.560	25.340	
367	Massicot	-13.671	-0.487	13.184	
363	Matlockite	-10.817	-20.377	-9.560	
230	Melanotalit	-20.450	-16.518	3.931	
339	Melanterite	-6.574	-8.865	-2.291	
388	Minium	-60.413	14.956	75.369	
66	Mirabilite	-10.966	-12.390	-1.424	
134	Mn2(SO4)3	-59.294	-64.367	-5.073	
493	Mn3AsO4)2,8w	-29.645	-58.352	-28.707	
191	MnCl2, 4H2O	-17.951	-15.525	2.426	
182	MnSO4	-11.779	-8.857	2.922	
326	Monteponite	-13.955	0.220	14.174	
115	Montmoril BF	-13.060	-47.973	-34.913	
116	Montmoril AB	-15.719	-45.407	-29.688	
63	Montmoril Ca	-13.582	-59.562	-45.981	
57	Mordenite		-39.898		
417	Morenosite	-8.250	-10.658	-2.408	
58	Nahcolite	-8.461	-9.069	-0.609	
224	Nantokite	-6.173	-13.096	-6.923	
60	Natron	-18.483	-20.051	-1.568	
571	Na4UO2(CO3)3	-39.518	-61.198	-21.680	0.560
149	Nesquehonite	-9.792	-15.318	-5.526	
411	Ni(OH)2	-9.752	0.551	10.303	0.100
418	Ni2SiO4	-19.370	-4.285	15.085	
494	Ni3AsO4)2,8w	-38.244	-63.755	-25.511	
412	Ni4(OH)6SO4	-41.006	-9.006	32.000	
410	NiCO3	-11.641	-18.319	-6.678	
185	Nsutite	-23.795	18.769	42.564	
315	Otavite	-6.550	-18.650	-12.100	0.100
360	Pb metal	-21.169	-16.905	4.263	
389	Pb(OH)2 (c)	-8.866	-0.487	8.379	
391	Pb2(OH)3Cl	-18.706	-9.913	8.793	
393	Pb2O(OH)2	-27.175	-0.975	26.200	
387	Pb2O3	-45.597	15.443	61.040	
370	Pb2OCO3	-19.531	-19.844	-0.313	
383	Pb2SiO4	-26.546	-6.361	20.185	
495	Pb3(AsO4)2	-31.465	-66.868	-35.403	
378	Pb3O2CO3	-31.783	-20.331	11.452	
372	Pb3O2SO4	-23.409	-12.670	10.739	
394	Pb4(OH)6SO4	-34.258	-13.158	21.100	
373	Pb4O3SO4	-35.831	-13.158	22.673	
366	PbF2	-14.963	-22.391	-7.429	

369	PbO, 0.3H2O	-13.467	-0.487	12.980	
382	PbSiO3	-13.345	-5.874	7.471	
54	Phillipsite	-14.472	-34.346	-19.874	
44	Phlogopite	-44.593	-0.602	43.991	3.000
364	Phosgenite	-17.910	-37.720	-19.810	
386	Plattnerite	-34.525	15.931	50.455	
539	Portlandite	-19.723	3.584	23.306	
141	Prehnite	-31.785	-43.650	-11.865	
197	Psilomelane		-228.548		
188	Pyrocroite	-12.849	2.351	15.200	
183	Pyrolusite	-23.674	18.769	42.444	
53	Pyrophyllite	-7.890	-56.204	-48.314	
101	Quartz	-1.308	-5.386	-4.078	
200	Rancieite		-129.481		
416	Retgersite	-8.600	-10.658	-2.058	
190	Rhodochrs(d)	-6.128	-16.518	-10.390	
564	Rhodochrs(c)	-5.411	-16.518	-11.107	
606	Rutherfordin	-6.630	-21.097	-14.466	0.040
602	Schoepite	-7.234	-2.228	5.007	0.430
492	Scorodite	-15.079	-35.328	-20.249	
153	Sepiolite(d)	-27.717	-9.057	18.660	
36	Sepiolite(c)	-24.992	-9.057	15.935	
9	Siderite (d)	-6.075	-16.525	-10.450	
94	Siderite (c)	-5.676	-16.525	-10.849	
100	Silica gel	-2.296	-5.386	-3.091	
395	SiO2 (a)	-2.620	-5.386	-2.766	
268	Smithsonite	-6.213	-16.142	-9.929	
399	SrF2	-12.612	-21.172	-8.560	
142	Strontianite	-8.868	-18.138	-9.270	0.020
37	Talc	-33.048	-10.892	22.156	2.000
242	Tenorite	-6.512	1.357	7.869	
65	Thenardite	-12.220	-12.389	-0.170	
61	Thermonatrit	-20.221	-20.051	0.171	
198	Todorokite		-159.713		
31	Tremolite	-76.324	-18.167	58.156	
59	Trona	-28.619	-29.120	-0.501	
584	UF4 (c)	-23.565	-52.853	-29.288	0.930
585	UF4, 2.5H2O	-19.209	-52.854	-33.645	1.230
574	UO2 (a)	-9.146	-9.046	0.100	0.700
599	UO3 (c)	-10.244	-2.227	8.016	0.370
601	B-UO2(OH)2	-7.380	-2.228	5.152	0.440
576	U3O8 (c)	-16.735	5.699	22.433	1.020
575	U4O9 (c)	-17.435	-19.765	-2.330	1.720
591	U(OH)2SO4 c	-17.084	-20.254	-3.170	0.500
573	Uraninite(c)	-4.500	-9.046	-4.546	0.360
632	Uranophane	-23.344	-11.644	11.700	0.600
155	Wairakite	-25.486	-52.621	-27.135	
289	Willemite	-15.806	0.069	15.875	
145	Witherite	-10.149	-18.730	-8.581	
282	Zincite (c)	-8.769	2.728	11.497	
290	Zincosite	-11.804	-8.481	3.324	
265	Zn metal	-40.048	-13.690	26.358	
275	Zn(OH)2 (e)	-8.772	2.728	11.500	0.030
272	Zn(OH)2 (c)	-9.472	2.728	12.200	
274	Zn(OH)2 (g)	-8.982	2.728	11.710	
273	Zn(OH)2 (b)	-9.022	2.728	11.750	0.020
271	Zn(OH)2 (a)	-9.722	2.728	12.450	
278	Zn2(OH)2SO4	-13.253	-5.753	7.500	
276	Zn2(OH)3Cl	-18.683	-3.483	15.200	
496	Zn3AsO422.5w	-29.677	-57.223	-27.546	
283	Zn3O(SO4)2	-34.266	-14.233	20.033	
279	Zn4(OH)6SO4	-28.698	-0.298	28.400	
277	Zn5(OH)8Cl	-42.737	-4.237	38.500	
267	ZnC12	-22.464	-15.148	7.316	
269	ZnCO3, 1H2O	-5.882	-16.142	-10.260	
270	ZnF2	-17.870	-19.176	-1.306	
280	ZnNO3)2, 6H2O	-18.463	-15.113	3.350	
281	ZnO (a)	-8.582	2.728	11.310	
288	ZnSiO3	-5.887	-2.659	3.228	
291	ZnSO4, 1H2O	-8.084	-8.481	-0.396	

MLMSAWS, 1/30/2003

```

TEMP = 8.400000
PH = 2.864000
EH(0) = 0.416700
DOC = 0.700000
DOX = 0.000000
CORALK = 0
FLG = PPM
DENS = 1.000000
PRNT = 3
PUNCH = 0
EHOPT(1) = 0 Use measured Eh to calculate Fe species distrib
EHOPT(2) = 0 Use measured Eh to calculate Mn species not = +2
EHOPT(3) = 0 Use measured Eh to calculate Cu +1 species
EHOPT(4) = 0 Use measured Eh to calculate As species distrib
EHOPT(5) = 0 Use measured Eh to calculate Se species distrib
EHOPT(6) = 0 Use measured Eh to calculate Ion Activity Products
EHOPT(7) = 0 Use measured Eh to calculate atmos pO2
EHOPT(8) = 0 Use measured Eh to calculate H2S from SO4
EHOPT(9) = 0 Use measured Eh to calculate U species distrib
EMPOX = 0

```


ITDS = 2045.855008
 COND = 2220.000000
 SIGMDO = 0.000000
 SIGMEH = 0.000000
 SIGMPH = 0.000000

Species	Index No	Input Concentration
Ca	0	31.63392900
Mg	1	53.47241900
Na	2	1.84398100
K	3	0.58439300
Cl	4	6.32627797
SO4	5	1355.25043900
HCO3	6	0.00000000
Fe total	16	437.00720000
H2S aq	13	0.00000000
CO3	17	0.00000000
SiO2 tot	34	6.51289903
NH4	38	0.00000000
B tot	86	0.00000000
PO4	44	0.00000000
Al	50	9.66157841
F	61	4.81464249
NO3	84	0.00000000
Cs	48	0.03015015
Sr	87	0.14142242
Ba	89	0.00495978
Rb	94	0.00581406
Mn	109	27.13087877
Cu	130	2.26890545
Zn	145	55.12432083
Cd	160	0.74989369
Pb	182	0.03635940
Ni	204	0.15892873
As total	249	2.27865951
U total	316	0.00495810

ITER	S1-AnalCO3	S2-AnalSO4	S3-AnalF	S4-AnalPO4	S5-AnalCL	S6-AnalH2S	S7-AnalFULV	S8-AnalHUM
1	0.000000E+00	3.959729E-03	9.054543E-04	0.000000E+00	8.702796E-07	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
2	0.000000E+00	2.528677E-04	5.271595E-04	0.000000E+00	6.751488E-08	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
3	0.000000E+00	-4.423081E-06	3.542870E-04	0.000000E+00	1.768445E-09	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
4	0.000000E+00	1.528720E-05	2.111982E-04	0.000000E+00	-8.573366E-10	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
5	0.000000E+00	2.802894E-05	1.059885E-04	0.000000E+00	-1.892021E-10	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
6	0.000000E+00	2.116644E-05	4.699121E-05	0.000000E+00	6.717605E-11	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
7	0.000000E+00	1.077480E-05	1.952738E-05	0.000000E+00	6.977380E-11	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
8	0.000000E+00	4.582354E-06	7.883607E-06	0.000000E+00	2.369113E-11	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
9	0.000000E+00	1.826554E-06	3.144077E-06	0.000000E+00	3.271734E-12	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
10	0.000000E+00	7.184387E-07	1.247486E-06	0.000000E+00	-7.663792E-13	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
11	0.000000E+00	2.828072E-07	4.939224E-07	0.000000E+00	-8.330423E-13	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
12	0.000000E+00	1.116190E-07	1.953922E-07	0.000000E+00	-3.901326E-13	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00

MMSAWS,1/30/2003 Date = 03/28/2007 Time = 10:19
 DOX = 0.0000 DOC = 0.7 INPUT TDS = 2045.9 Activity H2S calc from SO4 and pe = 7.41E-48
 Anal Cond = 2220.0 Calc Cond = 2380.3 Percent difference in input/calculated conductance = -6.971
 Anal EPMCAT = 26.9841 Anal EPMAN = 28.7054 Percent difference in input cation/anion balance = -6.1818
 Calc EPMCAT = 20.3518 Calc EPMAN = 21.2801 Percent difference in calc cation/anion balance = -4.4595
 Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = 0.05528
 Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = 0.04042

Input Sigma	Sigma	Fe3/Fe2 Sigma	NO3/NO2 Sigma	NO3/NH4 Sigma	SO4/S= Sigma	S/S= Sigma	Sato H2O2/O2 Sigma	H2O/O2 Sigma
----- Eh -----								
0.417	0.000	0.417	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900

----- pe -----								
7.46	0.00	7.46	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00

As5/As3 Sigma	As3/As Sigma	Se6/Se4 Sigma	Se4/Se Sigma	Se/Se= Sigma	U6/U4 Sigma	Sigma
----- Eh -----						
0.417	0.000	-0.005	0.000	9.900	0.000	9.900

----- pe -----						
7.46	0.00	-0.08	0.00	100.00	0.00	100.00

T	pH	TDS ppm	Effective Ionic Str	pO2 Atm	ppm O2 Atm	pCO2 Atm	ppm CO2 Atm	log pCO2	CO2 Tot	Ncrb Alk	aH2O
8.40	2.864	1995.0	0.04042	2.04E-48	6.53E-44	0.00E+00	0.00E+00	0.000	0.00E+00	9.62E-12	0.9996

I	Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Molal	Calc Molal	% of Total	Activity	Act Coeff	-Log Act	
50	Al	3	9.662	1.605	3.588E-04	5.960E-05	16.61	1.207E-05	0.2024	4.918
54	AlF	2		8.061		1.757E-04	48.96	8.637E-05	0.4917	4.064
55	AlF2	1		2.435		3.755E-05	10.47	3.145E-05	0.8374	4.502
56	AlF3 aq	0		0.026		3.067E-07	0.09	3.096E-07	1.0094	6.509
57	AlF4	-1		0.000012		1.167E-10	0.00	9.771E-11	0.8374	10.010

Weight ratios from analytical ppm - Mole ratios from analytical molality

Ca/Cl = 5.0004E+00	Ca/Cl = 4.4231E+00
Ca/SO4 = 2.3342E-02	Ca/SO4 = 5.5944E-02
Mg/Cl = 8.4524E+00	Mg/Cl = 1.2326E+01
Mg/SO4 = 3.9456E-02	Mg/SO4 = 1.5590E-01
Na/Cl = 2.9148E-01	Na/Cl = 4.4950E-01
Na/SO4 = 1.3606E-03	Na/SO4 = 5.6853E-03
K /Cl = 9.2375E-02	K /Cl = 8.3755E-02
K /SO4 = 4.3121E-04	K /SO4 = 1.0593E-03
Al/Cl = 1.5272E+00	Al/Cl = 2.0067E+00
Al/SO4 = 7.1290E-03	Al/SO4 = 2.5381E-02
Fe/Cl = 6.9078E+01	Fe/Cl = 4.3852E+01
Fe/SO4 = 3.2245E-01	Fe/SO4 = 5.5465E-01
Mn/Cl = 4.2886E+00	Mn/Cl = 2.7676E+00
Mn/SO4 = 2.0019E-02	Mn/SO4 = 3.5004E-02
Sr/Cl = 2.2355E-02	Sr/Cl = 9.0452E-03
Sr/SO4 = 1.0435E-04	Sr/SO4 = 1.1441E-04
Ba/Cl = 7.8400E-04	Ba/Cl = 2.0238E-04
Ba/SO4 = 3.6597E-06	Ba/SO4 = 2.5597E-06
Cs/Cl = 4.7659E-03	Cs/Cl = 1.2713E-03
Cs/SO4 = 2.2247E-05	Cs/SO4 = 1.6080E-05
Rb/Cl = 9.1903E-04	Rb/Cl = 3.8122E-04
Rb/SO4 = 4.2900E-06	Rb/SO4 = 4.8217E-06
Cu/Cl = 3.5865E-01	Cu/Cl = 2.0009E-01
Cu/SO4 = 1.6742E-03	Cu/SO4 = 2.5308E-03
Zn/Cl = 8.7135E+00	Zn/Cl = 4.7257E+00
Zn/SO4 = 4.0675E-02	Zn/SO4 = 5.9772E-02
Cd/Cl = 1.1854E-01	Cd/Cl = 3.7389E-02
Cd/SO4 = 5.5332E-04	Cd/SO4 = 4.7289E-04
Pb/Cl = 5.7474E-03	Pb/Cl = 9.8345E-04
Pb/SO4 = 2.6829E-05	Pb/SO4 = 1.2439E-05
Ni/Cl = 2.5122E-02	Ni/Cl = 1.5170E-02
Ni/SO4 = 1.1727E-04	Ni/SO4 = 1.9188E-04
As/Cl = 3.6019E-01	As/Cl = 1.7044E-01
As/SO4 = 1.6814E-03	As/SO4 = 2.1558E-03
F /Cl = 7.6105E-01	F /Cl = 1.4202E+00
F /SO4 = 3.5526E-03	F /SO4 = 1.7963E-02
Ca/Mg = 5.9159E-01	Ca/Mg = 3.5885E-01
Na/K = 3.1554E+00	Na/K = 5.3668E+00
Zn/Cd = 7.3510E+01	Zn/Cd = 1.2640E+02
Na/Ca = 5.8291E-02	Na/Ca = 1.0162E-01
Sr/Ca = 4.4706E-03	Sr/Ca = 2.0450E-03
Mn/Fe = 6.2083E-02	Mn/Fe = 6.3111E-02
Cu/Fe = 5.1919E-03	Cu/Fe = 4.5629E-03
Zn/Fe = 1.2614E-01	Zn/Fe = 1.0776E-01
Cd/Fe = 1.7160E-03	Cd/Fe = 8.5260E-04
Pb/Fe = 8.3201E-05	Pb/Fe = 2.2426E-05
Ni/Fe = 3.6368E-04	Ni/Fe = 3.4594E-04
As/Fe = 5.2142E-03	As/Fe = 3.8867E-03
U /Fe = 1.1346E-05	U /Fe = 2.6619E-06

Phase	Log IAP/KT	Log IAP	Sigma (A)	Log KT	Sigma (T)
195 a-Cryptomeltn		-245.324			
39 Adularia	-12.856	-34.761		-21.905	
489 AlAsO4, 2H2O	-7.118	-22.955		-15.837	
40 Albite	-14.904	-34.026		-19.121	
157 Allophane(a)	-1.952	-2.841		-0.888	
158 Allophane(P)	-1.794	-2.841		-1.047	
140 Al(OH)3 (a)	-8.272	3.673		11.945	
338 Alum k	-8.942	-14.424		-5.482	
50 Alunite	-7.847	-7.075		0.772	
42 Analcime	-16.578	-30.066		-13.488	
384 Anglesite	-1.867	-9.750		-7.883	0.020
17 Anhydrite	-1.509	-5.847		-4.338	
113 Annite	45.978	-42.368		-88.345	
41 Anorthite	-27.190	-47.404		-20.214	
239 Antlerite	-13.875	-5.585		8.290	
497 Arsenolite	-9.061	-10.751		-1.690	
488 As2O5	-19.294	-10.740		8.555	
237 Atacamite	-13.218	-5.070		8.148	
541 Ba3(AsO4)2	-9.262	-59.782		-50.521	
398 BaF2	-14.299	-20.102		-5.803	
144 Barite	0.084	-10.196		-10.280	0.020
472 Basaluminite	-16.029	6.671		22.700	
48 Beidellite	-14.748	-62.629		-47.880	
292 Bianchite	-4.110	-5.868		-1.758	
184 Birnessite	-20.961	22.640		43.601	
186 Bixbyite	-28.663	-28.615		0.048	
52 Boehmite	-6.129	3.673		9.802	
240 Brochantite	-20.113	-4.773		15.340	0.160
19 Brucite	-15.369	2.642		18.011	
413 Bunsenite	-13.782	-0.298		13.484	
490 Ca3AsO4)2, 4w	-27.829	-46.734		-18.905	
312 Cd metal	-34.907	-20.639		14.268	
320 Cd(OH)2 (a)	-14.622	0.006		14.628	
321 Cd(OH)2 (c)	-13.644	0.006		13.650	0.040
323 Cd3(OH)4SO4	-30.563	-8.003		22.560	

324	Cd3OH)2SO4)2	-22.734	-16.024	6.710	
325	Cd4(OH)6SO4	-36.397	-7.997	28.400	
317	CdCl2, 1H2O	-11.752	-13.383	-1.631	
316	CdCl2	-12.896	-13.383	-0.487	
318	CdCl2, 2.5H2O	-11.369	-13.383	-2.014	
319	CdF2	-15.361	-17.921	-2.560	
322	CdOHC1	-10.529	-6.688	3.840	
328	CdSiO3	-13.732	-3.954	9.779	
330	CdSO4, 1H2O	-6.683	-8.015	-1.332	
329	CdSO4	-8.552	-8.015	0.537	
331	CdSO4, 2.7H2O	-6.328	-8.016	-1.687	
143	Celestite	-1.888	-8.525	-6.637	
248	Chalcanthite	-4.508	-7.210	-2.702	
97	Chalcedony	-0.204	-3.960	-3.755	
49	Chlorite 14A	-66.247	8.680	74.927	6.000
125	Chlorite 7A	-69.781	8.680	78.462	6.000
20	Chrysotile	-34.366	0.008	34.374	
498	Claudeteite	-9.117	-10.751	-1.634	
29	Clinoenstite	-13.525	-1.317	12.208	
56	Clinoptilolt		-39.819		
577	Coffinite	-9.402	-16.875	-7.473	0.790
362	Cotunnite	-10.105	-15.117	-5.012	
99	Cristobalite	-0.135	-3.960	-3.825	
223	Cu metal	-7.684	-17.184	-9.500	
234	Cu(OH)2	-8.487	0.812	9.299	
228	Cu2SO4	-19.992	-21.745	-1.753	
491	Cu3AsO4)2,6w	-15.698	-50.821	-35.123	
225	CuF	-23.440	-15.825	7.615	
232	CuF2	-17.070	-17.114	-0.044	
233	CuF2, 2H2O	-12.723	-17.115	-4.392	
243	CuOCuSO4	-19.464	-6.397	13.067	
249	CupricFerrit	-6.587	0.965	7.552	
226	Cuprite	-11.904	-13.723	-1.820	
229	CuprousFerit	1.971	-6.785	-8.756	
247	CuSO4	-11.003	-7.209	3.794	
154	Diaspore	-4.272	3.673	7.946	
28	Diopside	-24.394	-3.102	21.292	
420	Diopase	-10.035	-3.148	6.887	
340	Epsomite	-3.118	-5.380	-2.262	
55	Erionite		-36.006		
419	Fe3(OH)8	-16.877	3.345	20.222	
181	FeOH)2.7Cl.3	1.108	-1.932	-3.040	
112	Ferrihydrite	-4.815	0.076	4.891	
62	Fluorite	-4.932	-15.752	-10.821	0.020
27	Forsterite	-29.080	1.326	30.405	
313	Gamma Cd	-35.013	-20.639	14.374	
51	Gibbsite (c)	-5.422	3.673	9.095	0.200
110	Goethite	0.451	0.076	-0.374	0.800
293	Goslarite	-3.766	-5.868	-2.103	
111	Greenalite	-19.153	1.657	20.810	
600	Gummit	-14.192	-2.794	11.398	
18	Gypsum	-1.253	-5.847	-4.594	0.020
64	Halite	-9.554	-8.011	1.542	
47	Halloysite	-14.796	-0.573	14.223	
187	Hausmannite	-38.750	26.630	65.379	
108	Hematite	2.828	0.153	-2.675	
196	Hollandite		-212.942		
45	Illite	-19.708	-62.338	-42.630	
205	Jarosite K	-8.810	-17.866	-9.055	0.300
337	Jarosite H	-12.807	-15.814	-3.007	
204	Jarosite Na	-13.414	-17.130	-3.716	1.000
133	Jarosite(ss)	-7.603	-17.433	-9.830	
471	Jurbanite	-1.118	-4.348	-3.230	
46	Kaolinite	-9.534	-0.573	8.960	
43	Kmica	-18.181	-2.912	15.269	1.300
241	Langite	-23.275	-4.773	18.502	
371	Larnakite	-11.477	-11.478	-0.002	
128	Laumontite	-22.653	-55.324	-32.672	
390	Laurionite	-9.046	-8.423	0.623	
147	Leonhardtite	-37.000	-110.648	-73.648	
368	Litharge	-15.156	-1.729	13.428	
98	Magadiite	-14.736	-29.036	-14.300	
109	Maghemite	-6.233	0.153	6.386	
107	Magnetite	-2.572	3.345	5.918	
189	Manganite	-13.023	12.317	25.340	
367	Massicot	-15.364	-1.729	13.635	
363	Matlockite	-7.613	-17.386	-9.774	
230	Melanthalit	-16.839	-12.577	4.262	
339	Melanterite	-2.396	-4.830	-2.434	
388	Minium	-62.671	15.459	78.131	
66	Mirabilite	-8.722	-10.657	-1.935	
134	Mn2(SO4)3	-48.655	-52.678	-4.023	
493	Mn3AsO4)2,8w	-18.566	-47.273	-28.707	
191	MnCl2, 4H2O	-13.354	-11.395	1.959	
182	MnSO4	-9.364	-6.026	3.338	
326	Monteponite	-14.834	0.006	14.840	
115	Montmoril BF	-12.683	-47.596	-34.913	
116	Montmoril AB	-14.918	-44.606	-29.688	
63	Montmoril Ca	-15.164	-62.713	-47.550	
57	Mordenite		-37.839		
417	Morenosite	-5.834	-8.321	-2.487	
224	Nantokite	-6.365	-13.556	-7.191	
411	Ni(OH)2	-9.783	-0.298	9.484	0.100
418	Ni2SiO4	-20.538	-4.556	15.982	
494	Ni3AsO4)2,8w	-28.641	-54.152	-25.511	

412	Ni4(OH)6SO4	-41.215	-9.215	32.000	
185	Nsutite	-19.924	22.640	42.564	
360	Pb metal	-26.627	-22.374	4.253	
389	Pb(OH)2 (c)	-10.483	-1.729	8.755	
391	Pb2(OH)3Cl	-18.945	-10.152	8.793	
393	Pb2O(OH)2	-29.657	-3.457	26.200	
387	Pb2O3	-43.852	17.188	61.040	
383	Pb2SiO4	-28.301	-7.417	20.884	
495	Pb3(AsO4)2	-23.039	-58.442	-35.403	
372	Pb3O2SO4	-24.504	-13.207	11.297	
394	Pb4(OH)6SO4	-36.036	-14.936	21.100	
373	Pb4O3SO4	-38.551	-14.936	23.616	
366	PbF2	-12.245	-19.655	-7.410	
369	PbO, 0.3H2O	-14.709	-1.729	12.980	
382	PbSiO3	-13.408	-5.688	7.720	
54	Phillipsite	-14.520	-34.394	-19.874	
44	Phlogopite	-47.458	-2.330	45.128	3.000
386	Plattnerite	-33.440	18.917	52.357	
539	Portlandite	-21.966	2.174	24.140	
141	Prehnite	-37.046	-49.190	-12.144	
197	Psilomelane		-213.620		
188	Pyrocroite	-13.205	1.995	15.200	
183	Pyrolusite	-21.554	22.640	44.194	
53	Pyrophyllite	-9.184	-57.498	-48.314	
101	Quartz	0.279	-3.960	-4.239	
200	Rancieite		-120.366		
416	Retgersite	-6.233	-8.320	-2.088	
602	Schoepite	-8.125	-2.795	5.330	0.430
492	Scorodite	-6.303	-26.552	-20.249	
153	Sepiolite(d)	-25.254	-6.594	18.660	
36	Sepiolite(c)	-22.817	-6.594	16.222	
100	Silica gel	-0.750	-3.960	-3.210	
395	SiO2 (a)	-1.103	-3.960	-2.856	
399	SrF2	-9.837	-18.431	-8.594	
37	Talc	-31.313	-7.911	23.402	2.000
242	Tenorite	-7.466	0.812	8.279	
65	Thenardite	-10.501	-10.655	-0.154	
198	Todorokite		-148.683		
31	Tremolite	-74.875	-14.116	60.759	
584	UF4 (c)	-19.599	-48.769	-29.170	0.930
585	UF4,2.5H2O	-14.968	-48.769	-33.801	1.230
574	UO2 (a)	-13.016	-12.916	0.100	0.700
599	UO3 (c)	-11.331	-2.794	8.537	0.370
601	B-UO2(OH)2	-8.312	-2.794	5.517	0.440
576	U3O8 (c)	-23.008	2.544	25.552	1.020
575	U4O9 (c)	-31.420	-31.017	0.402	1.720
591	U(OH)2SO4 c	-17.767	-20.937	-3.170	0.500
573	Uraninite(c)	-8.870	-12.916	-4.046	0.360
632	Uranophane	-23.034	-11.334	11.700	0.600
155	Wairakite	-27.486	-55.324	-27.838	
289	Willemite	-16.424	0.348	16.772	
282	Zincite (c)	-9.931	2.154	12.085	
290	Zincosite	-9.707	-5.867	3.840	
265	Zn metal	-45.838	-18.491	27.346	
275	Zn(OH)2 (e)	-9.346	2.154	11.500	0.030
272	Zn(OH)2 (c)	-10.046	2.154	12.200	
274	Zn(OH)2 (g)	-9.556	2.154	11.710	
273	Zn(OH)2 (b)	-9.596	2.154	11.750	0.020
271	Zn(OH)2 (a)	-10.296	2.154	12.450	
278	Zn2(OH)2SO4	-11.213	-3.713	7.500	
276	Zn2(OH)3Cl	-17.587	-2.387	15.200	
496	Zn3AsO422.5w	-19.249	-46.795	-27.546	
283	Zn3O(SO4)2	-31.280	-9.580	21.699	
279	Zn4(OH)6SO4	-27.806	0.594	28.400	
277	Zn5(OH)8Cl	-41.120	-2.620	38.500	
267	ZnCl2	-19.020	-11.235	7.785	
270	ZnF2	-14.818	-15.773	-0.955	
281	ZnO (a)	-9.156	2.154	11.310	
288	ZnSiO3	-5.525	-1.806	3.720	
291	ZnSO4, 1H2O	-5.757	-5.867	-0.110	

MIMSADS, 9/18/2003

```

TEMP      = 18.100000
PH        = 2.850000
EH(0)    = 0.319000
DOC       = 0.815000
DOX       = 0.000000
CORALK    = 0
FLG       = PPM
DENS      = 1.000000
PRNT      = 3
PUNCH     = 0
EHOPT(1) = 0 Use measured Eh to calculate Fe species distrib
EHOPT(2) = 0 Use measured Eh to calculate Mn species not = +2
EHOPT(3) = 0 Use measured Eh to calculate Cu +1 species
EHOPT(4) = 0 Use measured Eh to calculate As species distrib
EHOPT(5) = 0 Use measured Eh to calculate Se species distrib
EHOPT(6) = 0 Use measured Eh to calculate Ion Activity Products
EHOPT(7) = 0 Use measured Eh to calculate atmos pO2
EHOPT(8) = 0 Use measured Eh to calculate H2S from SO4
EHOPT(9) = 0 Use measured Eh to calculate U species distrib
EMPOX     = 0

```

ITDS = 1957.637231
 COND = 2060.000000
 SIGMDO = 0.000000
 SIGMEH = 0.000000
 SIGMPH = 0.000000

Species	Index No	Input Concentration
Ca	0	53.91000000
Mg	1	56.50000000
Na	2	2.62122100
K	3	0.79822700
Cl	4	6.84386201
SO4	5	1225.36983900
HCO3	6	0.00000000
Fe total	16	297.12912500
H2S aq	13	0.00000000
CO3	17	0.00000000
SiO2 tot	34	2.68528898
NH4	38	0.00000000
B tot	86	0.00000000
PO4	44	0.00000000
Al	50	4.00748880
F	61	3.07127360
NO3	84	0.00000000
Cs	48	0.02770520
Sr	87	0.24103673
Ba	89	0.01056031
Rb	94	0.00770137
Mn	109	31.74468383
Cu	130	0.49600512
Zn	145	135.77184230
Cd	160	0.34121344
Pb	182	0.00375024
Ni	204	0.32487411
As total	249	0.06456481
U total	316	0.00081408

ITER	S1-AnalCO3	S2-AnalSO4	S3-AnalF	S4-AnalPO4	S5-AnalCL	S6-AnalH2S	S7-AnalFULV	S8-AnalHUM
1	0.000000E+00	4.135504E-03	3.487970E-04	0.000000E+00	8.689365E-07	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
2	0.000000E+00	4.442510E-04	1.845932E-04	0.000000E+00	9.640361E-08	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
3	0.000000E+00	1.969447E-05	1.202669E-04	0.000000E+00	8.749947E-09	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
4	0.000000E+00	-2.579001E-06	7.847052E-05	0.000000E+00	-2.658751E-10	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
5	0.000000E+00	1.959925E-06	4.880600E-05	0.000000E+00	-2.790634E-10	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
6	0.000000E+00	2.949354E-06	2.887777E-05	0.000000E+00	-8.626176E-11	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
7	0.000000E+00	2.297542E-06	1.646154E-05	0.000000E+00	-3.379305E-11	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
8	0.000000E+00	1.469850E-06	9.161103E-06	0.000000E+00	-1.890164E-11	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
9	0.000000E+00	8.616355E-07	5.025928E-06	0.000000E+00	-1.183986E-11	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
10	0.000000E+00	4.837498E-07	2.734945E-06	0.000000E+00	-7.211719E-12	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
11	0.000000E+00	2.659901E-07	1.481550E-06	0.000000E+00	-4.251882E-12	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
12	0.000000E+00	1.447217E-07	8.005847E-07	0.000000E+00	-2.384699E-12	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
13	0.000000E+00	7.879452E-08	4.320309E-07	0.000000E+00	-1.319340E-12	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
14	0.000000E+00	4.238606E-08	2.329722E-07	0.000000E+00	-7.128973E-13	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
15	0.000000E+00	2.275310E-08	1.255798E-07	0.000000E+00	-4.372242E-13	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00

MIMSADS,9/18/2003 Date = 03/28/2007 Time = 10:19
 DOX = 0.0000 DOC = 0.8 INPUT TDS = 1957.6 Activity H2S calc from SO4 and pe = 5.89E-34
 Anal Cond = 2060.0 Calc Cond = 2334.1 Percent difference in input/calculated conductance = -12.478
 Anal EPMCAT = 25.3634 Anal EPMAN = 25.9141 Percent difference in input cation/anion balance = -2.1479
 Calc EPMCAT = 18.6166 Calc EPMAN = 18.3064 Percent difference in calc cation/anion balance = 1.6800
 Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = 0.05055
 Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = 0.03561

Input Sigma	Fe3/Fe2 Sigma	NO3/NO2 Sigma	NO3/NH4 Sigma	SO4/S= Sigma	S/S= Sigma	H2O2/O2 Sigma	H2O/O2 Sigma				
Eh											
0.319	0.000	0.319	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000				
0.000											
pe											
5.52	0.00	5.52	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00				
0.00											
As5/As3 Sigma	As3/As Sigma	Se6/Se4 Sigma	Se4/Se Sigma	Se/Se= Sigma	U6/U4 Sigma	Sigma					
Eh											
0.319	0.000	-0.031	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000				
						0.319					
pe											
5.52	0.00	-0.53	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00				
						5.52					
T	pH	TDS ppm	Effective Ionic Str	pO2 Atm	ppm O2 Atm	pCO2 Atm	ppm CO2 Atm	log pCO2	CO2 Tot	Ncrb Alk	aH2O
18.10	2.850	1822.0	0.03561	1.07E-52	3.43E-48	0.00E+00	0.00E+00	0.000	0.00E+00	9.25E-12	0.9996
I Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Molal	Calc Molal	% of Total	Activity	Act Coeff	-Log Act			
50 Al	3	4.007	0.333	1.488E-04	8.31	2.636E-06	0.2133	5.579			
54 AlF	2		3.695		8.050E-05	54.10	4.051E-05	4.392			

158 ZnSO4 aq 0	107.781	6.689E-04	32.15	6.744E-04	1.0082	3.171
159 Zn(SO4)2 -2	13.117	5.103E-05	2.45	2.568E-05	0.5032	4.590

MIMSADS, 9/18/2003

Weight ratios from analytical ppm - Mole ratios from analytical molality

Ca/Cl = 7.8771E+00	Ca/Cl = 6.9678E+00
Ca/SO4 = 4.3995E-02	Ca/SO4 = 1.0544E-01
Mg/Cl = 8.2556E+00	Mg/Cl = 1.2039E+01
Mg/SO4 = 4.6109E-02	Mg/SO4 = 1.8218E-01
Na/Cl = 3.8300E-01	Na/Cl = 5.9064E-01
Na/SO4 = 2.1391E-03	Na/SO4 = 8.9382E-03
K /Cl = 1.1663E-01	K /Cl = 1.0575E-01
K /SO4 = 6.5142E-04	K /SO4 = 1.6003E-03
Al/Cl = 5.8556E-01	Al/Cl = 7.6941E-01
Al/SO4 = 3.2704E-03	Al/SO4 = 1.1644E-02
Fe/Cl = 4.3415E+01	Fe/Cl = 2.7561E+01
Fe/SO4 = 2.4248E-01	Fe/SO4 = 4.1709E-01
Mn/Cl = 4.6384E+00	Mn/Cl = 2.9933E+00
Mn/SO4 = 2.5906E-02	Mn/SO4 = 4.5298E-02
Sr/Cl = 3.5219E-02	Sr/Cl = 1.4251E-02
Sr/SO4 = 1.9671E-04	Sr/SO4 = 2.1566E-04
Ba/Cl = 1.5430E-03	Ba/Cl = 3.9832E-04
Ba/SO4 = 8.6181E-06	Ba/SO4 = 6.0278E-06
Cs/Cl = 4.0482E-03	Cs/Cl = 1.0799E-03
Cs/SO4 = 2.2610E-05	Cs/SO4 = 1.6342E-05
Rb/Cl = 1.1253E-03	Rb/Cl = 4.6677E-04
Rb/SO4 = 6.2849E-06	Rb/SO4 = 7.0638E-06
Cu/Cl = 7.2474E-02	Cu/Cl = 4.0434E-02
Cu/SO4 = 4.0478E-04	Cu/SO4 = 6.1190E-04
Zn/Cl = 1.9838E+01	Zn/Cl = 1.0759E+01
Zn/SO4 = 1.1080E-01	Zn/SO4 = 1.6282E-01
Cd/Cl = 4.9857E-02	Cd/Cl = 1.5726E-02
Cd/SO4 = 2.7846E-04	Cd/SO4 = 2.3798E-04
Pb/Cl = 5.4797E-04	Pb/Cl = 9.3765E-05
Pb/SO4 = 3.0605E-06	Pb/SO4 = 1.4190E-06
Ni/Cl = 4.7469E-02	Ni/Cl = 2.8665E-02
Ni/SO4 = 2.6512E-04	Ni/SO4 = 4.3380E-04
As/Cl = 9.4340E-03	As/Cl = 4.4642E-03
As/SO4 = 5.2690E-05	As/SO4 = 6.7557E-05
F /Cl = 4.4876E-01	F /Cl = 8.3744E-01
F /SO4 = 2.5064E-03	F /SO4 = 1.2673E-02

Ca/Mg = 9.5416E-01	Ca/Mg = 5.7878E-01
Na/K = 3.2838E+00	Na/K = 5.5852E+00
Zn/Cd = 3.9791E+02	Zn/Cd = 6.8418E+02
Na/Ca = 4.8622E-02	Na/Ca = 8.4767E-02
Sr/Ca = 4.4711E-03	Sr/Ca = 2.0452E-03
Mn/Fe = 1.0684E-01	Mn/Fe = 1.0861E-01
Cu/Fe = 1.6693E-03	Cu/Fe = 1.4671E-03
Zn/Fe = 4.5695E-01	Zn/Fe = 3.9038E-01
Cd/Fe = 1.1484E-03	Cd/Fe = 5.7058E-04
Pb/Fe = 1.2622E-05	Pb/Fe = 3.4021E-06
Ni/Fe = 1.0934E-03	Ni/Fe = 1.0401E-03
As/Fe = 2.1730E-04	As/Fe = 1.6197E-04
U /Fe = 2.7398E-06	U /Fe = 6.4283E-07

MIMSADS, 9/18/2003

Phase	Log IAP/KT	Log IAP	Sigma (A)	Log KT	Sigma (T)
195 a-Cryptomeltn		-265.450			
39 Adularia	-14.285	-35.394		-21.108	
489 AlAsO4, 2H2O	-11.553	-27.390		-15.837	
40 Albite	-16.188	-34.640		-18.452	
157 Allophane (a)	-2.374	-3.286		-0.912	
158 Allophane (P)	-2.218	-3.286		-1.068	
140 Al(OH)3 (a)	-8.290	2.970		11.260	
338 Alum k	-9.770	-15.066		-5.295	
50 Alunite	-8.595	-9.122		-0.527	
42 Analcime	-17.278	-30.295		-13.017	
384 Anglesite	-2.928	-10.756		-7.827	0.020
17 Anhydrite	-1.324	-5.664		-4.340	
113 Annite	43.231	-43.499		-86.730	
41 Anorthite	-27.245	-47.160		-19.915	
239 Antlerite	-15.926	-7.636		8.290	
497 Arsenolite	-10.619	-12.124		-1.505	
488 As2O5	-26.740	-18.381		8.359	
237 Atacamite	-14.030	-6.366		7.665	
541 Ba3(AsO4)2	-16.015	-66.290		-50.275	
398 BaF2	-13.369	-19.147		-5.777	
144 Barite	0.177	-9.909		-10.086	0.020
472 Basaluminite	-18.871	3.829		22.700	
48 Beidellite	-16.794	-63.114		-46.320	
292 Bianchite	-3.756	-5.519		-1.762	
184 Birnessite	-24.826	18.775		43.601	
186 Bixbyite	-30.759	-31.106		-0.346	
52 Boehmite	-6.103	2.971		9.073	
240 Brochantite	-22.838	-7.498		15.340	0.160
19 Brucite	-14.683	2.627		17.311	
413 Bunsenite	-12.868	-0.003		12.865	
490 Ca3AsO4)2, 4w	-34.648	-53.553		-18.905	
312 Cd metal	-30.883	-17.081		13.803	

320	Cd(OH)2 (a)	-14.432	-0.342	14.091	
321	Cd(OH)2 (c)	-13.992	-0.342	13.650	0.040
323	Cd3(OH)4SO4	-31.637	-9.077	22.560	
324	Cd3(OH)2SO4)2	-23.840	-17.130	6.710	
325	Cd4(OH)6SO4	-37.819	-9.419	28.400	
317	CdCl2, 1H2O	-11.950	-13.628	-1.678	
316	CdCl2	-13.026	-13.628	-0.602	
318	CdCl2, 2.5H2O	-11.659	-13.628	-1.970	
319	CdF2	-14.820	-17.631	-2.811	
322	CdOHC1	-10.633	-6.985	3.649	
328	CdSiO3	-14.035	-4.687	9.349	
330	CdSO4, 1H2O	-6.868	-8.394	-1.526	
329	CdSO4	-8.550	-8.394	0.156	
331	CdSO4, 2.7H2O	-6.596	-8.395	-1.798	
143	Celestite	-1.725	-8.345	-6.620	
248	Chalcanthite	-5.250	-7.915	-2.665	
97	Chalcedony	-0.712	-4.345	-3.633	
49	Chlorite 14A	-64.968	6.042	71.011	6.000
125	Chlorite 7A	-68.406	6.042	74.448	6.000
20	Chrysotile	-33.883	-0.808	33.075	
498	Claudetite	-10.666	-12.124	-1.458	
29	Clinoenstite	-13.408	-1.718	11.690	
56	Clinoptilolt		-41.283		
577	Coffinite	-7.281	-15.105	-7.824	0.790
362	Cotunnite	-11.122	-15.989	-4.867	
99	Cristobalite	-0.663	-4.345	-3.683	
223	Cu metal	-4.852	-13.909	-9.057	
234	Cu(OH)2	-8.766	0.139	8.905	
228	Cu2SO4	-17.261	-19.132	-1.871	
491	Cu3AsO4)2, 6w	-25.182	-60.305	-35.123	
225	CuF	-21.479	-14.184	7.295	
232	CuF2	-16.762	-17.151	-0.389	
233	CuF2, 2H2O	-12.665	-17.151	-4.487	
243	CuOCuSO4	-19.923	-7.775	12.148	
249	CupricFerrit	-10.054	-3.502	6.552	
226	Cuprite	-9.420	-11.079	-1.658	
229	CuprousFerit	1.494	-7.360	-8.854	
247	CuSO4	-11.239	-7.914	3.325	
154	Diaspore	-4.337	2.971	7.308	
28	Diopside	-24.129	-3.674	20.456	
420	Diopase	-10.862	-4.206	6.656	
340	Epsomite	-3.238	-5.427	-2.189	
55	Erionite		-36.813		
419	Fe3(OH)8	-20.865	-0.643	20.222	
181	FeOH)2.7Cl.3	-0.774	-3.814	-3.040	
112	Ferrihydrite	-6.712	-1.821	4.891	
62	Fluorite	-4.217	-14.901	-10.684	0.020
27	Forsterite	-28.240	0.910	29.150	
313	Gamma Cd	-30.986	-17.081	13.905	
51	Gibbsite (c)	-5.535	2.970	8.506	0.200
110	Goethite	-1.072	-1.820	-0.749	0.800
293	Goslarite	-3.501	-5.519	-2.017	
111	Greenalite	-20.506	0.304	20.810	
600	Gummite	-14.458	-3.656	10.803	
18	Gypsum	-1.082	-5.664	-4.582	0.020
64	Halite	-9.384	-7.818	1.566	
47	Halloysite	-15.940	-2.749	13.191	
187	Hausmannite	-39.931	22.846	62.778	
108	Hematite	-0.168	-3.641	-3.472	
196	Hollandite		-230.486		
45	Illite	-21.480	-62.696	-41.217	
205	Jarosite K	-13.277	-23.496	-10.219	0.300
337	Jarosite H	-17.135	-21.568	-4.432	
204	Jarosite Na	-18.091	-22.742	-4.652	1.000
133	Jarosite(ss)	-13.258	-23.088	-9.830	
471	Jurbanite	-1.852	-5.082	-3.230	
46	Kaolinite	-10.797	-2.749	8.048	
43	Kmica	-19.786	-6.052	13.734	1.300
241	Langite	-24.976	-7.498	17.478	
371	Larnakite	-13.290	-13.459	-0.168	
128	Laumontite	-24.203	-55.851	-31.648	
390	Laurionite	-9.969	-9.346	0.623	
147	Leonhardtite	-40.382	-111.702	-71.320	
368	Litharge	-15.707	-2.703	13.004	
98	Magadiite	-17.291	-31.591	-14.300	
109	Maghemite	-10.027	-3.641	6.386	
107	Magnetite	-5.256	-0.643	4.613	
189	Manganite	-14.935	10.405	25.340	
367	Massicot	-15.904	-2.703	13.201	
363	Matlockite	-8.423	-17.991	-9.568	
230	Melanthalit	-17.092	-13.148	3.944	
339	Melanterite	-2.760	-5.056	-2.296	
388	Minium	-66.844	8.631	75.474	
66	Mirabilite	-8.961	-10.405	-1.444	
134	Mn2(SO4)3	-50.231	-55.264	-5.033	
493	Mn3AsO4)2, 8w	-25.908	-54.615	-28.707	
191	MnCl2, 4H2O	-13.660	-11.252	2.408	
182	MnSO4	-8.955	-6.017	2.938	
326	Monteponite	-14.541	-0.341	14.200	
115	Montmoril BF	-14.004	-48.917	-34.913	
116	Montmoril AB	-16.450	-46.138	-29.688	
63	Montmoril Ca	-17.119	-63.160	-46.041	
57	Mordenite		-39.110		
417	Morenosite	-5.646	-8.057	-2.411	
224	Nantokite	-5.249	-12.183	-6.933	

411 Ni(OH)2	-10.274	-0.003	10.271	0.100
418 Ni2SiO4	-19.470	-4.351	15.119	
494 Ni3AsO4)2,8w	-35.219	-60.730	-25.511	
412 Ni4(OH)6SO4	-40.065	-8.065	32.000	
185 Nsutite	-23.789	18.775	42.564	
360 Pb metal	-23.705	-19.442	4.263	
389 Pb(OH)2 (c)	-11.096	-2.703	8.393	
391 Pb2(OH)3Cl	-20.842	-12.049	8.793	
393 Pb2O(OH)2	-31.606	-5.406	26.200	
387 Pb2O3	-49.706	11.334	61.040	
383 Pb2SiO4	-29.962	-9.751	20.211	
495 Pb3(AsO4)2	-33.426	-68.829	-35.403	
372 Pb3O2SO4	-26.922	-16.162	10.760	
394 Pb4(OH)6SO4	-39.965	-18.865	21.100	
373 Pb4O3SO4	-41.573	-18.864	22.709	
366 PbF2	-12.565	-19.993	-7.428	
369 PbO, 0.3H2O	-15.683	-2.703	12.980	
382 PbSiO3	-14.529	-7.048	7.481	
54 Phillipsite	-15.143	-35.017	-19.874	
44 Phlogopite	-48.146	-4.111	44.035	3.000
386 Plattnerite	-36.492	14.036	50.528	
539 Portlandite	-20.949	2.389	23.338	
141 Prehnite	-37.241	-49.116	-11.875	
197 Psilomelane		-231.005		
188 Pyrocroite	-13.165	2.035	15.200	
183 Pyrolusite	-23.736	18.775	42.511	
53 Pyrophyllite	-9.926	-58.240	-48.314	
101 Quartz	-0.261	-4.345	-4.084	
200 Rancieite		-130.374		
416 Retgersite	-5.998	-8.057	-2.059	
602 Schoepite	-8.675	-3.656	5.019	0.430
492 Scorodite	-11.932	-32.181	-20.249	
153 Sepiolite(d)	-26.441	-7.781	18.660	
36 Sepiolite(c)	-23.727	-7.781	15.946	
100 Silica gel	-1.250	-4.345	-3.095	
395 SiO2 (a)	-1.575	-4.345	-2.770	
399 SrF2	-9.021	-17.582	-8.562	
37 Talc	-31.702	-9.498	22.204	2.000
242 Tenorite	-7.746	0.139	7.885	
65 Thenardite	-10.234	-10.403	-0.169	
198 Todorokite		-161.216		
31 Tremolite	-75.101	-16.845	58.256	
584 UF4 (c)	-16.056	-45.340	-29.284	0.930
585 UF4,2.5H2O	-11.689	-45.340	-33.651	1.230
574 UO2 (a)	-10.860	-10.760	0.100	0.700
599 UO3 (c)	-11.692	-3.656	8.036	0.370
601 B-UO2(OH)2	-8.822	-3.656	5.166	0.440
576 U3O8 (c)	-21.354	1.199	22.553	1.020
575 U4O9 (c)	-24.075	-26.300	-2.225	1.720
591 U(OH)2SO4 c	-15.643	-18.813	-3.170	0.500
573 Uraninite(c)	-6.233	-10.760	-4.527	0.360
632 Uranophane	-25.313	-13.613	11.700	0.600
155 Wairakite	-28.689	-55.851	-27.162	
289 Willemite	-15.184	0.725	15.909	
282 Zincite (c)	-8.984	2.535	11.520	
290 Zincosite	-8.861	-5.517	3.343	
265 Zn metal	-40.600	-14.204	26.396	
275 Zn(OH)2 (e)	-8.965	2.535	11.500	0.030
272 Zn(OH)2 (c)	-9.665	2.535	12.200	
274 Zn(OH)2 (g)	-9.175	2.535	11.710	
273 Zn(OH)2 (b)	-9.215	2.535	11.750	0.020
271 Zn(OH)2 (a)	-9.915	2.535	12.450	
278 Zn2(OH)2SO4	-10.482	-2.982	7.500	
276 Zn2(OH)3Cl	-16.773	-1.573	15.200	
496 Zn3AsO4)2,5w	-25.569	-53.115	-27.546	
283 Zn3O(SO4)2	-28.596	-8.500	20.097	
279 Zn4(OH)6SO4	-26.312	2.088	28.400	
277 Zn5(OH)8Cl	-39.111	-0.611	38.500	
267 ZnCl2	-18.085	-10.751	7.334	
270 ZnF2	-13.462	-14.755	-1.293	
281 ZnO (a)	-8.775	2.535	11.310	
288 ZnSiO3	-5.057	-1.810	3.247	
291 ZnSO4, 1H2O	-5.132	-5.518	-0.385	

M8MSAWS, 2/4/2003

```

TEMP      =      9.500000
PH        =      2.758000
EH(0)    =      0.429000
DOC      =      1.128500
DOX      =      0.000000
CORALK   =      0
FLG      =      PPM
DENS     =      1.000000
PRNT     =      3
PUNCH    =      0
EHOPT(1) =      0 Use measured Eh to calculate Fe species distrib
EHOPT(2) =      0 Use measured Eh to calculate Mn species not = +2
EHOPT(3) =      0 Use measured Eh to calculate Cu +1 species
EHOPT(4) =      0 Use measured Eh to calculate As species distrib
EHOPT(5) =      0 Use measured Eh to calculate Se species distrib
EHOPT(6) =      0 Use measured Eh to calculate Ion Activity Products
EHOPT(7) =      0 Use measured Eh to calculate atmos pO2

```

EHOPT(8) = 0 Use measured Eh to calculate H2S from SO4
 EHOPT(9) = 0 Use measured Eh to calculate U species distrib
 EMPOX = 0
 ITDS = 751.723655
 COND = 1327.000000
 SIGMDO = 0.000000
 SIGMEH = 0.000000
 SIGMPH = 0.000000

Species	Index No	Input Concentration
Ca	0	14.40740000
Mg	1	19.50777955
Na	2	1.63869300
K	3	0.51240400
Cl	4	2.11033736
SO4	5	517.07956530
HCO3	6	0.00000000
Fe total	16	123.01461260
H2S aq	13	0.00000000
CO3	17	0.00000000
SiO2 tot	34	4.23697787
NH4	38	0.00000000
B tot	86	0.00000000
PO4	44	0.00000000
Al	50	4.48660683
F	61	0.00000000
NO3	84	0.28170100
Cs	48	0.00493268
Sr	87	0.06178016
Rb	94	0.00231762
Mn	109	9.34605327
Cu	130	0.87667251
Zn	145	26.67785115
Cd	160	0.18520940
Pb	182	0.01738600
Ni	204	0.07753331
As total	249	0.63582393
U total	316	0.00145410

ITER	S1-AnalCO3	S2-AnalSO4	S3-AnalF	S4-AnalPO4	S5-AnalCL	S6-AnalH2S	S7-AnalFULV	S8-AnalHUM
1	0.000000E+00	9.812376E-04	0.000000E+00	0.000000E+00	1.266842E-07	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
2	0.000000E+00	2.631370E-05	0.000000E+00	0.000000E+00	4.094804E-09	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
3	0.000000E+00	-3.019853E-06	0.000000E+00	0.000000E+00	-1.239523E-10	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00

M8MSAWS, 2/4/2003 Date = 03/28/2007 Time = 10:19
 DOX = 0.0000 DOC = 1.1 INPUT TDS = 751.7 Activity H2S calc from SO4 and pe = 8.17E-49
 Anal Cond = 1327.0 Calc Cond = 1459.3 Percent difference in input/calculated conductance = -9.494
 Anal EPMCAT = 10.2560 Anal EPMAN = 10.8375 Percent difference in input cation/anion balance = -5.5138
 Calc EPMCAT = 8.7814 Calc EPMAN = 8.8056 Percent difference in calc cation/anion balance = -0.2748
 Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = 0.02040
 Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = 0.01642

Input Sigma	Fe3/Fe2 Sigma	NO3/NO2 Sigma	NO3/NH4 Sigma	SO4/S= Sigma	S/S= Sigma	Sato H2O2/O2 Sigma	H2O/O2 Sigma
0.429	0.000	0.429	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000

pe	pe	pe	pe	pe	pe	pe	pe
7.65	0.00	7.65	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00

As5/As3 Sigma	As3/As Sigma	Se6/Se4 Sigma	Se4/Se Sigma	Se/Se= Sigma	U6/U4 Sigma	Sigma
0.429	0.000	-0.013	0.000	9.900	0.000	9.900

pe	pe	pe	pe	pe	pe	pe
7.65	0.00	-0.23	0.00	100.00	0.00	100.00

T	pH	TDS ppm	Effective Ionic Str	pO2 Atm	ppm O2 Atm	pCO2 Atm	ppm CO2 Atm	log pCO2	CO2 Tot	Ncrb Alk	aH2O
9.50	2.758	725.2	0.01642	1.15E-47	3.67E-43	0.00E+00	0.00E+00	0.000	0.00E+00	5.54E-12	0.9998

I Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Molal	Calc Molal	% of Total	Activity	Act Coeff	-Log Act
50 Al	3	4.487	2.277	1.664E-04	50.74	2.756E-05	0.3264	4.560
203 AlHSO4	2		0.005152	4.156E-08	0.02	2.527E-08	0.6080	7.597
51 AlOH	2		0.003998	9.095E-08	0.05	5.530E-08	0.6080	7.257
52 Al(OH)2	1		0.000004	6.363E-11	0.00	5.619E-11	0.8830	10.250
181 Al(OH)3	0		0.000000	1.328E-15	0.00	1.333E-15	1.0038	14.875
53 Al(OH)4	-1		0.000000	1.420E-18	0.00	1.254E-18	0.8830	17.902
58 AlSO4	1		8.453	6.875E-05	41.32	6.071E-05	0.8830	4.217
59 Al(SO4)2	-1		2.877	1.314E-05	7.90	1.160E-05	0.8830	4.935
249 As total	0	0.636		8.493E-06				
253 AsO3	-3		0.000000	2.154E-38	0.00	7.032E-39	0.3264	38.153
252 HAsO3	-2		0.000000	1.771E-25	0.00	1.077E-25	0.6080	24.968
251 H2AsO3	-1		0.000000	2.160E-13	0.00	1.907E-13	0.8830	12.720

242	Pb(OH)4	-2	0.000000			9.516E-37	0.00	5.785E-37	0.6080	36.238
195	Pb2OH	3	0.000000			5.537E-19	0.00	1.808E-19	0.3264	18.743
200	Pb3(OH)4	2	0.000000			3.893E-37	0.00	2.367E-37	0.6080	36.626
197	PbSO4 aq	0	0.012			3.876E-08	46.16	3.891E-08	1.0038	7.410
243	Pb(SO4)2	-2	0.000344			8.614E-10	1.03	5.237E-10	0.6080	9.281
94	Rb	1	0.002318			2.714E-08		2.396E-08	0.8830	7.620
34	SiO2 tot	0	4.237			7.057E-05				
23	H4SiO4aq	0	6.778			7.057E-05	100.00	7.084E-05	1.0038	4.150
24	H3SiO4	-1	0.000000			3.727E-12	0.00	3.291E-12	0.8830	11.483
25	H2SiO4	-2	0.000000			6.973E-23	0.00	4.239E-23	0.6080	22.373
5	SO4	-2	517.080			4.177E-03	77.54	2.567E-03	0.6145	2.591
62	HSO4	-1	34.923			3.600E-04	6.68	3.179E-04	0.8830	3.498
87	Sr	2	0.062			5.621E-07	79.67	3.491E-07	0.6209	6.457
88	SrOH	1	0.000000			1.158E-17	0.00	1.025E-17	0.8857	16.989
314	SrSO4 aq	0	0.026			1.436E-07	20.35	1.441E-07	1.0038	6.841
316	U total	0	0.001454			6.113E-09				
319	U	3	0.000000			5.909E-43	0.00	1.929E-43	0.3264	42.715
317	U	4	0.000000			1.356E-24	0.00	1.853E-25	0.1366	24.732
332	UC1	3	0.000000			2.374E-27	0.00	7.748E-28	0.3264	27.111
362	UNO3	3	0.000000			6.728E-29	0.00	2.196E-29	0.3264	28.658
363	U(NO3)2	2	0.000000			9.804E-34	0.00	5.961E-34	0.6080	33.225
320	UOH	3	0.000000			3.323E-23	0.00	1.085E-23	0.3264	22.965
321	U(OH)2	2	0.000000			1.041E-22	0.00	6.327E-23	0.6080	22.199
322	U(OH)3	1	0.000000			5.631E-23	0.00	4.972E-23	0.8830	22.303
323	U(OH)4	0	0.000000			6.380E-24	0.00	6.404E-24	1.0038	23.194
333	USO4	2	0.000000			2.493E-21	0.00	1.516E-21	0.6080	20.819
334	U(SO4)2	0	0.000000			1.908E-20	0.00	1.915E-20	1.0038	19.718
339	UO2	1	0.000000			1.583E-15	0.00	1.398E-15	0.8830	14.855
318	UO2	2	0.000668			2.477E-09	40.51	1.506E-09	0.6080	8.822
350	UO2Cl	1	0.000000			1.107E-13	0.00	9.775E-14	0.8830	13.010
371	UO2Cl2	0	0.000000			2.338E-19	0.00	2.347E-19	1.0038	18.629
373	UO2NO3	1	0.000000			1.366E-14	0.00	1.206E-14	0.8830	13.919
340	UO2OH	1	0.000001			2.223E-12	0.04	1.963E-12	0.8830	11.707
365	UO2(OH)3	-1	0.000000			2.021E-20	0.00	1.785E-20	0.8830	19.748
366	UO2(OH)4	-2	0.000000			2.664E-31	0.00	1.620E-31	0.6080	30.791
367	(UO2)2OH	3	0.000000			7.888E-18	0.00	2.575E-18	0.3264	17.589
341	UO2)2OH2	2	0.000000			1.131E-18	0.00	6.878E-19	0.6080	18.163
368	UO2)3OH4	2	0.000000			7.510E-28	0.00	4.566E-28	0.6080	27.340
342	UO2)3OH5	1	0.000000			6.510E-30	0.00	5.749E-30	0.8830	29.240
369	UO2)3OH7	-1	0.000000			7.715E-39	0.00	6.812E-39	0.8830	38.167
370	UO2)4OH7	1	0.000000			1.453E-38	0.00	1.283E-38	0.8830	37.892
351	UO2SO4	0	0.001293			3.533E-09	57.80	3.547E-09	1.0038	8.450
352	UO2SO4)2	-2	0.000048			1.035E-10	1.69	6.295E-11	0.6080	10.201
145	Zn	2	26.678			3.062E-04	74.98	1.862E-04	0.6080	3.730
146	ZnCl	1	0.001455			1.444E-08	0.00	1.275E-08	0.8830	7.894
147	ZnCl2 aq	0	0.000000			6.518E-13	0.00	6.542E-13	1.0038	12.184
148	ZnCl3	-1	0.000000			3.943E-17	0.00	3.482E-17	0.8830	16.458
149	ZnCl4	-2	0.000000			1.319E-21	0.00	8.022E-22	0.6080	21.096
151	ZnOH	1	0.000003			3.831E-11	0.00	3.383E-11	0.8830	10.471
152	Zn(OH)2	0	0.000000			7.658E-16	0.00	7.687E-16	1.0038	15.114
153	Zn(OH)3	-1	0.000000			1.577E-24	0.00	1.392E-24	0.8830	23.850
154	Zn(OH)4	-2	0.000000			2.078E-34	0.00	1.264E-34	0.6080	33.898
155	ZnOHClaq	0	0.000000			1.840E-13	0.00	1.847E-13	1.0038	12.733
158	ZnSO4 aq	0	15.873			9.840E-05	24.09	9.877E-05	1.0038	4.005
159	Zn(SO4)2	-2	0.988			3.841E-06	0.94	2.335E-06	0.6080	5.632

MMSAWS, 2/4/2003

Weight ratios from analytical ppm - Mole ratios from analytical molality

Ca/Cl	=	6.8271E+00	Ca/Cl	=	6.0389E+00
Ca/SO4	=	2.7863E-02	Ca/SO4	=	6.6781E-02
Mg/Cl	=	9.2439E+00	Mg/Cl	=	1.3480E+01
Mg/SO4	=	3.7727E-02	Mg/SO4	=	1.4907E-01
Na/Cl	=	7.7651E-01	Na/Cl	=	1.1975E+00
Na/SO4	=	3.1691E-03	Na/SO4	=	1.3242E-02
K /Cl	=	2.4281E-01	K /Cl	=	2.2015E-01
K /SO4	=	9.9096E-04	K /SO4	=	2.4345E-03
Al/Cl	=	2.1260E+00	Al/Cl	=	2.7935E+00
Al/SO4	=	8.6768E-03	Al/SO4	=	3.0892E-02
Fe/Cl	=	5.8291E+01	Fe/Cl	=	3.7005E+01
Fe/SO4	=	2.3790E-01	Fe/SO4	=	4.0921E-01
Mn/Cl	=	4.4287E+00	Mn/Cl	=	2.8580E+00
Mn/SO4	=	1.8075E-02	Mn/SO4	=	3.1604E-02
Sr/Cl	=	2.9275E-02	Sr/Cl	=	1.1845E-02
Sr/SO4	=	1.1948E-04	Sr/SO4	=	1.3099E-04
Cs/Cl	=	2.3374E-03	Cs/Cl	=	6.2351E-04
Cs/SO4	=	9.5395E-06	Cs/SO4	=	6.8950E-06
Rb/Cl	=	1.0982E-03	Rb/Cl	=	4.5554E-04
Rb/SO4	=	4.4821E-06	Rb/SO4	=	5.0376E-06
Cu/Cl	=	4.1542E-01	Cu/Cl	=	2.3177E-01
Cu/SO4	=	1.6954E-03	Cu/SO4	=	2.5630E-03
Zn/Cl	=	1.2642E+01	Zn/Cl	=	6.8560E+00
Zn/SO4	=	5.1593E-02	Zn/SO4	=	7.5817E-02
Cd/Cl	=	8.7763E-02	Cd/Cl	=	2.7682E-02
Cd/SO4	=	3.5818E-04	Cd/SO4	=	3.0612E-04
Pb/Cl	=	8.2385E-03	Pb/Cl	=	1.4097E-03
Pb/SO4	=	3.3623E-05	Pb/SO4	=	1.5589E-05
Ni/Cl	=	3.6740E-02	Ni/Cl	=	2.2186E-02
Ni/SO4	=	1.4994E-04	Ni/SO4	=	2.4534E-04
As/Cl	=	3.0129E-01	As/Cl	=	1.4257E-01
As/SO4	=	1.2296E-03	As/SO4	=	1.5766E-03

Ca/Mg = 7.3855E-01

Ca/Mg = 4.4799E-01

Na/K = 3.1980E+00
 Zn/Cd = 1.4404E+02
 Na/Ca = 1.1374E-01
 Sr/Ca = 4.2881E-03
 Mn/Fe = 7.5975E-02
 Cu/Fe = 7.1266E-03
 Zn/Fe = 2.1687E-01
 Cd/Fe = 1.5056E-03
 Pb/Fe = 1.4133E-04
 Ni/Fe = 6.3028E-04
 As/Fe = 5.1687E-03
 U /Fe = 1.1821E-05

Na/K = 5.4394E+00
 Zn/Cd = 2.4767E+02
 Na/Ca = 1.9829E-01
 Sr/Ca = 1.9615E-03
 Mn/Fe = 7.7232E-02
 Cu/Fe = 6.2631E-03
 Zn/Fe = 1.8527E-01
 Cd/Fe = 7.4807E-04
 Pb/Fe = 3.8096E-05
 Ni/Fe = 5.9954E-04
 As/Fe = 3.8528E-03
 U /Fe = 2.7734E-06

M8MSAWS, 2/4/2003

Phase	Log IAP/KT	Log IAP	Sigma (A)	Log KT	Sigma (T)
195 a-Cryptomeltn		-247.512			
39 Adularia	-13.482	-35.294		-21.812	
489 AlAsO4, 2H2O	-7.495	-23.332		-15.837	
40 Albite	-15.512	-34.555		-19.043	
157 Allophane (a)	-2.043	-3.109		-1.067	
158 Allophane (P)	-1.901	-3.109		-1.208	
140 Al(OH)3 (a)	-8.151	3.714		11.865	
338 Alum k	-9.225	-14.685		-5.460	
50 Alunite	-7.876	-7.256		0.620	
42 Analcime	-16.973	-30.406		-13.433	
384 Anglesite	-2.284	-10.160		-7.876	0.020
17 Anhydrite	-2.012	-6.348		-4.336	
113 Annite	43.999	-44.158		-88.156	
41 Anorthite	-27.680	-47.859		-20.179	
239 Antlerite	-15.402	-7.112		8.290	
497 Arsenolite	-10.457	-12.126		-1.669	
488 As2O5	-20.128	-11.597		8.532	
237 Atacamite	-14.468	-6.376		8.091	
472 Basaluminite	-15.950	6.750		22.700	
48 Beidellite	-15.317	-63.015		-47.698	
292 Bianchite	-4.563	-6.321		-1.759	
184 Birnessite	-21.336	22.265		43.601	
186 Bixbyite	-29.380	-29.378		0.002	
52 Boehmite	-6.003	3.714		9.717	
240 Brochantite	-22.121	-6.781		15.340	0.160
19 Brucite	-15.808	2.121		17.929	
413 Bunsenite	-14.092	-0.681		13.411	
490 Ca3AsO4)2,4w	-29.912	-48.817		-18.905	
312 Cd metal	-35.666	-21.452		14.213	
320 Cd(OH)2 (a)	-15.203	-0.638		14.565	
321 Cd(OH)2 (c)	-14.288	-0.638		13.650	0.040
323 Cd3(OH)4SO4	-32.581	-10.021		22.560	
324 Cd3(OH)2SO4)2	-24.838	-18.128		6.710	
325 Cd4(OH)6SO4	-39.059	-10.659		28.400	
317 CdCl2, 1H2O	-13.080	-14.717		-1.637	
316 CdCl2	-14.216	-14.717		-0.500	
318 CdCl2,2.5H2O	-12.708	-14.717		-2.009	
322 CdOHC1	-11.495	-7.677		3.818	
328 CdSiO3	-14.516	-4.788		9.728	
330 CdSO4, 1H2O	-7.390	-8.745		-1.355	
329 CdSO4	-9.237	-8.745		0.492	
331 CdSO4,2.7H2O	-7.045	-8.745		-1.700	
143 Celestite	-2.415	-9.048		-6.632	
248 Chalcantinite	-5.078	-7.775		-2.698	
97 Chalcedony	-0.409	-4.150		-3.741	
49 Chlorite 14A	-68.884	5.585		74.469	6.000
125 Chlorite 7A	-72.407	5.585		77.993	6.000
20 Chrysotile	-36.158	-1.936		34.222	
498 Claudetite	-10.513	-12.126		-1.613	
29 Clinoenstite	-14.176	-2.028		12.148	
56 Clinoptilolt		-40.716			
577 Coffinite	-10.336	-17.850		-7.514	0.790
362 Cotunnite	-11.137	-16.132		-4.995	
99 Cristobalite	-0.342	-4.150		-3.808	
223 Cu metal	-8.380	-17.829		-9.449	
234 Cu(OH)2	-8.922	0.331		9.253	
238 Cu2(OH)3NO3	-17.429	-7.491		9.937	
228 Cu2SO4	-21.183	-22.950		-1.767	
491 Cu3AsO4)2,6w	-17.975	-53.098		-35.123	
243 CuOCuSO4	-20.403	-7.443		12.960	
249 CupricFerrit	-7.986	-0.550		7.435	
226 Cuprite	-13.042	-14.843		-1.801	
229 CuprousFerit	0.905	-7.863		-8.767	
247 CuSO4	-11.514	-7.775		3.739	
154 Diaspore	-4.157	3.714		7.871	
28 Diopside	-25.613	-4.419		21.194	
420 Dioptase	-10.678	-3.818		6.860	
340 Epsomite	-3.733	-5.986		-2.253	
55 Erionite		-36.630			
419 Fe3(OH)8	-18.543	1.679		20.222	
181 FeOH)2.7Cl.3	0.487	-2.553		-3.040	
112 Ferrihydrite	-5.332	-0.441		4.891	
27 Forsterite	-30.166	0.093		30.259	
313 Gamma Cd	-35.771	-21.452		14.319	
51 Gibbsite (c)	-5.312	3.714		9.026	0.200
110 Goethite	-0.023	-0.441		-0.418	0.800
293 Goslarite	-4.229	-6.321		-2.093	
111 Greenalite	-21.426	-0.616		20.810	

600	Gummite	-14.634	-3.306	11.328	
18	Gypsum	-1.756	-6.348	-4.592	0.020
64	Halite	-10.031	-8.486	1.545	
47	Halloysite	-14.974	-0.871	14.103	
187	Hausmannite	-39.909	25.166	65.075	
108	Hematite	1.886	-0.882	-2.768	
45	Illite	-20.356	-62.821	-42.465	
205	Jarosite K	-10.530	-19.722	-9.191	0.300
337	Jarosite H	-14.363	-17.536	-3.173	
204	Jarosite Na	-15.158	-18.983	-3.826	1.000
133	Jarosite(ss)	-9.432	-19.262	-9.830	
471	Jurbanite	-1.162	-4.392	-3.230	
46	Kaolinite	-9.725	-0.871	8.854	
43	Kmica	-18.581	-3.492	15.090	1.300
241	Langite	-25.163	-6.781	18.382	
371	Larnakite	-12.192	-12.213	-0.021	
128	Laumontite	-23.607	-56.159	-32.552	
390	Laurionite	-9.716	-9.093	0.623	
147	Leonhardite	-38.941	-112.317	-73.376	
368	Litharge	-15.432	-2.053	13.378	
98	Magadiite	-16.195	-30.495	-14.300	
109	Maghemite	-7.268	-0.882	6.386	
107	Magnetite	-4.086	1.679	5.765	
189	Manganite	-13.482	11.858	25.340	
367	Massicot	-15.638	-2.053	13.584	
230	Melanotalit	-17.972	-13.747	4.225	
339	Melanterite	-3.129	-5.546	-2.417	
388	Minium	-63.167	14.654	77.820	
66	Mirabilite	-9.124	-11.002	-1.877	
134	Mn2(SO4)3	-49.557	-53.698	-4.141	
493	Mn3AsO4)2,8w	-21.034	-49.741	-28.707	
191	MnCl2, 4H2O	-14.639	-12.628	2.011	
182	MnSO4	-9.947	-6.656	3.291	
326	Monteponite	-15.403	-0.638	14.765	
115	Montmoril BF	-13.435	-48.348	-34.913	
116	Montmoril AB	-15.803	-45.491	-29.688	
63	Montmoril Ca	-15.710	-63.083	-47.373	
57	Mordenite		-38.641		
417	Morenosite	-6.310	-8.788	-2.478	
224	Nantokite	-7.300	-14.461	-7.161	
411	Ni(OH)2	-10.257	-0.681	9.576	0.100
418	Ni2SiO4	-21.392	-5.511	15.881	
494	Ni3AsO4)2,8w	-30.624	-56.135	-25.511	
412	Ni4(OH)6SO4	-42.829	-10.829	32.000	
185	Nsutite	-20.299	22.265	42.564	
360	Pb metal	-27.121	-22.867	4.254	
389	Pb(OH)2 (c)	-10.766	-2.054	8.712	
391	Pb2(OH)3Cl	-19.939	-11.146	8.793	
393	Pb2O(OH)2	-30.307	-4.107	26.200	
387	Pb2O3	-44.333	16.707	61.040	
383	Pb2SiO4	-29.061	-8.256	20.805	
495	Pb3(AsO4)2	-24.850	-60.253	-35.403	
372	Pb3O2SO4	-25.501	-14.267	11.234	
394	Pb4(OH)6SO4	-37.420	-16.320	21.100	
373	Pb4O3SO4	-39.830	-16.320	23.510	
369	PbO, 0.3H2O	-15.033	-2.053	12.980	
382	PbSiO3	-13.895	-6.203	7.692	
54	Phillipsite	-15.051	-34.925	-19.874	
44	Phlogopite	-49.557	-4.556	45.000	3.000
386	Plattnerite	-33.383	18.760	52.143	
539	Portlandite	-22.287	1.759	24.046	
141	Prehnite	-38.138	-50.250	-12.113	
188	Pyrocroite	-13.749	1.451	15.200	
183	Pyrolusite	-21.732	22.265	43.997	
53	Pyrophyllite	-9.603	-57.917	-48.314	
101	Quartz	0.071	-4.150	-4.221	
200	Rancieite		-121.731		
416	Retgersite	-6.703	-8.788	-2.084	
602	Schoepite	-8.600	-3.306	5.294	0.430
492	Scorodite	-7.238	-27.487	-20.249	
153	Sepiolite(d)	-26.867	-8.207	18.660	
36	Sepiolite(c)	-24.397	-8.207	16.190	
100	Silica gel	-0.953	-4.150	-3.196	
395	SiO2 (a)	-1.303	-4.150	-2.846	
37	Talc	-33.497	-10.235	23.262	2.000
242	Tenorite	-7.901	0.332	8.233	
65	Thenardite	-10.845	-11.001	-0.156	
198	Todorokite		-150.807		
31	Tremolite	-79.540	-19.073	60.467	
574	UO2 (a)	-13.800	-13.700	0.100	0.700
599	UO3 (c)	-11.785	-3.306	8.479	0.370
601	B-UO2(OH)2	-8.783	-3.306	5.476	0.440
576	U3O8 (c)	-24.674	0.527	25.201	1.020
575	U4O9 (c)	-34.082	-33.987	0.095	1.720
591	U(OH)2SO4 c	-18.637	-21.807	-3.170	0.500
573	Uraninite(c)	-9.598	-13.700	-4.102	0.360
632	Uranophane	-24.853	-13.153	11.700	0.600
155	Wairakite	-28.400	-56.159	-27.759	
289	Willemite	-17.249	-0.578	16.671	
282	Zincite (c)	-10.233	1.786	12.019	
290	Zincosite	-10.102	-6.321	3.782	
265	Zn metal	-46.263	-19.028	27.235	
275	Zn(OH)2 (e)	-9.714	1.786	11.500	0.030
272	Zn(OH)2 (c)	-10.414	1.786	12.200	
274	Zn(OH)2 (g)	-9.924	1.786	11.710	

273	Zn(OH)2 (b)	-9.964	1.786	11.750	0.020
271	Zn(OH)2 (a)	-10.664	1.786	12.450	
278	Zn2(OH)2SO4	-12.035	-4.535	7.500	
276	Zn2(OH)3Cl	-18.668	-3.468	15.200	
496	Zn3AsO422.5w	-21.189	-48.735	-27.546	
283	Zn3O(SO4)2	-32.368	-10.856	21.512	
279	Zn4(OH)6SO4	-29.363	-0.963	28.400	
277	Zn5(OH)8Cl	-43.650	-5.150	38.500	
267	ZnCl2	-20.025	-12.293	7.733	
280	ZnNO3)2,6H2O	-17.742	-14.523	3.219	
281	ZnO (a)	-9.524	1.786	11.310	
288	ZnSiO3	-6.028	-2.364	3.664	
291	ZnSO4, 1H2O	-6.178	-6.321	-0.142	

M8MSADS, 9/18/2003

```

TEMP      =      17.600000
PH        =      2.500000
EH(0)    =      0.362000
DOC       =      1.718000
DOX       =      0.000000
CORALK    =      0
FLG       =      PPM
DENS      =      1.000000
PRNT      =      3
PUNCH     =      0
EHOPT(1) =      0 Use measured Eh to calculate Fe species distrib
EHOPT(2) =      0 Use measured Eh to calculate Mn species not = +2
EHOPT(3) =      0 Use measured Eh to calculate Cu +1 species
EHOPT(4) =      0 Use measured Eh to calculate As species distrib
EHOPT(5) =      0 Use measured Eh to calculate Se species distrib
EHOPT(6) =      0 Use measured Eh to calculate Ion Activity Products
EHOPT(7) =      0 Use measured Eh to calculate atmos pO2
EHOPT(8) =      0 Use measured Eh to calculate H2S from SO4
EHOPT(9) =      0 Use measured Eh to calculate U species distrib
EMPOX     =      0
ITDS      =      3568.146034
COND      =      3333.000000
SIGMDO    =      0.000000
SIGMEH    =      0.000000
SIGMPH    =      0.000000

```

Species	Index No	Input Concentration
Ca	0	45.09180214
Mg	1	45.17000000
Na	2	3.89037900
K	3	0.96262600
Cl	4	10.73092515
SO4	5	2291.21716600
HCO3	6	0.00000000
Fe total	16	904.69318490
H2S aq	13	0.00000000
CO3	17	0.00000000
SiO2 tot	34	0.52880690
NH4	38	0.00000000
B tot	86	0.00000000
PO4	44	0.00000000
Al	50	4.36473531
F	61	3.16610093
NO3	84	0.53596824
Cs	48	0.01224303
Sr	87	0.15503893
Ba	89	0.00147517
Rb	94	0.00427818
Mn	109	25.64567818
Cu	130	0.47676641
Zn	145	114.49319200
Cd	160	0.22534248
Pb	182	0.00818715
Ni	204	0.25863706
As total	249	1.40180690
U total	316	0.00057432

ITER	S1-AnalCO3	S2-AnalSO4	S3-AnalF	S4-AnalPO4	S5-AnalCL	S6-AnalH2S	S7-AnalFULV	S8-AnalHUM
1	0.000000E+00	8.825214E-03	3.494372E-04	0.000000E+00	2.181307E-06	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
2	0.000000E+00	8.105301E-04	1.761239E-04	0.000000E+00	2.709476E-07	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
3	0.000000E+00	-9.481441E-06	1.018939E-04	0.000000E+00	1.829113E-08	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
4	0.000000E+00	-1.914624E-05	5.620731E-05	0.000000E+00	-3.271055E-09	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
5	0.000000E+00	-1.449996E-07	2.906815E-05	0.000000E+00	-1.286643E-09	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
6	0.000000E+00	2.845953E-06	1.436881E-05	0.000000E+00	-2.118374E-10	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
7	0.000000E+00	1.841563E-06	6.922979E-06	0.000000E+00	-1.657835E-11	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
8	0.000000E+00	9.070221E-07	3.291516E-06	0.000000E+00	-2.172314E-12	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
9	0.000000E+00	4.206250E-07	1.554662E-06	0.000000E+00	-3.329571E-12	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
10	0.000000E+00	1.941175E-07	7.319645E-07	0.000000E+00	-2.605086E-12	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
11	0.000000E+00	9.061947E-08	3.440989E-07	0.000000E+00	-1.662511E-12	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
12	0.000000E+00	4.148315E-08	1.616447E-07	0.000000E+00	-7.456285E-13	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00

M8MSADS, 9/18/2003
DOX = 0.0000

DOC = 1.7 INPUT TDS = 3568.1 Activity H2S calc from SO4 and pe = 3.03E-36

Date = 03/28/2007 Time = 10:19

Anal Cond = 3333.0 Calc Cond = 3986.0 Percent difference in input/calculated conductance = -17.844
 Anal EPMCAT = 46.8253 Anal EPMAN = 48.3480 Percent difference in input cation/anion balance = -3.1999
 Calc EPMCAT = 33.5405 Calc EPMAN = 32.2459 Percent difference in calc cation/anion balance = 3.9358
 Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = 0.09350
 Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = 0.06254

Input Sigma	Fe3/Fe2 Sigma	NO3/NO2 Sigma	NO3/NH4 Sigma	SO4/S= Sigma	S/S= Sigma	Sato		H2O/O2 Sigma	H2O/O2 Sigma
0.362	0.000	0.362	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000

Input Sigma	Fe3/Fe2 Sigma	NO3/NO2 Sigma	NO3/NH4 Sigma	SO4/S= Sigma	S/S= Sigma	Sato		H2O/O2 Sigma	H2O/O2 Sigma
6.27	0.00	6.27	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00

As5/As3 Sigma	As3/As Sigma	Se6/Se4 Sigma	Se4/Se Sigma	Se/Se= Sigma	U6/U4 Sigma	Sigma	
0.362	0.000	0.016	0.000	9.900	0.000	9.900	0.362
6.27	0.00	0.27	0.00	100.00	0.00	100.00	6.27

T	pH	TDS ppm	Effective Ionic Str	pO2 Atm	ppm O2 Atm	pCO2 Atm	ppm CO2 Atm	log pCO2	CO2 Tot	Ncrb Alk	aH2O
17.60	2.500	3453.0	0.06254	2.97E-51	9.50E-47	0.00E+00	0.00E+00	0.000	0.00E+00	2.58E-12	0.9993

I	Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Molal	Calc Molal	% of Total	Activity	Act Coeff	-Log Act	
50	Al	3	4.365	1.623E-04	1.513E-05	9.32	2.285E-06	0.1510	5.641	
54	AlF	2	3.861	3.861	8.426E-05	51.91	3.637E-05	0.4316	4.439	
55	AlF2	1	2.334	2.334	3.604E-05	22.20	2.922E-05	0.8105	4.534	
56	AlF3 aq	0	0.050	0.050	5.999E-07	0.37	6.086E-07	1.0145	6.216	
57	AlF4	-1	0.000051	0.000051	4.975E-10	0.00	4.033E-10	0.8105	9.394	
203	AlHSO4	2	0.003214	0.003214	2.600E-08	0.02	1.122E-08	0.4316	7.950	
51	AlOH	2	0.000447	0.000447	1.020E-08	0.01	4.401E-09	0.4316	8.356	
52	Al(OH)2	1	0.000000	0.000000	6.852E-12	0.00	5.554E-12	0.8105	11.255	
181	Al(OH)3	0	0.000000	0.000000	1.439E-16	0.00	1.460E-16	1.0145	15.836	
53	Al(OH)4	-1	0.000000	0.000000	9.855E-20	0.00	7.988E-20	0.8105	19.098	
58	AlSO4	1	2.137	2.137	1.743E-05	10.74	1.413E-05	0.8105	4.850	
59	Al(SO4)2	-1	1.901	1.901	8.704E-06	5.36	7.055E-06	0.8105	5.151	
249	As total	0	1.402	1.878E-05						
253	AsO3	-3	0.000000	0.000000	4.647E-37	0.00	7.017E-38	0.1510	37.154	
252	HAsO3	-2	0.000000	0.000000	3.341E-24	0.00	1.442E-24	0.4316	23.841	
251	H2AsO3	-1	0.000000	0.000000	3.912E-12	0.00	3.170E-12	0.8105	11.499	
250	H3AsO3aq	0	2.324	2.324	1.852E-05	98.64	1.879E-05	1.0145	4.726	
258	AsO4	-3	0.000000	0.000000	1.156E-20	0.00	1.746E-21	0.1510	20.758	
257	HAsO4	-2	0.000001	0.000001	6.889E-12	0.00	2.973E-12	0.4316	11.527	
256	H2AsO4	-1	0.024	0.024	1.733E-07	0.92	1.405E-07	0.8105	6.852	
255	H3AsO4aq	0	0.011	0.011	8.126E-08	0.43	8.244E-08	1.0145	7.084	
89	Ba	2	0.001475	0.000989	7.227E-09	67.05	3.120E-09	0.4316	8.506	
90	BaOH	1	0.000000	0.000000	4.121E-20	0.00	3.340E-20	0.8105	19.476	
201	BaSO4 aq	0	0.000826	0.000826	3.551E-09	32.95	3.602E-09	1.0145	8.443	
0	Ca	2	45.092	29.183	7.306E-04	64.72	3.287E-04	0.4499	3.483	
100	CaF	1	0.000290	0.000290	4.929E-09	0.00	3.995E-09	0.8105	8.398	
81	CaHSO4	1	1.135	1.135	8.303E-06	0.74	6.730E-06	0.8105	5.172	
28	CaOH	1	0.000000	0.000000	2.127E-14	0.00	1.724E-14	0.8105	13.764	
31	CaSO4 aq	0	52.911	52.911	3.900E-04	34.55	3.957E-04	1.0145	3.403	
160	Cd	2	0.225	0.118	1.057E-06	52.54	4.563E-07	0.4316	6.341	
161	CdCl	1	0.001861	0.001861	1.263E-08	0.63	1.024E-08	0.8105	7.990	
162	CdCl2 aq	0	0.000002	0.000002	9.863E-12	0.00	1.001E-11	1.0145	11.000	
163	CdCl3	-1	0.000000	0.000000	1.675E-15	0.00	1.357E-15	0.8105	14.867	
164	CdF	1	0.000002	0.000002	1.180E-11	0.00	9.568E-12	0.8105	11.019	
165	CdF2 aq	0	0.000000	0.000000	3.950E-17	0.00	4.007E-17	1.0145	16.397	
173	CdNO3	1	0.000002	0.000002	1.243E-11	0.00	1.007E-11	0.8105	10.997	
167	CdOH	1	0.000000	0.000000	8.428E-15	0.00	6.831E-15	0.8105	14.165	
168	Cd(OH)2	0	0.000000	0.000000	2.006E-22	0.00	2.035E-22	1.0145	21.691	
169	Cd(OH)3	-1	0.000000	0.000000	8.902E-33	0.00	7.215E-33	0.8105	32.142	
170	Cd(OH)4	-2	0.000000	0.000000	4.708E-44	0.00	2.032E-44	0.4316	43.692	
171	Cd2OH	3	0.000000	0.000000	1.111E-19	0.00	1.678E-20	0.1510	19.775	
172	CdOHClaq	0	0.000000	0.000000	1.121E-15	0.00	1.137E-15	1.0145	14.944	
174	CdSO4 aq	0	0.167	0.167	8.019E-07	39.86	8.135E-07	1.0145	6.090	
277	Cd(SO4)2	-2	0.029	0.029	1.402E-07	6.97	6.051E-08	0.4316	7.218	
4	Cl	-1	10.731	10.644	3.037E-04	99.19	2.410E-04	0.8000	3.618	
48	Cs	1	0.012	0.012	9.244E-08	100.00	7.493E-08	0.8105	7.125	
127	Cu	1	0.000043	0.000043	6.789E-10	0.01	5.503E-10	0.8105	9.259	
128	CuCl2	-1	0.000002	0.000002	1.270E-11	0.00	1.029E-11	0.8105	10.987	
129	CuCl3	-2	0.000000	0.000000	8.849E-15	0.00	3.819E-15	0.4316	14.418	
130	Cu	2	0.477	0.311	4.907E-06	65.18	2.118E-06	0.4316	5.674	
133	CuCl	1	0.000115	0.000115	1.169E-09	0.02	9.477E-10	0.8105	9.023	
134	CuCl2 aq	0	0.000000	0.000000	1.114E-13	0.00	1.130E-13	1.0145	12.947	
135	CuCl3	-1	0.000000	0.000000	1.042E-19	0.00	8.449E-20	0.8105	19.073	
136	CuCl4	-2	0.000000	0.000000	1.984E-25	0.00	8.563E-26	0.4316	25.067	
137	CuF	1	0.000006	0.000006	7.389E-11	0.00	5.989E-11	0.8105	10.223	
138	CuOH	1	0.000001	0.000001	8.258E-12	0.00	6.693E-12	0.8105	11.174	
139	Cu(OH)2	0	0.000000	0.000000	4.356E-15	0.00	4.419E-15	1.0145	14.355	
140	Cu(OH)3	-1	0.000000	0.000000	1.038E-25	0.00	8.414E-26	0.8105	25.075	
141	Cu(OH)4	-2	0.000000	0.000000	1.229E-35	0.00	5.305E-36	0.4316	35.275	
142	Cu2(OH)2	2	0.000000	0.000000	2.140E-17	0.00	9.238E-18	0.4316	17.034	
143	CuSO4 aq	0	0.417	0.417	2.620E-06	34.79	2.658E-06	1.0145	5.576	
61	F	-1	3.166	0.039	1.672E-04	2.055E-06	1.23	1.666E-06	0.8105	5.778

329	UF4	0	0.000000	9.515E-21	0.00	9.653E-21	1.0145	20.015		
330	UF5	-1	0.000000	3.968E-25	0.00	3.217E-25	0.8105	24.493		
331	UF6	-2	0.000000	1.560E-28	0.00	6.735E-29	0.4316	28.172		
362	UNO3	3	0.000000	4.132E-26	0.00	6.239E-27	0.1510	26.205		
363	U(NO3)2	2	0.000000	6.871E-31	0.00	2.966E-31	0.4316	30.528		
320	UOH	3	0.000000	1.121E-20	0.00	1.693E-21	0.1510	20.771		
321	U(OH)2	2	0.000000	1.744E-20	0.00	7.529E-21	0.4316	20.123		
322	U(OH)3	1	0.000000	5.140E-21	0.00	4.166E-21	0.8105	20.380		
323	U(OH)4	0	0.000000	3.241E-22	0.00	3.288E-22	1.0145	21.483		
333	USO4	2	0.000000	1.580E-18	0.00	6.820E-19	0.4316	18.166		
334	U(SO4)2	0	0.000000	2.875E-17	0.00	2.916E-17	1.0145	16.535		
339	UO2	1	0.000000	5.122E-15	0.00	4.151E-15	0.8105	14.382		
318	UO2	2	0.000139	5.153E-10	21.28	2.224E-10	0.4316	9.653		
350	UO2C1	1	0.000000	9.017E-14	0.00	7.309E-14	0.8105	13.136		
371	UO2C12	0	0.000000	8.669E-19	0.00	8.795E-19	1.0145	18.056		
346	UO2F	1	0.000016	5.526E-11	2.28	4.479E-11	0.8105	10.349		
347	UO2F2	0	0.000000	2.485E-13	0.01	2.521E-13	1.0145	12.598		
348	UO2F3	-1	0.000000	9.855E-17	0.00	7.988E-17	0.8105	16.098		
349	UO2F4	-2	0.000000	1.988E-21	0.00	8.583E-22	0.4316	21.066		
373	UO2NO3	1	0.000000	3.850E-15	0.00	3.120E-15	0.8105	14.506		
340	UO2OH	1	0.000000	3.409E-13	0.01	2.763E-13	0.8105	12.559		
365	UO2(OH)3	-1	0.000000	5.464E-22	0.00	4.429E-22	0.8105	21.354		
366	UO2(OH)4	-2	0.000000	5.138E-33	0.00	2.218E-33	0.4316	32.654		
367	(UO2)2OH	3	0.000000	2.066E-19	0.00	3.119E-20	0.1510	19.506		
341	UO2)2OH2	2	0.000000	1.769E-20	0.00	7.637E-21	0.4316	20.117		
368	UO2)3OH4	2	0.000000	3.200E-31	0.00	1.381E-31	0.4316	30.860		
342	UO2)3OH5	1	0.000000	4.106E-33	0.00	3.328E-33	0.8105	32.478		
369	UO2)3OH7	-1	0.000000	4.271E-43	0.00	3.462E-43	0.8105	42.461		
370	UO2)4OH7	1	0.000000	1.196E-43	0.00	9.695E-44	0.8105	43.013		
351	UO2SO4	0	0.000599	1.642E-09	67.81	1.666E-09	1.0145	8.778		
352	UO2SO4)2	-2	0.000096	2.081E-10	8.59	8.980E-11	0.4316	10.047		
145	Zn	2	114.493	67.771	1.758E-03	1.040E-03	59.19	4.490E-04	0.4316	3.348
146	ZnCl	1	0.026	2.572E-07	0.01	2.085E-07	0.8105	6.681		
147	ZnCl2 aq	0	0.000007	5.031E-11	0.00	5.104E-11	1.0145	10.292		
148	ZnCl3	-1	0.000000	1.627E-14	0.00	1.319E-14	0.8105	13.880		
149	ZnCl4	-2	0.000000	3.476E-18	0.00	1.500E-18	0.4316	17.824		
150	ZnF	1	0.000996	1.185E-08	0.00	9.605E-09	0.8105	8.018		
151	ZnOH	1	0.000009	1.079E-10	0.00	8.750E-11	0.8105	10.058		
152	Zn(OH)2	0	0.000000	5.564E-16	0.00	5.645E-16	1.0145	15.248		
153	Zn(OH)3	-1	0.000000	6.959E-25	0.00	5.641E-25	0.8105	24.249		
154	Zn(OH)4	-2	0.000000	6.545E-35	0.00	2.825E-35	0.4316	34.549		
155	ZnOHCl aq	0	0.000000	1.116E-12	0.00	1.133E-12	1.0145	11.946		
158	ZnSO4 aq	0	101.962	6.338E-04	36.06	6.430E-04	1.0145	3.192		
159	Zn(SO4)2	-2	21.332	8.313E-05	4.73	3.588E-05	0.4316	4.445		

M8MSADS, 9/18/2003

Weight ratios from analytical ppm - Mole ratios from analytical molality

Ca/Cl	=	4.2020E+00	Ca/Cl	=	3.7169E+00
Ca/SO4	=	1.9680E-02	Ca/SO4	=	4.7169E-02
Mg/Cl	=	4.2093E+00	Mg/Cl	=	6.1383E+00
Mg/SO4	=	1.9714E-02	Mg/SO4	=	7.7896E-02
Na/Cl	=	3.6254E-01	Na/Cl	=	5.5908E-01
Na/SO4	=	1.6980E-03	Na/SO4	=	7.0948E-03
K /Cl	=	8.9706E-02	K /Cl	=	8.1334E-02
K /SO4	=	4.2014E-04	K /SO4	=	1.0321E-03
Al/Cl	=	4.0674E-01	Al/Cl	=	5.3445E-01
Al/SO4	=	1.9050E-03	Al/SO4	=	6.7823E-03
Fe/Cl	=	8.4307E+01	Fe/Cl	=	5.3520E+01
Fe/SO4	=	3.9485E-01	Fe/SO4	=	6.7918E-01
Mn/Cl	=	2.3899E+00	Mn/Cl	=	1.5423E+00
Mn/SO4	=	1.1193E-02	Mn/SO4	=	1.9572E-02
Sr/Cl	=	1.4448E-02	Sr/Cl	=	5.8459E-03
Sr/SO4	=	6.7667E-05	Sr/SO4	=	7.4186E-05
Ba/Cl	=	1.3747E-04	Ba/Cl	=	3.5486E-05
Ba/SO4	=	6.4384E-07	Ba/SO4	=	4.5033E-07
Cs/Cl	=	1.1409E-03	Cs/Cl	=	3.0434E-04
Cs/SO4	=	5.3435E-06	Cs/SO4	=	3.8622E-06
Rb/Cl	=	3.9868E-04	Rb/Cl	=	1.6537E-04
Rb/SO4	=	1.8672E-06	Rb/SO4	=	2.0986E-06
Cu/Cl	=	4.4429E-02	Cu/Cl	=	2.4788E-02
Cu/SO4	=	2.0808E-04	Cu/SO4	=	3.1456E-04
Zn/Cl	=	1.0669E+01	Zn/Cl	=	5.7865E+00
Zn/SO4	=	4.9970E-02	Zn/SO4	=	7.3432E-02
Cd/Cl	=	2.0999E-02	Cd/Cl	=	6.6236E-03
Cd/SO4	=	9.8351E-05	Cd/SO4	=	8.4054E-05
Pb/Cl	=	7.6295E-04	Pb/Cl	=	1.3055E-04
Pb/SO4	=	3.5733E-06	Pb/SO4	=	1.6567E-06
Ni/Cl	=	2.4102E-02	Ni/Cl	=	1.4554E-02
Ni/SO4	=	1.1288E-04	Ni/SO4	=	1.8470E-04
As/Cl	=	1.3063E-01	As/Cl	=	6.1815E-02
As/SO4	=	6.1182E-04	As/SO4	=	7.8445E-04
F /Cl	=	2.9504E-01	F /Cl	=	5.5058E-01
F /SO4	=	1.3818E-03	F /SO4	=	6.9870E-03
Ca/Mg	=	9.9827E-01	Ca/Mg	=	6.0554E-01
Na/K	=	4.0414E+00	Na/K	=	6.8738E+00
Zn/Cd	=	5.0809E+02	Zn/Cd	=	8.7362E+02
Na/Ca	=	8.6277E-02	Na/Ca	=	1.5041E-01
Sr/Ca	=	3.4383E-03	Sr/Ca	=	1.5728E-03
Mn/Fe	=	2.8347E-02	Mn/Fe	=	2.8816E-02
Cu/Fe	=	5.2699E-04	Cu/Fe	=	4.6314E-04
Zn/Fe	=	1.2655E-01	Zn/Fe	=	1.0812E-01

Cd/Fe = 2.4908E-04
 Pb/Fe = 9.0496E-06
 Ni/Fe = 2.8588E-04
 As/Fe = 1.5495E-03
 U /Fe = 6.3483E-07

Cd/Fe = 1.2376E-04
 Pb/Fe = 2.4393E-06
 Ni/Fe = 2.7194E-04
 As/Fe = 1.1550E-03
 U /Fe = 1.4894E-07

M8MSADS, 9/18/2003

Phase	Log IAP/KT	Log IAP	Sigma (A)	Log KT	Sigma (T)
195 a-Cryptomeltn		-267.342			
39 Adularia	-17.811	-38.959		-21.148	
489 AlAsO4, 2H2O	-10.563	-26.400		-15.837	
40 Albite	-19.627	-38.112		-18.485	
157 Allophane (a)	-2.874	-4.374		-1.500	
158 Allophane (P)	-2.774	-4.374		-1.600	
140 Al(OH)3 (a)	-9.436	1.858		11.294	
338 Alum k	-9.439	-14.743		-5.305	
50 Alunite	-10.561	-11.023		-0.463	
42 Analcime	-20.024	-33.065		-13.041	
384 Anglesite	-2.553	-10.383		-7.830	0.020
17 Anhydrite	-1.333	-5.672		-4.339	
113 Annite	40.918	-45.893		-86.811	
41 Anorthite	-31.841	-51.771		-19.930	
239 Antlerite	-17.502	-9.212		8.290	
497 Arsenolite	-7.937	-9.451		-1.514	
488 As2O5	-22.536	-14.167		8.369	
237 Atacamite	-15.156	-7.467		7.689	
541 Ba3(AsO4)2	-16.746	-67.034		-50.287	
398 BaF2	-14.284	-20.063		-5.779	
144 Barite	-0.599	-10.695		-10.095	0.020
472 Basaluminite	-22.456	0.244		22.700	
48 Beidellite	-22.158	-68.556		-46.398	
292 Bianchite	-3.776	-5.538		-1.762	
184 Birnessite	-24.900	18.701		43.601	
186 Bixbyite	-31.804	-32.130		-0.327	
52 Boehmite	-7.251	1.858		9.110	
240 Brochantite	-25.227	-9.887		15.340	0.160
19 Brucite	-15.606	1.739		17.346	
413 Bunsenite	-13.793	-0.897		12.896	
490 Ca3AsO4)2, 4w	-33.062	-51.967		-18.905	
312 Cd metal	-32.716	-18.890		13.826	
320 Cd(OH)2 (a)	-15.459	-1.341		14.117	
321 Cd(OH)2 (c)	-14.991	-1.341		13.650	0.040
323 Cd3(OH)4SO4	-33.772	-11.212		22.560	
324 Cd3(OH)2SO4)2	-25.110	-18.400		6.710	
325 Cd4(OH)6SO4	-40.954	-12.554		28.400	
317 CdCl2, 1H2O	-11.901	-13.577		-1.676	
316 CdCl2	-12.980	-13.577		-0.597	
318 CdCl2, 2.5H2O	-11.606	-13.577		-1.972	
319 CdF2	-15.099	-17.898		-2.799	
322 CdOHC1	-11.117	-7.459		3.658	
328 CdSiO3	-15.758	-6.388		9.370	
330 CdSO4, 1H2O	-7.013	-8.530		-1.517	
329 CdSO4	-8.704	-8.529		0.175	
331 CdSO4, 2.7H2O	-6.738	-8.530		-1.793	
143 Celestite	-1.844	-8.464		-6.620	
248 Chalcanthite	-5.197	-7.864		-2.667	
97 Chalcedony	-1.408	-5.047		-3.639	
49 Chlorite 14A	-73.933	-2.727		71.206	6.000
125 Chlorite 7A	-77.375	-2.727		74.648	6.000
20 Chrysotile	-38.015	-4.875		33.139	
498 Claudetite	-7.984	-9.451		-1.467	
29 Clinoenstite	-15.023	-3.307		11.716	
56 Clinoptilolt		-46.241			
577 Coffinite	-9.763	-17.570		-7.807	0.790
362 Cotunnite	-10.556	-15.430		-4.874	
99 Cristobalite	-1.357	-5.047		-3.690	
223 Cu metal	-6.454	-15.534		-9.080	
234 Cu(OH)2	-9.599	-0.675		8.924	
238 Cu2(OH)3NO3	-18.566	-9.002		9.564	
228 Cu2SO4	-18.843	-20.708		-1.865	
491 Cu3AsO4)2, 6w	-23.417	-58.540		-35.123	
225 CuF	-22.349	-15.038		7.311	
232 CuF2	-16.859	-17.231		-0.372	
233 CuF2, 2H2O	-12.750	-17.231		-4.482	
243 CuOCuSO4	-20.731	-8.537		12.194	
249 CupricFerrit	-10.752	-4.150		6.602	
226 Cuprite	-11.853	-13.519		-1.666	
229 CuprousFerit	0.352	-8.498		-8.849	
247 CuSO4	-11.211	-7.863		3.348	
154 Diaspore	-5.481	1.858		7.339	
28 Diopside	-27.335	-6.838		20.497	
420 Diopase	-12.389	-5.722		6.667	
340 Epsomite	-3.258	-5.451		-2.193	
55 Erionite		-40.636			
419 Fe3(OH)8	-21.011	-0.789		20.222	
181 FeOH)2.7Cl.3	-0.534	-3.574		-3.040	
112 Ferrihydrite	-6.629	-1.738		4.891	
62 Fluorite	-4.349	-15.040		-10.691	0.020
27 Forsterite	-30.780	-1.567		29.212	
313 Gamma Cd	-32.818	-18.890		13.928	
51 Gibbsite (c)	-6.677	1.858		8.535	0.200
110 Goethite	-1.008	-1.738		-0.730	0.800
293 Goslarite	-3.517	-5.539		-2.022	

111	Greenalite	-22.840	-2.030	20.810	
600	Gummitite	-15.485	-4.653	10.832	
18	Gypsum	-1.090	-5.673	-4.582	0.020
64	Halite	-9.056	-7.491	1.565	
47	Halloysite	-19.621	-6.378	13.243	
187	Hausmannite	-41.903	21.004	62.907	
108	Hematite	-0.043	-3.476	-3.433	
196	Hollandite		-233.537		
45	Illite	-26.948	-68.235	-41.287	
205	Jarosite K	-11.652	-21.813	-10.161	0.300
337	Jarosite H	-15.231	-19.592	-4.361	
204	Jarosite Na	-16.360	-20.965	-4.605	1.000
133	Jarosite(ss)	-11.513	-21.343	-9.830	
471	Jurbanite	-2.100	-5.330	-3.230	
46	Kaolinite	-14.471	-6.378	8.094	
43	Kmica	-25.598	-11.787	13.811	1.300
241	Langite	-27.416	-9.887	17.529	
371	Larnakite	-13.418	-13.578	-0.160	
128	Laumontite	-30.168	-61.867	-31.699	
390	Laurionite	-9.936	-9.313	0.623	
147	Leonhardtite	-52.297	-123.733	-71.436	
368	Litharge	-16.220	-3.195	13.026	
98	Magadiite	-22.405	-36.705	-14.300	
109	Maghemite	-9.862	-3.476	6.386	
107	Magnetite	-5.466	-0.788	4.678	
189	Manganite	-15.414	9.926	25.340	
367	Massicot	-16.418	-3.195	13.223	
363	Matlockite	-8.012	-17.591	-9.578	
230	Melanthalit	-16.870	-12.910	3.960	
339	Melanterite	-2.199	-4.502	-2.303	
388	Minium	-67.642	7.965	75.607	
66	Mirabilite	-8.471	-9.939	-1.468	
134	Mn2(SO4)3	-48.713	-53.695	-4.982	
493	Mn3AsO4)2,8w	-24.355	-53.062	-28.707	
191	MnCl2, 4H2O	-13.471	-11.085	2.386	
182	MnSO4	-8.994	-6.037	2.958	
326	Monteponite	-15.573	-1.341	14.232	
115	Montmoril BF	-18.860	-53.773	-34.913	
116	Montmoril AB	-21.214	-50.902	-29.688	
63	Montmoril Ca	-22.484	-68.600	-46.116	
57	Mordenite		-43.718		
417	Morenosite	-5.673	-8.088	-2.415	
224	Nantokite	-5.931	-12.877	-6.946	
411	Ni(OH)2	-11.129	-0.897	10.232	0.100
418	Ni2SiO4	-22.003	-6.841	15.162	
494	Ni3AsO4)2,8w	-33.697	-59.208	-25.511	
412	Ni4(OH)6SO4	-42.777	-10.777	32.000	
185	Nsutite	-23.863	18.701	42.564	
360	Pb metal	-25.006	-20.743	4.263	
389	Pb(OH)2 (c)	-11.606	-3.195	8.411	
391	Pb2(OH)3Cl	-21.301	-12.508	8.793	
393	Pb2O(OH)2	-32.590	-6.390	26.200	
387	Pb2O3	-49.881	11.160	61.040	
383	Pb2SiO4	-31.681	-11.436	20.245	
495	Pb3(AsO4)2	-30.696	-66.099	-35.403	
372	Pb3O2SO4	-27.559	-16.772	10.787	
394	Pb4(OH)6SO4	-41.068	-19.968	21.100	
373	Pb4O3SO4	-42.721	-19.967	22.754	
366	PbF2	-12.324	-19.751	-7.427	
369	PbO, 0.3H2O	-16.175	-3.195	12.980	
382	PbSiO3	-15.734	-8.242	7.493	
54	Phillipsite	-18.662	-38.536	-19.874	
44	Phlogopite	-54.374	-10.285	44.089	3.000
386	Plattnerite	-36.265	14.354	50.619	
539	Portlandite	-21.862	1.516	23.378	
141	Prehnite	-43.413	-55.302	-11.889	
197	Psilomelane		-234.336		
188	Pyrocroite	-14.049	1.151	15.200	
183	Pyrolusite	-23.894	18.701	42.595	
53	Pyrophyllite	-15.068	-63.382	-48.314	
101	Quartz	-0.955	-5.047	-4.092	
200	Rancieite		-131.817		
416	Retgersite	-6.027	-8.087	-2.061	
602	Schoepite	-9.688	-4.654	5.035	0.430
492	Scorodite	-9.747	-29.996	-20.249	
153	Sepiolite(d)	-30.323	-11.663	18.660	
36	Sepiolite(c)	-27.622	-11.663	15.960	
100	Silica gel	-1.946	-5.047	-3.101	
395	SiO2 (a)	-2.273	-5.047	-2.774	
399	SrF2	-9.269	-17.832	-8.563	
37	Talc	-37.233	-14.969	22.264	2.000
242	Tenorite	-8.579	-0.674	7.904	
65	Thenardite	-9.767	-9.936	-0.168	
198	Todorokite		-163.686		
31	Tremolite	-87.026	-28.645	58.381	
584	UF4 (c)	-16.358	-45.635	-29.278	0.930
585	UF4,2.5H2O	-11.978	-45.636	-33.658	1.230
574	UO2 (a)	-12.623	-12.523	0.100	0.700
599	UO3 (c)	-12.714	-4.653	8.061	0.370
601	B-UO2(OH)2	-9.837	-4.653	5.184	0.440
576	U3O8 (c)	-25.172	-2.470	22.702	1.020
575	U4O9 (c)	-30.447	-32.541	-2.094	1.720
591	U(OH)2SO4 c	-16.541	-19.711	-3.170	0.500
573	Uraninite(c)	-8.020	-12.523	-4.503	0.360
632	Uranophane	-29.585	-17.885	11.700	0.600

155	Wairakite	-34.670	-61.866	-27.196	
289	Willemite	-17.696	-1.743	15.953	
282	Zincite (c)	-9.896	1.652	11.548	
290	Zincosite	-8.905	-5.536	3.368	
265	Zn metal	-42.340	-15.897	26.443	
275	Zn(OH)2 (e)	-9.848	1.652	11.500	0.030
272	Zn(OH)2 (c)	-10.548	1.652	12.200	
274	Zn(OH)2 (g)	-10.058	1.652	11.710	
273	Zn(OH)2 (b)	-10.098	1.652	11.750	0.020
271	Zn(OH)2 (a)	-10.798	1.652	12.450	
278	Zn2(OH)2SO4	-11.385	-3.885	7.500	
276	Zn2(OH)3Cl	-18.014	-2.814	15.200	
496	Zn3AsO422.5w	-24.014	-51.560	-27.546	
283	Zn3O(SO4)2	-29.597	-9.421	20.177	
279	Zn4(OH)6SO4	-28.981	-0.581	28.400	
277	Zn5(OH)8Cl	-42.477	-3.977	38.500	
267	ZnCl2	-17.940	-10.584	7.356	
270	ZnF2	-13.628	-14.904	-1.276	
280	ZnNO3)2,6H2O	-16.993	-13.656	3.337	
281	ZnO (a)	-9.658	1.652	11.310	
288	ZnSiO3	-6.666	-3.395	3.271	
291	ZnSO4, 1H2O	-5.165	-5.537	-0.372	

G8MSAWS, 2/5/2003

```

TEMP      =      10.000000
PH         =      2.763500
EH(0)     =      0.571000
DOC       =      0.687500
DOX       =      0.000000
CORALK    =      0
FLG       =      PPM
DENS      =      1.000000
PRNT     =      3
PUNCH    =      0
EHOPT(1) =      0 Use measured Eh to calculate Fe species distrib
EHOPT(2) =      0 Use measured Eh to calculate Mn species not = +2
EHOPT(3) =      0 Use measured Eh to calculate Cu +1 species
EHOPT(4) =      0 Use measured Eh to calculate As species distrib
EHOPT(5) =      0 Use measured Eh to calculate Se species distrib
EHOPT(6) =      0 Use measured Eh to calculate Ion Activity Products
EHOPT(7) =      0 Use measured Eh to calculate atmos pO2
EHOPT(8) =      0 Use measured Eh to calculate H2S from SO4
EHOPT(9) =      0 Use measured Eh to calculate U species distrib
EMPOX    =      0
ITDS     =      734.647675
COND     =      1276.000000
SIGMDO  =      0.000000
SIGMEH  =      0.000000
SIGMPH  =      0.000000

```

Species	Index No	Input Concentration
Ca	: 0	: 16.54102000
Mg	: 1	: 23.02205821
Na	: 2	: 2.25462600
K	: 3	: 0.73630200
Cl	: 4	: 0.00000000
SO4	: 5	: 514.36522380
HCO3	: 6	: 0.00000000
Fe total	: 16	: 106.70276000
H2S aq	: 13	: 0.00000000
CO3	: 17	: 0.00000000
SiO2 tot	: 34	: 3.72648951
NH4	: 38	: 0.00000000
B tot	: 86	: 0.00000000
PO4	: 44	: 0.00000000
Al	: 50	: 4.06361977
F	: 61	: 0.00000000
NO3	: 84	: 0.36128000
Cs	: 48	: 0.00389428
Sr	: 87	: 0.07042674
Ba	: 89	: 0.00303134
Rb	: 94	: 0.00284776
Mn	: 109	: 9.17755821
Cu	: 130	: 0.49823906
Zn	: 145	: 25.98644267
Cd	: 160	: 0.10340958
Pb	: 182	: 0.02407166
Ni	: 204	: 0.08738728
As total	: 249	: 0.10967194
U total	: 316	: 0.00084111

ITER	S1-AnalCO3	S2-AnalSO4	S3-AnalF	S4-AnalPO4	S5-AnalCL	S6-AnalH2S	S7-AnalFULV	S8-AnalHUM
1	0.000000E+00	9.653429E-04	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
2	0.000000E+00	3.435163E-05	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
3	0.000000E+00	-1.968422E-06	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00

G8MSAWS, 2/5/2003
DOX = 0.0000 DOC = 0.7

INPUT TDS = 734.6 Date = 03/28/2007 Time = 10:19
Activity H2S calc from SO4 and pe = 4.53E-69

Anal Cond = 1276.0 Calc Cond = 1463.1 Percent difference in input/calculated conductance = -13.660
 Anal EPMCAT = 9.9906 Anal EPMAN = 10.7225 Percent difference in input cation/anion balance = -7.0672
 Calc EPMCAT = 8.5350 Calc EPMAN = 8.6968 Percent difference in calc cation/anion balance = -1.8779
 Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = 0.02002
 Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = 0.01608

Input Sigma	Fe3/Fe2 Sigma	NO3/NO2 Sigma	NO3/NH4 Sigma	SO4/S= Sigma	S/S= Sigma	Sato H2O2/O2 Sigma	H2O/O2 Sigma
0.571	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000
10.16	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00

As5/As3 Sigma	As3/As Sigma	Se6/Se4 Sigma	Se4/Se Sigma	Se/Se= Sigma	U6/U4 Sigma	Sigma
0.571	0.000	-0.123	0.000	9.900	0.000	0.571
10.16	0.00	-2.18	0.00	100.00	0.00	10.16

Effective
 T 10.00 pH 2.763 TDS ppm 707.8 Ionic Str 0.01608 pO2 Atm 2.11E-37 ppm O2 Atm 6.75E-33 pCO2 Atm 0.00E+00 ppm CO2 Atm 0.00E+00 log pCO2 0.000 CO2 Tot 0.00E+00 Ncrb Alk 5.31E-12 aH2O 0.9998

I	Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Molal	Calc Molal	% of Total	Activity	Act Coeff	-Log Act	
50	Al	3	4.064	2.048	1.507E-04	7.596E-05	50.40	2.502E-05	0.3293	4.602
203	AlHSO4	2		0.004637		3.740E-08	0.02	2.283E-08	0.6104	7.641
51	AlOH	2		0.003790		8.622E-08	0.06	5.263E-08	0.6104	7.279
52	Al(OH)2	1		0.000004		6.456E-11	0.00	5.707E-11	0.8839	10.244
181	Al(OH)3	0		0.000000		1.430E-15	0.00	1.435E-15	1.0037	14.843
53	Al(OH)4	-1		0.000000		1.550E-18	0.00	1.370E-18	0.8839	17.863
58	AlSO4	1		7.707		6.268E-05	41.59	5.540E-05	0.8839	4.256
59	Al(SO4)2	-1		2.626		1.199E-05	7.96	1.060E-05	0.8839	4.975
249	As total	0	0.110		1.465E-06					
253	AsO3	-3		0.000000		3.759E-44	0.00	1.238E-44	0.3293	43.907
252	HAsO3	-2		0.000000		3.010E-31	0.00	1.837E-31	0.6104	30.736
251	H2AsO3	-1		0.000000		3.549E-19	0.00	3.137E-19	0.8839	18.504
250	H3AsO3aq	0		0.000000		1.371E-12	0.00	1.376E-12	1.0037	11.861
258	AsO4	-3		0.000000		1.029E-19	0.00	3.387E-20	0.3293	19.470
257	HAsO4	-2		0.000009		6.304E-11	0.00	3.848E-11	0.6104	10.415
256	H2AsO4	-1		0.164		1.162E-06	79.33	1.027E-06	0.8839	5.988
255	H3AsO4aq	0		0.043		3.027E-07	20.66	3.038E-07	1.0037	6.517
89	Ba	2	0.003031	0.002390	2.209E-08	1.742E-08	78.85	1.063E-08	0.6104	7.973
90	BaOH	1		0.000000		2.364E-19	0.00	2.089E-19	0.8839	18.680
201	BaSO4 aq	0		0.001090		4.673E-09	21.16	4.690E-09	1.0037	8.329
0	Ca	2	16.541	12.965	4.130E-04	3.237E-04	78.38	2.012E-04	0.6216	3.696
81	CaHSO4	1		0.119		8.661E-07	0.21	7.655E-07	0.8839	6.116
28	CaOH	1		0.000000		2.191E-14	0.00	1.937E-14	0.8839	13.713
31	CaSO4 aq	0		12.035		8.846E-05	21.42	8.879E-05	1.0037	4.052
160	Cd	2	0.103	0.072	9.207E-07	6.444E-07	69.99	3.933E-07	0.6104	6.405
173	CdNO3	1		0.000002		9.171E-12	0.00	8.106E-12	0.8839	11.091
167	CdOH	1		0.000000		6.655E-15	0.00	5.882E-15	0.8839	14.230
168	Cd(OH)2	0		0.000000		5.888E-22	0.00	5.910E-22	1.0037	21.228
169	Cd(OH)3	-1		0.000000		4.351E-32	0.00	3.846E-32	0.8839	31.415
170	Cd(OH)4	-2		0.000000		3.257E-43	0.00	1.988E-43	0.6104	42.702
171	Cd2OH	3		0.000000		4.174E-20	0.00	1.375E-20	0.3293	19.862
174	CdSO4 aq	0		0.055		2.630E-07	28.57	2.640E-07	1.0037	6.578
277	Cd(SO4)2	-2		0.002788		1.338E-08	1.45	8.168E-09	0.6104	8.088
48	Cs	1	0.003894	0.003894	2.932E-08	2.932E-08	100.00	2.592E-08	0.8839	7.586
127	Cu	1		0.000000		1.312E-13	0.00	1.160E-13	0.8839	12.936
130	Cu	2	0.498	0.388	7.846E-06	6.105E-06	77.81	3.726E-06	0.6104	5.429
138	CuOH	1		0.000002		2.445E-11	0.00	2.161E-11	0.8839	10.665
139	Cu(OH)2	0		0.000000		2.609E-14	0.00	2.619E-14	1.0037	13.582
140	Cu(OH)3	-1		0.000000		1.035E-24	0.00	9.153E-25	0.8839	24.038
141	Cu(OH)4	-2		0.000000		1.735E-34	0.00	1.059E-34	0.6104	33.975
142	Cu2(OH)2	2		0.000000		6.969E-17	0.00	4.254E-17	0.6104	16.371
143	CuSO4 aq	0		0.278		1.742E-06	22.20	1.749E-06	1.0037	5.757
16	Fe total	2	106.703		1.912E-03					
7	Fe	2		87.411		1.566E-03	81.92	9.561E-04	0.6104	3.020
122	FeHSO4	1		0.629		4.115E-06	0.22	3.638E-06	0.8839	5.439
10	FeOH	1		0.000004		6.095E-11	0.00	5.387E-11	0.8839	10.269
79	Fe(OH)2	0		0.000000		7.856E-20	0.00	7.886E-20	1.0037	19.103
11	Fe(OH)3	-1		0.000000		1.406E-27	0.00	1.242E-27	0.8839	26.906
33	FeSO4 aq	0		49.379		3.253E-04	17.01	3.265E-04	1.0037	3.486
8	Fe	3		0.095		1.697E-06	0.09	5.591E-07	0.3293	6.253
123	FeHSO4	2		0.013		8.753E-08	0.00	5.343E-08	0.6104	7.272
9	FeOH	2		0.099		1.353E-06	0.07	8.261E-07	0.6104	6.083
76	Fe(OH)2	1		0.008855		9.861E-08	0.01	8.716E-08	0.8839	7.060
77	Fe(OH)3	0		0.000000		3.260E-12	0.00	3.272E-12	1.0037	11.485
78	Fe(OH)4	-1		0.000000		1.038E-18	0.00	9.173E-19	0.8839	18.038
179	Fe2(OH)2	4		0.000037		2.536E-10	0.00	3.521E-11	0.1388	10.453
180	Fe3(OH)4	5		0.000000		6.011E-14	0.00	2.748E-15	0.0457	14.561
14	FeSO4	1		1.902		1.253E-05	0.66	1.108E-05	0.8839	4.956
108	Fe(SO4)2	-1		0.164		6.604E-07	0.03	5.837E-07	0.8839	6.234
63	H	1		1.930		1.916E-03	0.00	1.724E-03	0.8995	2.763
3	K	1	0.736	0.726	1.884E-05	1.859E-05	98.66	1.638E-05	0.8813	4.786
45	KSO4	-1		0.034		2.535E-07	1.35	2.240E-07	0.8839	6.650

1	Mg	2	23.022	18.418	9.476E-04	7.581E-04	80.00	4.757E-04	0.6275	3.323
18	MgOH	1		0.000000		2.722E-13	0.00	2.406E-13	0.8839	12.619
22	MgSO4 aq	0		22.806		1.896E-04	20.01	1.903E-04	1.0037	3.721
109	Mn	2	9.178	7.616	1.672E-04	1.387E-04	82.99	8.468E-05	0.6104	4.072
110	Mn	3		0.000000		1.151E-20	0.00	3.792E-21	0.3293	20.421
118	Mn(NO3)2	0		0.000000		9.243E-15	0.00	9.278E-15	1.0037	14.033
114	MnOH	1		0.000000		3.942E-13	0.00	3.484E-13	0.8839	12.458
115	Mn(OH)3	-1		0.000000		2.962E-31	0.00	2.619E-31	0.8839	30.582
117	MnSO4 aq	0		4.293		2.845E-05	17.02	2.856E-05	1.0037	4.544
2	Na	1	2.255	2.229	9.814E-05	9.701E-05	98.85	8.588E-05	0.8852	4.066
43	NaSO4	-1		0.134		1.129E-06	1.15	9.981E-07	0.8839	6.001
204	Ni	2	0.087	0.069	1.490E-06	1.177E-06	79.03	7.186E-07	0.6104	6.144
208	NiOH	1		0.000000		2.144E-14	0.00	1.895E-14	0.8839	13.722
209	Ni(OH)2	0		0.000000		2.408E-20	0.00	2.417E-20	1.0037	19.617
210	Ni(OH)3	-1		0.000000		1.586E-28	0.00	1.402E-28	0.8839	27.853
211	NiSO4 aq	0		0.048		3.124E-07	20.97	3.135E-07	1.0037	6.504
283	Ni(SO4)2	-2		0.000020		8.095E-11	0.01	4.942E-11	0.6104	10.306
84	NO3	-1	0.361	0.361	5.831E-06	5.831E-06	100.00	5.154E-06	0.8839	5.288
26	OH	-1		0.000000		1.921E-12	0.00	1.698E-12	0.8839	11.770
182	Pb	2	0.024	0.013	1.163E-07	6.133E-08	52.75	3.744E-08	0.6104	7.427
196	PbNO3	1		0.000001		3.229E-12	0.00	2.854E-12	0.8839	11.545
192	PbOH	1		0.000000		4.790E-13	0.00	4.234E-13	0.8839	12.373
193	Pb(OH)2	0		0.000000		9.518E-20	0.00	9.553E-20	1.0037	19.020
194	Pb(OH)3	-1		0.000000		7.197E-28	0.00	6.362E-28	0.8839	27.196
242	Pb(OH)4	-2		0.000000		1.385E-36	0.00	8.453E-37	0.6104	36.073
195	Pb2OH	3		0.000000		1.072E-18	0.00	3.530E-19	0.3293	18.452
200	Pb3(OH)4	2		0.000000		1.187E-36	0.00	7.244E-37	0.6104	36.140
197	PbSO4 aq	0		0.016		5.377E-08	46.24	5.396E-08	1.0037	7.268
243	Pb(SO4)2	-2		0.000474		1.189E-09	1.02	7.256E-10	0.6104	9.139
94	Rb	1	0.002848	0.002848	3.334E-08	3.334E-08	100.00	2.947E-08	0.8839	7.531
34	SiO2 tot	0	3.726		6.206E-05					
23	H4SiO4aq	0		5.961		6.206E-05	100.00	6.229E-05	1.0037	4.206
24	H3SiO4	-1		0.000000		3.387E-12	0.00	2.994E-12	0.8839	11.524
25	H2SiO4	-2		0.000000		6.653E-23	0.00	4.061E-23	0.6104	22.391
5	SO4	-2	514.365	398.862	5.358E-03	4.155E-03	77.54	2.563E-03	0.6169	2.591
62	HSO4	-1		34.729		3.580E-04	6.68	3.165E-04	0.8839	3.500
87	Sr	2	0.070	0.056	8.043E-07	6.396E-07	79.52	3.986E-07	0.6232	6.399
88	SrOH	1		0.000000		1.337E-17	0.00	1.186E-17	0.8866	16.926
314	SrSO4 aq	0		0.030		1.648E-07	20.49	1.654E-07	1.0037	6.781
316	U total	0	0.000841		3.536E-09					
319	U	3		0.000000		8.909E-51	0.00	2.934E-51	0.3293	50.533
317	U	4		0.000000		6.141E-30	0.00	8.525E-31	0.1388	30.069
362	UNO3	3		0.000000		3.937E-34	0.00	1.297E-34	0.3293	33.887
363	U(NO3)2	2		0.000000		7.402E-39	0.00	4.518E-39	0.6104	38.345
320	UOH	3		0.000000		1.589E-28	0.00	5.234E-29	0.3293	28.281
321	U(OH)2	2		0.000000		5.170E-28	0.00	3.156E-28	0.6104	27.501
322	U(OH)3	1		0.000000		2.886E-28	0.00	2.551E-28	0.8839	27.593
323	U(OH)4	0		0.000000		3.337E-29	0.00	3.350E-29	1.0037	28.475
333	USO4	2		0.000000		1.147E-26	0.00	7.004E-27	0.6104	26.155
334	U(SO4)2	0		0.000000		8.971E-26	0.00	9.004E-26	1.0037	25.046
339	UO2	1		0.000000		2.755E-18	0.00	2.435E-18	0.8839	17.614
318	UO2	2		0.000382		1.417E-09	40.08	8.652E-10	0.6104	9.063
373	UO2NO3	1		0.000000		1.007E-14	0.00	8.897E-15	0.8839	14.051
340	UO2OH	1		0.000000		1.338E-12	0.04	1.183E-12	0.8839	11.927
365	UO2(OH)3	-1		0.000000		1.205E-20	0.00	1.065E-20	0.8839	19.973
366	UO2(OH)4	-2		0.000000		1.604E-31	0.00	9.791E-32	0.6104	31.009
367	(UO2)2OH	3		0.000000		2.613E-18	0.00	8.604E-19	0.3293	18.065
341	UO2)2OH2	2		0.000000		3.938E-19	0.00	2.404E-19	0.6104	18.619
368	UO2)3OH4	2		0.000000		1.491E-28	0.00	9.102E-29	0.6104	28.041
342	UO2)3OH5	1		0.000000		1.421E-30	0.00	1.256E-30	0.8839	29.901
369	UO2)3OH7	-1		0.000000		1.596E-39	0.00	1.411E-39	0.8839	38.851
370	UO2)4OH7	1		0.000000		1.727E-39	0.00	1.526E-39	0.8839	38.816
351	UO2SO4	0		0.000753		2.058E-09	58.19	2.065E-09	1.0037	8.685
352	UO2SO4)2	-2		0.000028		6.069E-11	1.72	3.705E-11	0.6104	10.431
145	Zn	2	25.986	19.452	3.978E-04	2.978E-04	74.85	1.818E-04	0.6104	3.740
151	ZnOH	1		0.000003		3.947E-11	0.00	3.488E-11	0.8839	10.457
152	Zn(OH)2	0		0.000000		7.669E-16	0.00	7.698E-16	1.0037	15.114
153	Zn(OH)3	-1		0.000000		1.597E-24	0.00	1.412E-24	0.8839	23.850
154	Zn(OH)4	-2		0.000000		2.126E-34	0.00	1.298E-34	0.6104	33.887
158	ZnSO4 aq	0		15.544		9.636E-05	24.22	9.672E-05	1.0037	4.015
159	Zn(SO4)2	-2		0.959		3.726E-06	0.94	2.275E-06	0.6104	5.643

G8MSAWS, 2/5/2003

Weight ratios from analytical ppm - Mole ratios from analytical molality

Ca/SO4 =	3.2158E-02	Ca/SO4 =	7.7075E-02
Mg/SO4 =	4.4758E-02	Mg/SO4 =	1.7685E-01
Na/SO4 =	4.3833E-03	Na/SO4 =	1.8315E-02
K /SO4 =	1.4315E-03	K /SO4 =	3.5167E-03
Al/SO4 =	7.9003E-03	Al/SO4 =	2.8127E-02
Fe/SO4 =	2.0745E-01	Fe/SO4 =	3.5682E-01
Mn/SO4 =	1.7842E-02	Mn/SO4 =	3.1198E-02
Sr/SO4 =	1.3692E-04	Sr/SO4 =	1.5011E-04
Ba/SO4 =	5.8934E-06	Ba/SO4 =	4.1221E-06
Cs/SO4 =	7.5710E-06	Cs/SO4 =	5.4722E-06
Rb/SO4 =	5.5365E-06	Rb/SO4 =	6.2226E-06
Cu/SO4 =	9.6865E-04	Cu/SO4 =	1.4643E-03
Zn/SO4 =	5.0521E-02	Zn/SO4 =	7.4241E-02
Cd/SO4 =	2.0104E-04	Cd/SO4 =	1.7182E-04
Pb/SO4 =	4.6799E-05	Pb/SO4 =	2.1698E-05
Ni/SO4 =	1.6989E-04	Ni/SO4 =	2.7798E-04
As/SO4 =	2.1322E-04	As/SO4 =	2.7338E-04

Ca/Mg = 7.1849E-01
 Na/K = 3.0621E+00
 Zn/Cd = 2.5130E+02
 Na/Ca = 1.3631E-01
 Sr/Ca = 4.2577E-03
 Mn/Fe = 8.6011E-02
 Cu/Fe = 4.6694E-03
 Zn/Fe = 2.4354E-01
 Cd/Fe = 9.6914E-04
 Pb/Fe = 2.2560E-04
 Ni/Fe = 8.1898E-04
 As/Fe = 1.0278E-03
 U /Fe = 7.8828E-06

Ca/Mg = 4.3582E-01
 Na/K = 5.2081E+00
 Zn/Cd = 4.3209E+02
 Na/Ca = 2.3763E-01
 Sr/Ca = 1.9476E-03
 Mn/Fe = 8.7434E-02
 Cu/Fe = 4.1037E-03
 Zn/Fe = 2.0806E-01
 Cd/Fe = 4.8152E-04
 Pb/Fe = 6.0808E-05
 Ni/Fe = 7.7904E-04
 As/Fe = 7.6615E-04
 U /Fe = 1.8495E-06

G8MSAWS, 2/5/2003

Phase	Log IAP/KT	Log IAP	Sigma (A)	Log KT	Sigma (T)
195 a-Cryptomelns		-206.475			
39 Adularia	-13.495	-35.265		-21.770	
489 AlAsO4, 2H2O	-8.235	-24.072		-15.837	
40 Albite	-15.538	-34.545		-19.008	
157 Allophane (a)	-2.098	-3.155		-1.057	
158 Allophane (P)	-1.956	-3.155		-1.199	
140 Al(OH)3 (a)	-8.140	3.688		11.829	
338 Alum k	-9.120	-14.571		-5.450	
50 Alunite	-7.744	-7.193		0.551	
42 Analcime	-16.932	-30.340		-13.408	
384 Anglesite	-2.144	-10.018		-7.873	0.020
17 Anhydrite	-1.952	-6.288		-4.336	
113 Annite	43.748	-44.323		-88.071	
41 Anorthite	-27.670	-47.833		-20.164	
239 Antlerite	-16.114	-7.824		8.290	
497 Arsenolite	-22.064	-23.723		-1.659	
488 As2O5	-21.556	-13.035		8.521	
541 Ba3(AsO4)2	-12.382	-62.861		-50.479	
144 Barite	-0.319	-10.565		-10.245	0.020
472 Basaluminite	-16.064	6.636		22.700	
48 Beidellite	-15.514	-63.130		-47.616	
292 Bianchite	-4.573	-6.332		-1.759	
184 Birnessite	-16.294	27.307		43.601	
186 Bixbyite	-24.243	-24.262		-0.019	
52 Boehmite	-5.990	3.689		9.678	
240 Brochantite	-23.066	-7.726		15.340	0.160
19 Brucite	-15.688	2.204		17.892	
413 Bunsenite	-13.995	-0.617		13.379	
490 Ca3AsO4)2, 4w	-31.125	-50.030		-18.905	
312 Cd metal	-40.920	-26.731		14.189	
320 Cd(OH)2 (a)	-15.415	-0.878		14.536	
321 Cd(OH)2 (c)	-14.528	-0.878		13.650	0.040
323 Cd3(OH)4SO4	-33.313	-10.753		22.560	
324 Cd3(OH)2SO4)2	-25.581	-18.871		6.710	
325 Cd4(OH)6SO4	-40.032	-11.632		28.400	
328 CdSiO3	-14.789	-5.084		9.706	
330 CdSO4, 1H2O	-7.632	-8.997		-1.365	
329 CdSO4	-9.469	-8.996		0.472	
331 CdSO4, 2.7H2O	-7.291	-8.997		-1.706	
143 Celestite	-2.360	-8.991		-6.631	
248 Chalcantinite	-5.324	-8.020		-2.696	
97 Chalcedony	-0.471	-4.205		-3.735	
49 Chlorite 14A	-68.480	5.782		74.262	6.000
125 Chlorite 7A	-71.999	5.782		77.781	6.000
20 Chrysotile	-35.952	-1.798		34.154	
498 Claudetite	-22.119	-23.723		-1.604	
29 Clinoenstite	-14.122	-2.001		12.120	
56 Clinoptilolt		-40.886			
577 Coffinite	-15.688	-23.221		-7.533	0.790
99 Cristobalite	-0.405	-4.205		-3.801	
223 Cu metal	-13.673	-23.098		-9.425	
234 Cu(OH)2	-9.134	0.098		9.232	
238 Cu2(OH)3NO3	-17.769	-7.855		9.914	
228 Cu2SO4	-26.689	-28.462		-1.773	
491 Cu3AsO4)2, 6w	-20.104	-55.227		-35.123	
243 CuOCuSO4	-20.833	-7.922		12.911	
249 CupricFerrit	-3.208	4.174		7.382	
226 Cuprite	-18.552	-20.344		-1.792	
229 CuprousFerit	0.638	-8.134		-8.772	
247 CuSO4	-11.734	-8.020		3.714	
154 Diaspore	-4.149	3.689		7.837	
28 Diopside	-25.526	-4.376		21.150	
420 Dioptase	-10.955	-4.107		6.848	
340 Epsomite	-3.665	-5.914		-2.249	
55 Erionite		-36.648			
419 Fe3(OH)8	-13.639	6.583		20.222	
112 Ferrihydrite	-2.853	2.038		4.891	
27 Forsterite	-29.989	0.203		30.192	
313 Gamma Cd	-41.025	-26.731		14.294	
51 Gibbsite (c)	-5.307	3.688		8.995	0.200
110 Goethite	2.476	2.038		-0.438	0.800
293 Goslarite	-4.244	-6.332		-2.088	
111 Greenalite	-21.699	-0.889		20.810	
600 Gummite	-14.833	-3.536		11.297	
18 Gypsum	-1.696	-6.288		-4.591	0.020
47 Halloysite	-15.082	-1.034		14.048	
187 Hausmannite	-34.721	30.217		64.938	

108 Hematite	6.886	4.076	-2.810	
196 Hollandite		-179.622		
45 Illite	-20.432	-62.822	-42.390	
205 Jarosite K	-2.892	-12.145	-9.253	0.300
337 Jarosite H	-6.875	-10.123	-3.249	
204 Jarosite Na	-7.550	-11.426	-3.875	1.000
133 Jarosite(ss)	-1.889	-11.719	-9.830	
471 Jurbanite	-1.200	-4.430	-3.230	
46 Kaolinite	-9.839	-1.034	8.806	
43 Kmica	-18.581	-3.573	15.009	1.300
241 Langite	-26.054	-7.726	18.328	
371 Larnakite	-11.888	-11.918	-0.030	
128 Laumontite	-23.747	-56.245	-32.498	
147 Leonhardite	-39.236	-112.489	-73.253	
368 Litharge	-15.256	-1.900	13.356	
98 Magadiite	-16.441	-30.741	-14.300	
109 Maghemite	-2.310	4.076	6.386	
107 Magnetite	0.887	6.583	5.696	
189 Manganite	-10.959	14.381	25.340	
367 Massicot	-15.461	-1.900	13.562	
339 Melanterite	-3.201	-5.611	-2.410	
388 Minium	-57.527	20.153	77.680	
66 Mirabilite	-8.873	-10.724	-1.851	
134 Mn2(SO4)3	-44.422	-48.616	-4.194	
493 Mn3AsO4)2,8w	-22.451	-51.158	-28.707	
182 MnSO4	-9.933	-6.663	3.270	
326 Monteponite	-15.610	-0.878	14.731	
115 Montmoril BF	-13.007	-47.920	-34.913	
116 Montmoril AB	-15.085	-44.773	-29.688	
63 Montmoril Ca	-15.906	-63.199	-47.294	
57 Mordenite		-38.783		
417 Morenosite	-6.261	-8.735	-2.474	
411 Ni(OH)2	-10.234	-0.617	9.618	0.100
418 Ni2SiO4	-21.274	-5.439	15.835	
494 Ni3AsO4)2,8w	-31.860	-57.371	-25.511	
412 Ni4(OH)6SO4	-42.585	-10.585	32.000	
185 Nsutite	-15.257	27.307	42.564	
360 Pb metal	-32.007	-27.752	4.254	
389 Pb(OH)2 (c)	-10.593	-1.900	8.693	
393 Pb2O(OH)2	-30.000	-3.800	26.200	
387 Pb2O3	-38.987	22.053	61.040	
383 Pb2SiO4	-28.774	-8.005	20.770	
495 Pb3(AsO4)2	-25.817	-61.220	-35.403	
372 Pb3O2SO4	-25.023	-13.817	11.206	
394 Pb4(OH)6SO4	-36.817	-15.717	21.100	
373 Pb4O3SO4	-39.179	-15.717	23.462	
369 PbO, 0.3H2O	-14.880	-1.900	12.980	
382 PbSiO3	-13.785	-6.105	7.680	
54 Phillipsite	-15.031	-34.905	-19.874	
44 Phlogopite	-49.280	-4.337	44.942	3.000
386 Plattnerite	-28.094	23.953	52.046	
539 Portlandite	-22.173	1.830	24.004	
141 Prehnite	-38.110	-50.208	-12.098	
197 Psilomelane		-180.181		
188 Pyrocroite	-13.745	1.455	15.200	
183 Pyrolusite	-16.601	27.307	43.908	
53 Pyrophyllite	-9.761	-58.075	-48.314	
101 Quartz	0.007	-4.205	-4.213	
200 Rancieite		-101.245		
416 Retgersite	-6.652	-8.735	-2.083	
602 Schoepite	-8.814	-3.536	5.277	0.430
492 Scorodite	-5.474	-25.723	-20.249	
153 Sepiolite(d)	-26.868	-8.208	18.660	
36 Sepiolite(c)	-24.383	-8.208	16.175	
100 Silica gel	-1.015	-4.205	-3.190	
395 SiO2 (a)	-1.364	-4.205	-2.842	
37 Talc	-33.408	-10.209	23.199	2.000
242 Tenorite	-8.114	0.098	8.212	
65 Thenardite	-10.567	-10.723	-0.157	
198 Todorokite		-125.170		
31 Tremolite	-79.296	-18.961	60.335	
574 UO2 (a)	-19.115	-19.015	0.100	0.700
599 UO3 (c)	-11.988	-3.536	8.452	0.370
601 B-UO2(OH)2	-8.994	-3.536	5.458	0.440
576 U3O8 (c)	-30.384	-5.341	25.043	1.020
575 U4O9 (c)	-50.166	-50.209	-0.043	1.720
591 U(OH)2SO4 c	-23.964	-27.134	-3.170	0.500
573 Uraninite(c)	-14.888	-19.015	-4.127	0.360
632 Uranophane	-25.352	-13.652	11.700	0.600
155 Wairakite	-28.521	-56.244	-27.723	
289 Willemite	-17.258	-0.633	16.626	
282 Zincite (c)	-10.202	1.786	11.989	
290 Zincosite	-10.087	-6.332	3.756	
265 Zn metal	-51.251	-24.066	27.185	
275 Zn(OH)2 (e)	-9.714	1.786	11.500	0.030
272 Zn(OH)2 (c)	-10.414	1.786	12.200	
274 Zn(OH)2 (g)	-9.924	1.786	11.710	
273 Zn(OH)2 (b)	-9.964	1.786	11.750	0.020
271 Zn(OH)2 (a)	-10.664	1.786	12.450	
278 Zn2(OH)2SO4	-12.045	-4.545	7.500	
496 Zn3AsO4)2,5w	-22.616	-50.162	-27.546	
283 Zn3O(SO4)2	-32.304	-10.877	21.427	
279 Zn4(OH)6SO4	-29.373	-0.973	28.400	
280 ZnNO3)2,6H2O	-17.543	-14.317	3.226	
281 ZnO (a)	-9.524	1.786	11.310	

288 ZnSiO3 -6.058 -2.419 3.639
 291 ZnSO4, 1H2O -6.175 -6.332 -0.157

G8MSADS, 9/23/2003

TEMP = 15.400000
 PH = 2.830000
 EH(0) = 0.536000
 DOC = 0.687000
 DOX = 0.000000
 CORALK = 0
 FLG = PPM
 DENS = 1.000000
 PRNT = 3
 PUNCH = 0
 EHOPT(1) = 0 Use measured Eh to calculate Fe species distrib
 EHOPT(2) = 0 Use measured Eh to calculate Mn species not = +2
 EHOPT(3) = 0 Use measured Eh to calculate Cu +1 species
 EHOPT(4) = 0 Use measured Eh to calculate As species distrib
 EHOPT(5) = 0 Use measured Eh to calculate Se species distrib
 EHOPT(6) = 0 Use measured Eh to calculate Ion Activity Products
 EHOPT(7) = 0 Use measured Eh to calculate atmos pO2
 EHOPT(8) = 0 Use measured Eh to calculate H2S from SO4
 EHOPT(9) = 0 Use measured Eh to calculate U species distrib
 EMPOX = 0
 ITDS = 471.373290
 COND = 1440.000000
 SIGMDO = 0.000000
 SIGMEH = 0.000000
 SIGMPH = 0.000000

Species	Index No	Input Concentration
Ca	: 0	: 11.90500000
Mg	: 1	: 15.52000000
Na	: 2	: 1.32313200
K	: 3	: 0.41349800
Cl	: 4	: 9.93282064
SO4	: 5	: 312.00519680
HCO3	: 6	: 0.00000000
Fe total	: 16	: 55.95726987
H2S aq	: 13	: 0.00000000
CO3	: 17	: 0.00000000
SiO2 tot	: 34	: 1.97730400
NH4	: 38	: 0.00000000
B tot	: 86	: 0.00000000
PO4	: 44	: 0.00000000
Al	: 50	: 2.33357321
F	: 61	: 0.82547005
NO3	: 84	: 1.57047682
Cs	: 48	: 0.00247220
Sr	: 87	: 0.03959682
Ba	: 89	: 0.00465149
Rb	: 94	: 0.00151907
Mn	: 109	: 5.88299073
Cu	: 130	: 0.34384607
Zn	: 145	: 25.12372458
Cd	: 160	: 0.07703103
Pb	: 182	: 0.00546993
Ni	: 204	: 0.06402527
As total	: 249	: 0.02699039
U total	: 316	: 0.00048342

ITER	S1-AnalCO3	S2-AnalSO4	S3-AnalF	S4-AnalPO4	S5-AnalCL	S6-AnalH2S	S7-AnalFULV	S8-AnalHUM
1	0.000000E+00	4.549957E-04	1.746928E-04	0.000000E+00	3.857183E-07	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
2	0.000000E+00	1.561938E-05	9.128633E-05	0.000000E+00	1.110919E-08	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
3	0.000000E+00	5.921244E-06	4.565944E-05	0.000000E+00	-2.355655E-11	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
4	0.000000E+00	6.858167E-06	1.944614E-05	0.000000E+00	-1.262752E-10	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
5	0.000000E+00	3.918031E-06	7.318729E-06	0.000000E+00	-6.888779E-11	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
6	0.000000E+00	1.593099E-06	2.588703E-06	0.000000E+00	-3.962827E-11	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
7	0.000000E+00	5.696054E-07	8.932696E-07	0.000000E+00	-1.931121E-11	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
8	0.000000E+00	1.961077E-07	3.054629E-07	0.000000E+00	-7.846631E-12	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
9	0.000000E+00	6.698097E-08	1.041246E-07	0.000000E+00	-2.844345E-12	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
10	0.000000E+00	2.278220E-08	3.545427E-08	0.000000E+00	-1.007638E-12	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00

G8MSADS, 9/23/2003 Date = 03/28/2007 Time = 10:19
 DOX = 0.0000 DOC = 0.7 INPUT TDS = 471.4 Activity H2S calc from SO4 and pe = 1.93E-64
 Anal Cond = 1440.0 Calc Cond = 1097.3 Percent difference in input/calculated conductance = 27.012
 Anal EPMCAT = 6.6820 Anal EPMAN = 6.8479 Percent difference in input cation/anion balance = -2.4524
 Calc EPMCAT = 5.9316 Calc EPMAN = 5.7271 Percent difference in calc cation/anion balance = 3.5083
 Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = 0.01271
 Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = 0.01057

Input Sigma	Sigma	Fe3/Fe2 Sigma	NO3/NO2 Sigma	NO3/NH4 Sigma	SO4/S= Sigma	S/S= Sigma	Sato H2O2/O2 Sigma	H2O/O2 Sigma
0.536	0.000	0.536	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900

----- Eh -----

----- pe -----														
9.36	0.00	9.36	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00
0.00														
As5/As3 Sigma	As3/As Sigma	Se6/Se4 Sigma	Se4/Se Sigma	Se/Se= Sigma	U6/U4 Sigma	Sigma								
----- Eh -----														
0.536	0.000	-0.129	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	0.536				
----- pe -----														
9.36	0.00	-2.25	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	9.36				
Effective														
T	pH	TDS ppm	Ionic Str	pO2 Atm	ppm O2	Atm	pCO2 Atm	ppm CO2	Atm	log pCO2	CO2 Tot	Ncrb	Alk	aH2O
15.40	2.830	445.3	0.01057	2.28E-38	7.29E-34		0.00E+00	0.00E+00		0.000	0.00E+00	6.06E-12		0.9999
I	Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Molal	Calc Molal	% of Total	Activity	Act Coeff	-Log Act					
50	Al	3	2.334	0.707	8.653E-05	30.30	1.028E-05	0.3922	4.988					
54	AlF	2		1.672	3.638E-05	42.04	2.400E-05	0.6597	4.620					
55	AlF2	1		0.204	3.142E-06	3.63	2.831E-06	0.9012	5.548					
56	AlF3 aq	0		0.000732	8.726E-09	0.01	8.748E-09	1.0024	8.058					
57	AlF4	-1		0.000000	9.558E-13	0.00	8.614E-13	0.9012	12.065					
203	AlHSO4	2		0.001132	9.129E-09	0.01	6.022E-09	0.6597	8.220					
51	AlOH	2		0.002434	5.536E-08	0.06	3.652E-08	0.6597	7.437					
52	Al(OH)2	1		0.000005	8.843E-11	0.00	7.970E-11	0.9012	10.099					
181	Al(OH)3	0		0.000000	3.727E-15	0.00	3.736E-15	1.0024	14.428					
53	Al(OH)4	-1		0.000000	4.764E-18	0.00	4.293E-18	0.9012	17.367					
58	AlSO4	1		2.248	1.828E-05	21.12	1.647E-05	0.9012	4.783					
59	Al(SO4)2	-1		0.528	2.410E-06	2.79	2.172E-06	0.9012	5.663					
249	As total	0	0.027		3.604E-07									
253	AsO3	-3		0.000000	2.479E-43	0.00	9.720E-44	0.3922	43.012					
252	HAsO3	-2		0.000000	1.534E-30	0.00	1.012E-30	0.6597	29.995					
251	H2AsO3	-1		0.000000	1.277E-18	0.00	1.151E-18	0.9012	17.939					
250	H3AsO3aq	0		0.000000	3.471E-12	0.00	3.479E-12	1.0024	11.459					
258	AsO4	-3		0.000000	3.543E-20	0.00	1.390E-20	0.3922	19.857					
257	HAsO4	-2		0.000002	1.777E-11	0.00	1.172E-11	0.6597	10.931					
256	H2AsO4	-1		0.041	2.903E-07	80.55	2.616E-07	0.9012	6.582					
255	H3AsO4aq	0		0.009940	7.006E-08	19.44	7.023E-08	1.0024	7.153					
89	Ba	2	0.004651	0.003875	2.822E-08	83.30	1.862E-08	0.6597	7.730					
90	BaOH	1		0.000000	4.732E-19	0.00	4.265E-19	0.9012	18.370					
201	BaSO4 aq	0		0.001320	5.660E-09	16.70	5.674E-09	1.0024	8.246					
0	Ca	2	11.905	9.829	2.453E-04	82.56	1.640E-04	0.6686	3.785					
100	CaF	1		0.000018	3.116E-10	0.00	2.808E-10	0.9012	9.552					
81	CaHSO4	1		0.061	4.444E-07	0.15	4.005E-07	0.9012	6.397					
28	CaOH	1		0.000000	2.042E-14	0.00	1.840E-14	0.9012	13.735					
31	CaSO4 aq	0		6.990	5.137E-05	17.29	5.149E-05	1.0024	4.288					
160	Cd	2	0.077	0.058	5.136E-07	74.92	3.388E-07	0.6597	6.470					
161	CdCl	1		0.001292	8.745E-09	1.28	7.882E-09	0.9012	8.103					
162	CdCl2 aq	0		0.000001	7.956E-12	0.00	7.976E-12	1.0024	11.098					
163	CdCl3	-1		0.000000	1.211E-15	0.00	1.091E-15	0.9012	14.962					
164	CdF	1		0.000000	1.172E-12	0.00	1.057E-12	0.9012	11.976					
165	CdF2 aq	0		0.000000	6.564E-19	0.00	6.580E-19	1.0024	18.182					
173	CdNO3	1		0.000005	2.888E-11	0.00	2.603E-11	0.9012	10.585					
167	CdOH	1		0.000000	1.013E-14	0.00	9.130E-15	0.9012	14.040					
168	Cd(OH)2	0		0.000000	6.900E-22	0.00	6.916E-22	1.0024	21.160					
169	Cd(OH)3	-1		0.000000	5.821E-32	0.00	5.246E-32	0.9012	31.280					
170	Cd(OH)4	-2		0.000000	4.791E-43	0.00	3.161E-43	0.6597	42.500					
171	Cd2OH	3		0.000000	4.372E-20	0.00	1.714E-20	0.3922	19.766					
172	CdOHCl aq	0		0.000000	1.777E-15	0.00	1.781E-15	1.0024	14.749					
174	CdSO4 aq	0		0.033	1.584E-07	23.10	1.588E-07	1.0024	6.799					
277	Cd(SO4)2	-2		0.001008	4.839E-09	0.71	3.192E-09	0.6597	8.496					
4	Cl	-1	9.933	9.919	2.803E-04	2.799E-04	99.86	2.518E-04	0.8995					
48	Cs	1	0.002472	0.002472	1.861E-08	100.00	1.677E-08	0.9012	7.775					
127	Cu	1		0.000000	6.778E-13	0.00	6.109E-13	0.9012	12.214					
128	CuCl2	-1		0.000000	1.391E-14	0.00	1.254E-14	0.9012	13.902					
129	CuCl3	-2		0.000000	7.300E-18	0.00	4.816E-18	0.6597	17.317					
130	Cu	2	0.344	0.283	5.413E-06	82.18	2.935E-06	0.6597	5.532					
133	CuCl	1		0.000134	1.358E-09	0.03	1.224E-09	0.9012	8.912					
134	CuCl2 aq	0		0.000000	1.483E-13	0.00	1.486E-13	1.0024	12.828					
135	CuCl3	-1		0.000000	1.236E-19	0.00	1.114E-19	0.9012	18.953					
136	CuCl4	-2		0.000000	1.693E-25	0.00	1.117E-25	0.6597	24.952					
137	CuF	1		0.000001	1.340E-11	0.00	1.208E-11	0.9012	10.918					
138	CuOH	1		0.000002	2.201E-11	0.00	1.984E-11	0.9012	10.703					
139	Cu(OH)2	0		0.000000	2.795E-14	0.00	2.802E-14	1.0024	13.553					
140	Cu(OH)3	-1		0.000000	1.266E-24	0.00	1.141E-24	0.9012	23.943					
141	Cu(OH)4	-2		0.000000	2.333E-34	0.00	1.539E-34	0.6597	33.813					
142	Cu2(OH)2	2		0.000000	9.760E-17	0.00	6.438E-17	0.6597	16.191					
143	CuSO4 aq	0		0.154	9.634E-07	17.80	9.657E-07	1.0024	6.015					
61	F	-1	0.825470	0.005219	4.347E-05	0.63	2.477E-07	0.9012	6.606					
125	HF aq	0		0.009256	4.629E-07	1.06	4.640E-07	1.0024	6.333					
126	HF2	-1		0.000000	4.492E-13	0.00	4.048E-13	0.9012	12.393					
296	H2F2 aq	0		0.000000	7.855E-13	0.00	7.874E-13	1.0024	12.104					
16	Fe total	2	55.957		1.002E-03									
7	Fe	2		47.730	8.550E-04	85.30	5.640E-04	0.6597	3.249					
315	FeCl	1		0.020	2.175E-07	0.02	1.960E-07	0.9012	6.708					
308	FeF	1		0.000116	1.550E-09	0.00	1.397E-09	0.9012	8.855					
122	FeHSO4	1		0.234	1.528E-06	0.15	1.377E-06	0.9012	5.861					
10	FeOH	1		0.000005	6.376E-11	0.00	5.746E-11	0.9012	10.241					
79	Fe(OH)2	0		0.000000	1.632E-19	0.00	1.636E-19	1.0024	18.786					
11	Fe(OH)3	-1		0.000000	3.527E-27	0.00	3.179E-27	0.9012	26.498					
33	FeSO4 aq	0		21.875	1.441E-04	14.37	1.444E-04	1.0024	3.840					
8	Fe	3		0.010	1.833E-07	0.02	7.188E-08	0.3922	7.143					

350	UO2Cl	1	0.000000	2.179E-13	0.01	1.964E-13	0.9012	12.707		
371	UO2Cl2	0	0.000000	2.408E-18	0.00	2.414E-18	1.0024	17.617		
346	UO2F	1	0.000006	1.939E-11	0.95	1.747E-11	0.9012	10.758		
347	UO2F2	0	0.000000	1.457E-14	0.00	1.460E-14	1.0024	13.836		
348	UO2F3	-1	0.000000	7.628E-19	0.00	6.875E-19	0.9012	18.163		
349	UO2F4	-2	0.000000	1.676E-24	0.00	1.105E-24	0.6597	23.957		
373	UO2NO3	1	0.000000	2.966E-14	0.00	2.673E-14	0.9012	13.573		
340	UO2OH	1	0.000000	1.496E-12	0.07	1.348E-12	0.9012	11.870		
365	UO2(OH)3	-1	0.000000	1.269E-20	0.00	1.144E-20	0.9012	19.942		
366	UO2(OH)4	-2	0.000000	1.857E-31	0.00	1.225E-31	0.6597	30.912		
367	(UO2)2OH	3	0.000000	1.184E-18	0.00	4.642E-19	0.3922	18.333		
341	UO2)2OH2	2	0.000000	3.220E-19	0.00	2.124E-19	0.6597	18.673		
368	UO2)3OH4	2	0.000000	8.047E-29	0.00	5.308E-29	0.6597	28.275		
342	UO2)3OH5	1	0.000000	2.181E-30	0.00	1.965E-30	0.9012	29.707		
369	UO2)3OH7	-1	0.000000	1.445E-39	0.00	1.303E-39	0.9012	38.885		
370	UO2)4OH7	1	0.000000	1.067E-39	0.00	9.620E-40	0.9012	39.017		
351	UO2SO4	0	0.000402	1.098E-09	54.06	1.101E-09	1.0024	8.958		
352	UO2SO4)2	-2	0.000011	2.284E-11	1.12	1.506E-11	0.6597	10.822		
145	Zn	2	25.124	20.056	3.845E-04	3.069E-04	79.83	2.025E-04	0.6597	3.694
146	ZnCl	1	0.009907	9.831E-08	0.03	8.860E-08	0.9012	7.053		
147	ZnCl2 aq	0	0.000003	2.239E-11	0.00	2.245E-11	1.0024	10.649		
148	ZnCl3	-1	0.000000	6.629E-15	0.00	5.974E-15	0.9012	14.224		
149	ZnCl4	-2	0.000000	1.056E-18	0.00	6.969E-19	0.6597	18.157		
150	ZnF	1	0.000059	6.940E-10	0.00	6.254E-10	0.9012	9.204		
151	ZnOH	1	0.000006	7.847E-11	0.00	7.072E-11	0.9012	10.150		
152	Zn(OH)2	0	0.000000	1.162E-15	0.00	1.165E-15	1.0024	14.934		
153	Zn(OH)3	-1	0.000000	2.763E-24	0.00	2.490E-24	0.9012	23.604		
154	Zn(OH)4	-2	0.000000	4.044E-34	0.00	2.668E-34	0.6597	33.574		
155	ZnOHCl aq	0	0.000000	1.138E-12	0.00	1.141E-12	1.0024	11.943		
158	ZnSO4 aq	0	12.218	7.572E-05	19.69	7.591E-05	1.0024	4.120		
159	Zn(SO4)2	-2	0.448	1.743E-06	0.45	1.149E-06	0.6597	5.939		

G8MSADS, 9/23/2003

Weight ratios from analytical ppm - Mole ratios from analytical molality

Ca/Cl	=	1.1986E+00	Ca/Cl	=	1.0602E+00
Ca/SO4	=	3.8156E-02	Ca/SO4	=	9.1451E-02
Mg/Cl	=	1.5625E+00	Mg/Cl	=	2.2785E+00
Mg/SO4	=	4.9743E-02	Mg/SO4	=	1.9654E-01
Na/Cl	=	1.3321E-01	Na/Cl	=	2.0542E-01
Na/SO4	=	4.2407E-03	Na/SO4	=	1.7720E-02
K /Cl	=	4.1629E-02	K /Cl	=	3.7745E-02
K /SO4	=	1.3253E-03	K /SO4	=	3.2558E-03
Al/Cl	=	2.3494E-01	Al/Cl	=	3.0870E-01
Al/SO4	=	7.4793E-03	Al/SO4	=	2.6628E-02
Fe/Cl	=	5.6336E+00	Fe/Cl	=	3.5763E+00
Fe/SO4	=	1.7935E-01	Fe/SO4	=	3.0849E-01
Mn/Cl	=	5.9228E-01	Mn/Cl	=	3.8221E-01
Mn/SO4	=	1.8855E-02	Mn/SO4	=	3.2970E-02
Sr/Cl	=	3.9865E-03	Sr/Cl	=	1.6130E-03
Sr/SO4	=	1.2691E-04	Sr/SO4	=	1.3914E-04
Ba/Cl	=	4.6830E-04	Ba/Cl	=	1.2089E-04
Ba/SO4	=	1.4908E-05	Ba/SO4	=	1.0428E-05
Cs/Cl	=	2.4889E-04	Cs/Cl	=	6.6393E-05
Cs/SO4	=	7.9236E-06	Cs/SO4	=	5.7270E-06
Rb/Cl	=	1.5293E-04	Rb/Cl	=	6.3437E-05
Rb/SO4	=	4.8687E-06	Rb/SO4	=	5.4721E-06
Cu/Cl	=	3.4617E-02	Cu/Cl	=	1.9313E-02
Cu/SO4	=	1.1021E-03	Cu/SO4	=	1.6660E-03
Zn/Cl	=	2.5294E+00	Zn/Cl	=	1.3718E+00
Zn/SO4	=	8.0523E-02	Zn/SO4	=	1.1833E-01
Cd/Cl	=	7.7522E-03	Cd/Cl	=	2.4461E-03
Cd/SO4	=	2.4689E-04	Cd/SO4	=	2.1100E-04
Pb/Cl	=	5.5069E-04	Pb/Cl	=	9.4231E-05
Pb/SO4	=	1.7532E-05	Pb/SO4	=	8.1283E-06
Ni/Cl	=	6.4458E-03	Ni/Cl	=	3.8924E-03
Ni/SO4	=	2.0521E-04	Ni/SO4	=	3.3576E-04
As/Cl	=	2.7173E-03	As/Cl	=	1.2858E-03
As/SO4	=	8.6506E-05	As/SO4	=	1.1091E-04
F /Cl	=	8.3105E-02	F /Cl	=	1.5508E-01
F /SO4	=	2.6457E-03	F /SO4	=	1.3377E-02
Ca/Mg	=	7.6707E-01	Ca/Mg	=	4.6530E-01
Na/K	=	3.1999E+00	Na/K	=	5.4424E+00
Zn/Cd	=	3.2615E+02	Zn/Cd	=	5.6080E+02
Na/Ca	=	1.1114E-01	Na/Ca	=	1.9376E-01
Sr/Ca	=	3.3261E-03	Sr/Ca	=	1.5214E-03
Mn/Fe	=	1.0513E-01	Mn/Fe	=	1.0687E-01
Cu/Fe	=	6.1448E-03	Cu/Fe	=	5.4003E-03
Zn/Fe	=	4.4898E-01	Zn/Fe	=	3.8357E-01
Cd/Fe	=	1.3766E-03	Cd/Fe	=	6.8398E-04
Pb/Fe	=	9.7752E-05	Pb/Fe	=	2.6349E-05
Ni/Fe	=	1.1442E-03	Ni/Fe	=	1.0884E-03
As/Fe	=	4.8234E-04	As/Fe	=	3.5954E-04
U /Fe	=	8.6390E-06	U /Fe	=	2.0269E-06

G8MSADS, 9/23/2003

Phase	Log IAP/KT	Log IAP	Sigma (A)	Log KT	Sigma (T)
195 a-Cryptomeltn		-212.523			
39 Adularia	-14.512	-35.837		-21.325	
489 AlAsO4, 2H2O	-9.008	-24.845		-15.837	

40	Albite	-16.466	-35.099	-18.633	
157	Allophane (a)	-2.402	-3.347	-0.946	
158	Allophane (P)	-2.249	-3.347	-1.098	
140	Al(OH)3 (a)	-7.944	3.502	11.446	
338	Alum k	-10.194	-15.540	-5.346	
50	Alunite	-8.361	-8.536	-0.175	
42	Analcime	-17.473	-30.618	-13.145	
384	Anglesite	-2.898	-10.740	-7.842	0.020
17	Anhydrite	-2.212	-6.548	-4.336	
113	Annite	41.586	-45.583	-87.169	
41	Anorthite	-27.486	-47.482	-19.996	
239	Antlerite	-16.331	-8.041	8.290	
497	Arsenolite	-21.362	-22.917	-1.555	
488	As2O5	-22.719	-14.307	8.412	
237	Atacamite	-13.970	-6.174	7.796	
541	Ba3(AsO4)2	-12.563	-62.904	-50.342	
398	BaF2	-15.158	-20.942	-5.784	
144	Barite	-0.356	-10.493	-10.137	0.020
472	Basaluminite	-17.115	5.585	22.700	
48	Beidellite	-16.397	-63.141	-46.744	
292	Bianchite	-4.696	-6.457	-1.761	
184	Birnessite	-17.777	25.824	43.601	
186	Bixbyite	-24.773	-25.012	-0.239	
52	Boehmite	-5.769	3.502	9.271	
240	Brochantite	-23.253	-7.913	15.340	0.160
19	Brucite	-15.291	2.210	17.501	
413	Bunsenite	-13.597	-0.563	13.033	
490	Ca3AsO4)2,4w	-32.165	-51.070	-18.905	
312	Cd metal	-39.122	-25.193	13.929	
320	Cd(OH)2 (a)	-15.047	-0.810	14.236	
321	Cd(OH)2 (c)	-14.460	-0.810	13.650	0.040
323	Cd3(OH)4SO4	-33.413	-10.853	22.560	
324	Cd3(OH)2SO4)2	-25.986	-19.276	6.710	
325	Cd4(OH)6SO4	-40.063	-11.663	28.400	
317	CdCl2, 1H2O	-12.002	-13.668	-1.666	
316	CdCl2	-13.097	-13.668	-0.571	
318	CdCl2,2.5H2O	-11.686	-13.668	-1.982	
319	CdF2	-16.939	-19.682	-2.743	
322	CdOHC1	-10.940	-7.239	3.701	
328	CdSiO3	-14.757	-5.291	9.466	
330	CdSO4, 1H2O	-7.759	-9.233	-1.474	
329	CdSO4	-9.492	-9.233	0.259	
331	CdSO4,2.7H2O	-7.465	-9.233	-1.768	
143	Celestite	-2.741	-9.361	-6.620	
248	Chalcanthite	-5.621	-8.296	-2.675	
97	Chalcedony	-0.815	-4.481	-3.666	
49	Chlorite 14A	-67.463	4.611	72.074	6.000
125	Chlorite 7A	-70.927	4.611	75.538	6.000
20	Chrysotile	-35.760	-2.332	33.428	
498	Claudette	-21.411	-22.917	-1.506	
29	Clinoenstite	-14.102	-2.271	11.831	
56	Clinoptilolt		-41.881		
577	Coffinite	-14.830	-22.559	-7.729	0.790
362	Cotunnite	-10.269	-15.175	-4.907	
99	Cristobalite	-0.760	-4.481	-3.721	
223	Cu metal	-12.398	-21.575	-9.178	
234	Cu(OH)2	-8.884	0.127	9.012	
238	Cu2(OH)3NO3	-16.880	-7.216	9.663	
228	Cu2SO4	-25.352	-27.191	-1.839	
491	Cu3AsO4)2,6w	-21.189	-56.312	-35.123	
225	CuF	-26.202	-18.820	7.382	
232	CuF2	-18.449	-18.745	-0.295	
233	CuF2, 2H2O	-14.284	-18.745	-4.461	
243	CuOCuSO4	-20.565	-8.168	12.398	
249	CupricFerrit	-4.003	2.821	6.823	
226	Cuprite	-17.066	-18.768	-1.702	
229	CuprousFerit	0.790	-8.038	-8.827	
247	CuSO4	-11.748	-8.295	3.452	
154	Diaspore	-3.979	3.502	7.481	
28	Diopside	-25.560	-4.877	20.683	
420	Dioptase	-11.072	-4.354	6.718	
340	Epsomite	-4.004	-6.213	-2.209	
55	Erionite		-37.340		
419	Fe3(OH)8	-15.118	5.104	20.222	
181	FeOH)2.7Cl.3	2.458	-0.582	-3.040	
112	Ferrihydrite	-3.545	1.346	4.891	
62	Fluorite	-6.277	-16.997	-10.720	0.020
27	Forsterite	-29.551	-0.061	29.491	
313	Gamma Cd	-39.225	-25.193	14.032	
51	Gibbsite (c)	-5.164	3.502	8.666	0.200
110	Goethite	1.993	1.347	-0.647	0.800
293	Goslarite	-4.416	-6.457	-2.040	
111	Greenalite	-22.539	-1.729	20.810	
600	Gummite	-14.536	-3.572	10.964	
18	Gypsum	-1.964	-6.548	-4.584	0.020
64	Halite	-9.447	-7.887	1.560	
47	Halloysite	-15.430	-1.959	13.471	
187	Hausmannite	-34.776	28.708	63.484	
108	Hematite	5.949	2.693	-3.256	
196	Hollandite		-184.536		
45	Illite	-21.302	-62.903	-41.600	
205	Jarosite K	-5.100	-15.002	-9.903	0.300
337	Jarosite H	-8.761	-12.806	-4.045	
204	Jarosite Na	-9.867	-14.264	-4.398	1.000
133	Jarosite(ss)	-4.711	-14.541	-9.830	

471	Jurbanite	-1.691	-4.921	-3.230	
46	Kaolinite	-10.255	-1.959	8.296	
43	Kmica	-19.285	-5.134	14.151	1.300
241	Langite	-25.669	-7.913	17.756	
371	Larnakite	-12.935	-13.058	-0.123	
128	Laumontite	-24.519	-56.445	-31.926	
390	Laurionite	-9.369	-8.746	0.623	
147	Leonhardtite	-40.937	-112.890	-71.952	
368	Litharge	-15.437	-2.317	13.119	
98	Magadiite	-18.528	-32.828	-14.300	
109	Maghemite	-3.693	2.693	6.386	
107	Magnetite	0.137	5.104	4.967	
189	Manganite	-11.707	13.633	25.340	
367	Massicot	-15.637	-2.317	13.319	
363	Matlockite	-8.558	-18.182	-9.624	
230	Melanthalit	-16.761	-12.730	4.030	
339	Melanterite	-3.679	-6.012	-2.333	
388	Minium	-58.765	17.431	76.196	
66	Mirabilite	-9.762	-11.339	-1.577	
134	Mn2(SO4)3	-45.522	-50.281	-4.759	
493	Mn3AsO4)2,8w	-23.662	-52.369	-28.707	
191	MnCl2, 4H2O	-13.703	-11.416	2.286	
182	MnSO4	-10.028	-6.981	3.046	
326	Monteponite	-15.184	-0.810	14.374	
115	Montmoril BF	-13.570	-48.483	-34.913	
116	Montmoril AB	-15.746	-45.434	-29.688	
63	Montmoril Ca	-16.754	-63.204	-46.450	
57	Mordenite		-39.641		
417	Morenosite	-6.555	-8.987	-2.432	
224	Nantokite	-8.810	-15.813	-7.003	
411	Ni(OH)2	-10.621	-0.564	10.057	0.100
418	Ni2SiO4	-20.962	-5.608	15.353	
494	Ni3AsO4)2,8w	-32.874	-58.385	-25.511	
412	Ni4(OH)6SO4	-42.677	-10.677	32.000	
185	Nsutite	-16.740	25.824	42.564	
360	Pb metal	-30.960	-26.700	4.260	
389	Pb(OH)2 (c)	-10.809	-2.317	8.491	
391	Pb2(OH)3Cl	-19.857	-11.064	8.793	
393	Pb2O(OH)2	-30.835	-4.635	26.200	
387	Pb2O3	-41.292	19.748	61.040	
383	Pb2SiO4	-29.510	-9.116	20.394	
495	Pb3(AsO4)2	-28.243	-63.646	-35.403	
372	Pb3O2SO4	-26.281	-15.375	10.906	
394	Pb4(OH)6SO4	-38.792	-17.692	21.100	
373	Pb4O3SO4	-40.647	-17.692	22.955	
366	PbF2	-13.766	-21.189	-7.423	
369	PbO, 0.3H2O	-15.297	-2.317	12.980	
382	PbSiO3	-14.344	-6.799	7.546	
54	Phillipsite	-15.594	-35.468	-19.874	
44	Phlogopite	-49.839	-5.507	44.332	3.000
386	Plattnerite	-28.959	22.065	51.025	
539	Portlandite	-21.681	1.875	23.556	
141	Prehnite	-38.140	-50.088	-11.948	
197	Psilomelane		-185.060		
188	Pyrocroite	-13.758	1.442	15.200	
183	Pyrolusite	-17.143	25.824	42.968	
53	Pyrophyllite	-10.006	-58.320	-48.314	
101	Quartz	-0.355	-4.481	-4.126	
200	Rancieite		-104.183		
416	Retgersite	-6.920	-8.987	-2.067	
602	Schoepite	-8.675	-3.572	5.104	0.430
492	Scorodite	-6.752	-27.001	-20.249	
153	Sepiolite (d)	-27.684	-9.024	18.660	
36	Sepiolite (c)	-25.045	-9.024	16.021	
100	Silica gel	-1.355	-4.481	-3.126	
395	SiO2 (a)	-1.688	-4.481	-2.793	
399	SrF2	-11.240	-19.810	-8.570	
37	Talc	-33.824	-11.295	22.529	2.000
242	Tenorite	-7.864	0.127	7.992	
65	Thenardite	-11.174	-11.339	-0.165	
198	Todorokite		-128.852		
31	Tremolite	-79.985	-21.050	58.936	
584	UF4 (c)	-26.569	-55.822	-29.253	0.930
585	UF4, 2.5H2O	-22.130	-55.822	-33.692	1.230
574	UO2 (a)	-18.178	-18.078	0.100	0.700
599	UO3 (c)	-11.744	-3.572	8.172	0.370
601	B-UO2(OH)2	-8.833	-3.572	5.261	0.440
576	U3O8 (c)	-28.835	-5.468	23.367	1.020
575	U4O9 (c)	-46.417	-47.929	-1.511	1.720
591	U(OH)2SO4 c	-23.331	-26.501	-3.170	0.500
573	Uraninite (c)	-13.682	-18.078	-4.396	0.360
632	Uranophane	-25.931	-14.231	11.700	0.600
155	Wairakite	-29.099	-56.445	-27.345	
289	Willemite	-16.692	-0.549	16.144	
282	Zincite (c)	-9.707	1.966	11.673	
290	Zincosite	-9.935	-6.457	3.478	
265	Zn metal	-49.070	-22.416	26.654	
275	Zn(OH)2 (e)	-9.534	1.966	11.500	0.030
272	Zn(OH)2 (c)	-10.234	1.966	12.200	
274	Zn(OH)2 (g)	-9.744	1.966	11.710	
273	Zn(OH)2 (b)	-9.784	1.966	11.750	0.020
271	Zn(OH)2 (a)	-10.484	1.966	12.450	
278	Zn2(OH)2SO4	-11.990	-4.490	7.500	
276	Zn2(OH)3Cl	-17.696	-2.496	15.200	
496	Zn3AsO4)2,5w	-23.249	-50.795	-27.546	

283	Zn3O(SO4)2	-31.479	-10.947	20.532
279	Zn4(OH)6SO4	-28.958	-0.558	28.400
277	Zn5(OH)8Cl	-41.527	-3.027	38.500
267	ZnCl2	-18.348	-10.892	7.456
270	ZnF2	-15.705	-16.906	-1.201
280	ZnNO3)2,6H2O	-16.282	-12.977	3.306
281	ZnO (a)	-9.344	1.966	11.310
288	ZnSiO3	-5.891	-2.515	3.376
291	ZnSO4, 1H2O	-6.146	-6.457	-0.311

VIMSAS, 2/6/2003

```

TEMP = 8.200000
PH = 4.870500
EH(0) = 0.384000
DOC = 0.405500
DOX = 0.000000
CORALK = 0
FLG = PPM
DENS = 1.000000
PRNT = 3
PUNCH = 0
EHOPT(1) = 0 Use measured Eh to calculate Fe species distrib
EHOPT(2) = 0 Use measured Eh to calculate Mn species not = +2
EHOPT(3) = 0 Use measured Eh to calculate Cu +1 species
EHOPT(4) = 0 Use measured Eh to calculate As species distrib
EHOPT(5) = 0 Use measured Eh to calculate Se species distrib
EHOPT(6) = 0 Use measured Eh to calculate Ion Activity Products
EHOPT(7) = 0 Use measured Eh to calculate atmos pO2
EHOPT(8) = 0 Use measured Eh to calculate H2S from SO4
EHOPT(9) = 0 Use measured Eh to calculate U species distrib
EMPOX = 0
ITDS = 44.078456
COND = 96.800003
SIGMDO = 0.000000
SIGMEH = 0.000000
SIGMPH = 0.000000

```

Species	Index No	Input Concentration
Ca	: 0	: 3.90580900
Mg	: 1	: 3.11407700
Na	: 2	: 1.20647600
K	: 3	: 0.57925300
Cl	: 4	: 0.00000000
SO4	: 5	: 27.98658654
HCO3	: 6	: 1.40336570
Fe total	: 16	: 0.11025438
H2S aq	: 13	: 0.00000000
CO3	: 17	: 0.00000000
SiO2 tot	: 34	: 2.84522752
NH4	: 38	: 0.00000000
B tot	: 86	: 0.00000000
PO4	: 44	: 0.00000000
Al	: 50	: 0.22982126
F	: 61	: 0.00000000
NO3	: 84	: 0.23790400
Cs	: 48	: 0.00208972
Sr	: 87	: 0.01571622
Ba	: 89	: 0.00085728
Rb	: 94	: 0.00128715
Mn	: 109	: 0.33632612
Cu	: 130	: 0.05170225
Zn	: 145	: 1.07542111
Cd	: 160	: 0.00357991
Pb	: 182	: 0.00021003
Ni	: 204	: 0.00718833
As total	: 249	: 0.00050689
U total	: 316	: 0.00001172

ITER	S1-AnalCO3	S2-AnalSO4	S3-AnalF	S4-AnalPO4	S5-AnalCL	S6-AnalH2S	S7-AnalFULV	S8-AnalHUM
1	1.075837E-07	9.460579E-06	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
2	3.547231E-10	5.400369E-08	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
3	-1.806486E-12	-3.971771E-10	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00

VIMSAS, 2/6/2003 Date = 03/28/2007 Time = 10:19
DOX = 0.0000 DOC = 0.4 INPUT TDS = 44.1 Activity H2S calc from SO4 and pe = 1.46E-64
Anal Cond = 96.8 Calc Cond = 77.3 Percent difference in input/calculated conductance = 22.377
Anal EPMCAT = 0.6089 Anal EPMAN = 0.6095 Percent difference in input cation/anion balance = -0.1126
Calc EPMCAT = 0.5894 Calc EPMAN = 0.5909 Percent difference in calc cation/anion balance = -0.2466
Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = 0.00118
Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = 0.00113

Input Sigma	Sigma	Fe3/Fe2 Sigma	NO3/NO2 Sigma	NO3/NH4 Sigma	SO4/S= Sigma	S/S= Sigma	Sato H2O2/O2 Sigma	H2O/O2 Sigma
0.384	0.000	0.384	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900
0.000								

pe														
6.88	0.00	6.88	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00
As5/As3	Sigma	As3/As	Sigma	Se6/Se4	Sigma	Se4/Se	Sigma	Se/Se=	Sigma	U6/U4	Sigma	Sigma		
Eh														
0.384	0.000	-0.271	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	0.384				
pe														
6.88	0.00	-4.85	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	6.88				
Effective														
T	pH	TDS ppm	Ionic Str	pO2 Atm	ppm O2	Atm	pCO2 Atm	ppm CO2	Atm	log pCO2	CO2 Tot	Ncrb Alk	aH2O	
8.20	4.871	43.1	0.00113	8.69E-43	2.78E-38		1.58E-02	6.96E+02		-1.801	9.24E-04	5.13E-10	1.0000	
I	Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Molal	Calc Molal	% of Total	Activity	Act Coeff	-Log Act					
50	Al	3	0.230	0.167	8.518E-06	6.202E-06	72.80	4.451E-06	0.7177	5.352				
203	AlHSO4	2		0.000000		3.381E-12	0.00	2.918E-12	0.8629	11.535				
51	AlOH	2		0.054		1.225E-06	14.38	1.057E-06	0.8629	5.976				
52	Al(OH)2	1		0.007673		1.258E-07	1.48	1.213E-07	0.9638	6.916				
181	Al(OH)3	0		0.000026		3.309E-10	0.00	3.310E-10	1.0003	9.480				
53	Al(OH)4	-1		0.000004		4.169E-11	0.00	4.018E-11	0.9638	10.396				
58	AlSO4	1		0.117		9.485E-07	11.13	9.141E-07	0.9638	6.039				
59	Al(SO4)2	-1		0.003750		1.712E-08	0.20	1.650E-08	0.9638	7.783				
249	As total	0	0.000507		6.766E-09									
253	AsO3	-3		0.000000		4.408E-40	0.00	3.164E-40	0.7177	39.500				
252	HAsO3	-2		0.000000		4.556E-29	0.00	3.931E-29	0.8629	28.405				
251	H2AsO3	-1		0.000000		5.935E-19	0.00	5.721E-19	0.9638	18.243				
250	H3AsO3aq	0		0.000000		2.113E-14	0.00	2.114E-14	1.0003	13.675				
258	AsO4	-3		0.000000		4.592E-18	0.00	3.296E-18	0.7177	17.482				
257	HAsO4	-2		0.000005		3.564E-11	0.53	3.075E-11	0.8629	10.512				
256	H2AsO4	-1		0.000946		6.716E-09	99.26	6.473E-09	0.9638	8.189				
255	H3AsO4aq	0		0.000002		1.467E-11	0.22	1.468E-11	1.0003	10.833				
89	Ba	2	0.000857	0.000827	6.242E-09	6.026E-09	96.53	5.200E-09	0.8629	8.284				
313	BaCO3 aq	0		0.000000		9.686E-17	0.00	9.689E-17	1.0003	16.014				
312	BaHCO3	1		0.000000		6.730E-13	0.01	6.486E-13	0.9638	12.188				
90	BaOH	1		0.000000		1.357E-17	0.00	1.308E-17	0.9638	16.884				
201	BaSO4 aq	0		0.000050		2.161E-10	3.46	2.161E-10	1.0003	9.665				
0	Ca	2	3.906	3.771	9.745E-05	9.409E-05	96.55	8.135E-05	0.8645	4.090				
30	CaCO3 aq	0		0.000001		5.547E-12	0.00	5.549E-12	1.0003	11.256				
29	CaHCO3	1		0.001661		1.643E-08	0.02	1.583E-08	0.9638	7.800				
81	CaHSO4	1		0.000032		2.306E-10	0.00	2.223E-10	0.9638	9.653				
28	CaOH	1		0.000000		1.040E-12	0.00	1.002E-12	0.9638	11.999				
31	CaSO4 aq	0		0.456		3.347E-06	3.43	3.348E-06	1.0003	5.475				
160	Cd	2	0.003580	0.003392	3.185E-08	3.019E-08	94.77	2.605E-08	0.8629	7.584				
276	CdCO3	0		0.000000		1.045E-15	0.00	1.046E-15	1.0003	14.981				
166	Cd(CO3)2	-2		0.000000		1.936E-22	0.00	1.671E-22	0.8629	21.777				
275	CdHCO3	1		0.000003		1.887E-11	0.06	1.818E-11	0.9638	10.740				
173	CdNO3	1		0.000000		4.240E-13	0.00	4.086E-13	0.9638	12.389				
167	CdOH	1		0.000000		4.456E-14	0.00	4.295E-14	0.9638	13.367				
168	Cd(OH)2	0		0.000000		6.407E-19	0.00	6.408E-19	1.0003	18.193				
169	Cd(OH)3	-1		0.000000		5.537E-27	0.00	5.336E-27	0.9638	26.273				
170	Cd(OH)4	-2		0.000000		4.090E-36	0.00	3.530E-36	0.8629	35.452				
171	Cd2OH	3		0.000000		9.529E-21	0.00	6.839E-21	0.7177	20.165				
174	CdSO4 aq	0		0.000342		1.641E-09	5.15	1.641E-09	1.0003	8.785				
277	Cd(SO4)2	-2		0.000001		5.664E-12	0.02	4.887E-12	0.8629	11.311				
17	CO3	-2		0.000004		5.844E-11	0.00	5.053E-11	0.8647	10.296				
6	HCO3	-1	1.403	1.397	2.300E-05	2.289E-05	2.48	2.208E-05	0.9643	4.656				
85	H2CO3 aq	0		55.859		9.007E-04	97.51	9.009E-04	1.0003	3.045				
48	Cs	1	0.002090	0.002090	1.572E-08	1.572E-08	100.00	1.516E-08	0.9638	7.819				
127	Cu	1		0.000003		4.085E-11	0.01	3.937E-11	0.9638	10.405				
130	Cu	2	0.052	0.049	8.137E-07	7.757E-07	95.34	6.694E-07	0.8629	6.174				
131	CuCO3 aq	0		0.000022		1.816E-10	0.02	1.817E-10	1.0003	9.741				
132	Cu(CO3)2	-2		0.000000		1.339E-17	0.00	1.156E-17	0.8629	16.937				
271	CuHCO3	1		0.000957		7.684E-09	0.94	7.406E-09	0.9638	8.130				
138	CuOH	1		0.000042		5.154E-10	0.06	4.968E-10	0.9638	9.304				
139	Cu(OH)2	0		0.000008		7.701E-11	0.01	7.703E-11	1.0003	10.113				
140	Cu(OH)3	-1		0.000000		3.574E-19	0.00	3.445E-19	0.9638	18.463				
141	Cu(OH)4	-2		0.000000		5.911E-27	0.00	5.101E-27	0.8629	26.292				
142	Cu2(OH)2	2		0.000000		2.139E-14	0.00	1.846E-14	0.8629	13.734				
143	CuSO4 aq	0		0.004697		2.943E-08	3.62	2.944E-08	1.0003	7.531				
16	Fe total	2	0.110		1.974E-06									
7	Fe	2		0.107		1.918E-06	97.13	1.655E-06	0.8629	5.781				
310	FeCO3 aq	0		0.000000		2.005E-12	0.00	2.006E-12	1.0003	11.698				
309	FeHCO3	1		0.000443		3.790E-09	0.19	3.653E-09	0.9638	8.437				
122	FeHSO4	1		0.000001		4.692E-12	0.00	4.522E-12	0.9638	11.345				
10	FeOH	1		0.000001		1.065E-11	0.00	1.027E-11	0.9638	10.988				
79	Fe(OH)2	0		0.000000		1.614E-18	0.00	1.614E-18	1.0003	17.792				
11	Fe(OH)3	-1		0.000000		3.312E-24	0.00	3.192E-24	0.9638	23.496				
33	FeSO4 aq	0		0.007861		5.175E-08	2.62	5.177E-08	1.0003	7.286				
8	Fe	3		0.000000		6.272E-13	0.00	4.501E-13	0.7177	12.347				
123	FeHSO4	2		0.000000		3.581E-17	0.00	3.090E-17	0.8629	16.510				
9	FeOH	2		0.000006		8.764E-11	0.00	7.563E-11	0.8629	10.121				
76	Fe(OH)2	1		0.000088		9.816E-10	0.05	9.461E-10	0.9638	9.024				
77	Fe(OH)3	0		0.000000		4.162E-12	0.00	4.163E-12	1.0003	11.381				
78	Fe(OH)4	-1		0.000000		1.429E-16	0.00	1.378E-16	0.9638	15.861				
179	Fe2(OH)2	4		0.000000		5.793E-19	0.00	3.212E-19	0.5545	18.493				
180	Fe3(OH)4	5		0.000000		8.247E-25	0.00	3.282E-25	0.3980	24.484				
14	FeSO4	1		0.000000		8.412E-13	0.00	8.107E-13	0.9638	12.091				
108	Fe(SO4)2	-1		0.000000		4.182E-15	0.00	4.030E-15	0.9638	14.395				
63	H	1		0.014		1.395E-05	0.00	1.347E-05	0.9656	4.871				

158 ZnSO4 aq 0	0.109	6.759E-07	4.11	6.760E-07	1.0003	6.170
159 Zn(SO4)2 -2	0.000458	1.779E-09	0.01	1.535E-09	0.8629	8.814

V1MSAWS,2/6/2003

Weight ratios from analytical ppm - Mole ratios from analytical molality

Ca/SO4 = 1.3956E-01	Ca/SO4 = 3.3449E-01
Mg/SO4 = 1.1127E-01	Mg/SO4 = 4.3965E-01
Na/SO4 = 4.3109E-02	Na/SO4 = 1.8013E-01
K /SO4 = 2.0698E-02	K /SO4 = 5.0847E-02
Al/SO4 = 8.2118E-03	Al/SO4 = 2.9236E-02
Fe/SO4 = 3.9395E-03	Fe/SO4 = 6.7764E-03
Mn/SO4 = 1.2017E-02	Mn/SO4 = 2.1013E-02
Sr/SO4 = 5.6156E-04	Sr/SO4 = 6.1567E-04
Ba/SO4 = 3.0632E-05	Ba/SO4 = 2.1425E-05
Cs/SO4 = 7.4668E-05	Cs/SO4 = 5.3969E-05
Rb/SO4 = 4.5992E-05	Rb/SO4 = 5.1691E-05
Cu/SO4 = 1.8474E-03	Cu/SO4 = 2.7927E-03
Zn/SO4 = 3.8426E-02	Zn/SO4 = 5.6468E-02
Cd/SO4 = 1.2792E-04	Cd/SO4 = 1.0932E-04
Pb/SO4 = 7.5046E-06	Pb/SO4 = 3.4794E-06
Ni/SO4 = 2.5685E-04	Ni/SO4 = 4.2026E-04
As/SO4 = 1.8112E-05	As/SO4 = 2.3223E-05
Ca/HCO3= 2.7832E+00	Ca/HCO3= 4.2371E+00
Mg/HCO3= 2.2190E+00	Mg/HCO3= 5.5692E+00
Na/HCO3= 8.5970E-01	Na/HCO3= 2.2817E+00
K /HCO3= 4.1276E-01	K /HCO3= 6.4410E-01
Sr/HCO3= 1.1199E-02	Sr/HCO3= 7.7988E-03
Ca/Mg = 1.2542E+00	Ca/Mg = 7.6081E-01
Na/K = 2.0828E+00	Na/K = 3.5425E+00
Zn/Cd = 3.0040E+02	Zn/Cd = 5.1653E+02
Na/Ca = 3.0889E-01	Na/Ca = 5.3852E-01
Sr/Ca = 4.0238E-03	Sr/Ca = 1.8406E-03
Mn/Fe = 3.0505E+00	Mn/Fe = 3.1009E+00
Cu/Fe = 4.6894E-01	Cu/Fe = 4.1212E-01
Zn/Fe = 9.7540E+00	Zn/Fe = 8.3331E+00
Cd/Fe = 3.2470E-02	Cd/Fe = 1.6133E-02
Pb/Fe = 1.9049E-03	Pb/Fe = 5.1346E-04
Ni/Fe = 6.5198E-02	Ni/Fe = 6.2018E-02
As/Fe = 4.5975E-03	As/Fe = 3.4270E-03
U /Fe = 1.0631E-04	U /Fe = 2.4943E-05

V1MSAWS,2/6/2003

Phase	Log IAP/KT	Log IAP	Sigma (A)	Log KT	Sigma (T)
195 a-Cryptomeltn		-199.942			
39 Adularia	-6.294	-28.215		-21.922	
489 AlAsO4, 2H2O	-6.997	-22.834		-15.837	
40 Albite	-8.530	-27.666		-19.135	
157 Allophane (a)	-1.135	1.347		2.482	
158 Allophane (P)	-0.656	1.347		2.003	
140 Al(OH)3 (a)	-2.700	9.260		11.960	
338 Alum k	-11.938	-17.424		-5.486	
50 Alunite	0.296	1.096		0.799	
42 Analcime	-9.844	-23.341		-13.498	
384 Anglesite	-4.843	-12.727		-7.884	0.020
17 Anhydrite	-3.365	-7.703		-4.338	
113 Annite	42.820	-45.559		-88.380	
41 Anorthite	-13.310	-33.531		-20.221	
239 Antlerite	-10.944	-2.654		8.290	
21 Aragonite	-6.138	-14.386		-8.248	0.020
497 Arsenolite	-25.656	-27.350		-1.694	
150 Artinite	-19.351	-8.493		10.858	
488 As2O5	-30.225	-21.667		8.559	
236 Azurite	-13.454	-8.353		5.101	0.090
541 Ba3(AsO4)2	-9.290	-59.816		-50.526	
144 Barite	-1.613	-11.897		-10.284	0.020
472 Basaluminite	0.985	23.685		22.700	
48 Beidellite	-2.575	-50.488		-47.914	
292 Bianchite	-6.723	-8.481		-1.758	
184 Birnessite	-15.652	27.949		43.601	
186 Bixbyite	-20.934	-20.877		0.056	
52 Boehmite	-0.557	9.260		9.817	
240 Brochantite	-14.428	0.912		15.340	0.160
19 Brucite	-12.254	5.772		18.026	
413 Bunsenite	-10.748	2.749		13.497	
490 Ca3AsO4)2,4w	-28.328	-47.233		-18.905	
12 Calcite	-5.982	-14.386		-8.404	0.020
312 Cd metal	-35.619	-21.341		14.278	
320 Cd(OH)2 (a)	-12.482	2.157		14.639	
321 Cd(OH)2 (c)	-11.493	2.157		13.650	0.040
323 Cd3(OH)4SO4	-29.444	-6.884		22.560	
324 Cd3(OH)2SO4)2	-26.948	-20.238		6.710	
325 Cd4(OH)6SO4	-33.127	-4.727		28.400	
328 CdSiO3	-11.956	-2.168		9.788	
330 CdSO4, 1H2O	-9.870	-11.198		-1.328	
329 CdSO4	-11.743	-11.198		0.545	
331 CdSO4,2.7H2O	-9.513	-11.198		-1.685	
143 Celestite	-3.799	-10.437		-6.638	
365 Cerrusite	-6.067	-19.410		-13.343	
248 Chalcantite	-7.085	-9.788		-2.703	

97	Chalcedony	-0.567	-4.324	-3.758	
49	Chlorite 14A	-40.603	34.407	75.010	6.000
125	Chlorite 7A	-44.140	34.407	78.547	6.000
20	Chrysotile	-25.734	8.668	34.402	
498	Claudetite	-25.712	-27.350	-1.638	
29	Clinoenstite	-10.772	1.448	12.219	
56	Clinoptilolt		-34.113		
577	Coffinite	-10.622	-18.087	-7.466	0.790
99	Cristobalite	-0.497	-4.324	-3.828	
223	Cu metal	-7.773	-17.283	-9.510	
234	Cu(OH)2	-5.741	3.567	9.307	
238	Cu2(OH)3NO3	-13.169	-3.169	9.999	
228	Cu2SO4	-22.673	-24.423	-1.750	
491	Cu3AsO4)2,6w	-18.364	-53.487	-35.123	
231	CuCO3	-6.841	-16.471	-9.630	
243	CuOCuSO4	-19.308	-6.221	13.087	
249	CupricFerrit	0.523	8.096	7.573	
226	Cuprite	-9.245	-11.069	-1.823	
229	CuprousFerit	5.484	-3.269	-8.754	
247	CuSO4	-13.592	-9.788	3.804	
154	Diaspore	1.301	9.260	7.959	
28	Diopside	-18.535	2.775	21.310	
420	Diopase	-7.650	-0.758	6.892	
11	Dolomite (d)	-12.597	-28.651	-16.055	
401	Dolomite (c)	-11.974	-28.651	-16.677	
340	Epsomite	-5.319	-7.582	-2.263	
55	Erionite		-29.828		
419	Fe3(OH)8	-11.733	8.489	20.222	
112	Ferrihydrite	-2.626	2.265	4.891	
27	Forsterite	-23.212	7.220	30.432	
313	Gamma Cd	-35.725	-21.341	14.384	
51	Gibbsite (c)	0.152	9.260	9.108	0.200
110	Goethite	2.631	2.265	-0.366	0.800
293	Goslarite	-6.376	-8.481	-2.104	
111	Greenalite	-17.580	3.230	20.810	
600	Gummite	-12.218	-0.808	11.410	
18	Gypsum	-3.108	-7.703	-4.595	0.020
47	Halloysite	-4.374	9.871	14.245	
187	Hausmannite	-28.582	36.853	65.435	
108	Hematite	7.188	4.530	-2.658	
196	Hollandite		-171.031		
117	Huntite	-28.341	-57.182	-28.841	
392	Hydcerussite	-20.732	-38.192	-17.460	
38	Hydrmagnesit	-44.813	-51.289	-6.475	
45	Illite	-6.130	-48.791	-42.660	
205	Jarosite K	-10.859	-19.890	-9.031	0.300
337	Jarosite H	-16.938	-19.914	-2.976	
204	Jarosite Na	-15.644	-19.340	-3.697	1.000
133	Jarosite(ss)	-10.048	-19.878	-9.830	
471	Jurbanite	-0.864	-4.094	-3.230	
46	Kaolinite	0.891	9.871	8.980	
43	Kmica	-0.471	14.831	15.302	1.300
241	Langite	-17.611	0.912	18.524	
371	Larnakite	-12.101	-12.099	0.002	
128	Laumontite	-9.486	-42.180	-32.694	
147	Leonhardtite	-10.661	-84.359	-73.698	
368	Litharge	-12.809	0.627	13.437	
98	Magadiite	-15.397	-29.697	-14.300	
109	Maghemite	-1.856	4.530	6.386	
10	Magnesite	-6.506	-14.265	-7.759	
107	Magnetite	2.544	8.489	5.945	
235	Malachite	-8.408	-2.393	6.015	0.080
189	Manganite	-9.140	16.200	25.340	
367	Massicot	-13.017	0.627	13.644	
339	Melanterite	-6.958	-9.395	-2.437	
388	Minium	-52.808	25.380	78.187	
66	Mirabilite	-10.261	-12.206	-1.945	
134	Mn2(SO4)3	-56.939	-60.940	-4.001	
493	Mn3AsO4)2,8w	-22.125	-50.832	-28.707	
182	MnSO4	-12.249	-8.903	3.347	
326	Monteponite	-12.697	2.157	14.854	
115	Montmoril BF	-3.648	-38.561	-34.913	
116	Montmoril AB	-5.731	-35.419	-29.688	
63	Montmoril Ca	-2.936	-50.517	-47.582	
57	Mordenite		-31.950		
417	Morenosite	-8.117	-10.606	-2.489	
58	Nahcolite	-8.242	-8.952	-0.711	
60	Natron	-16.889	-18.889	-2.000	
571	Na4UO2(CO3)3	-36.944	-58.624	-21.680	0.560
149	Nesquehonite	-8.898	-14.265	-5.368	
411	Ni(OH)2	-6.719	2.749	9.467	0.100
418	Ni2SiO4	-14.827	1.173	16.000	
494	Ni3AsO4)2,8w	-30.430	-55.941	-25.511	
412	Ni4(OH)6SO4	-34.360	-2.360	32.000	
410	NiCO3	-10.884	-17.289	-6.405	
185	Nsutite	-14.615	27.949	42.564	
315	Otavite	-5.781	-17.881	-12.099	0.100
360	Pb metal	-27.123	-22.870	4.252	
389	Pb(OH)2 (c)	-8.135	0.627	8.762	
393	Pb2O(OH)2	-24.945	1.255	26.200	
387	Pb2O3	-36.288	24.752	61.040	
370	Pb2OCO3	-18.784	-18.783	0.002	
383	Pb2SiO4	-23.968	-3.070	20.898	
495	Pb3(AsO4)2	-26.902	-62.305	-35.403	
378	Pb3O2CO3	-30.332	-18.155	12.177	

372	Pb3O2SO4	-22.780	-11.472	11.308	
394	Pb4(OH)6SO4	-31.945	-10.845	21.100	
373	Pb4O3SO4	-34.479	-10.845	23.635	
369	PbO, 0.3H2O	-12.353	0.627	12.980	
382	PbSiO3	-11.422	-3.697	7.725	
54	Phillipsite	-8.067	-27.941	-19.874	
44	Phlogopite	-31.524	13.628	45.151	3.000
386	Plattnerite	-28.271	24.125	52.396	
539	Portlandite	-18.505	5.651	24.157	
141	Prehnite	-20.054	-32.204	-12.150	
197	Psilomelane		-170.641		
188	Pyrocroite	-10.748	4.452	15.200	
183	Pyrolusite	-16.280	27.949	44.230	
53	Pyrophyllite	0.483	-47.831	-48.314	
101	Quartz	-0.082	-4.324	-4.242	
200	Rancieite		-96.337		
416	Retgersite	-8.518	-10.606	-2.088	
190	Rhodochrs(d)	-5.196	-15.586	-10.390	
564	Rhodochrs(c)	-4.518	-15.586	-11.067	
606	Rutherfordin	-6.419	-20.846	-14.427	0.040
602	Schoepite	-6.145	-0.808	5.337	0.430
492	Scorodite	-9.580	-29.829	-20.249	
153	Sepiolite(d)	-20.089	-1.429	18.660	
36	Sepiolite(c)	-17.657	-1.429	16.228	
9	Siderite(d)	-5.628	-16.078	-10.450	
94	Siderite(c)	-5.296	-16.078	-10.781	
100	Silica gel	-1.112	-4.324	-3.212	
395	SiO2(a)	-1.466	-4.324	-2.858	
268	Smithsonite	-5.354	-15.164	-9.809	
142	Strontianite	-7.825	-17.120	-9.295	0.020
37	Talc	-23.409	0.019	23.428	2.000
242	Tenorite	-4.720	3.567	8.287	
65	Thenardite	-12.052	-12.206	-0.154	
61	Thermonatrit	-19.137	-18.889	0.248	
198	Todorokite		-116.646		
31	Tremolite	-55.245	5.568	60.813	
59	Trona	-27.835	-27.842	-0.007	
574	UO2(a)	-13.863	-13.763	0.100	0.700
599	UO3(c)	-9.356	-0.808	8.548	0.370
601	B-UO2(OH)2	-6.333	-0.808	5.525	0.440
576	U3O8(c)	-19.909	5.706	25.616	1.020
575	U4O9(c)	-32.012	-31.554	0.458	1.720
591	U(OH)2SO4 c	-23.947	-27.117	-3.170	0.500
573	Uraninite(c)	-9.727	-13.763	-4.036	0.360
632	Uranophane	-16.314	-4.614	11.700	0.600
155	Wairakite	-14.328	-42.180	-27.852	
289	Willemite	-11.367	5.423	16.790	
145	Witherite	-9.934	-18.580	-8.647	
282	Zincite(c)	-7.223	4.874	12.097	
290	Zincosite	-12.331	-8.481	3.850	
265	Zn metal	-45.990	-18.624	27.367	
275	Zn(OH)2(e)	-6.626	4.874	11.500	0.030
272	Zn(OH)2(c)	-7.326	4.874	12.200	
274	Zn(OH)2(g)	-6.836	4.874	11.710	
273	Zn(OH)2(b)	-6.876	4.874	11.750	0.020
271	Zn(OH)2(a)	-7.576	4.874	12.450	
278	Zn2(OH)2SO4	-11.107	-3.607	7.500	
496	Zn3AsO422.5w	-22.020	-49.566	-27.546	
283	Zn3O(SO4)2	-33.821	-12.087	21.734	
279	Zn4(OH)6SO4	-22.259	6.141	28.400	
269	ZnCO3, 1H2O	-4.904	-15.164	-10.260	
280	ZnNO3)2, 6H2O	-18.930	-15.731	3.199	
281	ZnO(a)	-6.436	4.874	11.310	
288	ZnSiO3	-3.180	0.549	3.730	
291	ZnSO4, 1H2O	-8.376	-8.481	-0.104	

V1MSADS, 8/18/2003

```

TEMP      = 9.100000
PH        = 4.743000
EH(0)    = 0.229400
DOC       = 0.511500
DOX       = 0.000000
CORALK    = 0
FLG       = PPM
DENS      = 1.000000
PRNT     = 3
PUNCH    = 0
EHOPT(1) = 0 Use measured Eh to calculate Fe species distrib
EHOPT(2) = 0 Use measured Eh to calculate Mn species not = +2
EHOPT(3) = 0 Use measured Eh to calculate Cu +1 species
EHOPT(4) = 0 Use measured Eh to calculate As species distrib
EHOPT(5) = 0 Use measured Eh to calculate Se species distrib
EHOPT(6) = 0 Use measured Eh to calculate Ion Activity Products
EHOPT(7) = 0 Use measured Eh to calculate atmos pO2
EHOPT(8) = 0 Use measured Eh to calculate H2S from SO4
EHOPT(9) = 0 Use measured Eh to calculate U species distrib
EMPOX    = 0
ITDS     = 36.980331
COND     = 49.000000
SIGMDO   = 0.000000
SIGMEH   = 0.000000
SIGMPH   = 0.000000

```


Species	Index No	Input Concentration
Ca	0	3.71050300
Mg	1	2.79000000
Na	2	0.80723800
K	3	0.31735400
Cl	4	0.00000000
SO4	5	25.00041641
HCO3	6	0.00000000
Fe total	16	0.12825117
H2S aq	13	0.00000000
CO3	17	0.00000000
SiO2 tot	34	0.16384161
NH4	38	0.00000000
B tot	86	0.00000000
PO4	44	0.00000000
Al	50	0.13430035
F	61	0.00000000
NO3	84	0.69561300
Cs	48	0.00153688
Sr	87	0.01155840
Rb	94	0.00098867
Mn	109	0.30520870
Cu	130	0.03108998
Zn	145	0.75613423
Cd	160	0.00249735
Pb	182	0.00005683
Ni	204	0.00521072
As total	249	0.00041407
U total	316	0.00000419

ITER	S1-AnalCO3	S2-AnalSO4	S3-AnalF	S4-AnalPO4	S5-AnalCL	S6-AnalH2S	S7-AnalFULV	S8-AnalHUM
1	0.000000E+00	7.624395E-06	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
2	0.000000E+00	3.424159E-08	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
3	0.000000E+00	-2.699614E-10	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00

V1MSADS,8/18/2003 Date = 03/28/2007 Time = 10:19
DOX = 0.0000 DOC = 0.5 INPUT TDS = 37.0 Activity H2S calc from SO4 and pe = 3.10E-41
Anal Cond = 49.0 Calc Cond = 70.8 Percent difference in input/calculated conductance = -36.416
Anal EPMCAT = 0.5312 Anal EPMAN = 0.5317 Percent difference in input cation/anion balance = -0.0936
Calc EPMCAT = 0.5163 Calc EPMAN = 0.5166 Percent difference in calc cation/anion balance = -0.0613
Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = 0.00103
Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = 0.00100

Input Sigma	Fe3/Fe2 Sigma	NO3/NO2 Sigma	NO3/NH4 Sigma	SO4/S= Sigma	S/S= Sigma	H2O2/O2 Sigma	H2O/O2 Sigma
0.229	0.000	0.229	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000

Input Sigma	Fe3/Fe2 Sigma	NO3/NO2 Sigma	NO3/NH4 Sigma	SO4/S= Sigma	S/S= Sigma	H2O2/O2 Sigma	H2O/O2 Sigma
4.10	0.00	4.10	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00

As5/As3 Sigma	As3/As Sigma	Se6/Se4 Sigma	Se4/Se Sigma	Se/Se= Sigma	U6/U4 Sigma	Sigma
0.229	0.000	-0.167	0.000	9.900	0.000	9.900
4.10	0.00	-2.99	0.00	100.00	0.00	100.00

T	pH	TDS ppm	Effective Ionic Str	pO2 Atm	ppm O2 Atm	pCO2 Atm	ppm CO2 Atm	log pCO2	CO2 Tot	Ncbr Alk	aH2O
9.10	4.743	34.9	0.00100	4.35E-54	1.39E-49	0.00E+00	0.00E+00	0.000	0.00E+00	1.77E-10	1.0000

I	Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Molal	Calc Molal	% of Total	Activity	Act Coeff	-Log Act
50	Al	0.134	0.102	4.978E-06	3.781E-06	75.96	2.765E-06	0.7314	5.558
203	AlHSO4		0.000000		2.566E-12	0.00	2.233E-12	0.8702	11.651
51	AlOH		0.026		5.992E-07	12.04	5.214E-07	0.8702	6.283
52	Al(OH)2		0.003099		5.081E-08	1.02	4.907E-08	0.9658	7.309
181	Al(OH)3		0.000008		1.085E-10	0.00	1.085E-10	1.0002	9.965
53	Al(OH)4		0.000001		1.020E-11	0.00	9.847E-12	0.9658	11.007
58	AlSO4		0.066		5.377E-07	10.80	5.193E-07	0.9658	6.285
59	Al(SO4)2		0.001928		8.801E-09	0.18	8.500E-09	0.9658	8.071
249	As total	0.000414		5.527E-09					
253	AsO3		0.000000		3.698E-35	0.00	2.705E-35	0.7314	34.568
252	HAsO3		0.000000		5.004E-24	0.00	4.354E-24	0.8702	23.361
251	H2AsO3		0.000000		8.424E-14	0.00	8.137E-14	0.9658	13.090
250	H3AsO3aq		0.000489		3.883E-09	70.25	3.883E-09	1.0002	8.411
258	AsO4		0.000000		6.285E-19	0.00	4.597E-19	0.7314	18.338
257	HAsO4		0.000001		6.448E-12	0.12	5.612E-12	0.8702	11.251
256	H2AsO4		0.000230		1.633E-09	29.55	1.577E-09	0.9658	8.802
255	H3AsO4aq		0.000001		4.842E-12	0.09	4.843E-12	1.0002	11.315
0	Ca	3.711	3.593	9.258E-05	8.965E-05	96.83	7.814E-05	0.8717	4.107
81	CaHSO4		0.000037		2.724E-10	0.00	2.631E-10	0.9658	9.580
28	CaOH		0.000000		7.430E-13	0.00	7.176E-13	0.9658	12.144

31	CaSO4 aq	0	0.399		2.932E-06	3.17	2.932E-06	1.0002	5.533
160	Cd	2	0.002378	2.222E-08	2.116E-08	95.24	1.841E-08	0.8702	7.735
173	CdNO3	1	0.000000		8.508E-13	0.00	8.217E-13	0.9658	12.085
167	CdOH	1	0.000000		2.526E-14	0.00	2.439E-14	0.9658	13.613
168	Cd(OH)2	0	0.000000		2.518E-19	0.00	2.519E-19	1.0002	18.599
169	Cd(OH)3	-1	0.000000		1.619E-27	0.00	1.564E-27	0.9658	26.806
170	Cd(OH)4	-2	0.000000		8.862E-37	0.00	7.711E-37	0.8702	36.113
171	Cd2OH	3	0.000000		3.708E-21	0.00	2.712E-21	0.7314	20.567
174	CdSO4 aq	0	0.000220		1.054E-09	4.74	1.054E-09	1.0002	8.977
277	Cd(SO4)2	-2	0.000001		3.239E-12	0.01	2.819E-12	0.8702	11.550
48	Cs	1	0.001537	1.156E-08	1.156E-08	100.00	1.117E-08	0.9658	7.952
127	Cu	1	0.000944		1.485E-08	3.04	1.434E-08	0.9658	7.843
130	Cu	2	0.031	4.893E-07	4.582E-07	93.65	3.987E-07	0.8702	6.399
138	CuOH	1	0.000018		2.284E-10	0.05	2.206E-10	0.9658	9.656
139	Cu(OH)2	0	0.000002		2.550E-11	0.01	2.551E-11	1.0002	10.593
140	Cu(OH)3	-1	0.000000		8.806E-20	0.00	8.505E-20	0.9658	19.070
141	Cu(OH)4	-2	0.000000		1.079E-27	0.00	9.390E-28	0.8702	27.027
142	Cu2(OH)2	2	0.000000		4.625E-15	0.00	4.024E-15	0.8702	14.395
143	CuSO4 aq	0	0.002545		1.595E-08	3.26	1.595E-08	1.0002	7.797
16	Fe total	2	0.128	2.297E-06					
7	Fe	2	0.125		2.240E-06	97.56	1.950E-06	0.8702	5.710
122	FeHSO4	1	0.000001		6.795E-12	0.00	6.563E-12	0.9658	11.183
10	FeOH	1	0.000001		1.007E-11	0.00	9.726E-12	0.9658	11.012
79	Fe(OH)2	0	0.000000		1.244E-18	0.00	1.245E-18	1.0002	17.905
11	Fe(OH)3	-1	0.000000		1.918E-24	0.00	1.853E-24	0.9658	23.732
33	FeSO4 aq	0	0.008521		5.610E-08	2.44	5.611E-08	1.0002	7.251
8	Fe	3	0.000000		1.265E-15	0.00	9.252E-16	0.7314	15.034
123	FeHSO4	2	0.000000		8.990E-20	0.00	7.823E-20	0.8702	19.107
9	FeOH	2	0.000000		1.413E-13	0.00	1.230E-13	0.8702	12.910
76	Fe(OH)2	1	0.000000		1.234E-12	0.00	1.192E-12	0.9658	11.924
77	Fe(OH)3	0	0.000000		4.084E-15	0.00	4.085E-15	1.0002	14.389
78	Fe(OH)4	-1	0.000000		1.087E-19	0.00	1.050E-19	0.9658	18.979
179	Fe2(OH)2	4	0.000000		1.421E-24	0.00	8.147E-25	0.5734	24.089
180	Fe3(OH)4	5	0.000000		2.278E-33	0.00	9.554E-34	0.4194	33.020
14	FeSO4	1	0.000000		1.593E-15	0.00	1.539E-15	0.9658	14.813
108	Fe(SO4)2	-1	0.000000		7.183E-18	0.00	6.937E-18	0.9658	17.159
63	H	1	0.019		1.868E-05	0.00	1.807E-05	0.9674	4.743
3	K	1	0.317	8.116E-06	8.107E-06	99.88	7.829E-06	0.9657	5.106
45	KSO4	-1	0.001264		9.350E-09	0.12	9.030E-09	0.9658	8.044
1	Mg	2	2.711	1.148E-04	1.115E-04	97.16	9.727E-05	0.8723	4.012
18	MgOH	1	0.000000		4.440E-12	0.00	4.289E-12	0.9658	11.368
22	MgSO4 aq	0	0.392		3.254E-06	2.84	3.255E-06	1.0002	5.487
109	Mn	2	0.298	5.556E-06	5.422E-06	97.59	4.718E-06	0.8702	5.326
110	Mn	3	0.000000		2.139E-28	0.00	1.565E-28	0.7314	27.806
118	Mn(NO3)2	0	0.000000		2.289E-15	0.00	2.290E-15	1.0002	14.640
114	MnOH	1	0.000000		1.767E-12	0.00	1.707E-12	0.9658	11.768
115	Mn(OH)3	-1	0.000000		1.312E-26	0.00	1.267E-26	0.9658	25.897
117	MnSO4 aq	0	0.020		1.340E-07	2.41	1.340E-07	1.0002	6.873
2	Na	1	0.807	3.511E-05	3.508E-05	99.90	3.389E-05	0.9660	4.470
43	NaSO4	-1	0.004140		3.478E-08	0.10	3.359E-08	0.9658	7.474
204	Ni	2	0.005048	8.876E-08	8.598E-08	96.87	7.482E-08	0.8702	7.126
208	NiOH	1	0.000000		1.817E-13	0.00	1.755E-13	0.9658	12.756
209	Ni(OH)2	0	0.000000		2.290E-17	0.00	2.291E-17	1.0002	16.640
210	Ni(OH)3	-1	0.000000		1.312E-23	0.00	1.268E-23	0.9658	22.897
211	NiSO4 aq	0	0.000430		2.777E-09	3.13	2.778E-09	1.0002	8.556
283	Ni(SO4)2	-2	0.000000		4.358E-14	0.00	3.793E-14	0.8702	13.421
84	NO3	-1	0.696	1.122E-05	1.122E-05	100.00	1.084E-05	0.9658	4.965
26	OH	-1	0.000003		1.548E-10	0.00	1.495E-10	0.9658	9.825
182	Pb	2	0.000051	2.743E-10	2.474E-10	90.18	2.153E-10	0.8702	9.667
196	PbNO3	1	0.000000		3.572E-14	0.01	3.450E-14	0.9658	13.462
192	PbOH	1	0.000000		2.405E-13	0.09	2.323E-13	0.9658	12.634
193	Pb(OH)2	0	0.000000		4.999E-18	0.00	5.000E-18	1.0002	17.301
194	Pb(OH)3	-1	0.000000		3.289E-24	0.00	3.177E-24	0.9658	23.498
242	Pb(OH)4	-2	0.000000		4.627E-31	0.00	4.027E-31	0.8702	30.395
195	Pb2OH	3	0.000000		1.530E-21	0.00	1.119E-21	0.7314	20.951
200	Pb3(OH)4	2	0.000000		1.140E-35	0.00	9.924E-36	0.8702	35.003
197	PbSO4 aq	0	0.000008		2.663E-11	9.71	2.663E-11	1.0002	10.575
243	Pb(SO4)2	-2	0.000000		3.534E-14	0.01	3.075E-14	0.8702	13.512
94	Rb	1	0.000989	1.157E-08	1.157E-08	100.00	1.117E-08	0.9658	7.952
34	SiO2 tot	0	0.164	2.727E-06					
23	H4SiO4aq	0	0.262		2.727E-06	100.00	2.728E-06	1.0002	5.564
24	H3SiO4	-1	0.000001		1.246E-11	0.00	1.203E-11	0.9658	10.920
25	H2SiO4	-2	0.000000		1.668E-20	0.00	1.451E-20	0.8702	19.838
5	SO4	-2	24.258	2.603E-04	2.525E-04	97.03	2.200E-04	0.8712	3.658
62	HSO4	-1	0.028		2.899E-07	0.11	2.800E-07	0.9658	6.553
87	Sr	2	0.012	1.319E-07	1.280E-07	97.02	1.116E-07	0.8719	6.952
88	SrOH	1	0.000000		3.278E-16	0.00	3.167E-16	0.9662	15.499
314	SrSO4 aq	0	0.000721		3.927E-09	2.98	3.928E-09	1.0002	8.406
316	U total	0	0.000004	1.761E-11					
319	U	3	0.000000		1.119E-42	0.00	8.184E-43	0.7314	42.087
317	U	4	0.000000		4.082E-28	0.00	2.341E-28	0.5734	27.631
362	UNO3	3	0.000000		1.024E-31	0.00	7.486E-32	0.7314	31.126
363	U(NO3)2	2	0.000000		6.302E-36	0.00	5.484E-36	0.8702	35.261
320	UOH	3	0.000000		1.759E-24	0.00	1.287E-24	0.7314	23.890
321	U(OH)2	2	0.000000		8.198E-22	0.00	7.134E-22	0.8702	21.147
322	U(OH)3	1	0.000000		5.539E-20	0.00	5.350E-20	0.9658	19.272
323	U(OH)4	0	0.000000		6.621E-19	0.00	6.623E-19	1.0002	18.179
333	USO4	2	0.000000		1.877E-25	0.00	1.633E-25	0.8702	24.787
334	U(SO4)2	0	0.000000		1.743E-25	0.00	1.744E-25	1.0002	24.759
339	UO2	1	0.000000		4.121E-14	0.23	3.980E-14	0.9658	13.400
318	UO2	2	0.000004		1.368E-11	77.68	1.190E-11	0.8702	10.924
373	UO2NO3	1	0.000000		2.664E-16	0.00	2.573E-16	0.9658	15.590
340	UO2OH	1	0.000000		1.510E-12	8.57	1.458E-12	0.9658	11.836
365	UO2(OH)3	-1	0.000000		1.317E-16	0.00	1.272E-16	0.9658	15.895
366	UO2(OH)4	-2	0.000000		1.282E-25	0.00	1.116E-25	0.8702	24.952

367	(UO2)2OH	3	0.000000			2.138E-20	0.00	1.564E-20	0.7314	19.806
341	UO2)2OH2	2	0.000000			4.520E-19	0.00	3.934E-19	0.8702	18.405
368	UO2)3OH4	2	0.000000			2.286E-26	0.00	1.990E-26	0.8702	25.701
342	UO2)3OH5	1	0.000000			2.352E-26	0.00	2.272E-26	0.9658	25.644
369	UO2)3OH7	-1	0.000000			2.772E-31	0.00	2.678E-31	0.9658	30.572
370	UO2)4OH7	1	0.000000			4.154E-33	0.00	4.012E-33	0.9658	32.397
351	UO2SO4	0	0.000001			2.374E-12	13.49	2.375E-12	1.0002	11.624
352	UO2SO4)2	-2	0.000000			4.116E-15	0.02	3.582E-15	0.8702	14.446
145	Zn	2	0.727	1.157E-05		1.113E-05	96.20	9.683E-06	0.8702	5.014
151	ZnOH	1	0.000014			1.701E-10	0.00	1.643E-10	0.9658	9.784
152	Zn(OH)2	0	0.000000			3.732E-13	0.00	3.733E-13	1.0002	12.428
153	Zn(OH)3	-1	0.000000			6.762E-20	0.00	6.531E-20	0.9658	19.185
154	Zn(OH)4	-2	0.000000			6.582E-28	0.00	5.728E-28	0.8702	27.242
158	ZnSO4 aq	0	0.071			4.388E-07	3.79	4.389E-07	1.0002	6.358
159	Zn(SO4)2	-2	0.000264			1.026E-09	0.01	8.932E-10	0.8702	9.049

VIMSADS, 8/18/2003

Weight ratios from analytical ppm - Mole ratios from analytical molality

Ca/SO4 =	1.4842E-01	Ca/SO4 =	3.5572E-01
Mg/SO4 =	1.1160E-01	Mg/SO4 =	4.4095E-01
Na/SO4 =	3.2289E-02	Na/SO4 =	1.3492E-01
K /SO4 =	1.2694E-02	K /SO4 =	3.1185E-02
Al/SO4 =	5.3719E-03	Al/SO4 =	1.9126E-02
Fe/SO4 =	5.1300E-03	Fe/SO4 =	8.8240E-03
Mn/SO4 =	1.2208E-02	Mn/SO4 =	2.1346E-02
Sr/SO4 =	4.6233E-04	Sr/SO4 =	5.0687E-04
Cs/SO4 =	6.1474E-05	Cs/SO4 =	4.4432E-05
Rb/SO4 =	3.9546E-05	Rb/SO4 =	4.4447E-05
Cu/SO4 =	1.2436E-03	Cu/SO4 =	1.8799E-03
Zn/SO4 =	3.0245E-02	Zn/SO4 =	4.4445E-02
Cd/SO4 =	9.9892E-05	Cd/SO4 =	8.5372E-05
Pb/SO4 =	2.2733E-06	Pb/SO4 =	1.0540E-06
Ni/SO4 =	2.0843E-04	Ni/SO4 =	3.4103E-04
As/SO4 =	1.6562E-05	As/SO4 =	2.1236E-05

Ca/Mg =	1.3299E+00	Ca/Mg =	8.0672E-01
Na/K =	2.5437E+00	Na/K =	4.3263E+00
Zn/Cd =	3.0278E+02	Zn/Cd =	5.2060E+02
Na/Ca =	2.1755E-01	Na/Ca =	3.7928E-01
Sr/Ca =	3.1150E-03	Sr/Ca =	1.4249E-03
Mn/Fe =	2.3798E+00	Mn/Fe =	2.4191E+00
Cu/Fe =	2.4241E-01	Cu/Fe =	2.1304E-01
Zn/Fe =	5.8957E+00	Zn/Fe =	5.0368E+00
Cd/Fe =	1.9472E-02	Cd/Fe =	9.6750E-03
Pb/Fe =	4.4314E-04	Pb/Fe =	1.1944E-04
Ni/Fe =	4.0629E-02	Ni/Fe =	3.8648E-02
As/Fe =	3.2286E-03	As/Fe =	2.4066E-03
U /Fe =	3.2676E-05	U /Fe =	7.6665E-06

VIMSADS, 8/18/2003

Phase	Log IAP/KT	Log IAP	Sigma (A)	Log KT	Sigma (T)
195 a-Cryptomeltn		-248.298			
39 Adularia	-10.960	-32.806		-21.846	
489 AlAsO4, 2H2O	-8.059	-23.896		-15.837	
40 Albite	-13.098	-32.169		-19.071	
157 Allophane (a)	-2.134	0.134		2.268	
158 Allophane (P)	-1.675	0.134		1.809	
140 Al(OH)3 (a)	-3.223	8.671		11.894	
338 Alum k	-12.512	-17.980		-5.468	
50 Alunite	-1.313	-0.638		0.675	
42 Analcime	-13.152	-26.605		-13.453	
384 Anglesite	-5.446	-13.325		-7.879	0.020
17 Anhydrite	-3.428	-7.765		-4.337	
113 Annite	38.289	-49.936		-88.225	
41 Anorthite	-17.057	-37.249		-20.192	
239 Antlerite	-12.173	-3.883		8.290	
497 Arsenolite	-15.145	-16.822		-1.676	
488 As2O5	-31.170	-22.630		8.540	
472 Basaluminite	-1.161	21.539		22.700	
48 Beidellite	-8.450	-56.214		-47.764	
292 Bianchite	-6.913	-8.672		-1.758	
184 Birnessite	-21.763	21.838		43.601	
186 Bixbyite	-27.172	-27.153		0.018	
52 Boehmite	-1.077	8.671		9.748	
240 Brochantite	-16.137	-0.797		15.340	0.160
19 Brucite	-12.485	5.474		17.959	
413 Bunsenite	-11.078	2.360		13.438	
490 Ca3AsO4)2, 4w	-30.091	-48.996		-18.905	
312 Cd metal	-30.160	-15.927		14.233	
320 Cd(OH)2 (a)	-12.836	1.751		14.588	
321 Cd(OH)2 (c)	-11.899	1.751		13.650	0.040
323 Cd3(OH)4SO4	-30.450	-7.890		22.560	
324 Cd3OH)2SO4)2	-27.744	-21.034		6.710	
325 Cd4(OH)6SO4	-34.539	-6.139		28.400	
328 CdSiO3	-13.560	-3.813		9.747	
330 CdSO4, 1H2O	-10.046	-11.392		-1.347	
329 CdSO4	-11.901	-11.392		0.509	
331 CdSO4, 2.7H2O	-9.697	-11.392		-1.695	
143 Celestite	-3.976	-10.610		-6.634	
248 Chalcantinite	-7.357	-10.057		-2.699	

97	Chalcedony	-1.818	-5.564	-3.746	
49	Chlorite 14A	-46.616	28.019	74.635	6.000
125	Chlorite 7A	-50.144	28.019	78.163	6.000
20	Chrysotile	-28.984	5.293	34.277	
498	Claudetite	-15.201	-16.822	-1.621	
29	Clinoenstite	-12.260	-0.090	12.170	
56	Clinoptilolt		-41.018		
577	Coffinite	-6.724	-14.223	-7.499	0.790
99	Cristobalite	-1.750	-5.564	-3.814	
223	Cu metal	-2.472	-11.939	-9.467	
234	Cu(OH)2	-6.183	3.087	9.270	
238	Cu2(OH)3NO3	-13.491	-3.535	9.956	
228	Cu2SO4	-17.583	-19.344	-1.762	
491	Cu3AsO4)2,6w	-20.750	-55.873	-35.123	
243	CuOCuSO4	-19.969	-6.970	12.999	
249	CupricFerrit	-6.000	1.477	7.478	
226	Cuprite	-4.393	-6.201	-1.808	
229	CuprousFerit	4.858	-3.905	-8.763	
247	CuSO4	-13.816	-10.057	3.759	
154	Diaspore	0.773	8.671	7.898	
28	Diopside	-21.505	-0.276	21.230	
420	Diopase	-9.347	-2.478	6.870	
340	Epsomite	-5.413	-7.670	-2.256	
55	Erionite		-34.951		
419	Fe3(OH)8	-18.056	2.166	20.222	
112	Ferrihydrite	-5.696	-0.805	4.891	
27	Forsterite	-24.928	5.384	30.312	
313	Gamma Cd	-30.266	-15.927	14.339	
51	Gibbsite (c)	-0.381	8.671	9.051	0.200
110	Goethite	-0.403	-0.805	-0.402	0.800
293	Goslarite	-6.575	-8.672	-2.096	
111	Greenalite	-20.611	0.199	20.810	
600	Gummit	-12.792	-1.438	11.353	
18	Gypsum	-3.172	-7.765	-4.593	0.020
47	Halloysite	-7.933	6.213	14.146	
187	Hausmannite	-35.028	30.157	65.185	
108	Hematite	1.125	-1.610	-2.734	
45	Illite	-12.024	-54.549	-42.525	
205	Jarosite K	-19.923	-29.065	-9.142	0.300
337	Jarosite H	-25.589	-28.701	-3.113	
204	Jarosite Na	-24.642	-28.428	-3.786	1.000
133	Jarosite(ss)	-19.143	-28.973	-9.830	
471	Jurbanite	-1.243	-4.473	-3.230	
46	Kaolinite	-2.679	6.213	8.893	
43	Kmica	-6.198	8.956	15.155	1.300
241	Langite	-19.222	-0.797	18.425	
371	Larnakite	-13.492	-13.506	-0.014	
128	Laumontite	-15.782	-48.377	-32.595	
147	Leonhardite	-23.280	-96.755	-73.475	
368	Litharge	-13.577	-0.181	13.396	
98	Magadiite	-24.377	-38.677	-14.300	
109	Maghemite	-7.996	-1.610	6.386	
107	Magnetite	-3.654	2.166	5.820	
189	Manganite	-12.341	12.999	25.340	
367	Massicot	-13.784	-0.181	13.603	
339	Melanterite	-6.944	-9.368	-2.423	
388	Minium	-60.798	17.135	77.933	
66	Mirabilite	-10.700	-12.598	-1.898	
134	Mn2(SO4)3	-62.486	-66.584	-4.098	
493	Mn3AsO4)2,8w	-23.947	-52.654	-28.707	
182	MnSO4	-12.292	-8.984	3.308	
326	Monteponite	-13.041	1.751	14.792	
115	Montmoril BF	-10.149	-45.062	-34.913	
116	Montmoril AB	-12.454	-42.142	-29.688	
63	Montmoril Ca	-8.801	-56.238	-47.437	
57	Mordenite		-38.236		
417	Morenosite	-8.302	-10.784	-2.481	
411	Ni(OH)2	-7.183	2.360	9.543	0.100
418	Ni2SiO4	-16.762	-0.844	15.917	
494	Ni3AsO4)2,8w	-32.542	-58.053	-25.511	
412	Ni4(OH)6SO4	-35.704	-3.704	32.000	
185	Nsutite	-20.726	21.838	42.564	
360	Pb metal	-22.112	-17.859	4.253	
389	Pb(OH)2 (c)	-8.909	-0.181	8.728	
393	Pb2O(OH)2	-26.562	-0.362	26.200	
387	Pb2O3	-43.724	17.316	61.040	
383	Pb2SiO4	-26.760	-5.926	20.834	
495	Pb3(AsO4)2	-30.273	-65.676	-35.403	
372	Pb3O2SO4	-24.943	-13.687	11.257	
394	Pb4(OH)6SO4	-34.968	-13.868	21.100	
373	Pb4O3SO4	-37.416	-13.868	23.548	
369	PbO, 0.3H2O	-13.161	-0.181	12.980	
382	PbSiO3	-13.448	-5.745	7.702	
54	Phillipsite	-12.613	-32.487	-19.874	
44	Phlogopite	-37.010	8.037	45.047	3.000
386	Plattnerite	-34.724	17.497	52.220	
539	Portlandite	-18.701	5.379	24.080	
141	Prehnite	-25.310	-37.434	-12.124	
188	Pyrocroite	-11.040	4.160	15.200	
183	Pyrolusite	-22.231	21.838	44.068	
53	Pyrophyllite	-5.442	-53.756	-48.314	
101	Quartz	-1.337	-5.564	-4.228	
200	Rancieite		-120.556		
416	Retgersite	-8.698	-10.784	-2.085	
602	Schoepite	-6.746	-1.438	5.307	0.430

492	Scorodite	-13.122	-33.371	-20.249	
153	Sepiolite(d)	-24.405	-5.745	18.660	
36	Sepiolite(c)	-21.947	-5.745	16.202	
100	Silica gel	-2.363	-5.564	-3.201	
395	SiO2 (a)	-2.714	-5.564	-2.850	
37	Talc	-29.148	-5.835	23.313	2.000
242	Tenorite	-5.163	3.087	8.249	
65	Thenardite	-12.442	-12.597	-0.155	
198	Todorokite		-147.144		
31	Tremolite	-66.959	-6.386	60.573	
574	UO2 (a)	-8.759	-8.659	0.100	0.700
599	UO3 (c)	-9.938	-1.438	8.500	0.370
601	B-UO2(OH)2	-6.930	-1.438	5.491	0.440
576	U3O8 (c)	-15.949	9.380	25.328	1.020
575	U4O9 (c)	-17.163	-16.957	0.207	1.720
591	U(OH)2SO4 c	-18.632	-21.802	-3.170	0.500
573	Uraninite(c)	-4.577	-8.659	-4.082	0.360
632	Uranophane	-20.326	-8.626	11.700	0.600
155	Wairakite	-20.590	-48.377	-27.787	
289	Willemite	-13.328	3.380	16.708	
282	Zincite (c)	-7.571	4.472	12.043	
290	Zincosite	-12.474	-8.672	3.803	
265	Zn metal	-40.482	-13.206	27.276	
275	Zn(OH)2 (e)	-7.028	4.472	11.500	0.030
272	Zn(OH)2 (c)	-7.728	4.472	12.200	
274	Zn(OH)2 (g)	-7.238	4.472	11.710	
273	Zn(OH)2 (b)	-7.278	4.472	11.750	0.020
271	Zn(OH)2 (a)	-7.978	4.472	12.450	
278	Zn2(OH)2SO4	-11.700	-4.200	7.500	
496	Zn3AsO422.5w	-24.171	-51.717	-27.546	
283	Zn3O(SO4)2	-34.451	-12.871	21.580	
279	Zn4(OH)6SO4	-23.655	4.745	28.400	
280	ZnNO3)2,6H2O	-18.157	-14.944	3.212	
281	ZnO (a)	-6.838	4.472	11.310	
288	ZnSiO3	-4.777	-1.092	3.684	
291	ZnSO4, 1H2O	-8.541	-8.672	-0.131	

M6MSAWS, 1/31/2003

```

TEMP      =      10.000000
PH        =      2.669000
EH(0)    =      0.433900
DOC       =      1.298500
DOX      =      0.000000
CORALK   =      0
FLG      =      PPM
DENS     =      1.000000
PRNT     =      3
PUNCH    =      0
EHOPT(1) =      0 Use measured Eh to calculate Fe species distrib
EHOPT(2) =      0 Use measured Eh to calculate Mn species not = +2
EHOPT(3) =      0 Use measured Eh to calculate Cu +1 species
EHOPT(4) =      0 Use measured Eh to calculate As species distrib
EHOPT(5) =      0 Use measured Eh to calculate Se species distrib
EHOPT(6) =      0 Use measured Eh to calculate Ion Activity Products
EHOPT(7) =      0 Use measured Eh to calculate atmos pO2
EHOPT(8) =      0 Use measured Eh to calculate H2S from SO4
EHOPT(9) =      0 Use measured Eh to calculate U species distrib
EMPOX    =      0
ITDS     =      1508.953550
COND     =      1214.000000
SIGMDO   =      0.000000
SIGMEH   =      0.000000
SIGMPH   =      0.000000

```

Species	Index No	Input Concentration
Ca	: 0	: 30.22346000
Mg	: 1	: 32.11305387
Na	: 2	: 2.19538100
K	: 3	: 1.36584500
Cl	: 4	: 0.22585164
SO4	: 5	: 1057.75414800
HCO3	: 6	: 0.00000000
Fe total	: 16	: 277.42355140
H2S aq	: 13	: 0.00000000
CO3	: 17	: 0.00000000
SiO2 tot	: 34	: 10.40075362
NH4	: 38	: 0.00000000
B tot	: 86	: 0.00000000
PO4	: 44	: 0.00000000
Al	: 50	: 21.14998176
F	: 61	: 0.00000000
NO3	: 84	: 2.27547000
Cs	: 48	: 0.00689998
Sr	: 87	: 0.08031246
Rb	: 94	: 0.00360507
Mn	: 109	: 15.50818359
Cu	: 130	: 1.55001747
Zn	: 145	: 28.08748989
Cd	: 160	: 0.28029614
Pb	: 182	: 0.02111824
Ni	: 204	: 0.12647859
As total	: 249	: 4.60245735

U total : 316 : 0.00284529

ITER	S1-AnalCO3	S2-AnalSO4	S3-AnalF	S4-AnalPO4	S5-AnalCL	S6-AnalH2S	S7-AnalFULV	S8-AnalHUM
1	0.000000E+00	2.909262E-03	0.000000E+00	0.000000E+00	2.096690E-08	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
2	0.000000E+00	2.178880E-04	0.000000E+00	0.000000E+00	1.517614E-09	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
3	0.000000E+00	-2.267740E-06	0.000000E+00	0.000000E+00	5.830190E-11	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00

M6MSAWS,1/31/2003 Date = 03/28/2007 Time = 14:34
 DOX = 0.0000 DOC = 1.3 INPUT TDS = 1509.0 Activity H2S calc from SO4 and pe = 2.16E-48
 Anal Cond = 1214.0 Calc Cond = 2306.3 Percent difference in input/calculated conductance = -62.056
 Anal EPMCAT = 20.2209 Anal EPMAN = 22.0983 Percent difference in input cation/anion balance = -8.8725
 Calc EPMCAT = 15.7398 Calc EPMAN = 16.5807 Percent difference in calc cation/anion balance = -5.2039
 Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = 0.04234
 Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = 0.03077

Input Sigma	Sigma	Fe3/Fe2 Sigma	Sigma	NO3/NO2 Sigma	Sigma	NO3/NH4 Sigma	Sigma	SO4/S= Sigma	Sigma	S/S= Sigma	Sigma	Sato H2O2/O2 Sigma	Sigma	H2O/O2
----- Eh -----														
0.434	0.000	0.434	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900
----- pe -----														
7.72	0.00	7.72	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00

As5/As3 Sigma	Sigma	As3/As Sigma	Sigma	Se6/Se4 Sigma	Sigma	Se4/Se Sigma	Sigma	Se/Se= Sigma	Sigma	U6/U4 Sigma	Sigma	Sigma
----- Eh -----												
0.434	0.000	0.008	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	0.434		
----- pe -----												
7.72	0.00	0.14	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	7.72		

Effective
 T 10.00 pH 2.669 TDS ppm 1485.4 Ionic Str 0.03077 pO2 Atm 1.53E-47 ppm O2 Atm 4.90E-43 pCO2 Atm 0.00E+00 ppm CO2 Atm 0.00E+00 log pCO2 0.000 CO2 Tot 0.00E+00 Ncrb Alk 9.53E-12 ah2O 0.9997

I	Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Molal	Calc Molal	% of Total	Activity	Act Coeff	-Log Act	
50	Al	3	21.150	9.157	7.850E-04	3.399E-04	43.30	8.025E-05	0.2361	4.096
203	AlHSO4	2		0.035		2.812E-07	0.04	1.480E-07	0.5265	6.830
51	AlOH	2		0.011		2.579E-07	0.03	1.358E-07	0.5265	6.867
52	Al(OH)2	1		0.000008		1.390E-10	0.00	1.184E-10	0.8518	9.927
181	Al(OH)3	0		0.000000		2.378E-15	0.00	2.395E-15	1.0071	14.621
53	Al(OH)4	-1		0.000000		2.159E-18	0.00	1.839E-18	0.8518	17.735
58	AlSO4	1		41.679		3.392E-04	43.21	2.890E-04	0.8518	3.539
59	Al(SO4)2	-1		23.090		1.055E-04	13.44	8.990E-05	0.8518	4.046
249	As total	0	4.602		6.152E-05					
253	AsO3	-3		0.000000		1.376E-37	0.00	3.249E-38	0.2361	37.488
252	HAsO3	-2		0.000000		1.138E-24	0.00	5.993E-25	0.5265	24.222
251	H2AsO3	-1		0.000000		1.493E-12	0.00	1.272E-12	0.8518	11.896
250	H3AsO3aq	0		0.866		6.885E-06	11.19	6.934E-06	1.0071	5.159
258	AsO4	-3		0.000000		3.209E-18	0.00	7.576E-19	0.2361	18.121
257	HAsO4	-2		0.000284		2.032E-09	0.00	1.070E-09	0.5265	8.971
256	H2AsO4	-1		5.865		4.168E-05	67.74	3.550E-05	0.8518	4.450
255	H3AsO4aq	0		1.837		1.296E-05	21.06	1.305E-05	1.0071	4.884
0	Ca	2	30.223	21.735	7.552E-04	5.431E-04	71.91	2.941E-04	0.5415	3.532
81	CaHSO4	1		0.364		2.655E-06	0.35	2.262E-06	0.8518	5.646
28	CaOH	1		0.000000		2.673E-14	0.00	2.277E-14	0.8518	13.643
31	CaSO4 aq	0		28.483		2.095E-04	27.74	2.110E-04	1.0071	3.676
160	Cd	2	0.280	0.172	2.497E-06	1.536E-06	61.52	8.089E-07	0.5265	6.092
161	CdCl	1		0.000068		4.631E-10	0.02	3.945E-10	0.8518	9.404
162	CdCl2 aq	0		0.000000		8.293E-15	0.00	8.352E-15	1.0071	14.078
163	CdCl3	-1		0.000000		2.625E-20	0.00	2.236E-20	0.8518	19.650
173	CdNO3	1		0.000021		1.189E-10	0.00	1.013E-10	0.8518	9.995
167	CdOH	1		0.000000		1.142E-14	0.00	9.729E-15	0.8518	14.012
168	Cd(OH)2	0		0.000000		7.807E-22	0.00	7.863E-22	1.0071	21.104
169	Cd(OH)3	-1		0.000000		4.832E-32	0.00	4.116E-32	0.8518	31.386
170	Cd(OH)4	-2		0.000000		3.250E-43	0.00	1.711E-43	0.5265	42.767
171	Cd2OH	3		0.000000		1.964E-19	0.00	4.637E-20	0.2361	19.334
172	CdOHClaq	0		0.000000		5.390E-17	0.00	5.428E-17	1.0071	16.265
174	CdSO4 aq	0		0.182		8.765E-07	35.10	8.828E-07	1.0071	6.054
277	Cd(SO4)2	-2		0.018		8.435E-08	3.38	4.441E-08	0.5265	7.353
4	Cl	-1	0.226	0.225	6.380E-06	6.357E-06	99.65	5.383E-06	0.8467	5.269
48	Cs	1	0.006900	0.006900	5.199E-08	5.199E-08	100.00	4.429E-08	0.8518	7.354
127	Cu	1		0.000006		9.257E-11	0.00	7.885E-11	0.8518	10.103
128	CuCl2	-1		0.000000		8.807E-16	0.00	7.502E-16	0.8518	15.125
129	CuCl3	-2		0.000000		1.144E-20	0.00	6.023E-21	0.5265	20.220
130	Cu	2	1.550	1.108	2.443E-05	1.746E-05	71.49	9.195E-06	0.5265	5.036
133	CuCl	1		0.000007		7.217E-11	0.00	6.148E-11	0.8518	10.211
134	CuCl2 aq	0		0.000000		1.488E-16	0.00	1.498E-16	1.0071	15.824
135	CuCl3	-1		0.000000		2.539E-24	0.00	2.163E-24	0.8518	23.665
136	CuCl4	-2		0.000000		7.690E-32	0.00	4.048E-32	0.5265	31.393
138	CuOH	1		0.000004		5.036E-11	0.00	4.289E-11	0.8518	10.368
139	Cu(OH)2	0		0.000000		4.151E-14	0.00	4.181E-14	1.0071	13.379
140	Cu(OH)3	-1		0.000000		1.380E-24	0.00	1.175E-24	0.8518	23.930
141	Cu(OH)4	-2		0.000000		2.078E-34	0.00	1.094E-34	0.5265	33.961
142	Cu2(OH)2	2		0.000000		3.164E-16	0.00	1.666E-16	0.5265	15.778
143	CuSO4 aq	0		1.110		6.966E-06	28.52	7.016E-06	1.0071	5.154

342	UO2)3OH5	1	0.000000		6.018E-30	0.00	5.127E-30	0.8518	29.290	
369	UO2)3OH7	-1	0.000000		4.373E-39	0.00	3.725E-39	0.8518	38.429	
370	UO2)4OH7	1	0.000000		1.082E-38	0.00	9.217E-39	0.8518	38.035	
351	UO2SO4	0	0.002826		7.730E-09	64.57	7.785E-09	1.0071	8.109	
352	UO2SO4)2	-2	0.000199		4.313E-10	3.60	2.271E-10	0.5265	9.644	
145	Zn	2	28.087	18.912	4.303E-04	2.897E-04	67.33	1.525E-04	0.5265	3.817
146	ZnCl	1		0.000130		1.293E-09	0.00	1.101E-09	0.8518	8.958
147	ZnCl2 aq	0		0.000000		5.785E-15	0.00	5.826E-15	1.0071	14.235
148	ZnCl3	-1		0.000000		3.758E-20	0.00	3.201E-20	0.8518	19.495
149	ZnCl4	-2		0.000000		1.447E-25	0.00	7.620E-26	0.5265	25.118
151	ZnOH	1		0.000002		2.764E-11	0.00	2.355E-11	0.8518	10.628
152	Zn(OH)2	0		0.000000		4.150E-16	0.00	4.179E-16	1.0071	15.379
153	Zn(OH)3	-1		0.000000		7.238E-25	0.00	6.165E-25	0.8518	24.210
154	Zn(OH)4	-2		0.000000		8.658E-35	0.00	4.558E-35	0.5265	34.341
155	ZnOHCl aq	0		0.000000		1.259E-14	0.00	1.268E-14	1.0071	13.897
158	ZnSO4 aq	0		21.122		1.310E-04	30.45	1.320E-04	1.0071	3.880
159	Zn(SO4)2	-2		2.464		9.585E-06	2.23	5.046E-06	0.5265	5.297

M6MSAWS, 1/31/2003

Weight ratios from analytical ppm - Mole ratios from analytical molality

Ca/Cl	=	1.3382E+02	Ca/Cl	=	1.1837E+02
Ca/SO4	=	2.8573E-02	Ca/SO4	=	6.8483E-02
Mg/Cl	=	1.4219E+02	Mg/Cl	=	2.0734E+02
Mg/SO4	=	3.0360E-02	Mg/SO4	=	1.1996E-01
Na/Cl	=	9.7205E+00	Na/Cl	=	1.4990E+01
Na/SO4	=	2.0755E-03	Na/SO4	=	8.6724E-03
K /Cl	=	6.0475E+00	K /Cl	=	5.4832E+00
K /SO4	=	1.2913E-03	K /SO4	=	3.1723E-03
Al/Cl	=	9.3645E+01	Al/Cl	=	1.2305E+02
Al/SO4	=	1.9995E-02	Al/SO4	=	7.1188E-02
Fe/Cl	=	1.2283E+03	Fe/Cl	=	7.7978E+02
Fe/SO4	=	2.6228E-01	Fe/SO4	=	4.5114E-01
Mn/Cl	=	6.8665E+01	Mn/Cl	=	4.4312E+01
Mn/SO4	=	1.4661E-02	Mn/SO4	=	2.5636E-02
Sr/Cl	=	3.5560E-01	Sr/Cl	=	1.4388E-01
Sr/SO4	=	7.5927E-05	Sr/SO4	=	8.3242E-05
Cs/Cl	=	3.0551E-02	Cs/Cl	=	8.1496E-03
Cs/SO4	=	6.5232E-06	Cs/SO4	=	4.7149E-06
Rb/Cl	=	1.5962E-02	Rb/Cl	=	6.6211E-03
Rb/SO4	=	3.4082E-06	Rb/SO4	=	3.8306E-06
Cu/Cl	=	6.8630E+00	Cu/Cl	=	3.8289E+00
Cu/SO4	=	1.4654E-03	Cu/SO4	=	2.2152E-03
Zn/Cl	=	1.2436E+02	Zn/Cl	=	6.7447E+01
Zn/SO4	=	2.6554E-02	Zn/SO4	=	3.9021E-02
Cd/Cl	=	1.2411E+00	Cd/Cl	=	3.9145E-01
Cd/SO4	=	2.6499E-04	Cd/SO4	=	2.2647E-04
Pb/Cl	=	9.3505E-02	Pb/Cl	=	1.6000E-02
Pb/SO4	=	1.9965E-05	Pb/SO4	=	9.2567E-06
Ni/Cl	=	5.6001E-01	Ni/Cl	=	3.3817E-01
Ni/SO4	=	1.1957E-04	Ni/SO4	=	1.9565E-04
As/Cl	=	2.0378E+01	As/Cl	=	9.6430E+00
As/SO4	=	4.3512E-03	As/SO4	=	5.5789E-03
Ca/Mg	=	9.4116E-01	Ca/Mg	=	5.7089E-01
Na/K	=	1.6073E+00	Na/K	=	2.7338E+00
Zn/Cd	=	1.0021E+02	Zn/Cd	=	1.7230E+02
Na/Ca	=	7.2638E-02	Na/Ca	=	1.2664E-01
Sr/Ca	=	2.6573E-03	Sr/Ca	=	1.2155E-03
Mn/Fe	=	5.5901E-02	Mn/Fe	=	5.6826E-02
Cu/Fe	=	5.5872E-03	Cu/Fe	=	4.9103E-03
Zn/Fe	=	1.0124E-01	Zn/Fe	=	8.6495E-02
Cd/Fe	=	1.0104E-03	Cd/Fe	=	5.0200E-04
Pb/Fe	=	7.6123E-05	Pb/Fe	=	2.0518E-05
Ni/Fe	=	4.5590E-04	Ni/Fe	=	4.3367E-04
As/Fe	=	1.6590E-02	As/Fe	=	1.2366E-02
U /Fe	=	1.0256E-05	U /Fe	=	2.4063E-06

M6MSAWS, 1/31/2003

Phase	Log IAP/KT	Log IAP	Sigma (A)	Log KT	Sigma (T)
195 a-Cryptomeltn		-247.368			
39 Adularia	-11.776	-33.546		-21.770	
489 AlAsO4, 2H2O	-6.379	-22.216		-15.837	
40 Albite	-14.097	-33.104		-19.008	
157 Allophane (a)	-1.619	-2.835		-1.216	
158 Allophane (P)	-1.492	-2.835		-1.343	
140 Al(OH)3 (a)	-7.918	3.911		11.829	
338 Alum k	-7.945	-13.395		-5.450	
50 Alunite	-6.123	-5.572		0.551	
42 Analcime	-15.939	-29.347		-13.408	
384 Anglesite	-2.134	-10.007		-7.873	0.020
17 Anhydrite	-1.576	-5.912		-4.336	
113 Annite	46.443	-41.628		-88.071	
41 Anorthite	-26.353	-46.517		-20.164	
239 Antlerite	-15.104	-6.814		8.290	
497 Arsenolite	-8.659	-10.318		-1.659	
488 As2O5	-18.290	-9.768		8.521	
237 Atacamite	-15.401	-7.335		8.066	
472 Basaluminite	-14.774	7.926		22.700	
48 Beidellite	-13.375	-60.990		-47.616	
292 Bianchite	-4.439	-6.198		-1.759	

184	Birnessite	-21.417	22.184	43.601	
186	Bixbyite	-29.419	-29.438	-0.019	
52	Boehmite	-5.767	3.911	9.678	
240	Brochantite	-21.853	-6.513	15.340	0.160
19	Brucite	-15.824	2.068	17.892	
413	Bunsenite	-14.123	-0.744	13.379	
490	Ca3AsO4)2,4w	-27.931	-46.836	-18.905	
312	Cd metal	-35.726	-21.537	14.189	
320	Cd(OH)2 (a)	-15.291	-0.754	14.536	
321	Cd(OH)2 (c)	-14.404	-0.754	13.650	0.040
323	Cd3(OH)4SO4	-32.541	-9.981	22.560	
324	Cd3(OH)2SO4)2	-24.409	-17.699	6.710	
325	Cd4(OH)6SO4	-39.135	-10.735	28.400	
317	CdCl2, 1H2O	-14.991	-16.630	-1.639	
316	CdCl2	-16.124	-16.630	-0.506	
318	CdCl2, 2.5H2O	-14.624	-16.630	-2.006	
322	CdOHC1	-12.500	-8.692	3.808	
328	CdSiO3	-14.218	-4.512	9.706	
330	CdSO4, 1H2O	-7.107	-8.472	-1.365	
329	CdSO4	-8.945	-8.472	0.472	
331	CdSO4, 2.7H2O	-6.767	-8.473	-1.706	
143	Celestite	-2.186	-8.817	-6.631	
248	Chalcanthite	-4.721	-7.417	-2.696	
97	Chalcedony	-0.023	-3.758	-3.735	
49	Chlorite 14A	-67.374	6.888	74.262	6.000
125	Chlorite 7A	-70.892	6.888	77.781	6.000
20	Chrysotile	-35.466	-1.312	34.154	
498	Claudeteite	-8.714	-10.318	-1.604	
29	Clinoenstite	-13.810	-1.690	12.120	
56	Clinoptilolt		-38.505		
577	Coffinite	-9.995	-17.528	-7.533	0.790
362	Cotunnite	-13.177	-18.165	-4.987	
99	Cristobalite	0.043	-3.758	-3.801	
223	Cu metal	-8.401	-17.826	-9.425	
234	Cu(OH)2	-8.931	0.301	9.232	
238	Cu2(OH)3NO3	-16.484	-6.571	9.914	
228	Cu2SO4	-20.814	-22.586	-1.773	
491	Cu3AsO4)2,6w	-16.228	-51.351	-35.123	
243	CuOCuSO4	-20.027	-7.115	12.911	
249	CupricFerrit	-7.802	-0.420	7.382	
226	Cuprite	-13.076	-14.869	-1.792	
229	CuprousFerit	0.978	-7.795	-8.772	
247	CuSO4	-11.131	-7.417	3.714	
154	Diaspore	-3.926	3.911	7.837	
28	Diopside	-24.791	-3.641	21.150	
420	Diopase	-10.304	-3.456	6.848	
340	Epsomite	-3.402	-5.651	-2.249	
55	Erionite		-34.984		
419	Fe3(OH)8	-18.300	1.922	20.222	
181	Fe(OH)2.7Cl.3	0.298	-2.742	-3.040	
112	Ferrihydrite	-5.252	-0.361	4.891	
27	Forsterite	-29.814	0.378	30.192	
313	Gamma Cd	-35.832	-21.537	14.294	
51	Gibbsite (c)	-5.084	3.911	8.995	0.200
110	Goethite	0.077	-0.361	-0.438	0.800
293	Goslarite	-4.110	-6.198	-2.088	
111	Greenalite	-20.394	0.416	20.810	
600	Gummite	-14.656	-3.360	11.297	
18	Gypsum	-1.320	-5.912	-4.591	0.020
64	Halite	-10.912	-9.365	1.546	
47	Halloysite	-13.741	0.307	14.048	
187	Hausmannite	-39.951	24.987	64.938	
108	Hematite	2.089	-0.721	-2.810	
45	Illite	-18.295	-60.686	-42.390	
205	Jarosite K	-9.134	-18.387	-9.253	0.300
337	Jarosite H	-13.269	-16.518	-3.249	
204	Jarosite Na	-14.070	-17.945	-3.875	1.000
133	Jarosite(ss)	-8.170	-18.000	-9.830	
471	Jurbanite	-0.577	-3.807	-3.230	
46	Kaolinite	-8.499	0.307	8.806	
43	Kmica	-16.417	-1.408	15.009	1.300
241	Langite	-24.841	-6.513	18.328	
371	Larnakite	-12.266	-12.296	-0.030	
128	Laumontite	-21.535	-54.033	-32.498	
390	Laurionite	-10.850	-10.227	0.623	
147	Leonhardite	-34.813	-108.066	-73.253	
368	Litharge	-15.645	-2.289	13.356	
98	Magadiite	-13.432	-27.732	-14.300	
109	Maghemite	-7.107	-0.721	6.386	
107	Magnetite	-3.774	1.923	5.696	
189	Manganite	-13.547	11.793	25.340	
367	Massicot	-15.851	-2.289	13.562	
230	Melanotalit	-19.783	-15.574	4.208	
339	Melanterite	-2.665	-5.075	-2.410	
388	Minium	-63.764	13.916	77.680	
66	Mirabilite	-8.723	-10.574	-1.851	
134	Mn2(SO4)3	-48.398	-52.592	-4.194	
493	Mn3AsO4)2,8w	-19.345	-48.052	-28.707	
191	MnCl2, 4H2O	-16.510	-14.475	2.035	
182	MnSO4	-9.587	-6.317	3.270	
326	Monteponite	-15.486	-0.754	14.731	
115	Montmoril BF	-11.490	-46.403	-34.913	
116	Montmoril AB	-13.923	-43.611	-29.688	
63	Montmoril Ca	-13.748	-61.041	-47.294	
57	Mordenite		-36.626		

417	Morenosite	-5.989	-8.463	-2.474	
224	Nantokite	-8.225	-15.372	-7.148	
411	Ni(OH)2	-10.362	-0.744	9.618	0.100
418	Ni2SiO4	-21.081	-5.245	15.835	
494	Ni3AsO4)2,8w	-28.976	-54.487	-25.511	
412	Ni4(OH)6SO4	-42.694	-10.694	32.000	
185	Nsutite	-20.380	22.184	42.564	
360	Pb metal	-27.327	-23.072	4.254	
389	Pb(OH)2 (c)	-10.982	-2.289	8.693	
391	Pb2(OH)3Cl	-21.309	-12.516	8.793	
393	Pb2O(OH)2	-30.778	-4.578	26.200	
387	Pb2O3	-44.835	16.205	61.040	
383	Pb2SiO4	-29.105	-8.336	20.770	
495	Pb3(AsO4)2	-23.719	-59.122	-35.403	
372	Pb3O2SO4	-25.791	-14.585	11.206	
394	Pb4(OH)6SO4	-37.975	-16.875	21.100	
373	Pb4O3SO4	-40.336	-16.874	23.462	
369	PbO, 0.3H2O	-15.269	-2.289	12.980	
382	PbSiO3	-13.726	-6.047	7.680	
54	Phillipsite	-13.451	-33.325	-19.874	
44	Phlogopite	-47.970	-3.027	44.942	3.000
386	Plattnerite	-33.552	18.494	52.046	
539	Portlandite	-22.197	1.806	24.004	
141	Prehnite	-36.370	-48.469	-12.098	
188	Pyrocroite	-13.799	1.401	15.200	
183	Pyrolusite	-21.724	22.184	43.908	
53	Pyrophyllite	-7.525	-55.839	-48.314	
101	Quartz	0.455	-3.758	-4.213	
200	Rancieite		-121.778		
416	Retgersite	-6.380	-8.463	-2.083	
602	Schoepite	-8.638	-3.360	5.277	0.430
492	Scorodite	-6.239	-26.488	-20.249	
153	Sepiolite(d)	-25.798	-7.138	18.660	
36	Sepiolite(c)	-23.313	-7.138	16.175	
100	Silica gel	-0.567	-3.758	-3.190	
395	SiO2 (a)	-0.916	-3.758	-2.842	
37	Talc	-32.026	-8.827	23.199	2.000
242	Tenorite	-7.910	0.301	8.212	
65	Thenardite	-10.416	-10.573	-0.157	
198	Todorokite		-150.920		
31	Tremolite	-76.444	-16.109	60.335	
574	UO2 (a)	-13.870	-13.770	0.100	0.700
599	UO3 (c)	-11.812	-3.360	8.452	0.370
601	B-UO2(OH)2	-8.818	-3.360	5.458	0.440
576	U3O8 (c)	-24.786	0.257	25.043	1.020
575	U4O9 (c)	-34.253	-34.297	-0.043	1.720
591	U(OH)2SO4 c	-18.318	-21.488	-3.170	0.500
573	Uraninite(c)	-9.643	-13.770	-4.127	0.360
632	Uranophane	-24.129	-12.429	11.700	0.600
155	Wairakite	-26.310	-54.033	-27.723	
289	Willemite	-17.341	-0.715	16.626	
282	Zincite (c)	-10.468	1.521	11.989	
290	Zincosite	-9.952	-6.197	3.756	
265	Zn metal	-46.447	-19.262	27.185	
275	Zn(OH)2 (e)	-9.979	1.521	11.500	0.030
272	Zn(OH)2 (c)	-10.679	1.521	12.200	
274	Zn(OH)2 (g)	-10.189	1.521	11.710	
273	Zn(OH)2 (b)	-10.229	1.521	11.750	0.020
271	Zn(OH)2 (a)	-10.929	1.521	12.450	
278	Zn2(OH)2SO4	-12.176	-4.676	7.500	
276	Zn2(OH)3Cl	-20.096	-4.896	15.200	
496	Zn3AsO4)2,5w	-20.145	-47.691	-27.546	
283	Zn3O(SO4)2	-32.300	-10.872	21.427	
279	Zn4(OH)6SO4	-30.033	-1.633	28.400	
277	Zn5(OH)8Cl	-46.770	-8.270	38.500	
267	ZnCl2	-22.063	-14.355	7.709	
280	ZnNO3)2,6H2O	-16.052	-12.826	3.226	
281	ZnO (a)	-9.789	1.521	11.310	
288	ZnSiO3	-5.876	-2.236	3.639	
291	ZnSO4, 1H2O	-6.040	-6.197	-0.157	

M6MSADS, 9/19/2003

```

TEMP      = 17.700001
PH        = 2.860000
EH(0)    = 0.287000
DOC       = 3.509500
DOX       = 0.000000
CORALK    = 0
FLG       = PPM
DENS      = 1.000000
PRNT      = 3
PUNCH     = 0
EHOPT(1) = 0 Use measured Eh to calculate Fe species distrib
EHOPT(2) = 0 Use measured Eh to calculate Mn species not = +2
EHOPT(3) = 0 Use measured Eh to calculate Cu +1 species
EHOPT(4) = 0 Use measured Eh to calculate As species distrib
EHOPT(5) = 0 Use measured Eh to calculate Se species distrib
EHOPT(6) = 0 Use measured Eh to calculate Ion Activity Products
EHOPT(7) = 0 Use measured Eh to calculate atmos pO2
EHOPT(8) = 0 Use measured Eh to calculate H2S from SO4
EHOPT(9) = 0 Use measured Eh to calculate U species distrib
EMPOX     = 0

```

ITDS = 11442.396420
 COND = 6980.000000
 SIGMDO = 0.000000
 SIGMEH = 0.000000
 SIGMPH = 0.000000

Species	Index No	Input Concentration
Ca	0	57.84487584
Mg	1	178.56734890
Na	2	4.12400800
K	3	1.26867700
Cl	4	0.00000000
SO4	5	7186.11969200
HCO3	6	0.00000000
Fe total	16	2904.95035900
H2S aq	13	0.00000000
CO3	17	0.00000000
SiO2 tot	34	0.91830767
NH4	38	0.00000000
B tot	86	0.00000000
PO4	44	0.00000000
Al	50	24.58345465
F	61	0.00000000
NO3	84	0.00000000
Cs	48	0.00739781
Sr	87	0.19997662
Ba	89	0.00169248
Rb	94	0.00851247
Mn	109	105.03739620
Cu	130	0.99362356
Zn	145	488.80095660
Cd	160	0.24285212
Pb	182	0.00720725
Ni	204	1.34691693
As total	249	17.75568727
U total	316	0.00127849

ITER	S1-AnalCO3	S2-AnalSO4	S3-AnalF	S4-AnalPO4	S5-AnalCL	S6-AnalH2S	S7-AnalFULV	S8-AnalHUM
1	0.000000E+00	4.155551E-02	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
2	0.000000E+00	7.683794E-03	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
3	0.000000E+00	1.013740E-03	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
4	0.000000E+00	-3.322668E-05	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00

M6MSADS,9/19/2003 Date = 03/28/2007 Time = 14:34
 DOX = 0.0000 DOC = 3.5 INPUT TDS = 11442.4 Activity H2S calc from SO4 and pe = 3.85E-29
 Anal Cond = 6980.0 Calc Cond = 7038.9 Percent difference in input/calculated conductance = -0.840
 Anal EPMCAT = 146.3904 Anal EPMAN = 151.2747 Percent difference in input cation/anion balance = -3.2818
 Calc EPMCAT = 85.8446 Calc EPMAN = 88.1117 Percent difference in calc cation/anion balance = -2.6065
 Total Ionic Strength (T.I.S.) from input data = 0.29825
 Effective Ionic Strength (E.I.S.) from speciation = 0.17101

Input Sigma	Sigma	Fe3/Fe2 Sigma	NO3/NO2 Sigma	NO3/NH4 Sigma	SO4/S= Sigma	S/S= Sigma	Sato H2O2/O2 Sigma	H2O/O2 Sigma
----- Eh -----								
0.287	0.000	0.287	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	9.900
0.000								
----- pe -----								
4.97	0.00	4.97	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00
0.00								
As5/As3 Sigma	As3/As Sigma	Se6/Se4 Sigma	Se4/Se Sigma	Se/Se= Sigma	U6/U4 Sigma	Sigma		
----- Eh -----								
0.287	0.000	0.016	0.000	9.900	0.000	9.900	0.000	0.287
----- pe -----								
4.97	0.00	0.29	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	4.97

Effective
 T pH TDS ppm Ionic Str pO2 Atm ppm O2 Atm pCO2 Atm ppm CO2 Atm log pCO2 CO2 Tot Ncrb Alk aH2O
 17.70 2.860 10972.8 0.17101 5.50E-55 1.76E-50 0.00E+00 0.00E+00 0.000 0.00E+00 7.14E-12 0.9980

I	Species	Anal ppm	Calc ppm	Anal Molal	Calc Molal	% of Total	Activity	Act Coeff	-Log Act
50	Al	3	24.583	6.658	9.212E-04	27.08	2.015E-05	0.0808	4.696
203	AlHSO4	2	0.033	0.033	2.681E-07	0.03	8.764E-08	0.3268	7.057
51	ALOH	2	0.012	0.012	2.736E-07	0.03	8.941E-08	0.3268	7.049
52	Al(OH)2	1	0.000021	0.000021	3.447E-10	0.00	2.606E-10	0.7561	9.584
181	Al(OH)3	0	0.000000	0.000000	1.519E-14	0.00	1.580E-14	1.0402	13.801
53	Al(OH)4	-1	0.000000	0.000000	2.619E-17	0.00	1.980E-17	0.7561	16.703
58	AlSO4	1	40.646	40.646	3.340E-04	36.26	2.526E-04	0.7561	3.598
59	Al(SO4)2	-1	73.148	73.148	3.376E-04	36.64	2.552E-04	0.7561	3.593
249	As total	0	17.756		2.396E-04				
253	AsO3	-3	0.000000	0.000000	1.402E-34	0.00	1.132E-35	0.0808	34.946
252	HAsO3	-2	0.000000	0.000000	3.097E-22	0.00	1.012E-22	0.3268	21.995
251	H2AsO3	-1	0.000016	0.000016	1.279E-10	0.00	9.669E-11	0.7561	10.015
250	H3AsO3aq	0	29.836	29.836	2.395E-04	99.96	2.492E-04	1.0402	3.604

318	UO2	2	0.000195	7.304E-10	13.45	2.387E-10	0.3268	9.622		
340	UO2OH	1	0.000000	9.033E-13	0.02	6.830E-13	0.7561	12.166		
365	UO2(OH)3	-1	0.000000	7.529E-21	0.00	5.693E-21	0.7561	20.245		
366	UO2(OH)4	-2	0.000000	1.996E-31	0.00	6.523E-32	0.3268	31.186		
367	(UO2)2OH	3	0.000000	9.938E-19	0.00	8.027E-20	0.0808	19.095		
341	UO2)2OH2	2	0.000000	1.384E-19	0.00	4.524E-20	0.3268	19.344		
368	UO2)3OH4	2	0.000000	1.365E-29	0.00	4.461E-30	0.3268	29.351		
342	UO2)3OH5	1	0.000000	3.302E-31	0.00	2.496E-31	0.7561	30.603		
369	UO2)3OH7	-1	0.000000	1.771E-40	0.00	1.339E-40	0.7561	39.873		
370	UO2)4OH7	1	0.000000	5.198E-41	0.00	3.930E-41	0.7561	40.406		
351	UO2SO4	0	0.001263	3.489E-09	64.24	3.629E-09	1.0402	8.440		
352	UO2SO4)2	-2	0.000555	1.214E-09	22.35	3.966E-10	0.3268	9.402		
145	Zn	2	488.801	218.408	7.560E-03	3.378E-03	44.68	1.104E-03	0.3268	2.957
151	ZnOH	1	0.000053	6.562E-10	0.00	4.962E-10	0.7561	9.304		
152	Zn(OH)2	0	0.000000	6.985E-15	0.00	7.266E-15	1.0402	14.139		
153	Zn(OH)3	-1	0.000000	2.197E-23	0.00	1.661E-23	0.7561	22.780		
154	Zn(OH)4	-2	0.000000	5.824E-33	0.00	1.904E-33	0.3268	32.720		
158	ZnSO4 aq	0	491.631	3.079E-03	40.73	3.203E-03	1.0402	2.494		
159	Zn(SO4)2	-2	281.499	1.105E-03	14.62	3.613E-04	0.3268	3.442		

M6MSADS, 9/19/2003

Weight ratios from analytical ppm - Mole ratios from analytical molality

Ca/SO4 =	8.0495E-03	Ca/SO4 =	1.9293E-02
Mg/SO4 =	2.4849E-02	Mg/SO4 =	9.8183E-02
Na/SO4 =	5.7389E-04	Na/SO4 =	2.3979E-03
K /SO4 =	1.7655E-04	K /SO4 =	4.3372E-04
Al/SO4 =	3.4210E-03	Al/SO4 =	1.2180E-02
Fe/SO4 =	4.0424E-01	Fe/SO4 =	6.9534E-01
Mn/SO4 =	1.4617E-02	Mn/SO4 =	2.5558E-02
Sr/SO4 =	2.7828E-05	Sr/SO4 =	3.0509E-05
Ba/SO4 =	2.3552E-07	Ba/SO4 =	1.6473E-07
Cs/SO4 =	1.0295E-06	Cs/SO4 =	7.4408E-07
Rb/SO4 =	1.1846E-06	Rb/SO4 =	1.3314E-06
Cu/SO4 =	1.3827E-04	Cu/SO4 =	2.0902E-04
Zn/SO4 =	6.8020E-02	Zn/SO4 =	9.9956E-02
Cd/SO4 =	3.3795E-05	Cd/SO4 =	2.8882E-05
Pb/SO4 =	1.0029E-06	Pb/SO4 =	4.6500E-07
Ni/SO4 =	1.8743E-04	Ni/SO4 =	3.0668E-04
As/SO4 =	2.4708E-03	As/SO4 =	3.1680E-03

Ca/Mg =	3.2394E-01	Ca/Mg =	1.9650E-01
Na/K =	3.2506E+00	Na/K =	5.5288E+00
Zn/Cd =	2.0128E+03	Zn/Cd =	3.4608E+03
Na/Ca =	7.1294E-02	Na/Ca =	1.2429E-01
Sr/Ca =	3.4571E-03	Sr/Ca =	1.5814E-03
Mn/Fe =	3.6158E-02	Mn/Fe =	3.6756E-02
Cu/Fe =	3.4204E-04	Cu/Fe =	3.0060E-04
Zn/Fe =	1.6826E-01	Zn/Fe =	1.4375E-01
Cd/Fe =	8.3599E-05	Cd/Fe =	4.1537E-05
Pb/Fe =	2.4810E-06	Pb/Fe =	6.6875E-07
Ni/Fe =	4.6366E-04	Ni/Fe =	4.4105E-04
As/Fe =	6.1122E-03	As/Fe =	4.5561E-03
U /Fe =	4.4011E-07	U /Fe =	1.0326E-07

M6MSADS, 9/19/2003

Phase	Log IAP/KT	Log IAP	Sigma (A)	Log KT	Sigma (T)
195 a-Cryptomeltn		-272.037			
39 Adularia	-14.593	-35.733		-21.140	
489 AlAsO4, 2H2O	-9.291	-25.128		-15.837	
40 Albite	-16.490	-34.968		-18.478	
157 Allophane (a)	-2.631	-3.526		-0.895	
158 Allophane (P)	-2.473	-3.526		-1.053	
140 Al(OH)3 (a)	-7.406	3.882		11.288	
338 Alum k	-7.823	-13.126		-5.303	
50 Alunite	-4.877	-5.352		-0.476	
42 Analcime	-17.141	-30.177		-13.036	
384 Anglesite	-2.575	-10.404		-7.830	0.020
17 Anhydrite	-1.104	-5.443		-4.339	
113 Annite	45.119	-41.675		-86.794	
41 Anorthite	-26.621	-46.548		-19.927	
239 Antlerite	-15.362	-7.072		8.290	
497 Arsenolite	-5.692	-7.204		-1.512	
488 As2O5	-24.040	-15.672		8.367	
541 Ba3(AsO4)2	-16.464	-66.749		-50.285	
144 Barite	-0.418	-10.512		-10.094	0.020
472 Basaluminite	-14.774	7.926		22.700	
48 Beidellite	-16.309	-62.691		-46.382	
292 Bianchite	-3.083	-4.845		-1.762	
184 Birnessite	-25.630	17.971		43.601	
186 Bixbyite	-31.361	-31.692		-0.331	
52 Boehmite	-5.220	3.883		9.102	
240 Brochantite	-22.236	-6.896		15.340	0.160
19 Brucite	-14.466	2.872		17.339	
413 Bunsenite	-12.535	0.355		12.890	
490 Ca3AsO4)2, 4w	-32.642	-51.547		-18.905	
312 Cd metal	-30.341	-16.520		13.821	
320 Cd(OH)2 (a)	-14.968	-0.856		14.112	
321 Cd(OH)2 (c)	-14.506	-0.856		13.650	0.040
323 Cd3(OH)4SO4	-32.728	-10.168		22.560	
324 Cd3OH)2SO4)2	-24.478	-17.768		6.710	

325	Cd4(OH)6SO4	-39.423	-11.023	28.400	
328	CdSiO3	-15.013	-5.647	9.366	
330	CdSO4, 1H2O	-6.939	-8.457	-1.519	
329	CdSO4	-8.628	-8.456	0.171	
331	CdSO4, 2.7H2O	-6.665	-8.459	-1.794	
143	Celestite	-1.613	-8.233	-6.620	
248	Chalcanthite	-4.762	-7.429	-2.666	
97	Chalcedony	-1.154	-4.792	-3.638	
49	Chlorite 14A	-63.415	7.752	71.167	6.000
125	Chlorite 7A	-66.856	7.752	74.608	6.000
20	Chrysotile	-34.093	-0.967	33.126	
498	Claudeteite	-5.739	-7.204	-1.465	
29	Clinoenstite	-13.630	-1.919	11.711	
56	Clinoptilolt		-42.576		
577	Coffinite	-6.879	-14.689	-7.810	0.790
99	Cristobalite	-1.104	-4.792	-3.688	
223	Cu metal	-3.723	-12.798	-9.075	
234	Cu(OH)2	-8.744	0.176	8.921	
228	Cu2SO4	-15.667	-17.533	-1.866	
491	Cu3AsO4)2,6w	-22.370	-57.493	-35.123	
243	CuOCuSO4	-19.432	-7.248	12.184	
249	CupricFerrit	-9.670	-3.078	6.592	
226	Cuprite	-8.267	-9.932	-1.665	
229	CuprousFerit	2.257	-6.594	-8.850	
247	CuSO4	-10.768	-7.425	3.344	
154	Diaspore	-3.450	3.883	7.333	
28	Diopside	-25.042	-4.553	20.489	
420	Diopase	-11.281	-4.616	6.665	
340	Epsomite	-2.543	-4.735	-2.192	
55	Erionite		-37.367		
419	Fe3(OH)8	-19.743	0.479	20.222	
112	Ferrihydrite	-6.520	-1.629	4.891	
27	Forsterite	-28.245	0.954	29.200	
313	Gamma Cd	-30.443	-16.520	13.924	
51	Gibbsite (c)	-4.648	3.882	8.529	0.200
110	Goethite	-0.895	-1.628	-0.734	0.800
293	Goslarite	-2.825	-4.846	-2.021	
111	Greenalite	-19.182	1.628	20.810	
600	Gummit	-14.729	-3.903	10.826	
18	Gypsum	-0.863	-5.445	-4.582	0.020
47	Halloysite	-15.052	-1.820	13.232	
187	Hausmannite	-40.298	22.584	62.881	
108	Hematite	0.185	-3.255	-3.441	
196	Hollandite		-236.767		
45	Illite	-20.850	-62.123	-41.273	
205	Jarosite K	-11.712	-21.885	-10.172	0.300
337	Jarosite H	-15.715	-20.090	-4.375	
204	Jarosite Na	-16.505	-21.119	-4.614	1.000
133	Jarosite(ss)	-11.673	-21.503	-9.830	
471	Jurbanite	-0.489	-3.719	-3.230	
46	Kaolinite	-9.904	-1.820	8.084	
43	Kmica	-18.319	-4.524	13.795	1.300
241	Langite	-24.416	-6.897	17.519	
371	Larnakite	-13.045	-13.207	-0.162	
128	Laumontite	-24.447	-56.136	-31.689	
147	Leonhardtite	-40.858	-112.271	-71.413	
368	Litharge	-15.824	-2.803	13.021	
98	Magadiite	-20.279	-34.579	-14.300	
109	Maghemite	-9.641	-3.255	6.386	
107	Magnetite	-4.183	0.482	4.665	
189	Manganite	-15.202	10.138	25.340	
367	Massicot	-16.021	-2.803	13.219	
339	Melanterite	-1.568	-3.870	-2.302	
388	Minium	-68.323	7.257	75.580	
66	Mirabilite	-8.208	-9.671	-1.463	
134	Mn2(SO4)3	-49.504	-54.497	-4.992	
493	Mn3AsO4)2,8w	-22.400	-51.107	-28.707	
182	MnSO4	-8.249	-5.295	2.954	
326	Monteponite	-15.080	-0.855	14.225	
115	Montmoril BF	-14.271	-49.184	-34.913	
116	Montmoril AB	-16.701	-46.389	-29.688	
63	Montmoril Ca	-16.716	-62.817	-46.101	
57	Mordenite		-40.179		
417	Morenosite	-4.839	-7.253	-2.414	
411	Ni(OH)2	-9.886	0.354	10.240	0.100
418	Ni2SiO4	-19.236	-4.083	15.154	
494	Ni3AsO4)2,8w	-31.450	-56.961	-25.511	
412	Ni4(OH)6SO4	-38.185	-6.185	32.000	
185	Nsutite	-24.593	17.971	42.564	
360	Pb metal	-22.730	-18.467	4.263	
389	Pb(OH)2 (c)	-11.211	-2.803	8.407	
393	Pb2O(OH)2	-31.806	-5.606	26.200	
387	Pb2O3	-50.980	10.060	61.040	
383	Pb2SiO4	-30.636	-10.397	20.238	
495	Pb3(AsO4)2	-31.023	-66.426	-35.403	
372	Pb3O2SO4	-26.791	-16.009	10.782	
394	Pb4(OH)6SO4	-39.914	-18.814	21.100	
373	Pb4O3SO4	-41.557	-18.812	22.745	
369	PbO, 0.3H2O	-15.783	-2.803	12.980	
382	PbSiO3	-15.085	-7.595	7.490	
54	Phillipsite	-15.478	-35.352	-19.874	
44	Phlogopite	-47.749	-3.670	44.078	3.000
386	Plattnerite	-37.739	12.862	50.601	
539	Portlandite	-21.213	2.158	23.370	
141	Prehnite	-37.297	-49.183	-11.886	

197	Psilomelane		-237.596		
188	Pyrocroite	-12.895	2.305	15.200	
183	Pyrolusite	-24.607	17.971	42.578	
53	Pyrophyllite	-9.978	-58.292	-48.314	
101	Quartz	-0.702	-4.792	-4.090	
200	Rancieite		-133.754		
416	Retgersite	-5.192	-7.252	-2.060	
602	Schoepite	-8.936	-3.905	5.031	0.430
492	Scorodite	-10.390	-30.639	-20.249	
153	Sepiolite (d)	-27.293	-8.633	18.660	
36	Sepiolite (c)	-24.590	-8.633	15.957	
100	Silica gel	-1.692	-4.792	-3.100	
395	SiO2 (a)	-2.019	-4.792	-2.773	
37	Talc	-32.802	-10.550	22.252	2.000
242	Tenorite	-7.723	0.177	7.900	
65	Thenardite	-9.494	-9.662	-0.168	
198	Todorokite		-165.169		
31	Tremolite	-78.011	-19.655	58.356	
574	UO2 (a)	-9.997	-9.897	0.100	0.700
599	UO3 (c)	-11.959	-3.903	8.056	0.370
601	B-UO2(OH)2	-9.084	-3.904	5.180	0.440
576	U3O8 (c)	-21.034	1.638	22.672	1.020
575	U4O9 (c)	-21.804	-23.924	-2.120	1.720
591	U(OH)2SO4 c	-14.330	-17.500	-3.170	0.500
573	Uraninite (c)	-5.390	-9.897	-4.508	0.360
632	Uranophane	-26.935	-15.235	11.700	0.600
155	Wairakite	-28.945	-56.134	-27.189	
289	Willemite	-15.212	0.732	15.944	
282	Zincite (c)	-8.780	2.762	11.542	
290	Zincosite	-8.203	-4.839	3.363	
265	Zn metal	-39.336	-12.903	26.434	
275	Zn(OH)2 (e)	-8.739	2.761	11.500	0.030
272	Zn(OH)2 (c)	-9.439	2.761	12.200	
274	Zn(OH)2 (g)	-8.949	2.761	11.710	
273	Zn(OH)2 (b)	-8.989	2.761	11.750	0.020
271	Zn(OH)2 (a)	-9.689	2.761	12.450	
278	Zn2(OH)2SO4	-9.578	-2.078	7.500	
496	Zn3AsO422.5w	-22.188	-49.734	-27.546	
283	Zn3O(SO4)2	-27.077	-6.917	20.161	
279	Zn4(OH)6SO4	-24.956	3.444	28.400	
281	ZnO (a)	-8.548	2.762	11.310	
288	ZnSiO3	-5.296	-2.030	3.266	
291	ZnSO4, 1H2O	-4.466	-4.840	-0.374	

Annexe 3 : Simulation du bilan hydrologique du Lac Milluni Grande

Le volume d'alimentation en eau de La Paz à partir du lac Milluni Grande a été calculé à partir de la différence entre les débits générés par G9 et la demande en eau de la ville de La Paz.

Tableau A3.I. Bilan hydrologique du lac Milluni Grande. NB : MG, Milluni Grande ; 1, données de la CoBEE fournies par Anne Grousset (*comm. pers.*), 2, selon cette même source, les pertes du canal by pass entre J9 et G9 sont de l'ordre du débit d'entrée (J9), soit 24% ; 3, demande en eau pour fournir La Paz, en fonction des mesures réalisées en G11 ; 4, volume maximal du lac MG selon Ríos (1985), corrigé par le volume de sédiments déposés dans le lac selon cette thèse ; 5, Débit calculé en fonction des mesures réalisées lors de deux saisons contrastées, et en tenant en compte des débits de M1 qui représentent au cours de l'année au moins 25% des débits de recharge du lac MG.

Mois	Débit moyen J9 (m ³ /h) ¹	Débit moyen J9 (l/s)	Débit moyen G9 (m ³ /h) ²	Demande moyenne (m ³ /h) pour canal de l'eau pour La Paz ³	Débit moyen fourni par le Lac MG (m ³ /h)	Volume fourni par mois par le lac MG (m ³)	% que représente du volume du lac fourni en eau pour La Paz	Variation du volume du lac MG (m ³) ⁴
J	1521.26	422.57	1156.16	1483	326.84	235328	2	9785580
F	1360.83	378.01	1034.23	1483	448.77	323116	3	9785580
M	933.08	259.19	709.14	1483	773.86	557178	6	9785580
A	636.62	176.84	483.83	1600	1116.17	803643	8	9785580
M	912.33	253.42	693.37	2000	1306.63	940775	10	9785580
J	351.21	97.56	266.92	2000	1733.08	1247817	13	9660909
J	300.93	83.59	228.71	2200	1971.29	1419330	15	8420285
A	264.93	73.59	201.35	2500	2298.65	1655031	17	6994269
S	341.05	94.74	259.20	3000	2740.80	1973378	20	5306905
O	540.24	150.07	410.58	2000	1589.42	1144379	12	4529539
N	1338.90	371.92	1017.57	1483	465.43	335111	3	4606737
D	1531.93	425.54	1164.27	1483	318.73	229487	2	5414050
J	1700.00	472.22	1292.00	1483	191.00	137520	1	7090930
F	1500.00	416.67	1140.00	1483	343.00	246960	3	7880770
Total annuel						10864572	111	
Mois	% du remplissage du volume du lac MG	Débit moyen entrant au lac MG (l/s) ⁵	Débit moyen entrant au lac MG (m ³ /h)	Volume entrant dans le lac MG par mois (m ³)	% de recharge que représente pour le volume du lac MG	Volumes excédents du lac MG évacués vers le Río Milluni par mois (m ³)	Débit moyen fourni par le Lac MG vers le Río Milluni (m ³ /h)	Débit moyen fourni par le Lac MG vers le Río Milluni (l/s)
J	100	534	1924	1385379	14	1150051	1597	443.69
F	100	382	1377	991217	10	1818152	2525	701.45
M	100	360	1297	933755	10	2194729	3048	846.73
A	100	105	379	272569	3	1663655	2311	641.84
M	100	74	265	190814	2	913695	1269	352.51
J	99	81	291	209451	2	0	0	0
J	86	69	248	178707	2	0	0	0
A	71	88	318	229014	2	0	0	0
S	54	110	397	286014	3	0	0	0
O	46	142	510	367013	4	0	0	0
N	47	159	573	412310	4	0	0	0
D	55	400	1440	1036800	11	0	0	0
J	72	700	2520	1814400	19	0	0	0
F	81	400	1440	1036800	11	0	0	0
Total annuel				6493043	66	7740282		

Annexe 4 : Etude des paramètres physico-chimiques des carottes du Val de Milluni et discussion de leur intérêt pour la caractérisation de la contamination minière

Carottes sédimentaires prélevées en amont de la mine

La première figure (A4.1) présente les trois carottes réalisées dans des lacs en amont de l'activité minière. La sédimentation semble être propre aux conditions environnementales et donc distinctes pour chaque lac (Pata Kkota, P0 ; Jankho Kkota, J0 ; et Ventanani, V0).

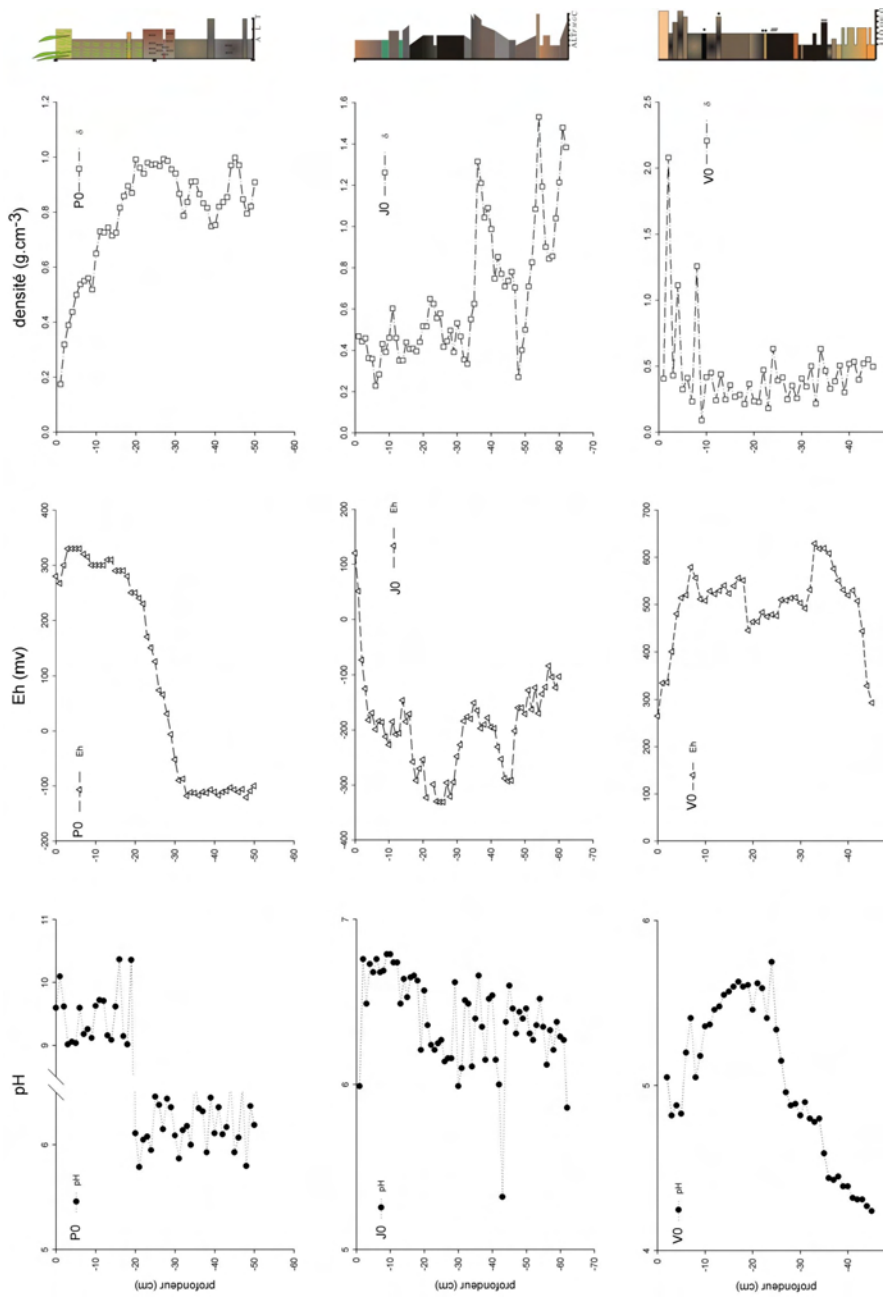


Figure A4.1. Paramètres physico-chimiques (pH, Eh, densité) et colonne lithostratigraphique pour les carottes en amont de la mine de Milluni : Pata Kkota (P0), Jankho Kkota (J0) et Ventanani (V0). NB : A, argile ; L, limon ; T, tourbière ; FMG, sable fin, moyen et grossier, C, caillou ; O, oxydes.

Carotte du lac Pata Kkota

La première carotte présentée est celle du lac Pata Kkota (P0, Fig. II.8 et A4.1), dont les eaux sont de pH neutre à basique compris entre 7.5 et 8 unités. Toutefois, il faut signaler qu'en raison d'une erreur de calibrage, les valeurs de pH de la première section de la carotte (jusqu'à 20 cm profondeur) peuvent être légèrement exagérées (Fig. A4.1), et certainement proches de celles du pH de l'eau. En dehors de ce problème d'étalonnage, le pH est clairement basique à neutre dans les 20 premiers cm de la carotte, et devient stable autour de 6 vers la fin de la carotte. Cette variation du pH est bien reliée à la variation du potentiel d'oxydoréduction (Eh), qui devient moins oxydant à partir de 20 cm de profondeur jusqu'à 29 cm où il atteint des conditions réductrices. Les conditions oxydantes et de pH basique à neutre sont bien corrélées à la présence des racines des plantes aquatiques, très abondantes dans ce lac. De 20 à 30 cm, les racines sont plus rares, bien que la présence de matière organique en décomposition est habituelle.

La densité augmente logiquement avec la profondeur jusqu'à atteindre une valeur comprise entre 0.8 et 1.0 g.cm⁻³ dans l'intervalle 20 à 30 cm de profondeur. Après, les variations de densité restent toujours supérieures à 0.75 g.cm⁻³. Plus en détail, les variations semblent être liées aux variations de caractère lithologique.

Carotte du lac Jankho Kkota

Cette seconde carotte présente aussi des valeurs de pH neutre en surface très proche de celle du lac. Le pH diminue très légèrement avec la profondeur (J0, Fig. II.8 et A4.1). Le potentiel d'oxydoréduction (Eh) passe très vite à des conditions réductrices à partir de 2 cm de profondeur et reste toujours au-dessous -85 mv. Les valeurs d'Eh les plus réductrices sont situées dans les niveaux argileux, alors que l'Eh devient moins réducteur dans les niveaux sableux.

La densité est vraiment très fortement contrôlée par la lithologie. Ainsi les niveaux sableux présentent des valeurs plus élevées, alors que les niveaux argileux présentent des densités plus faibles.

Carotte du lac Ventanani

La carotte du fond géochimique de la mine (V1, Fig. II.8 et A4.1) prélevée dans le lac Ventanani présente un aspect très particulier. A la différence des carottes décrites antérieurement, cette carotte n'enregistre pas des restes de matériaux végétaux ou de niveaux de tourbières. La composition sédimentologique est principalement composée par des oxydes. Cette homogénéité lithologique se reflète dans la densité qui varie très peu le long de la profondeur de la carotte.

Un caractère véritablement étonnant de cette carotte concerne ses valeurs de potentiel d'oxydoréduction qui reste toujours très oxydant, expliquant la couleur orange moutarde présente dans plusieurs niveaux.

Le pH varie légèrement : en surface, les valeurs sont semblables à celle de l'eau du lac, ensuite le pH augmente dans les 20 premiers cm, sans arriver à atteindre la valeur de 6 ; pour finalement diminuer de façon continue jusqu'à des valeurs voisines de 4.

Carottes sédimentaires prélevées en aval de la mine

La figure A4.2 montre les deux carottes prélevées en aval de la mine : dans les déchets miniers de Milluni Chico (M0) et dans le lac Milluni Grande (G0). Ces sédiments échantillonnés partagent en commun des densités très élevées et des couleurs orange et ocre. Leurs pH sont très bas en surface en accord avec les pH existants dans les eaux de surface de ces secteurs.

Carotte du déchet minier de Milluni Chico

Les paramètres physico-chimiques de cette carotte ne varient guère à l'exception du potentiel d'oxydoréduction. Une fois passé les 10 premiers cm superficiels le pH est presque constant autour de 4.5 avec de petites oscillations. Il en est de même pour la densité qui reste autour de la valeur 1.7 g.cm⁻³, à l'exception des niveaux 45 ; 55 et 60 cm (Fig. A4.2), alors que l'Eh varie fortement le long de la colonne sédimentaire sans relation évidente avec les variations lithologiques.

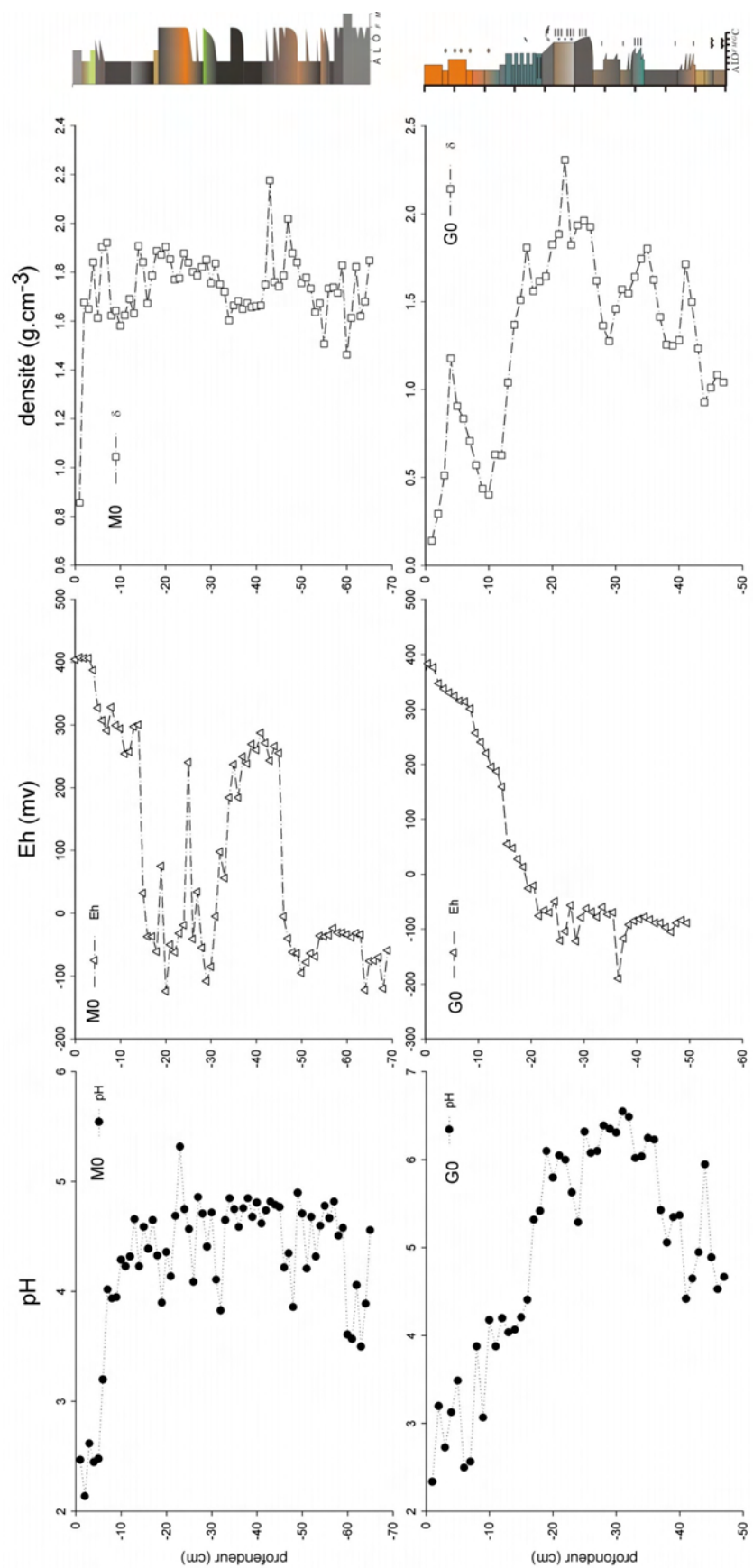


Figure A4.2. Paramètres physico-chimiques (pH, Eh, densité) et colonne lithostratigraphique pour les carottes en aval de la mine de Milluni : dans les déchets miniers de Milluni Chico (M0) et dans le lac de Milluni Grande (G0). NB : A, argile ; O, oxydes ; T, tourbière ; FMG, sable fin, moyen et grossier, C, caillou.

Carotte du lac Milluni Grande

A différence de la carotte précédente les paramètres physico-chimiques varient notablement le long de la carotte (Fig. A4.2). C'est dans cette carotte que le pH varie le plus : en surface les sédiments de la carotte ont un pH de 2.4, valeur qui progresse rapidement jusqu'à pH 6 à 20 cm de profondeur. Ensuite, le pH reste aux alentours de cette valeur jusqu'à presque 40 cm de profondeur, pour diminuer à pH 4.5 à l'extrémité de la carotte. Presque comme une image miroir du pH, l'Eh commence en surface par des valeurs très oxydantes (400 mv) et finit à partir de 20 cm de profondeur par des valeurs réductrices aux alentours de -100 mv. Finalement, la densité montre des variations importantes fortement corrélées aux variations lithologiques.

Carottes prélevées dans des tourbières de la région

Dans la figure V.4 sont présentées trois carottes prélevées dans les tourbières de la région. La tourbière de Zongo (T1) se trouve en amont de la mine (Fig. II.8). Cette tourbière localisée dans le Val de Zongo séparé par un port du voisin Val de Milluni, a été prélevée dans l'intérêt de définir un fond géochimique régional pour la contamination atmosphérique.

La tourbière Milluni Chico-Grande (T3) se trouve au tout début du secteur Milluni Grande (Fig. II.8). Cette tourbière de taille réduite semble être bien développée dans le versant gauche du lac Milluni Grande, à côté d'un secteur d'exploitation minière d'ardoises.

Finalement, la tourbière Milluni Grande Salida (T4) est située à la sortie du système, en aval de la mine ; elle semble ne pas être connectée aux cours d'eau provenant de Milluni Grande.

Les trois tourbières présentent des valeurs de pH entre 4.5 et 6, avec une augmentation du pH en profondeur. En effet, ces milieux riches en matière organique sont habituellement acides. En outre, le potentiel d'oxydoréduction devient très vite réducteur, et en général en profondeur reste en dessous de 0 mv, sauf pour de petites interruptions des niveaux inorganiques clastiques. Logiquement, la densité est en général très faible, et elle augmente seulement quand il existe des intercalations sédimentaires clastiques.

Carotte de la tourbière de Zongo

Cette carotte est bien développée jusqu'à 37 cm, où se trouve la première interruption de son registre par un niveau de quelques centimètres de sables fins à grossiers (T1, Fig. A4.3). Ensuite, la tourbière s'étend jusqu'à 50 cm de profondeur où une nouvelle interruption est présente, mais cette fois de grande épaisseur (20 cm de sables fins). Finalement, des 70 cm jusqu'à la régolithe de fond, la tourbière est présente avec plusieurs intercalations clastiques. La densité reflète bien ces variations de la colonne sédimentaire. Le pH devient plus basique dans le secteur des intercalations clastiques, où le potentiel d'oxydoréduction y est plus oxydant.

Carotte de la tourbière Milluni Chico-Grande

En comparaison à la tourbière de Zongo, cette tourbière a un registre plus homogène (T3, Fig. A4.3). Le pH augmente avec la profondeur, mais très faiblement. Dans les premiers 17 cm, les conditions sont oxydantes, et ensuite elles deviennent réductrices. La densité varie très peu, avec seulement trois variations majeures : à 17 cm de profondeur, où existe une croûte d'oxydes (*hardpan*) ; à 84 cm, où se développe un niveau des sables grossiers et des cailloutis, et au fond de la carotte.

Carotte de la tourbière Milluni Grande Salida

Cette colonne sédimentaire est la plus homogène, avec des rares intercalations des argiles. Probablement, cette homogénéité sédimentaire fait que le pH varie de façon minimale (T4, Fig. A4.3). La densité et le potentiel d'oxydoréduction semblent varier ensemble et être contrôlés par le faible nombre d'intercalations clastiques. Une variation majeure est présente autour de 37-39 cm ; à ce niveau, existent les premières intercalations d'argiles importantes de la carotte. Toutefois, il se peut que la procédure d'échantillonnage pourrait aussi expliquer cette variation, étant donnée que

l'extraction de la carotte a été effectuée en deux temps : un premier allant de surface jusqu'à 38 cm de profondeur, et un second fragment à partir de 39 cm de profondeur jusqu'au fond.

Discussion sur le choix des carottes pour caractériser la contamination minière

Etant donnée que l'analyse géochimique et minéralogique d'une carotte est une tâche d'une grande ampleur, son choix est délicat et fondamental. Les carottes sélectionnées doivent nous permettre de connaître l'historique de la contamination et d'étudier son origine et son évolution. Pour cela quelques facteurs sont importants. La position géographique tout d'abord, et ensuite la variation des paramètres physico-chimiques peuvent fournir une aide pour la sélection des carottes ; mais *in fine*, les carottes doivent aussi pouvoir être datées. Pour le dernier point, la présence de matière organique peut se révéler fondamentale pour la datation à l'aide du ^{14}C .

Dans ce qui suit, sont développées les raisons des choix réalisés.

La carotte de Pata Kkota présente certains inconvénients à être sélectionnée. Le premier des problèmes est la présence de plantes aquatiques qui pénètrent dans le sédiment mou jusqu'à 20 cm de profondeur. Cette perturbation du milieu sédimentaire est clairement révélée par les Eh très oxydants et le pH très élevé mesurés dans ces 20-30 premiers cm. Cela pourrait indiquer que les métaux peuvent être remobilisés par l'activité biologique, et donc leurs distributions ne seraient représentatives du véritable enregistrement sédimentaire. Toutefois, il est vrai que le pH basique à neutre pourrait favoriser la fixation des métaux dans les carbonates, et peut-être que cette séquestration permettrait d'éliminer l'effet potentiel de l'action des plantes. Malheureusement, ce facteur qui est un avantage pour le traçage du comportement des métaux, peut nuire à la datation du ^{14}C , étant donné que la fraction de carbone inorganique peut biaiser cette méthode. Plus en profondeur, la carotte révèle aussi d'autres niveaux avec des inconvénients potentiels, marqués par des valeurs de densité plus élevées (1.0 g.cm^{-3}), ces niveaux aux alentours de 30 et 47 cm montrant de la bioturbation. Cela veut dire que ces sont des niveaux où le taux sédimentaire a été faible et a permis le mélange des sédiments par des organismes, en bénéficiant ainsi d'un meilleur « *package* » du sédiment en produisant des niveaux plus denses. Dans ces niveaux, il est évident que les concentrations en métaux lourds diffèrent de celles déposées au cours de la sédimentation (Boudreau, 1999). Pour ces raisons, cette carotte n'a pas été retenue pour l'étude géochimique, mais étant donnée sa position stratégique ainsi que sa richesse en matière organique, son étude est envisageable si on veut étendre le nombre des carottes étudiées.

La carotte de Jankho Kkota a été prélevée à proximité du point J5 (Fig. II.8). Cette carotte a la particularité de présenter les 30 cm de surface avec une très faible densité, ce qui peut être interprété comme le résultat d'un taux de sédimentation plus élevé qui ne laisse pas de temps suffisant à la diagenèse pour expulser l'eau des sédiments déposés. En outre, cette difficulté peut être liée à ce que cette section est notamment composée par des argiles (grande porosité et faible perméabilité). A partir de 35 cm de profondeur, on trouve des sédiments plus grossiers, et il semble que commence un cycle de sédimentation rythmique avec des paquets de sables couvrant des paquets de moindre épaisseur d'argiles jusqu'au fond de la carotte. Cette carotte semble être intéressante pour l'étude géochimique, mais elle a un inconvénient majeur: il a été montré que le lac Jankho Kkota est le résultat du mélange de différentes sources d'eau, parmi lesquelles celle de la Mine Milluni (voir ch. III). Cette carotte ne peut donc pas être considérée *sensu stricto* comme représentant un fond géochimique, mais pas non plus comme un véritable enregistreur de la contamination car elle se situe en amont des principales décharges de la mine.

La carotte du lac Ventanani n'est pas véritablement utile à la compréhension de l'évolution de la contamination, car l'absence de toute évidence de présence de matière organique révèle déjà un inconvénient majeur pour la dater. Toute la colonne n'est principalement composée que d'oxydes, avec un potentiel d'oxydoréduction extrême (jusqu'à 600 mv). Cette configuration nous montre que ce lac est situé au-dessus du chapeau de fer de la mine. L'augmentation du pH dans les 20 premiers cm peut être due à la précipitation des oxydes de fer dans l'espace interstitiel par saturation des eaux emprisonnées dans les sédiments. Plus en profondeur, la diagenèse pourrait déstabiliser ces oxydes et créer des conditions plus acides. Cette carotte pourrait être d'un intérêt majeur pour comprendre comment cette région minéralisée tamponne la dissolution des sulfures. La carotte du lac Ventanani est sans doute très intéressante, mais pour d'autres finalités que pour celles recherchées.

La carotte réalisée dans les déchets miniers de Milluni Chico (M0) permet d'obtenir une estimation du tonnage en métaux lourds dans les déchets miniers. A l'exception des premiers centimètres très oxydés, elle est constituée d'une série assez répétitive d'argiles, d'oxydes et de sables fins jusqu'au fond de la carotte. Cette homogénéité est visible dans la faible variation de la densité élevée présentée en raison de sa richesse en métaux lourds. A cause de cette homogénéité, elle n'a pas été estimée être d'un véritable intérêt pour étudier l'évolution de la contamination.

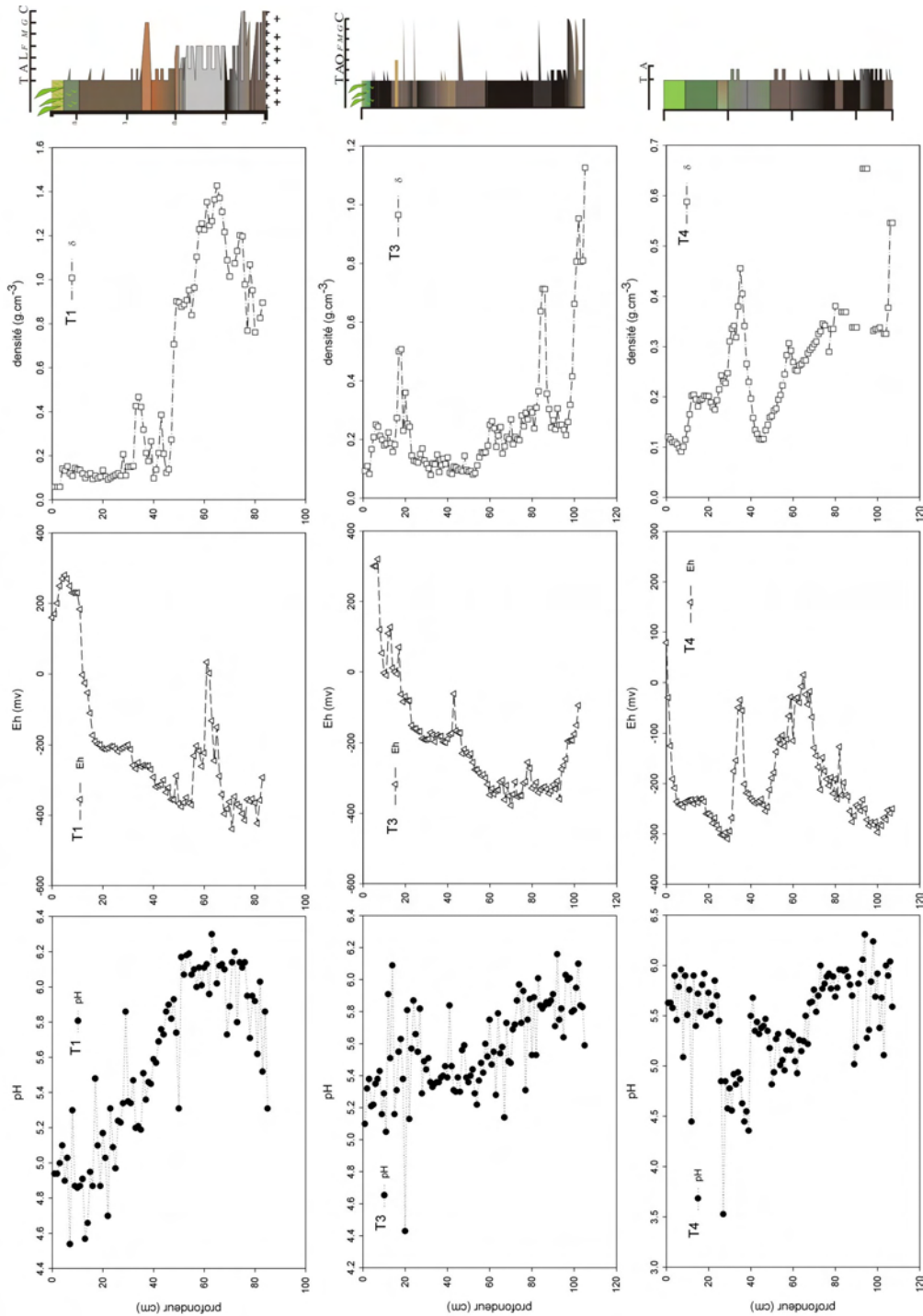


Figure A4.3. Paramètres physico-chimiques (pH, Eh, densité) et colonne lithostratigraphique pour les carottes des tourbières : du Zongo (T1), en amont de la mine, et de Milluni Chico-Grande (T3) et MilluniGrande Salida (T4) en aval de la mine. NB : T, tourbière ; A, argile ; L, limon ; FMG, sabl fin, moyenne et grossier, C, cailloux ; O, oxydes.

La carotte prélevée dans le lac Milluni Grande est située à l'entrée du lac, un peu en aval du delta du lac. Cette carotte est notamment composée par des fractions fines, avec quelques intervalles de sables fins à grossiers. Au fond de la carotte, sont enregistrés les uniques témoins d'exposition à l'air (*mudtracks*) qui pourraient indiquer un milieu peu profond de conditions lacustres. Il a été montré que cette séquence présente une teneur importante de matière organique malgré des conditions très oxydantes en surface. Le pH augmente avec la profondeur et l'Eh diminue, il est donc envisageable de penser que les niveaux plus profonds aient gardé leurs caractéristiques de dépôts et n'aient pas été modifiés par la forte acidité de l'eau du lac. Etant donnée la localisation de cette carotte à la sortie du système de Milluni Chico et à l'entrée du lac Milluni Grande, il semble logique qu'elle ait enregistré et synthétisé les variations environnementales produites par l'activité minière. En raison de ces qualités physico-chimiques et de sa localisation, cette carotte a été choisie pour l'étude géochimique et minéralogique, et elle a été datée à l'aide du ^{210}Pb , ainsi qu'au C14. La datation est en cours pour les niveaux plus profonds.

La carotte de Zongo présente une localisation clé pour étudier les dépôts atmosphériques. Située après le port du Zongo, elle n'a pas d'autre contact avec l'activité minière que l'influence atmosphérique. Le fait que les vents prédominants de la région aillent d'amont en aval laisse présager *a priori* qu'elle peut être considéré comme un niveau de référence de la contamination atmosphérique de la région. Elle est bien développée jusqu'à une profondeur de 50 cm, à partir de laquelle l'influence de sédiments clastiques est très importante. C'est ce qui peut limiter un peu son étendue temporelle. Toutefois, il semble que les tourbières soient plus développées à altitude plus basse. Ainsi, la tourbière Milluni Grande Salida (T4) semble mieux développée que celle de Zongo (T1). Cela pourrait être en relation avec fonte des glaces plus précoce des régions à altitude plus faible ou à une difficulté plus importante des plantes à se développer à plus grande altitude. Il est probable que ces évocations pourront être précisées avec les résultats de la datation du ^{14}C en cours. Cette carotte a été étudiée en raison de son emplacement stratégique.

La tourbière de Milluni Chico-Grandre (T3) a été écartée de l'étude géochimique en raison des fréquentes intercalations clastiques qu'elle présente ; en outre, la proximité du site d'exploitation des ardoises pourrait perturber le signal de la Mine de Milluni.

Finalement, la tourbière de Milluni Grande Salida (T4) est positionnée à la sortie du système et présente un faible nombre d'intercalations clastiques, uniquement composées d'argiles. Elle est isolée par rapport au système de drainage de la vallée et se trouve en aval des vents prédominants par rapport à l'activité minière. Pour toutes ces raisons, la tourbière de Milluni Grande Salida (T4) semble idéale pour étudier l'évolution de la contamination atmosphérique produite par l'exploitation de la mine de Milluni.

Annexe 5 - Résumé des méthodologies et détail des échantillons analysés

Ech	Caractéristiques du site échantillonné	Echantillons clefs	LAT. S	LONG. W	Jaugeage débit	Chimie phase dissoute	Chimie MES	Chimie sédiments, déchets et roches	DRX	MEB	Microsonde	EXAFS	Microscopie optique et de réflexion	Datation et isotopie	Extraction Séquentielle
Z1	Cours d'eau rive droite du lac Zongo		nd	nd											
T1	Tourbière de Zongo	Tourbière hors du site Minier de Milluni	-16.33456	-68.13838											
P1	Cours d'eau en amont du lac Pata Kkota provenant du granite Huayna Potosi	Fond Géochimique de la région granitique	-16.29051	-68.12556											
P2	Cours d'eau en amont du lac Pata Kkota provenant des roches métamorphisées		-16.29051	-68.12556											
P5	Cours d'eau effluent du lac Pata Kkota		-16.29051	-68.12556											
P0	Lac Pata Kkota		-16.29753	-68.13273											
J5	Cours d'eau rive gauche lac Jankho Kkota		-16.29051	-68.12556											
J7	Cours d'eau rive droite lac Jankho Kkota		-16.29051	-68.12556											
T2	Tourbière dans la rive droite du lac Jankho Kkota		-16.29051	-68.12556											
J8	Canal d'eau rive gauche lac Jankho Kkota provenant de la mine		-16.3183	-68.14185											
J9	Canal d'eau effluent du lac Jankho Kkota		-16.31713	-68.15101											
J10	Cours d'eau effluent du lac Jankho Kkota		-16.31713	-68.15101											
J0	Lac Jankho Kkota		-16.31551	-68.14337											
G9	Canal d'eau effluent du lac Jankho Kkota		-16.31713	-68.15101											
V0	Lac Ventanani		-16.33830	-68.13823											
V1	Cours d'eau effluent du lac Ventanani	Fond Géochimique de la région minéralisée, sans activité minière	-16.33405	-68.03652											
M1	Drainage acide principal de la mine		-16.31667	-68.15102											
M2	Canal principal dans les déchets de Milluni Chico effluent de la laquette en amont de la mine	Sédiments de l'amont mélangés avec des déchets miniers frais	-16.32085	-68.15288											
M3	Cours d'eau en aval de Ventanani		-16.31667	-68.1505											
M4	Drainage acide secondaire de la mine		-16.3219	-68.1502											
M6	Cours d'eau dans les déchets miniers très oxydés	Déchets miniers très oxydés	-16.32117	-68.1515											
M7	Cours d'eau rive droite de Milluni Chico		-16.33352	-68.16757											
M8	Cours d'eau effluent du lac Milluni Chico		-16.33792	-68.15558											
M9	Déchets miniers éloignés de la mine	Déchets miniers éloignés de la mine - sels sulphatés	nd	nd											
M10	Déchets frais de la mine	Déchets miniers frais	nd	nd											
M0	Déchets miniers oxydés		-16.32923	-68.15722											
Roches Minéralisation	7 échantillons de roches de la Mine de Milluni	Roches riches en sulfures	nd	nd											
Granite Huayna Potosi	Roches granitiques		nd	nd											

Annexe 5 - Résumé des méthodologies et détail des échantillons analysés

Ech	Caractéristiques du site échantillonné	Echantillons clefs	LAT. S	LONG. W	Jaugeage débit	Chimie phase dissoute	Chimie MES	Chimie sédiments, déchets et roches	DRX	MEB	Microsonde	EXAFS	Microscopie optique et de réflexion	Datation et isotopie	Extraction Séquentielle
Fm. Amurata	Roches sédimentaires cambro-ordoviciennes		nd	nd											
Fm. Cancharini	Roches sédimentaires ordoviciennes		nd	nd											
Fm. Uncia	Pélites ordoviciennes		nd	nd											
Fm. Catavi	Grès silurien		nd	nd											
Sidérite	Phase minérale carbonatée		nd	nd											
Galène	Sulfure très sensible à l'altération		nd	nd											
C1	Cours d'eau effluent de lac Churumani		nd	nd											
G1	Cours d'eau rive gauche Milluni Grande		-16.33792	-68.15558											
G2	Cours d'eau rive gauche Milluni Grande		-16.3374	-68.153717											
G3	Cours d'eau rive gauche Milluni Grande		-16.33978	-68.15203											
T3	Tourbière Lac Milluni Grande		-16.33978	-68.15203											
G4	Cours d'eau rive gauche Milluni Grande		-16.34282	-68.15288											
G5	Cours d'eau rive gauche Milluni Grande		-16.3515	-68.15243											
G6	Cours d'eau rive gauche Milluni Grande		-16.35097	-68.15275											
G7	Cours d'eau rive gauche Milluni Grande		-16.35332	-68.15405											
G8	Cours d'eau effluent du lac Milluni Grande	Sédiments en aval de la mine très riches en oxydes et avec une teneur importante en MO	-16.35917	-68.15897											
G11	Canal d'eau pour l'alimentation en eau de La Paz	Sédiments de fond	-16.35925	-68.15897											
G12	Rivière Milluni en aval du lac Milluni Grande		-16.37632	-68.16763											
G0	Lac Milluni Grande	Carotte de sédiment lacustre	-16.32194	-68.15830											
G13	Rivière Milluni en aval du lac Milluni Grande, point de traitement des eaux à la chaud		nd	nd											
T4	Tourbière Milluni Grande Salida	Tourbière en aval du site minier de Milluni	-16.38665	-68.17345											

N B : en gris, procédures appliquées sur les échantillons ; nd : pas de données

Auteur : Matías Miguel SALVARREDY ARANGUREN

Titre : Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers
Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique.

Directrice de Thèse : Anne Probst

Co-Directeur : Marc Roulet

Résumé :

Sur le site minier de Milluni (Bolivie, Altiplano, 4800 m asl), la contamination des eaux de surface et des sédiments par les métaux lourds a été étudiée en combinant des approches géochimiques, minéralogiques et hydrochimiques. Pour les différents métaux, les sources minérales de la contamination ont été établies, ainsi que les processus géochimiques d'altération des minéraux primaires en minéraux tertiaires. La compréhension des mécanismes géochimiques en jeu et les bilans réalisés ont permis de déterminer les origines et les modes de transport et de contrôle des métaux dans cet environnement. Enfin, les carottages des sédiments lacustres et des tourbières ont permis d'évaluer l'évolution historique de la contamination en métaux lourds, notamment au cours du siècle dernier.

Mots clés :

Métaux Lourds ; Déchets miniers ; Géochimie ; Eaux de surface ; Sédiments ; Archives Environnementales ; Tourbières ; Zn ; Cd ; As ; Sn ; Pb ; Fe ; Mn ; Cu ; Changement climatique ; Altiplano ; Bolivie

Abstract:

Heavy metal contamination has been investigated in the Milluni Valley (Bolivia, High Plateau, 4800 m asl) combining geochemical, mineralogical and hydrochemical approaches. For each metal, the mineral source was determined, as well as the geochemical process leading to the weathering of primary minerals into tertiary minerals. The knowledge of the ongoing geochemical processes and of the hydrochemical budgets allowed to determining the origin, the transport pathways and the control parameters of the metals in this environment. Finally, the cores in lake sediments and in peat-bogs of the valley allowed assessing the historical behaviour of heavy metal contamination, especially during the last century.

Keywords:

Heavy Metals; Mining wastes; Geochemistry; Surface Waters; Sediments; Environmental archives; Peat Bogs; Zn; Cd; As; Sn; Pb; Fe; Mn; Cu; Climate Change; Altiplano; Bolivia

Laboratoire de Mécanismes et Transferts en Géologie
14, avenue Edouard Belin
31 400 Toulouse
