



SOGEREM
CARRIERE DE FLUORINE DE MONTROC (81)

**COMPORTEMENT HYDROGEOCHIMIQUE
DES EAUX DE DRAINAGE MINIER**

R 31569 MPY/4S 90

**par A. GADALIA
J. RICARD**

Toulouse, octobre 1990

BRGM - MIDI-PYRÉNÉES

Avenue Pierre-Georges-Lafécôère - 31400 Toulouse, France
Tél.: (33) 61.52.12.14 - Télécopieur : (33) 61.25.67.76

SOGEREM
CARRIERE DE FLUORINE DE MONTROC (81)

COMPORTEMENT HYDROCHIMIQUE DES EAUX DE DRAINAGE MINIER

A. GADALIA et J. RICARD

R E S U M E

La SOGEREM exploite à ciel ouvert un gisement de fluorine à Montroc dans le Tarn. Elle a soumis au BRGM deux problèmes :

- d'une part déterminer l'origine et les possibilités d'élimination de dépôts colmatant des canalisations d'évacuation d'eaux de drainage minier,

- d'autre part évaluer les conséquences du comblement d'un trou formé par les remblais (Méjane) et par où s'écoulent les eaux de drainage minier.

L'étude qui suit s'est d'abord attachée à caractériser les différents types d'interaction eaux-roches qui déterminent la chimie de l'eau à chaque étape de son transit dans les formations géologiques et minières de Montroc. La première étape-clé est marquée simultanément par :

- la dissolution et l'oxydation des sulfures contenus dans les remblais ce qui induit une acidification des eaux.

- par la dissolution de fluorine ; l'eau surchargée en fluor devient alors fortement complexante vis-à-vis de l'aluminium, de la silice et du fer.

Ces deux processus (acidification et complexation) concourent à solubiliser une grande quantité de fer et d'autres métaux lors de l'infiltration et du ruissellement des eaux météoriques.

La seconde étape majeure se produit à l'émergence des eaux issues des remblais. L'oxydation à l'atmosphère de ces eaux provoque la précipitation d'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$. Cette précipitation demeure limitée car elle s'accompagne d'acidification et s'effectue dans des eaux qui conservent une forte capacité complexante. Elle ne s'en poursuit pas moins tout le long du trajet de l'évacuation des eaux de drainage minier et explique le colmatage du tuyaux conduisant à la station de traitement des eaux.

Pour éviter la formation de ces dépôts trois possibilités s'offrent à nous :

- traiter les eaux à la chaux à l'entrée de la canalisation ; la remontée du pH devant alors être suffisante pour faire précipiter $\text{Fe}(\text{OH})_3$ tout en diminuant simultanément les teneurs en fluor et manganèse. Les eaux du drain sont captées et traitées.

- oxygéner les eaux à l'entrée de la canalisation selon les méthodes classiques de déferrisation mais avec une efficacité certainement limitée sur des eaux déjà quasi-saturées en oxygène, acides et complexantes.

- maintenir les eaux issues des remblais à un niveau réduit : le fer resterait alors à l'état dissous ; cela suppose de limiter au maximum les contacts potentiels eau-atmosphère avant la sortie du tuyau. Cela semble compatible avec le projet de comblement du trou Méjane moyennant certaines précautions et un contrôle périodique

REALISATION DE L'ETUDE

A. GADALIA ET J. RICARD

Outre le résumé, ce rapport contient : 19 pages de texte + 16 figures + 8 tableaux + 3 annexes.

TABLE DES MATIERES

1 - Introduction

1.1 - Objet de l'étude

1.2 - Déroulement des travaux

2 - Rappel des travaux antérieurs

2.1 - Géologie du site

2.2 - Hydrogéologie du site

2.3 - Minéralogie du site

3 - Méthodes et moyens

3.1 - Sélection des paramètres et des échantillons

3.2 - Campagne de mesures et d'échantillonnage

3.3 - Analyses et traitement des résultats

4 - Résultats

5 - Conclusions - Recommandations

5.1 - Les dépôts

5.2 - Stabilité des remblais

6 - Argumentaire

6.1 - Caractérisation des échantillons d'eau

6.1.1 - Paramètres physico-chimiques et analyses chimiques

6.1.1.1 - Puits d'alimentation en eau dans les colluvions (E1)

6.1.1.2 - Source au contact du filon (E2)

6.1.1.3 - Echantillons provenant de la zone comprise entre le Trou Méjane et le Dadou et la station de traitement (E4 à E8)

6.1.2 - Remarques sur les variations de composition chimique

6.2 - Caractérisation des étapes et des processus d'évolution

6.2.1 - Interaction eaux-météoriques/colluvions

6.2.2 - Interaction eaux d'infiltration/formations filoniennes

6.2.3 - Interaction eaux peu minéralisées/remblais

Etape 1

Etape 2

Etape 3

6.3 - Distribution des espèces dissoutes et niveaux de saturation

6.3.1 - Eaux des colluvions (E_1)

6.3.2 - Eau de source filonienne (E_2)

6.3.2.1 - Le problème de la prise en compte du fluor dissous

6.3.2.2 - Les espèces dissoutes dans E_2

6.3.2.3 - Les niveaux et la nature des saturations

6.3.2.4 - Modification artificielle des conditions redox

6.3.3 - Eaux de Méjane à la station de traitement (E_4 à E_6)

6.3.3.1 - Espèces dissoutes - complexes

6.3.3.2 - Niveaux et nature des saturations

6.3.3.3 - Modification artificielle des conditions redox

6.4 - Caractérisation des dépôts du tuyau en PVC

6.4.1 - Analyse chimique

6.4.2 - Analyse diffractométrique - X

6.4.3 - Mécanisme de dépôt

6.4.3.1 - Comment et où

6.4.3.2 - A quelle vitesse ?

6.4.4 - Conclusions sur les dépôts

*

* *

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau 1 A : Analyses d'eaux échantillonnées le 2 et le 3.07.90
(concentration en mg/l)
- Tableau 1 B : Analyses d'eaux échantillonnées le 2 et le 3.07.90
(concentration en millimoles)
- Tableau 1 C : Analyses d'eaux échantillonnées début septembre 1990
- Tableau 2 A : Calcul de spéciation par EQ3N sur l'échantillon E6 "fluor
total"
- Tableau 2 B : Calcul de spéciation par EQ3N sur l'échantillon E6 "fluor
en F⁻ libre
- Tableau 3 A : Récapitulatif des calculs de saturation par EQ3N "fluor
total"
- Tableau 3 B : Récapitulatif des calculs de saturation par EQ3N " F⁻
libre"
- Tableau 4 : Analyse chimique des dépôts (en pourcentage pondéral)
- Tableau 5 : Processus d'interaction eau/roches

LISTE DES FIGURES

- Fig. 1 : Plan de situation générale de la carrière de MONTROC
- Fig 2 : Plan de masse de la carrière de MONTROC et situation des
points caractéristiques
- Fig. 3.1
à 3.10 : Diagrammes binaires
- Fig. 4 A : Circulation schématique des eaux de MONTROC
- Fig. 4 B : Variation du potentiel redox
- Fig. 5 : Champ de prédominance des complexes fluorés de l'aluminium
- Fig. 6 : Adsorption de F⁻ sur δ -(Al(OH)₃) en fonction du pH.

LISTE DES ANNEXES

- Annexe 1 : Résultats de l'analyse bactériologique
- Annexe 2 : Résultats de l'analyse diffractométrique - X
- Annexe 3 : Références bibliographiques

1 - INTRODUCTION

1.1 - OBJET DE L'ETUDE

La SOGEREM exploite à Montroc (81), à ciel ouvert, un filon minéralisé essentiellement en fluorine. La morphologie, l'hydrographie du site ainsi que la nature des terrains ont été modifiées au cours de l'avancée des travaux miniers. Depuis la création de carrières et de remblais les eaux météoriques ou percolent à travers des déblais minéralisés ou ruissellent. Elles sont, pour une large partie, recueillies puis canalisées vers une station d'épuration (ST)). Des tuyaux de cette canalisation ont été obstrués par des dépôts. Le premier problème auquel est confrontée la Direction de la mine de Montroc est d'élucider l'origine de ces dépôts et de proposer un moyen d'éviter le colmatage des conduites d'eau. Le second est de préciser les conséquences du comblement du trou résiduel de Méjane.

1.2 - DEROULEMENT DES TRAVAUX

Le BRGM sollicité pour résoudre ces problèmes les a abordés par une meilleure approche des processus d'interaction eaux-solides sur le site de Montroc. Cette intervention a été réalisée en 5 phases :

- recueil des données disponibles fin juin 1990
- mesures et échantillonnage in situ du 2 au 4 juillet 1990
- analyses au laboratoire en juillet et août 1990
- traitement informatique des résultats fin août 1990
- rédaction du rapport en septembre 1990.

2 - RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS

2.1 - GEOLOGIE DU SITE

Le filon exploité par la SOGEREM est orienté E-W avec un fort pendage nord ; il s'appuie au sud contre un dyke de quartz, lui-même formant la limite nord des schistes verts ; situés au nord du filon, les schistes noirs constituent l'essentiel des terrains excavés et des remblais. L'ensemble est recouvert en discordance par des colluvions d'épaisseur et de granulométrie variables.

Le remblaiement de la vallée du Rec del Bouys, petit affluent du Dadou qui délimite l'amont de l'exploitation (Trou Méjane), est en cours. Au nord de la découverte des remblais forment un talus au pied duquel se termine le plan d'eau de Rasisse alimenté par le Dadou. Ajoutons que les boues résiduelles de la STEP sont également mélangées à ces remblais.

2.2 - HYDROGEOLOGIE DU SITE

Les eaux météoriques tombant sur le site suivent plusieurs itinéraires pour arriver jusqu'au Dadou, soit dans le plan d'eau de Rasisse, soit en aval :

- infiltration à travers les colluvions, les schistes verts, la zone filonienne ; l'eau ressort en fond de fosse, est pompée et envoyée vers la station de traitement.

- ruissellement sur les schistes noirs et les schistes verts des flancs de la fosse ; la majeure partie de ce flux rejoint l'eau pompée en fond de fosse et envoyée vers la station de traitement : le reste pour partie ruisselle naturellement vers le plan d'eau de Rasisse, et pour partie est pompé séparément et envoyé vers la S.T.

- ruissellement en amont de la zone d'exploitation vers le Rec del Bouys ou ses affluents canalisés pour éviter le transit dans les zones de travaux miniers ; les canaux de détournement rejoignent le Dadou en amont du plan d'eau de Rasisse.

- ruissellement et infiltration à travers les remblais des dépôts de Méjane ; l'eau est évacuée principalement par un collecteur (buse) depuis le trou résiduel de Méjane et pour une très faible part par un drain mis en place à la base des remblais. L'eau du collecteur et du drain est évacuée vers la ST par un tuyau en PVC puis un fossé à l'air libre.

- toute l'eau traitée dans la S.T. est actuellement évacuée vers le Dadou en aval du plan d'eau de Rasisse.

2.3 - MINERALOGIE DU SITE

L'inventaire minéralogique (Pierrot et Al, 1976) de la zone filonienne montre, en dehors du quartz et de la fluorine, en quantités abondantes, de plus rares minéralisations de :

- pyrite FeS_2
- chalcopryrite CuFeS_2
- chalcocite Cu_2S
- malachite $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$
- covellite CuS
- goethite FeO OH
- limonite $\text{Fe}(\text{OH})_3$
- siderite FeCO_3

et encore plus rarement de

- barytine BaSO_4
- chalcanthite $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- galène PbS
- cuivre natif Cu
- bornite Cu_5FeS_4

Il faudrait y ajouter les paragenèses présentes dans les schistes noirs et verts ainsi qu'éventuellement dans les colluvions. Notons seulement que la pyrite au moins est présente dans les schistes noirs.

Nous sommes donc surtout en présence de minéralisations siliceuses fluorées, sulfureuses de fer et de cuivre.

3 - METHODES ET MOYENS

La résolution du problème de colmatage du tuyau d'évacuation des eaux issues du Trou Méjane vers la S.T. passe par la connaissance des conditions physico-chimiques d'évolution de ces eaux.

3.1 - SELECTION DES PARAMETRES ET DES ECHANTILLONS

Dans un premier temps il est nécessaire de sélectionner :

- les paramètres à mesurer et à analyser
- les points clés d'échantillonnage et de mesure

Les paramètres choisis pour les eaux ont été :

- d'une part les caractéristiques physico-chimiques non conservatives (température, conductivité, pH, potentiel d'oxydo-réduction Eh, oxygène dissous et alcalinité)
- d'autre part les éléments majeurs (Na, K, Ca, Mg, Cl, SO_4 , NO_3 , NH_4 , F, SiO_2 , PO_4 , NO_2) les éléments traces (Fe,

Al, Mn, Cd, Co, B, Ba, Sr, Li, et le Carbone organique dissous (COD).

Pour les dépôts solides colmatant le tuyau les compositions chimiques et minéralogiques étaient indispensables.

Les points clés d'échantillonnage et de mesure devaient concerner :

- d'une part les entrées et sorties d'eau du système formé par les eaux du site minier,
- d'autre part les eaux circulant au sein des terrains miniers (remblais).

Les points sélectionnés ont donc été (fig. 2) :

- E1, E2 : entrée des terrains miniers
- E4, E5, E7 : sortie des terrains miniers et entrée dans les canalisations
- E6, E8 : sortie des canalisations.

Soit 7 échantillons d'eau et 1 de dépôt prélevé à l'intérieur du tuyau PVC en 250 mm. La lacune d'échantillon d'eau de circulation souterraine s'explique par l'absence de piézomètre dans les remblais où le prélèvement fut possible.

3.2 - CAMPAGNE DE MESURES ET D'ECHANTILLONNAGE

Les mesures et prélèvements ont été effectués par le BRGM sur le terrain en bénéficiant d'un appui logistique de la SOGEREM. Un échantillonnage de contrôle a été réalisé par la SOGEREM pour les points E1, E2, E6 et E8 à la demande du BRGM.

3.3 - ANALYSES ET TRAITEMENT DES RESULTATS

Les analyses chimiques et minéralogiques ont été effectuées au BRGM. Une analyse bactériologique a été réalisée au Laboratoire Départemental de l'Eau de la Haute-Garonne. Les résultats des mesures et analyses chimiques d'eaux ont été ensuite traités par le logiciel EQ3N.

Cette modélisation a ensuite été confrontée aux résultats des analyses chimiques et minéralogiques du solide.

4 - RESULTATS

L'étude développée dans la partie "Argumentaire" (chapitre 6) aboutit à mettre en évidence un ensemble de processus d'interaction eau/roches qui permettrait d'expliquer la composition chimique et le comportement des eaux de Montroc.

On aboutit au schéma suivant (tableau 5)

Le circuit suivi par l'eau sur le site de Montroc peut se décomposer en 3 étapes :

- 1 : le ruissellement et l'infiltration sur et dans les colluvions et les schistes
- 2 : le ruissellement et l'infiltration sur et dans les remblais
- 3 : l'émergence des remblais avant le rejet dans la ST.

L'étude montre que les phénomènes majeurs se produisent au cours des phases 2 et 3.

En 2 :

- . la dissolution / oxydation des sulfures est à l'origine de l'enrichissement des eaux en fer et de son acidification
- . la dissolution de la fluorine permet l'enrichissement des eaux en fluor et donc la complexation de nombreux éléments notamment l'aluminium.

On aboutit en fin d'étape 2 à une eau réduite (ayant perdu son oxygène atmosphérique), acide, riche en fer et fluor ; les argiles sont dissoutes (partiellement) par cette eau qui parallèlement leur cède du fluor, par adsorption.

En 3 :

- . le retour à l'oxygène atmosphérique d'une eau riche en fer provoque :
 - la précipitation d'hydroxyde de fer $Fe(OH)_3$
 - une acidification accrue avec toutes ses conséquences (dissolution des argiles, adsorption soutenue du fluor)

Dans le cas d'une acidification plus poussée (vers $pH = 3,2$) on arrive aux limites du phénomène de complexation par le fluor (celui-ci a alors tendance à se combiner pour former des molécules HF et non plus des complexes de Al, Fe, Si ...) ; cela libère des ions Fe^{3+} , qui dans ces conditions oxydantes précipitent un peu plus encore en $Fe(OH)_3$.

5 - CONCLUSIONS RECOMMANDATIONS

Les questions posées au départ de cette étude étaient de 2 ordres :

- comment expliquer les dépôts obstruant le tuyau ? comment les éviter ?
- quelles conséquences sur le comportement de l'eau aurait le comblement de la fosse Méjane ?

En fait ces deux questions se rejoignent.

5.1 - LES DEPOTS

Les processus conduisant aux dépôts ferrugineux (oxydation dissolution des sulfures de fer) sont relativement bien identifiés.

Trois solutions peuvent être envisagées pour éviter ces dépôts.

1. Agir sur le pH au niveau de la sortie de la buse. Cela revient à y transporter le traitement effectué à la ST.
2. Oxygéner les eaux au même niveau (sortie de la buse). On se limitera là aux problèmes du dépôt de fer en provoquant une précipitation (massive) de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Nous avons vu que les eaux étaient déjà relativement riches en oxygène, que les bactéries auraient du mal à s'y développer et que la précipitation du fer se prolongeait depuis l'émergence des remblais jusqu'à la ST (sur plus de 1,8 km). On peut ainsi espérer ralentir le phénomène de dépôt mais pas l'éliminer.
3. Maintenir les eaux à un niveau réduit.

Nous avons calculé qu'une baisse du potentiel redox permettrait de maintenir le fer sous forme dissoute toute chose égale par ailleurs dans les échantillons E_5 à E_8 . De plus, les remblais contenant des sulfures consomment l'oxygène de l'eau qui les lessive. Il suffirait donc de maintenir cette eau à son niveau réduit jusqu'à l'entrée du tuyau (comme cela doit être le cas dans le drain actuel). Cette opération pourrait se faire lors du comblement du Trou Méjane sous réserve que deux conditions soient respectées :

- que l'apport d'eaux météoriques soit limité pour diminuer les causes d'oxydation de l'eau infiltrée ; on peut suggérer une imperméabilisation de la partie supérieure du comblement par un niveau argileux,
- que l'eau de drainage souterrain soit directement canalisée sur le tuyau d'écoulement à la ST sans passer par la buse ni transiter par un bac en contact avec l'atmosphère. Cela suppose d'une part un redimensionnement du tuyau qui devra être adapté au débit nouveau

provoqué par la modification du circuit d'alimentation et d'autre part que le système d'adduction d'eau soit complètement hermétique.

5.2 - STABILITE DES REMBLAIS EN CAS DE COMBLEMENT DU TROU MEJANE

L'eau souterraine circulant dans les remblais ne devrait pas déposer de minéraux ferrugineux du fait de son état réduit. L'eau de ruissellement sur les remblais pourrait en déposer mais son volume sera limité par la couche argileuse d'imperméabilisation. L'eau souterraine sera par contre toujours acide et riche en fluor ce qui maintiendra ses propriétés agressives vis-à-vis des argiles notamment : elle aura plus tendance à lessiver qu'à déposer (de la silice). Les risques de formation de nappes(s) perchée(s) à la suite de dépôts imperméabilisant, sont minimes.

Pour contrôler le comportement des eaux circulant sous les remblais il est recommandé d'implanter des piézomètres (2 ou 3) qui permettront de suivre le niveau d'oxydation et la teneur en fer des eaux. La qualité du drainage souterrain demeure déterminante pour évacuer les eaux sous-jacentes.

*
* *

6 - ARGUMENTAIRE

6.1 - CARACTERISATION DES ECHANTILLONS D'EAU

6.1.1. Paramètres physico-chimiques et analyses chimiques (Tab. 1A, B, C)

6.1.1.1. Puits d'alimentation en eau dans les colluvions (E1)

Très peu minéralisé et riche en oxygène dissous cet échantillon résulte d'une infiltration rapide d'eaux météoriques interagissant peu avec le terrain encaissant. La présence de nitrates traduit un ruissellement sur terrain agricole en amont. La balance ionique mal équilibrée (+ 11%) (y compris dans l'analyse de contrôle) peut s'expliquer par des teneurs souvent à proximité des seuils de détection.

6.1.1.2. Source au contact du filon (E2)

Après infiltration dans les colluvions, circulation dans les schistes verts et formations filoniennes (brèches, minéralisations en quartz, fluorine, sulfures ...) l'eau émerge au contact du filon. Plus minéralisée et avec un potentiel redox plus faible elle ne possède pas de réelle anomalie : les teneurs sont fortes en F, Fe, Mn, SO₄ et dans une moindre mesure en Zn, Cd, Co, Ni et B. Le pH est resté stable et l'alcalinité (ΣCO_2 = carbonates dissous) a augmenté (probablement au contact de la sidérite FeCO₃ du filon).

6.1.1.3. Echantillons provenant de la zone comprise entre le Trou Méjane et le Dadou et la station de traitement (E4 à E8)

Tous ces échantillons d'eau sont exceptionnellement minéralisés et acides. Les concentrations en SO₄, F, Al, Mn, Fe et Cu sont très importantes. Celles de SiO₂, B, Mg, Co, Ni sont également nettement supérieures à la normale.

6.1.2. Remarques sur les variations de composition chimique (fig. 3.1 à 3.10)

Pour avoir une vision globale de la répartition et de l'évolution des eaux de Montroc nous avons choisi la représentation en diagramme binaire ; le fluor, agent majeur de la mise en solution et couvrant une large gamme de composition, servira d'indice.

Trois tendances se dessinent :

- a)- la majeure partie des éléments (Al, Ca, SiO₂, SO₄, Mn, Zn, Cu, Ni et Co se répartissent proportionnellement à la concentration en F de E1 à E8 à l'exception de E7 qui est enrichi en fluor par rapport à cette première tendance. Parmi les éléments considérés deux méritent d'être soulignés :

- Ca se place sur une droite de pente + 1/2 correspondant à la dissolution de CaF_2 (fluorine). C'est donc ce minéral qui contrôle la composition en fluor des échantillons jusqu'à un certain point (E7) ; les eaux de Montroc lessivent du Ca provenant d'autres origines que CaF_2 mais en quantité constante.
- Al se situe autour d'une droite de pente + 1/2 correspondant au complexe AlF_2^+ , on peut donc supposer que c'est l'espèce alumineuse dominante en phase dissoute sauf dans E7.

Dans les canalisations (buse + tuyau) les concentrations ne varient pas significativement :

- b) - Mg et H^+ montrent aussi une augmentation proportionnelle à F mais au lieu de s'atténuer pour E7 (et E8 pour H^+) elle s'accroît. Mg s'aligne sur une droite de pente + 1 correspondant à la formation du complexe MgF^+ (en E4, E5, E6 et E8) ; en E7 le maintien en solution de Mg se fait davantage sous forme Mg^{2+} ou MgSO_4 . Quant à H^+ il témoigne d'un renforcement de l'acidification en E8 et E7.
- c) - Fe et B montrent une tendance identique : augmentation de E1 à E5 puis amorce de décroissance dans la buse et le tuyau, chutent enfin à la sortie du drain. On retrouve ce comportement commun de Fe et B dans des diagrammes en fonction du pH et du Eh : la chute du pH et l'augmentation plus forte du Eh coïncident bien avec la perte de Fe et B en solution dans le tuyau (E8) et à la sortie du drain (E7).

6.2 - CARACTERISATION DES ETAPES ET PROCESSUS D'EVOLUTION

Comment parvenir à des compositions telles que celles qu'on observe de E4 à E8 à partir d'eaux du type E1, E2 ou d'eaux météoriques ?

On distinguera schématiquement plusieurs étapes et plusieurs processus :

6.2.1. Interaction eaux-météoriques/colluvions

La première caractéristique de ces eaux est d'être en équilibre avec l'atmosphère :

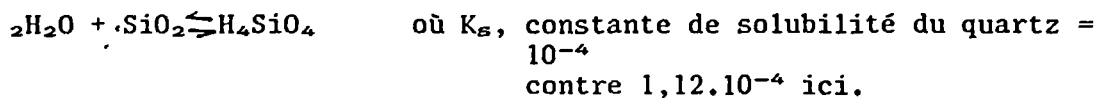
- saturation en oxygène (84%)
- teneur en carbonate contrôlé par le CO_2 atmosphérique suivant



avec [constante de Henry = $10^{-4.6}$ à 298°K (25°C)
[pCO_2 , pression partielle de CO_2 = 3.10^{-4} atm.

on obtient $(\text{H}_2\text{CO}_3) = 1,2 \cdot 10^{-5}$ mole/l contre, ici, $0,9 \cdot 10^{-5}$ mole/l.

La seconde caractéristique de ces eaux est d'avoir un environnement essentiellement siliceux et donc de s'équilibrer avec le quartz suivant :



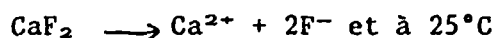
En l'absence de minéraux carbonatés jouant le rôle de tampon pour le pH, on voit que dans les colluvions aucune réaction majeure n'est susceptible de le modifier ; l'équilibre silice dissoute/quartz stabilise ici le pH au-dessus de 5.

6.2.2. Interaction eaux d'infiltration/formations filoniennes

Les minéralisations filoniennes sont en gros de 5 types : quartz, fluorine, sulfures et notamment pyrite, sidérite et barytine. Les interactions avec l'eau infiltrée vont donc être de différentes natures.

Avec le quartz on vient de voir que l'eau infiltrée dans les colluvions était déjà marquée par l'équilibre silice dissoute/quartz.

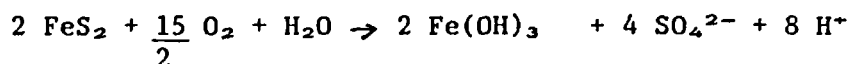
Avec la fluorine la dissolution s'effectue suivant :



K_s , constante de solubilité = $10^{-10.57}$ (Smyshaev et al, 1964).

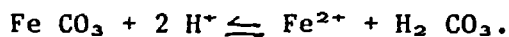
Pour une concentration de 36 mg/l de calcium on a une activité (d'après EQ3N) de $\text{Ca}^{2+} = 0,8 \cdot 10^{-3}$ mole/l. Compte tenu de la répartition du fluor en complexes et espèces libre, on aboutit à une activité $(\text{F}^-) = 0,18 \cdot 10^{-3}$ mole/l qui correspond à celle de l'équilibre avec la fluorine (au cas où le fluor est entré sous forme de fluor total).

L'interaction avec la pyrite peut se faire suivant :



A la différence des autres équilibres il y a ici production d'une phase altérée $\text{Fe}(\text{OH})_3$ rencontrée effectivement parmi les minéralisations sous la forme de limonite. On peut donc supposer que la circulation ancienne des eaux sur les sulfures finit par provoquer la formation d'une pellicule de limonite ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) qui protège la pyrite d'une oxydation dissolution complète.

Les sulfates (BaSO_4) sont rares et la faible concentration en Ba montre que l'essentiel de SO_4 dissous provient de l'oxydation de phases sulfurées diverses. Le carbonate (FeCO_3) bien que phase mineure peut jouer un rôle dans l'augmentation du pH et de l'alcalinité selon :

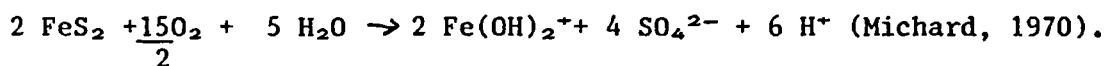


Le pH demeurant inférieur à 6 la phase carbonatée dissoute reste $\text{H}_2 \text{CO}_3$.

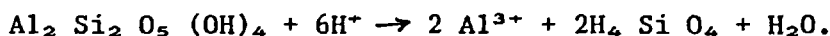
6.2.3. Interaction eaux peu minéralisées/remblais

ETAPE 1. Contrairement aux minéralisations du filon, altérées protégées et inertes, les remblais n'ont pas été lessivés durablement par les eaux et sont donc réactifs. La pyrite s'oxyde donc en hydroxyde ferrique en captant l'oxygène dissous de l'eau, en la chargeant en ions sulfate SO_4^{2-} et en l'acidifiant (cf. réaction ci-dessus). Il y a donc dès le ruissellement sur les remblais formation de dépôts de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et, par ailleurs, dissolution de fluorine.

ETAPE 2. Les réactions précédentes peuvent se poursuivre jusqu'à consommation complète de l'oxygène dissout dans l'eau. Cette eau a alors accumulée une acidité et du fluor. Avec l'abaissement du pH l'oxydation des sulfures tend à produire moins d'hydroxyde et d'ions H^+ , on a plutôt :



Les eaux acides dissolvent en outre bien les minéraux alumineux (hydroxydes, oxydes et silicates comme les argiles) ainsi la kaolinite

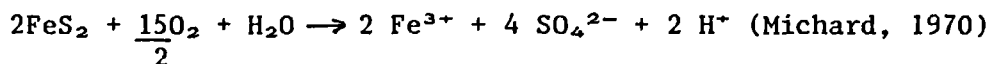


Parallèlement le fluor dissous en milieu acide a un fort pouvoir complexant vis-à-vis de l'aluminium. Tout l'aluminium dissous est alors sous forme complexée : AlF_n^{3-n} (Hem, 1967) (Fig. 5). La complexation s'exerce également vis-à-vis de la silice (Sillen et al 1964) et du fer (complexes Fe F_n^{3-n}) maintenant ces éléments sous forme dissoute.

Simultanément le milieu acide ($\text{pH} < 6$) favorise l'adsorption des anions F^- sur les surfaces d'oxydes et d'hydroxydes et argiles (Pulfer, 1984, Bower et al. 1967). Une quantité non négligeable de fluor sera donc mobilisée par les surfaces solides (Fig.6).

C'est pendant cette étape de circulation souterraine que les eaux de Montroc acquièrent leur acidité et leur minéralisation. Cette évolution est cependant limitée : à partir de $\text{pH} < 3,2$ l'espèce fluorée dominante devient HF (acide fluorhydrique non dissocié) qui n'a plus les propriétés complexantes de F^- . En outre les réactions de dissolution

consomment des ions H^+ tandis que l'oxydation de la pyrite en produit toujours moins.



A la limite à $pH = 1,6$ on a production d'ions OH^- ; ce niveau n'est pas atteint par les eaux de Montroc.

ETAPE 3. L'émergence des remblais et le contact de l'oxygène atmosphérique réactive le processus d'oxydation sur des eaux très enrichies en fer mais acides et chargée en fluor. La précipitation de $Fe(OH)_3$ n'est donc pas massive et instantanée. Comme l'acidité augmente au cours de l'oxydation seuls deux facteurs pourront accroître la précipitation :

- l'augmentation du potentiel d'oxydo-réduction mais celui-ci est étroitement contrôlé par la réaction de production de $Fe(OH)_3$
- le passage du fluor sous une forme non dissociée HF , non complexante et libérant ainsi des ions Fe^3 , Al^{3+} ,... et d'autres espèces H_4SiO_4 , H_3BO_3 . Les ions Fe^{3+} ainsi libérés sont disponibles pour former des molécules de $Fe(OH)_3$.

6.3 - DISTRIBUTION DES ESPECES DISSOUTES ET NIVEAUX DE SATURATION

L'utilisation du logiciel EQ3N procure un modèle de distribution des espèces dissoutes (calcul de spéciation) dans chaque échantillon ainsi que des niveaux de saturation des eaux par rapport à des minéraux type.

6.3.1. Eaux des colluvions (E_1)

Les principales espèces dissoutes sont ici celles qui ont été effectivement dosées par ICP (Mg^{2+} , Na^+ , Ba^{2+} , H_4SiO_4) et chromatographies liquides (anions NO_3^- , Cl^- ,...).

La saturation en silice est conforme au processus d'interaction envisagé avec le quartz (Tab. 3A).

6.3.2. Eau de source filonienne (E_2)

Les espèces dissoutes dans cette eau sont déjà marquées par le phénomène de complexation fluorée. Il faut ici ouvrir une parenthèse méthodologique.

6.3.2.1. *Le problème de la prise en compte du fluor dissous*

Le fluor est dosé par chromatographie liquide (Dionex) sous forme d'ion fluorure F^- libre (des résultats identiques ont été obtenus par des dosages à l'électrode spécifique et à $pH = 9$). A pH acide (< 6) et pour des concentrations en fluor total de 3.10^{-4} moles/litre on a vu que la complexation avec Al principalement (mais également Fe, Si, Mg,...) jouait un rôle non négligeable. Or dans le mode de calcul EQ3N on peut entrer le fluor analysé :

- soit sous forme d'espèce libre F^- (en supposant que les complexes n'ont pas été dosés mais qu'ils existent) ce qui donne une valeur de fluor par excès.

- soit sous forme de concentration totale en fluor (intégrant F^- et complexés ce qui donne une valeur de fluor par défaut.

6.3.2.2. *Les espèces dissoutes dans E_2*

Dans le cas où F est entré sous forme F^- plus de 30 % du fluor est complexé avec Al, Si, Fe... Dans l'autre cas c'est plus de 40 % qui est sous forme de complexes. Ces différences ne sont pas encore importantes.

6.3.2.3. *Les niveaux et la nature des saturations (Tab. 3A,B)*

Les résultats du calcul par EQ3N sont conformes aux prévisions : sursaturation en oxydes-hydroxydes de fer (ce n'est pas la pyrite qui interagit mais principalement sa protection de limonite), en silice et en silicates d'alumine. La seule différence notable entre les deux modes d'entrée du fluor réside dans l'état de saturation vis-à-vis des minéraux alumineux. Dans les deux cas il y a sursaturation en montmorillonite. Par ailleurs, E_2 est à l'équilibre avec la barytine et la fluorine ce qui est conforme à la réalité. La saturation en minéraux du cobalt et du nickel est purement théorique ici.

6.3.2.4. *Modification artificielle des conditions redox*

On peut, par le calcul, évaluer le potentiel redox où l'hydroxyde ferrique ne précipite plus. Il faut envisager une baisse de 0,4V pour que l'eau soit juste à l'équilibre avec les phases ferrugineuses.

6.3.3. Eaux de Méjane à la station de traitement (E₄ à E₈)

6.3.3.1. *Espèces dissoutes - complexes*

L'incertitude rencontrée pour le rôle et la qualité de fluor est ici accrue du fait de la minéralisation et de l'acidité plus élevées. La concentration plus élevée en fluor et en espèces potentiellement complexées (Al, Fe, Si, Mg...) permet des écarts encore plus importants suivant le mode d'entrée du fluor.

- le fluor est entré en tant que F total : les complexes fluorés représentent plus de 99,5 % du fluor total ; les espèces dominantes demeurent les complexes de l'aluminium (AlF_2^+ , AlF_3 , ...), du fer (FeF_2^+ , FeF^{2+} ...)

- le fluor est entré sous forme F^- libre, l'espèce fluorée dominante est F^- , puis d'autres complexes de l'aluminium (AlF_3 , AlF_4^- , AlF_5^{2-} , ...), la forme non dissociée HF, des complexes ferriques (FeF^{2+} , FeF_3), MgF^+ , SiF_6^{2-} , CaF^+ , MnF^+ , ...).

Dans le premier cas, pratiquement tout le fluor est capté par les différents types de complexes et il subsistera Al, Fe, Si... disponibles pour former des minéraux ; dans le 2ème cas il y a excès de fluor et Al notamment sera trop complexé pour former des minéraux (Tab. 2A,B)

6.3.3.2. *Niveaux et nature des saturations (Tab. 3 A, B)*

La différence entre les deux modes d'entrée du fluor se répercute donc aussi sur les minéraux potentiellement formés :

- fluor entré en fluor total : solution sursaturée en monmorillonite et sous-saturée en fluor

- fluor entré en espèce libre F^- : solution sursaturée en fluorine et sous saturée en montmorillonite.

Dans les deux cas les solutions sont à l'équilibre avec les sulfates (gypse et barytine), sursaturées en silice et vis-à-vis des oxydes et hydroxydes de fer (bien que moins dans le cas 2).

Le choix entre les deux hypothèses se fera sur la base de l'analyse des phases déposées dans la canalisation.

6.3.3.3. Modification artificielle des conditions redox (Fig. 2 B)

Pour ne plus être sursaturé vis-à-vis des oxydes/hydroxydes de fer on peut ne modifier que le potentiel redox, on parvient ainsi à éviter le fractionnement des minéraux ferrugineux en abaissant le Eh de 0,33 V en ne considérant que l'hypothèse "fluor entré en fluor total". Les autres phases minérales demeurent inchangées (silice, argiles, sulfates...).

6.4 - CARACTERISATION DES DEPOTS DU TUYAU EN PVC

6.4.1. Analyse chimique (Tab.4)

Ces dépôts ocres poreux forment des auréoles concentriques à l'intérieur du tuyau en PVC. On ne distingue pas de variation d'épaisseur d'un bout à l'autre du tuyau. Ils s'accumulent préférentiellement sur des débris végétaux (feuilles, aiguilles de résineux, branches...). Ils se forment dès le Trou Méjane et pratiquement jusqu'à la ST à 1,8 km de parcours. Leur composition est à plus de 80% ferrugineuse avec un peu de silice (10%). Cela confirme les calculs d'EQ3N prévoyant une sursaturation dans ces deux types de minéraux. Plusieurs aspects méritent d'être soulignés :

- la présence en faible quantité d' Al_2O_3 (2,5%) et K_2O (0,5 %) traduit l'existence d'argiles.

- l'absence de Ca exclut la cristallisation de fluorine

- la présence de 0,52 % de Fluor semble confirmer, par contre le rôle de l'adsorption (ou de la co-précipitation) de F^- sur $\text{Fe}(\text{OH})_3$

- l'absence de Mn (pourtant abondant dans les eaux) exclut le fractionnement d'oxyde manganèse

- la présence de phosphate (0,08 %) non détecté dans les eaux ni dans les minéralisations (pas d'apatite) peut être mis sur le compte de l'adsorption sur FeOH_3 de l'anion H_2PO_4^- en ce milieu acide

- la lacune de 4,25 % représentant la perte au feu peut inclure des sulfates, de la matière organique mais surtout de l'eau issue de la phase hydroxydée. Cela donne une indication sur la nature des dépôts : si ceux-ci étaient demeurés sous forme d'hydroxyde ferrique amorphe, l'oxydation subie pendant l'analyse leur aurait fait perdre n% d'eau, où

$$n = \frac{81,4 \times 10^{-2} \times 3 \times (16 + 2)}{(2 \times 56) + (3 \times 16)} = 27,5 \%$$

On peut en déduire qu'après la précipitation sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorphe et d'induration dans le tuyau, le dépôt se déshydrate et forme

au moins partiellement de la goethite et de l'oxyde Fe_2O_3 (comme le suppose le calcul par EQ3N).

$$\frac{81,4 \times 10^{-2}}{(2 \times 56) + (3 \times 16)} \times (16 + 2) = 9\%$$

suivant la réaction $2FeOOH \rightarrow Fe_2O_3 + H_2O$.

6.4.2. Analyse diffractométrique - X (annexe2)

Le solide est amorphe à 85-90 % aux rayons X. Il présente par ailleurs des traces de quartz, de l'illite et de la goethite en infra traces. On peut donc supposer que l'essentiel est formé par de l'hydroxyde ferrique amorphe se transformant peu à peu en goethite par deshydratation.

6.4.3. Mécanisme de dépôt

Les calculs des niveaux et type de saturation, les analyses chimiques et minéralogiques nous renseignent sur la nature des dépôts et au moins une partie des phénomènes qui les accompagnent. Peut-on, à partir de là, évaluer comment, où et à quelle vitesse se produit le colmatage du tuyau ?

6.4.3.1. Comment et où ?

Les processus invoqués jusqu'à présent sont purement chimiques :

- oxydation- dissolution des sulfures par l'eau d'infiltration dans les remblais
- acidification
- complexation par le fluor
- oxydation à l'émergence atmosphérique
- sursaturation et précipitation.

Avant d'obtenir la précipitation, notamment d'oxydes et hydroxydes de fer l'action d'un catalyseur est souvent nécessaire. Les bactéries jouent généralement ce rôle. Ici, l'analyse bactériologique est négative (annexe 1) en raison de la richesse des solutions en éléments défavorables au développement bactérien. Les facteurs favorisant la précipitation sont plus d'ordre physique (aspérités de la paroi du tuyau, obstacles à l'écoulement, ...). La matière organique naturelle peut intervenir de différentes manières :

- par sa décomposition/oxydation elle tend à acidifier encore le milieu

- les acides humiques en milieu acide flocculent et rejoignent la phase précipitée

- les acides fulviques par contre sont solubilisés et jouent éventuellement le rôle de complexant.

Au total la précipitation des minéraux ferrugineux est peu stimulée : pas d'action bactérienne et aucun rôle précis de la matière organique naturelle.

6.4.3.2. A quelle vitesse ?

La vitesse de dépôt moyenne est difficile à évaluer pour quatre raisons :

- l'absence relative de catalyseur fait que la réaction ne se réalise ni instantanément (rôle de la cinétique chimique inconnu) ni complètement même en état de sursaturation

- la répartition des espèces du fer dissous est connue avec incertitude (suivant le mode d'entrée du fluor)

- la forme solide que prend le fer en précipitant est également mal connue (tant qualitativement que structurellement).

- le mode de calcul EQ3N, lui, prend arbitrairement certaines hypothèses :

- . la précipitation est instantanée et complète
- . les minéraux ferrugineux sont la goethite et l'hématite.

Essayons cependant de confronter ce mode de calcul avec l'observation. Nous supposons en plus que le fer ne précipite que sous une seule forme : la plus proche de la réalité est la goethite. Cela signifie pour EQ3N que tout le fer en état de sursaturation vis-à-vis de ce minéral précipitera. Ainsi dans le cas de E_6 en partant de 58,1 mg/l il ne reste en solution que 0,025 mg/l soit une précipitation de 98,075 mg/l de fer (le fluor étant entré en fluor total).

On obtiendra une estimation par excès : l'hypothèse suppose en effet une diminution considérable de la concentration en fer entre l'entrée et la sortie du tuyau ce qui ne s'observe pas dans nos analyses (entre E_6 et E_9).

La réaction invoquée est $Fe^{3+} + 2H_2O \rightarrow FeOOH + 3H^+$; à une mole de Fe^{3+} correspond une mole de goethite qui précipite.

Masse molaire de la goethite : 88,84 g
Masse volumique de la goethite : 4,4 g/cm³
Masse molaire du fer : 55,847 g

Concentration de fer précipitable : $58,075 \cdot 10^{-3}$ g/l

Débit horaire moyen : $64 \cdot 10^3$ l/h

Durée considérée : 1 an = $8,76 \cdot 10^3$ h

Masse volumique de la goethite = $4,4$ g/cm³

Diamètre du tuyau : 25 cm

Longueur du tuyau : $500 \cdot 10^2$ cm

Volume de goethite déposé en un an :

$$\frac{58,075 \times 10^{-3} \times 88,84}{55,847} \times \frac{64 \cdot 10^3 \times 8,76 \cdot 10^3}{4,4} = 11,77 \cdot 10^6 \text{ cm}^3$$

Épaisseur de goethite déposée au bout d'un an dans le tuyau :

$$\frac{25}{2} - \frac{25^2}{2} \frac{11,77 \times 10^6}{\pi \times 500 \cdot 10^2}^{1/2} = 3,48 \text{ cm}$$

Le tuyau serait complètement bouché, avec un dépôt compact, au bout d'un peu plus de 2 ans alors que dans le cas réel, au bout de 3 ans seulement 64 % du tuyau est occupé par des dépôts poreux. Néanmoins l'ordre de grandeur est respecté et le code de calcul EQ3N donne une approximation vraisemblable.

6.4.4. Conclusions sur les dépôts

Le calcul des niveaux de saturation des échantillons E_a (entrée) et E_s (sortie) situés de part et d'autre du tuyau est compatible avec les résultats analytiques. L'essentiel des dépôts est bien constitué d'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$ et d'oxyhydroxyde ferrique $FeOOH$ plus ou moins amorphe. La silice participe bien sous forme amorphe ou de quartz aux dépôts de même que certaines argiles (illite) Aucun fluorure ni sulfate ne sont par contre détectés. Cela contraint le choix des options de calcul par EQ3N :

- nous ne sommes pas strictement dans le cas où le fluor est entré sous forme de fluor total en raison de l'incertitude analytique de la chromatographie liquide pour la prise en compte des complexes du fluor. Les analyses complémentaires à l'électrode spécifique et à pH 9 effectuées sur les échantillons recueillis en septembre semblent bien indiquer que le fluor analysé précédemment en chromatographie liquide peut-être considéré comme fluor total.

- nous ne sommes pas non plus dans le cas où le fluor est entré en espèce libre F^- .

. le diagramme binaire Al/F confirme la prédominance du complexe AlF_2^+ comme le prévoit le calcul par EQ3N dans l'hypothèse "fluor total"

. la paragenèse des dépôts coïncide avec cette dernière hypothèse et non avec l'entrée en "F-libre".

On peut supposer que le phénomène d'adsorption vient concurrencer la complexation ; effectivement le fluor analysé n'est que la partie libre F^- du fluor total qui inclue complexes et HF ; cette partie libre est partiellement sollicitée par les surfaces d'oxydes (de Fe, Si, Al...) pour y être adsorbée à fortiori dans un contexte de forte acidité. Si l'on suppose à l'extrême que le fluor est entré à l'état F^- libre mais que, en définitive la solution se comporte comme s'il était entré en F total cela signifie que la différence de concentration en F entre les deux cas est sous forme adsorbée ou précipitée. Pour l'échantillon E_5 cela représente les 2/3 de la quantité totale de fluor calculée sur la base de F entré en F^- libre.

T A B L E A U X

TABLEAU 1 A
Analyses d'eaux échantillonnées le 02/07 et le 03/07/1990
(concentrations en mg/l)

Points d'eau	Ca	Mg	Na	K	HCO3	H2CO3	Cl	SO4	NO3	F	SiO2	Al	Fe	Mn	Ni	Zn	Cu	Co
E1	2.0	1.3	2.6	<0.3	0.7		3.2	<0.5	9.0	<0.1	6.7	<0.1	<0.05	0.01	<0.02	0.01	<0.02	<0.02
E2	36.0	11.0	8.5	2.0	6.0		3.1	111.0	<0.1	6.0	11.0	1.3	18.5	2.96	0.07	0.39	<0.02	0.07
E4	96.2	114.0	13.8	4.3		0.7	14.0	1027	<0.1	63.5	18.0	53.4	57.4	64.0	0.84	0.81	4,75	1,03
E5	109.0	116.0	15.3	4.3		0.7	13.0	977.7	<0.1	83.0	20.5	58.8	59.6	70.0	0.96	0.92	5,65	1,17
E6	110.0	128.0	15.0	4.2		0.7	12.5	1083	<0.1	76.0	20.8	66.6	58.1	72.0	0.99	0.97	5,92	1,22
E8	111.0	248.0	10.4	4.2		0.7	11.5	1135	<0.1	77.0	20.5	68.6	58.8	72.0	1.10	1	5,82	1,19
E7	144.0	135.0	15.0	2.7		0.7	12.6	1911	<0.1	192.0	30.5	108.0	43.2	123.0	1.66	1,3	8,5	1,66

Points d'eau	µg/l Cd	µg/l B	µg/l Sr	µg/l Ba	LI	C.O.D	N02	PO4	Cr	Ag
E1	<5	<20	11	140	<0,1	<0,5	0,03	<0,1	<0,020	<0,005
E2	11	50	80	40	<0,1	0,6	<0,01			
E4	7	166	65	16	0,2	2	<0,01			
E5	<5	187	65	12	<0,1	0,9	<0,01			
E6	8	182	64	13	<0,1	0,5	<0,01			
E8	6	169	64	12	0,2	0,5	<0,01			
E7	<5	108	69	10	0,4	1,3	<0,01	↓	↓	↓

Analyses d'eaux échantillonnées le 2/07 et 3/07/90

concentration en millimoles

MONT-ROC

	Eh mV	T °C	Cond. µS	O2diss. %	ΣCO2 mmoles	pH						
1	617	13,2	31	84	,009	5,22						
2	348	18,8	220	34	,098	5,89						
4	561	16	942	13	,01	3,81						
5	554	15	1034	44	,01	3,7						
6	586	14,5	1082	87	,01	3,71						
8	610	14,8	1125	74	,01	3,51						
7	659	15,3	1715	32	,01	3,2						
	SO4 mmoles	F mmoles	Ca mmoles	Mg mmoles	SiO2 mmoles	Al mmoles	Fe mmoles					
1	,005	,005	,050	,054	,112	,004	,001					
2	1,156	,316	,898	,453	,183	,048	,331					
4	10,692	3,342	2,400	4,691	,300	1,979	1,028					
5	10,179	4,369	2,720	4,773	,341	2,179	1,067					
6	11,275	4,000	2,745	5,267	,346	2,468	1,041					
8	11,816	4,053	2,770	5,555	,341	2,543	1,053					
7	19,895	10,106	3,593	20,407	,508	4,003	,774					
	Sr mmoles	Ba mmoles	NO3 mmoles	Na mmoles	K mmoles	Cl mmoles	Li mmoles					
1	0	,001	,145	,113	0	,09	0					
2	,001	0	0	,37	,051	,087	0					
4	0	0	0	,6	,11	,395	,029					
5	0	0	0	,666	,11	,366	,000					
6	0	0	0	,652	,107	,352	,000					
8	0	0	0	,652	,107	,355	,058					
7	,001	0	0	,452	,069	,324	,029					
	Mn mmoles	Cu mmoles	Zn mmoles	Co mmoles	Ni mmoles	B mmoles	H+ mmoles					
1	,000	,000	,000	,000	,000	,000	,006					
2	,054	,000	,006	,001	,001	,005	,001					
4	1,165	,075	,012	,018	,015	,015	,155					
5	1,274	,089	,014	,020	,017	,017	,199					
6	1,311	,093	,015	,020	,017	,017	,195					
8	1,311	,092	,015	,020	,019	,016	,309					
7	2,239	,134	,020	,028	,028	,010	,631					

Tableau 1C: Analyses d'eaux échantillonnées en septembre 1990 (mg/l)

Points d'eau	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃ [*]	H ₂ CO ₃	Cl	SO ₄	NO ₃	F	SiO ₂	Al	Fe ^{**}	Mn	Ni	Cu	Zn
E1	2	1,3	2,6	<0,3	5		3	0,7	9,5	<0,1	6,5	<0,1	0,024	0,006	<0,02	0,1	0,025
E2	27	10	7,5	1,5	28		4,5	86	0,5	5,3	10	1,13	12	1,5	0,03	0,73	0,09
E6	116	141	14,6	3,8	<6		11	1360	<0,3		23	66,5	47,5	84	1,2	10	1,19
E8	111	137	14,3	3,3	<6		11	1310	<0,5		23,2	66,5	36	90	1,07	9	1,08

Points d'eau	Co	Cd	B	Sr	Ba	Li	NH ₄	PO ₄	Cr	Ag
E1	<0,2	<5	<20	<10	150	<0,1	<0,1	<0,1	<0,02	<0,005
E2	<0,02	6	<20	40	52	<0,1	0,3	<0,1	<0,02	<0,005
E6	1,27	10	185	82	15	0,15	0,4	<0,1	<0,02	<0,005
E8	1,23	10	143	76	15	0,15	0,4	<0,1	<0,02	<0,005

*HCO₃ : n'a pas été dosé sur place

**Fe: le flacon à partir duquel a été dosé Fe n'a pas été acidifié au prélèvement

Remarques: hormis les concentrations en Cl, Cu -plus fortes en septembre- et NH₄ -dosé cette fois- les analyses de contrôle confirment les premiers résultats

(échantillon E6) fluor entré en fluor total

species	molar conc	log conc	log g	activity	log act
so4--	0.7554E-02	-2.1217	-0.3083	0.3715E-02	-2.4300
msll	0.3996E-02	-2.3984	-0.2746	0.2123E-02	-2.6730
si111	0.2841E-02	-2.5465	-0.3141	0.1378E-02	-2.8606
ca11	0.1993E-02	-2.7005	-0.2997	0.9996E-03	-3.0002
msso4	0.1269E-02	-2.8964	0.0000	0.1269E-02	-2.8964
mn11	0.1007E-02	-2.9968	-0.2997	0.5053E-03	-3.2965
fe11	0.7405E-03	-3.1189	-0.2997	0.3814E-03	-3.4186
caso4	0.7493E-03	-3.1253	0.0000	0.7493E-03	-3.1253
also4-	0.6973E-03	-3.1566	-0.0842	0.5744E-03	-3.2408
na1	0.6415E-03	-3.1928	-0.0842	0.5285E-03	-3.2770
al111	0.6305E-03	-3.2003	-0.5867	0.1633E-03	-3.7870
si121	0.5708E-03	-3.2436	-0.0842	0.4702E-03	-3.3277
cl-	0.3487E-03	-3.4576	-0.0777	0.2915E-03	-3.5353
sio2(aq)	0.3458E-03	-3.4612	0.0014	0.3469E-03	-3.4598
mnso4	0.3030E-03	-3.5185	0.0000	0.3030E-03	-3.5185
ht	0.2278E-03	-3.6424	-0.0676	0.1950E-03	-3.7100
feso4	0.2259E-03	-3.6461	0.0000	0.2259E-03	-3.6461
al(so4)2-	0.1827E-03	-3.7383	-0.0733	0.1543E-03	-3.8116
kl	0.1048E-03	-3.9797	-0.0886	0.8546E-04	-4.0683
cu11	0.9313E-04	-4.0309	-0.2997	0.4671E-04	-4.3306
hso4-	0.6367E-04	-4.1960	-0.0733	0.5378E-04	-4.2694
feso4f	0.2075E-04	-4.6829	-0.0842	0.1710E-04	-4.7671
co11	0.2045E-04	-4.6893	-0.2997	0.1026E-04	-4.9889
feoh11	0.1722E-04	-4.7640	0.3141	0.8355E-05	-5.0781
ni11	0.1360E-04	-4.8664	-0.2997	0.6823E-05	-5.1660
fe(oh)2f	0.1120E-04	-4.9508	-0.0842	0.9226E-05	-5.0350
naso4-	0.1098E-04	-4.9594	-0.0733	0.9274E-05	-5.0327
zn11	0.1095E-04	-4.9604	-0.2997	0.5474E-05	-5.2601
aloh11	0.9225E-05	-5.0350	-0.3141	0.4476E-05	-5.3491
si131	0.5077E-05	-5.2944	0.0000	0.5077E-05	-5.2944
znso4	0.3878E-05	-5.4114	0.0000	0.3878E-05	-5.4114
niso4	0.3259E-05	-5.4869	0.0000	0.3259E-05	-5.4869
b(oh)3	0.2940E-05	-5.5317	0.0014	0.2949E-05	-5.5303
kso4-	0.2630E-05	-5.5801	-0.0733	0.2221E-05	-5.6534
cacl1	0.2274E-05	-5.6431	-0.0842	0.1874E-05	-5.7273
fe111	0.1899E-05	-5.7214	-0.5867	0.4920E-06	-6.3081
mscl1	0.1278E-05	-5.8934	-0.0842	0.1053E-05	-5.9775
fe(so4)2-	0.1263E-05	-5.8987	-0.0733	0.1067E-05	-5.9720
si141	0.1073E-05	-5.9692	-0.0755	0.9022E-06	-6.0447
fe111	0.8191E-06	-6.0866	-0.3141	0.3974E-06	-6.4007
sr11	0.5507E-06	-6.2591	-0.3141	0.2672E-06	-6.5732
feh3sio411	0.3719E-06	-6.4296	-0.3141	0.1804E-06	-6.7437
hf	0.2152E-06	-6.6672	0.0000	0.2152E-06	-6.6672
fecl1	0.2089E-06	-6.6801	-0.0842	0.1721E-06	-6.7643
cohsio41	0.2032E-06	-6.6921	-0.0842	0.1674E-06	-6.7763
srso4	0.1797E-06	-6.7454	0.0000	0.1797E-06	-6.7454
fef2f	0.1523E-06	-6.8172	-0.0842	0.1255E-06	-6.9014
msf1	0.1260E-06	-6.8996	-0.0842	0.1038E-06	-6.9833
mncl1	0.1134E-06	-6.9453	-0.0842	0.9343E-07	-7.0295
al(oh)2f	0.8596E-07	-7.0657	-0.0842	0.7081E-07	-7.1497
ba11	0.5162E-07	-7.2872	-0.3141	0.2505E-07	-7.6013
baso4	0.4304E-07	-7.3662	0.0000	0.4304E-07	-7.3662
al2(oh)21111	0.4255E-07	-7.3711	-0.9591	0.4675E-08	-8.3302
caso4	0.4097E-07	-7.3875	0.0000	0.4097E-07	-7.3875
fe2(oh)21111	0.2702E-07	-7.5683	-0.9591	0.2969E-08	-8.5273
cuohf	0.1909E-07	-7.7014	-0.0842	0.1639E-07	-7.7855
hcl	0.1205E-07	-7.9191	0.0000	0.1205E-07	-7.9191
fe(oh)3	0.1203E-07	-7.9199	0.0000	0.1203E-07	-7.9199
fef1	0.1193E-07	-7.9233	-0.0842	0.9830E-08	-8.0074
ca11	0.1156E-07	-7.9370	-0.0842	0.9524E-08	-8.0212
cucl1	0.1066E-07	-7.9724	-0.0842	0.8779E-08	-8.0566
mn11	0.1021E-07	-7.9908	-0.0842	0.8415E-08	-8.0750
fecl11	0.5577E-08	-8.2536	-0.3141	0.2706E-08	-8.5677
cocl1	0.5129E-08	-8.2899	-0.0842	0.4226E-08	-8.3741
zncl1	0.3906E-08	-8.4083	-0.0802	0.3247E-08	-8.4885
nacl	0.3033E-08	-8.5182	0.0000	0.3033E-08	-8.5182
fehso411	0.2677E-08	-8.5723	-0.3141	0.1299E-08	-8.8864
alf4-	0.1414E-08	-8.8495	-0.0733	0.1194E-08	-8.9228

(échantillon E6) fluor entré en fluor libre F-

species	molal conc	log conc	log s	activity	log act
so4--	0.8622E-02	-2.0644	-0.2917	0.4404E-02	-2.3561
so4--	0.4000E-02	-2.3979	-0.0715	0.3393E-02	-2.4694
msll	0.3489E-02	-2.4574	-0.2613	0.1911E-02	-2.7186
cafl	0.1847E-02	-2.7335	-0.2840	0.7606E-03	-3.0175
msso4	0.1355E-02	-2.8681	0.0000	0.1355E-02	-2.8681
alf4-	0.9996E-03	-3.0002	-0.0696	0.8516E-03	-3.0698
alf3	0.9624E-03	-3.0167	0.0000	0.9624E-03	-3.0167
msll	0.9302E-03	-3.0314	-0.2840	0.4837E-03	-3.3154
caso4	0.8538E-03	-3.0687	0.0000	0.8538E-03	-3.0687
hf-	0.8092E-03	-3.0919	0.0000	0.8092E-03	-3.0919
fef2-	0.6817E-03	-3.1664	-0.0793	0.5679E-03	-3.2457
nat	0.6393E-03	-3.1943	-0.0793	0.5325E-03	-3.2736
alf5-	0.4759E-03	-3.3225	-0.2917	0.2431E-03	-3.6143
msll	0.4219E-03	-3.3748	-0.0793	0.3515E-03	-3.4541
fef3	0.3573E-03	-3.4470	0.0000	0.3573E-03	-3.4470
cl-	0.3491E-03	-3.4571	-0.0735	0.2947E-03	-3.5306
msso4	0.3439E-03	-3.4636	0.0000	0.3439E-03	-3.4636
sif6--	0.3016E-03	-3.5206	-0.2917	0.1540E-03	-3.8124
hl	0.2261E-03	-3.6457	-0.0643	0.1950E-03	-3.7100
kl	0.1043E-03	-3.9817	-0.0832	0.8611E-04	-4.0647
cull	0.9061E-04	-4.0428	-0.2840	0.4712E-04	-4.3268
hso4-	0.7484E-04	-4.1259	-0.0696	0.6376E-04	-4.1954
sio2(aq)	0.4462E-04	-4.3504	0.0012	0.4475E-04	-4.3492
cart-	0.4132E-04	-4.3839	-0.0793	0.3442E-04	-4.4632
msfl-	0.3637E-04	-4.4393	-0.0793	0.3030E-04	-4.5186
alf2-	0.2845E-04	-4.5459	-0.0793	0.2370E-04	-4.6252
coll	0.2040E-04	-4.6904	-0.2840	0.1061E-04	-4.9744
nifl	0.1303E-04	-4.8852	-0.2840	0.6774E-05	-5.1692
naso4-	0.1300E-04	-4.8859	-0.0696	0.1108E-04	-4.9555
znfl	0.1011E-04	-4.9953	-0.2840	0.5257E-05	-5.2792
hf2-	0.9803E-05	-5.0086	-0.0696	0.8352E-05	-5.0782
znso4	0.4400E-05	-5.3566	0.0000	0.4400E-05	-5.3566
niso4	0.3836E-05	-5.4161	0.0000	0.3836E-05	-5.4161
kso4-	0.3115E-05	-5.5066	-0.0696	0.2654E-05	-5.5761
b(oh)3	0.2940E-05	-5.5317	0.0012	0.2948E-05	-5.5304
h2f2	0.2560E-05	-5.5917	0.0000	0.2560E-05	-5.5917
Euff	0.2518E-05	-5.5990	-0.0793	0.2097E-05	-5.6783
cacll	0.2185E-05	-5.6605	-0.0793	0.1821E-05	-5.7398
alf6--	0.2050E-05	-5.6882	-0.6652	0.4432E-06	-6.3574
mscll	0.1151E-05	-5.9391	-0.0793	0.9585E-06	-6.0184
Yefll	0.9476E-06	-6.0234	-0.2969	0.4783E-06	-6.3203
srfl	0.5172E-06	-6.2863	-0.2969	0.2611E-06	-6.5832
znfl	0.3230E-06	-6.4908	-0.0793	0.2691E-06	-6.5702
cohsO4l	0.2463E-06	-6.6085	-0.0793	0.2052E-06	-6.6878
fell	0.2347E-06	-6.6295	-0.2840	0.1221E-06	-6.9134
srso4	0.2082E-06	-6.6815	0.0000	0.2082E-06	-6.6815
naf	0.2020E-06	-6.6946	0.0000	0.2020E-06	-6.6946
mscll	0.1086E-06	-6.9644	-0.0793	0.9043E-07	-7.0437
bf3oh-	0.8734E-07	-7.0588	-0.0696	0.7441E-07	-7.1284
feso4	0.8570E-07	-7.0670	0.0000	0.8570E-07	-7.0670
coso4	0.5023E-07	-7.2990	0.0000	0.5023E-07	-7.2990
baso4	0.4790E-07	-7.3197	0.0000	0.4790E-07	-7.3197
ball	0.4659E-07	-7.3317	-0.2969	0.2351E-07	-7.6287
alfll	0.3660E-07	-7.4365	-0.2969	0.1848E-07	-7.7334
bf2(oh)2-	0.3418E-07	-7.4663	-0.0696	0.2912E-07	-7.5359
cuohl	0.1984E-07	-7.7024	-0.0793	0.1653E-07	-7.7817
Yefl	0.1420E-07	-7.8477	-0.0793	0.1183E-07	-7.9270
hcl	0.1218E-07	-7.9143	0.0000	0.1218E-07	-7.9143
cucll	0.1075E-07	-7.9687	-0.0793	0.8954E-08	-8.0480
feso4l	0.7786E-08	-8.1087	-0.0793	0.6486E-08	-8.1880
cocll	0.5303E-08	-8.2754	-0.0793	0.4418E-08	-8.3548
feohll	0.5297E-08	-8.2760	-0.2969	0.2674E-08	-8.5729
srfl	0.4981E-08	-8.3027	-0.0793	0.4149E-08	-8.3820
bf4-	0.4601E-08	-8.3372	-0.0696	0.3920E-08	-8.4068
zncll	0.3740E-08	-8.4271	-0.0758	0.3141E-08	-8.5029
fe(oh)2l	0.3544E-08	-8.4505	-0.0793	0.2952E-08	-8.5298
nacl	0.3090E-08	-8.5101	0.0000	0.3090E-08	-8.5101

tableau 3A: récapitulatif des calculs de saturation par EQ3N; fluor entré en fluor total.

		E1	E2	E2 0,05V	E4	E5	E5 0,33V	E6	E7	E8
	Silice amorphe		*	*	*	*	*	*	*	*
	Chalcédoine	+	+	+	+	++	++	++	++	++
Silice	Cristobalite	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Tridymite	+	+	+	++	++	++	++	++	++
	Quartz SiO2	+	+	+	++	++	++	++	++	++
	Goethite FeOOH		++	*	++	++	*	++	++	++
	Magnétite Fe3O4		++		++	++		++		++
Fer	Fe(OH)3 ppd		++		*			*		*
	Hématite Fe2O3		++	*	++	++	*	++	++	++
	Ferrite (Ca,Mg)Fe2O4		+							
	Cronstedtite Fe2+ Fe3+(Si,Fe3+)(OH)4		++							
	Gibbsite Al(OH)3		*	*						
	Kaolinite Al2Si2O5(OH)4		+	+				*		
Aluminium	Montmorillonite (Na,k,Ca,Mg)Fe2(Si,Al)4 O10 nH2O		++	++	++	++	++	++	++	++
	Annite K2Fe6(Si6 Al2O20)(OH)4		++		++	++		++	++	++
	Pyrophyllite Al4(Si8O20)(OH)4		*	*				*		
	Beidellite (Si,Al)7 Al4(Ca,Na)		*	*						
	Barytine BaSO4		+	+	+	+	+	+	+	+
Sulfate	Gypse CaSO4 2H2O					*	*	*	*	*
	Jarosite (H,Na)Fe3 (SO4)2 (OH)6		++		++	++		++	++	++
Fluor	Fluorine CaF2		+	+						
Cobalt	Co(FeO2)2		++	++	++	++	++	++	++	++
	Co2 SiO4		++	++	++					
Nickel	Ni Fe2 O4		++		++	+		++		+
	Trévorite NiFe2O4		++		++	+		++		+
Cuivre	CuFeO2				++	++	++	++	++	++
Zinc	Ferrite Cu,Zn		++		++	+		++		+

Tableau 3B: Récapitulatif des calculs de saturation par EQ3N
Fluor entré en espèce libre F-

		E4	E5	E6	E7	E8
	Silice amorphe					
	C alcédoine	+	*	*		
Silice	Cristobalite	+	*	*		
	Tridymite		*	+		
	Quartz ° SiO2	+	*	+		*
Fer	Goethite ° FeOOH		+	++		+
	Hématite Fe2O3		++	++		++
Sulfates	Barytine ° BaSO4	+	+	+	+	+
	Gypse CaSO4 2H2O		*	*	*	*
	Fluorine ° CaF2	++	++	++	++	++
Fluor	FeF3	++	++	++	++	++
	MgF2	++	++	++	++	++
Cuivre	CuFeO2	++	+	+		
Cobalt	Co(FeO2)2	++	++	++		++
Aluminium	Montmorillonite	++				

* légèrement sous saturé

+ légèrement saturé

++ saturé

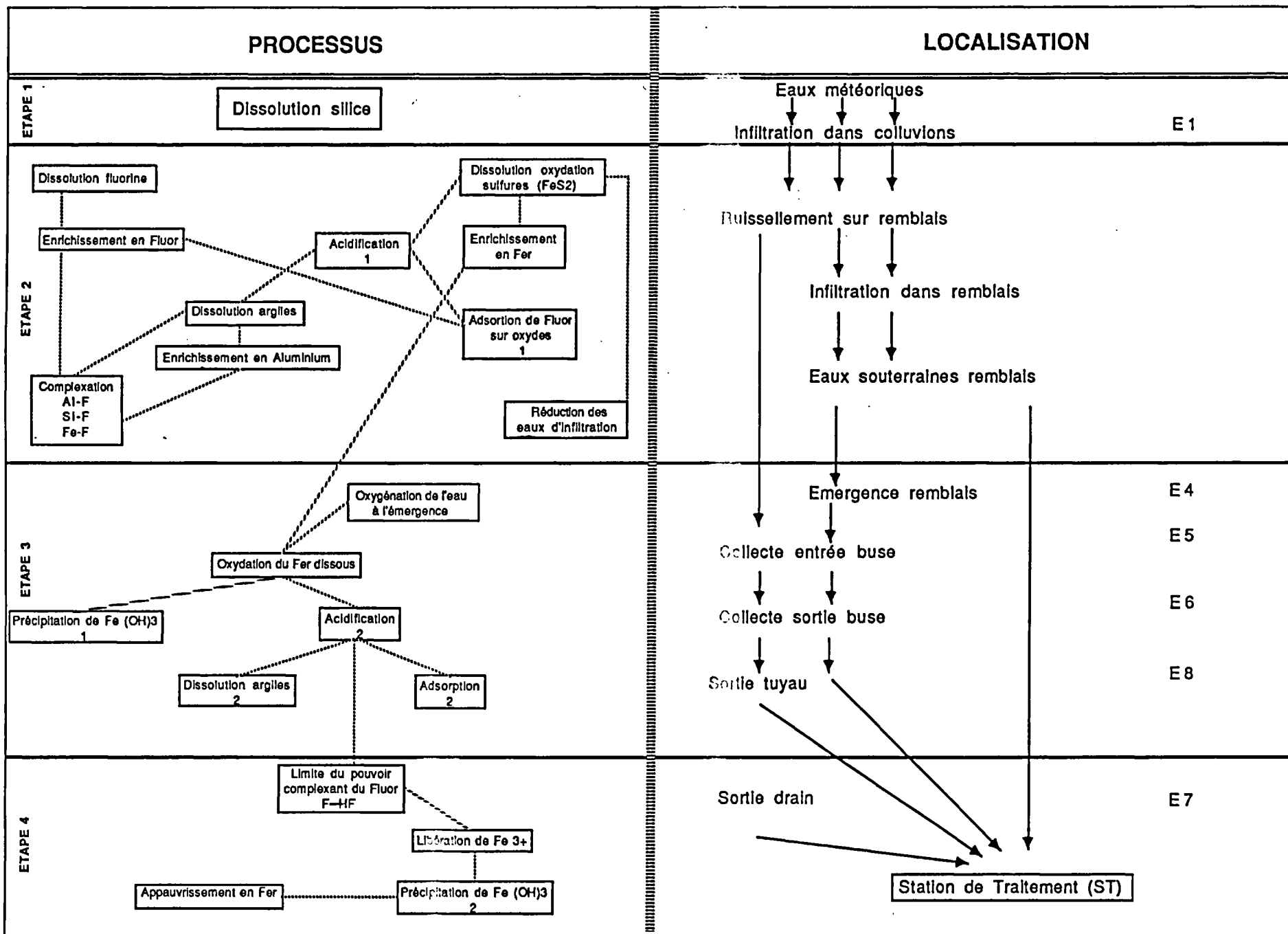
quartz°= minéral jouant effectivement un rôle

Tableau 4: Analyses chimiques des dépôts
(en pourcentage pondéral)

SiO2	=10,5 10 ⁻²	P2O5	=8,34 10 ⁻⁶
Al2O3	=2,5 10 ⁻²	B	=26 10 ⁻⁶
Fe2O3	=81,4 10 ⁻²	V	=51 10 ⁻⁶
K2O	=0,5 10 ⁻²	Cu	=623 10 ⁻⁶
MnO	= 0,05 10 ⁻²	Sr	=22 10 ⁻⁶
TiO2	=0,11 10 ⁻²	Ba	=84 10 ⁻⁶
F	=0,52 10 ⁻²	Ce	=41 10 ⁻⁶
		Bi	=24 10 ⁻⁶
		Zn	=50 10 ⁻⁶

CaO	<10 ⁻²	Nb	<20 10 ⁻⁶
Mgo	<10 ⁻²	Mo	<5 10 ⁻⁶
Li	<10 10 ⁻⁶	Ag	<0,2 10 ⁻⁶
Be	<2 10 ⁻⁶	Cd	<2 10 ⁻⁶
Cr	<10 10 ⁻⁶	Sn	<10 10 ⁻⁶
Co	<5 10 ⁻⁶	Sb	<10 10 ⁻⁶
Ni	<10 10 ⁻⁶	La	<20 10 ⁻⁶
Zn	<5 10 ⁻⁶	W	<10 10 ⁻⁶
As	<20 10 ⁻⁶	Pb	<10 10 ⁻⁶
Y	<20 10 ⁻⁶		

Pertes au feu: 4,25.10⁻²
Total: 95,75%



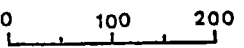
Processus d'interaction eau/roche

Tableau 5

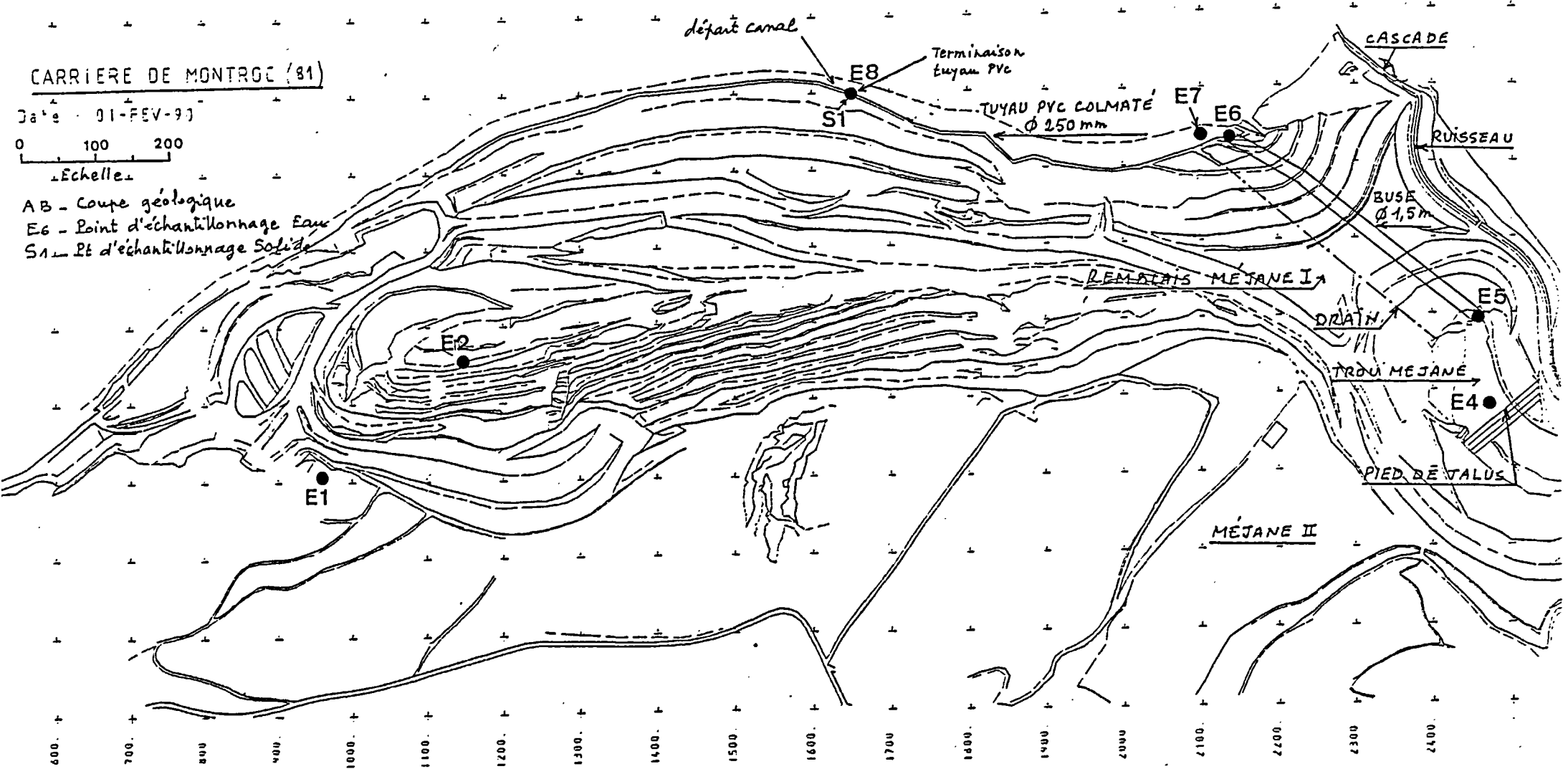
FIGURES

CARRIÈRE DE MONTROC (81)

Date 01-FEV-93



- Echelle
- AB - Coupe géologique
- E6 - Point d'échantillonnage Eau
- S1 - Pt d'échantillonnage Solide



Plan de masse de la carrière de MONTROC

FIGURE 2
BRGM

Silice/Fluor

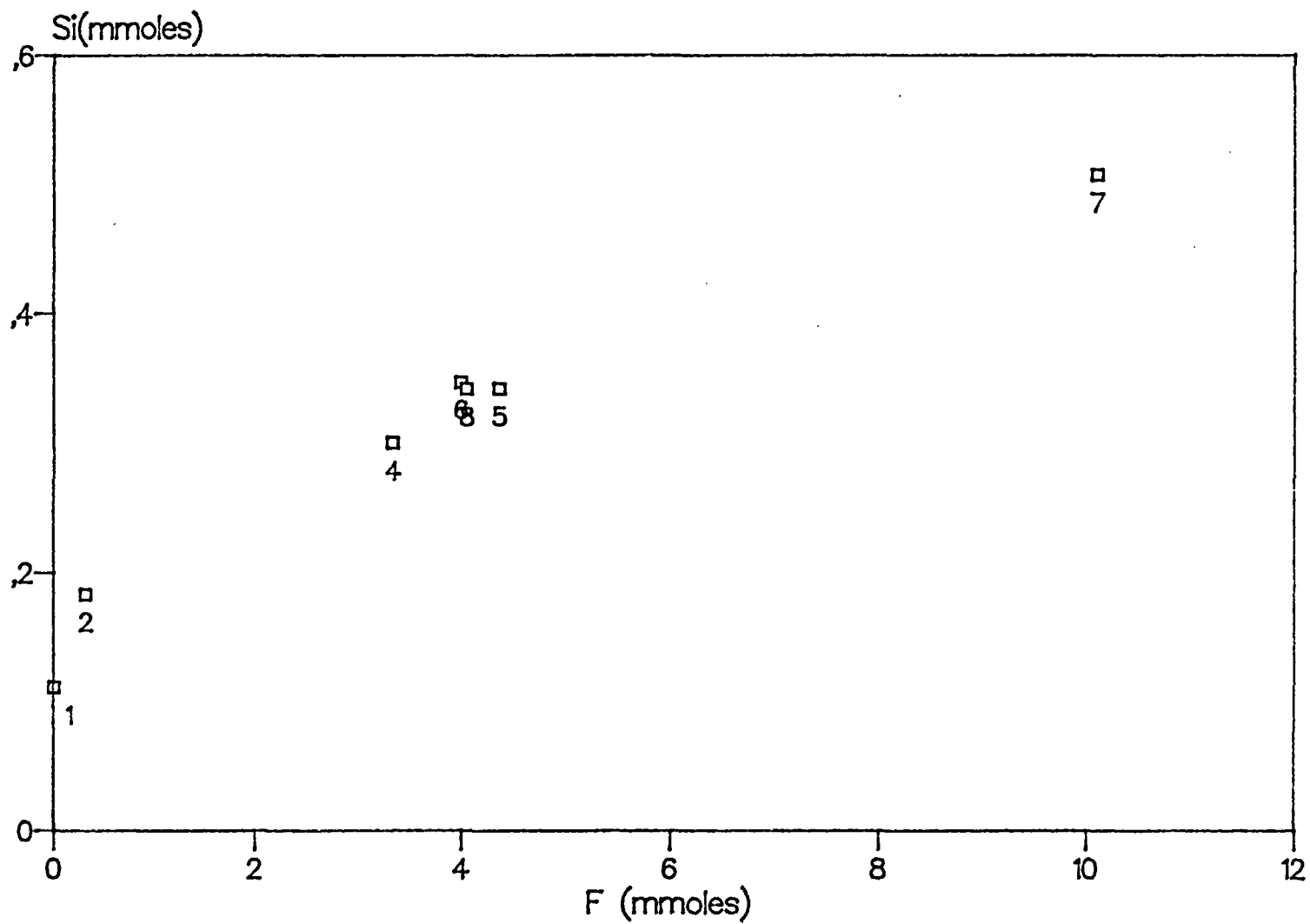


Fig 1: diagrammes binaires

Sulfates/Fluor

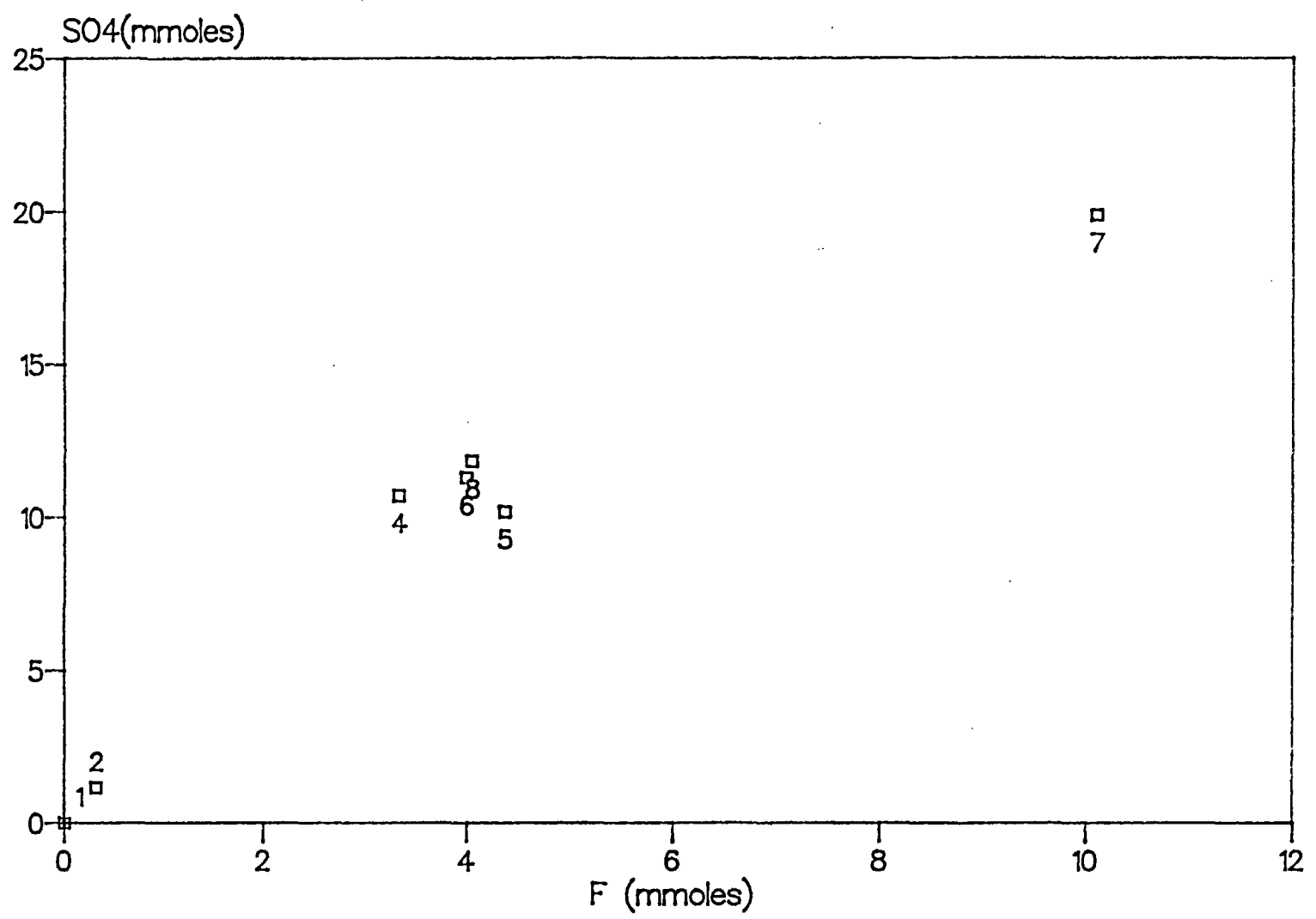
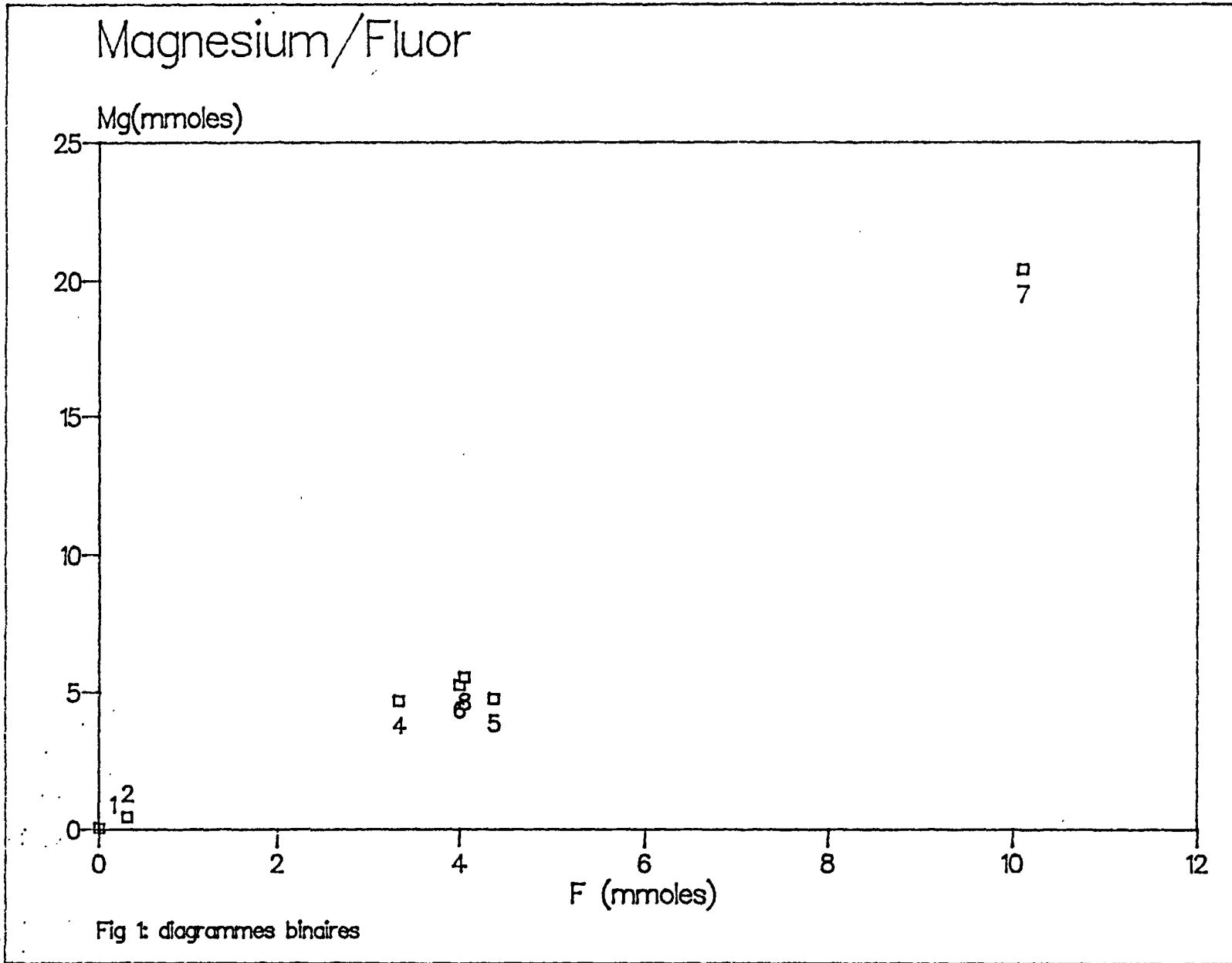


Fig 1: diagrammes binaires



Calcium/Fluor

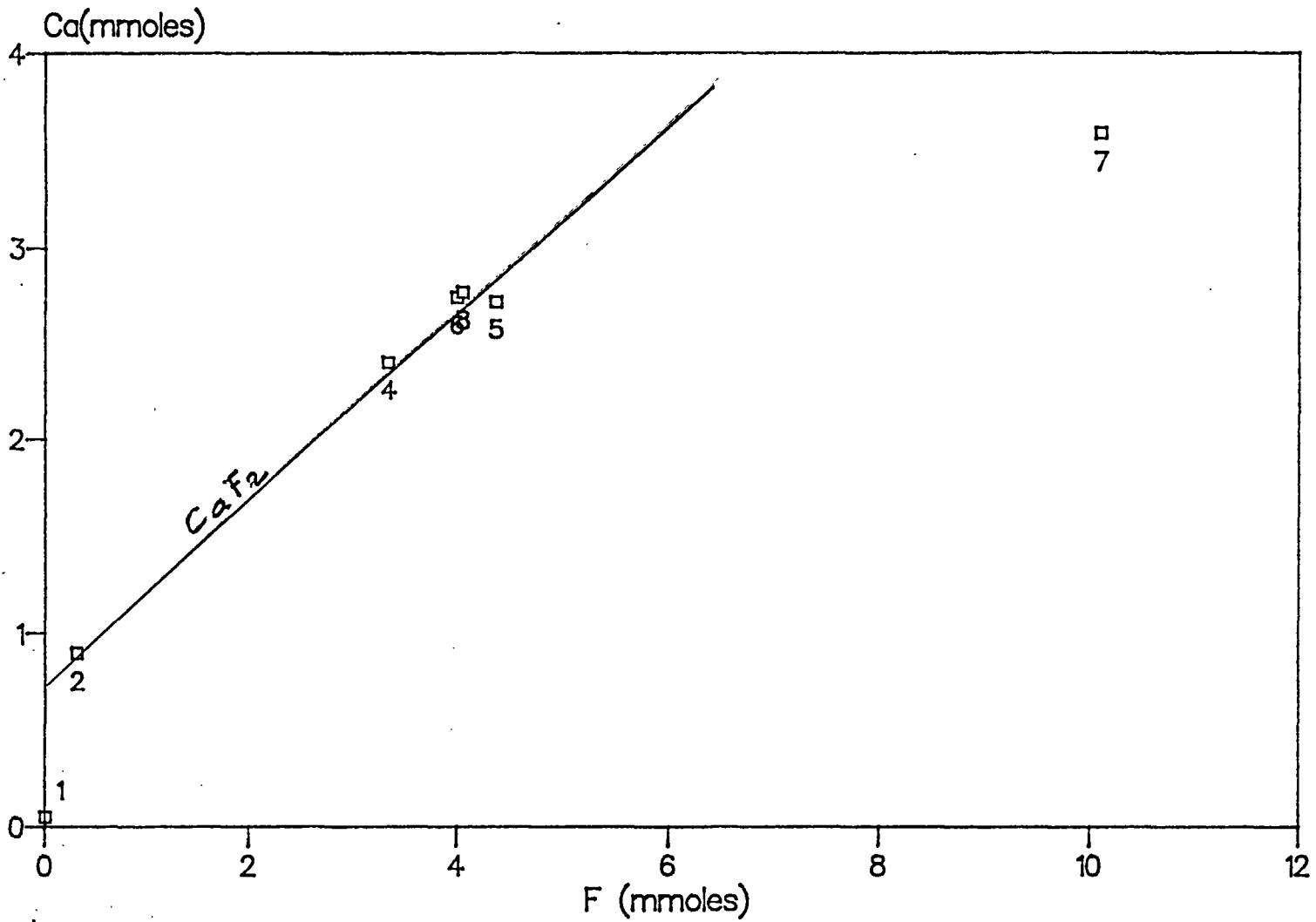


Fig 1: diagrammes binaires

Aluminium/Fluor

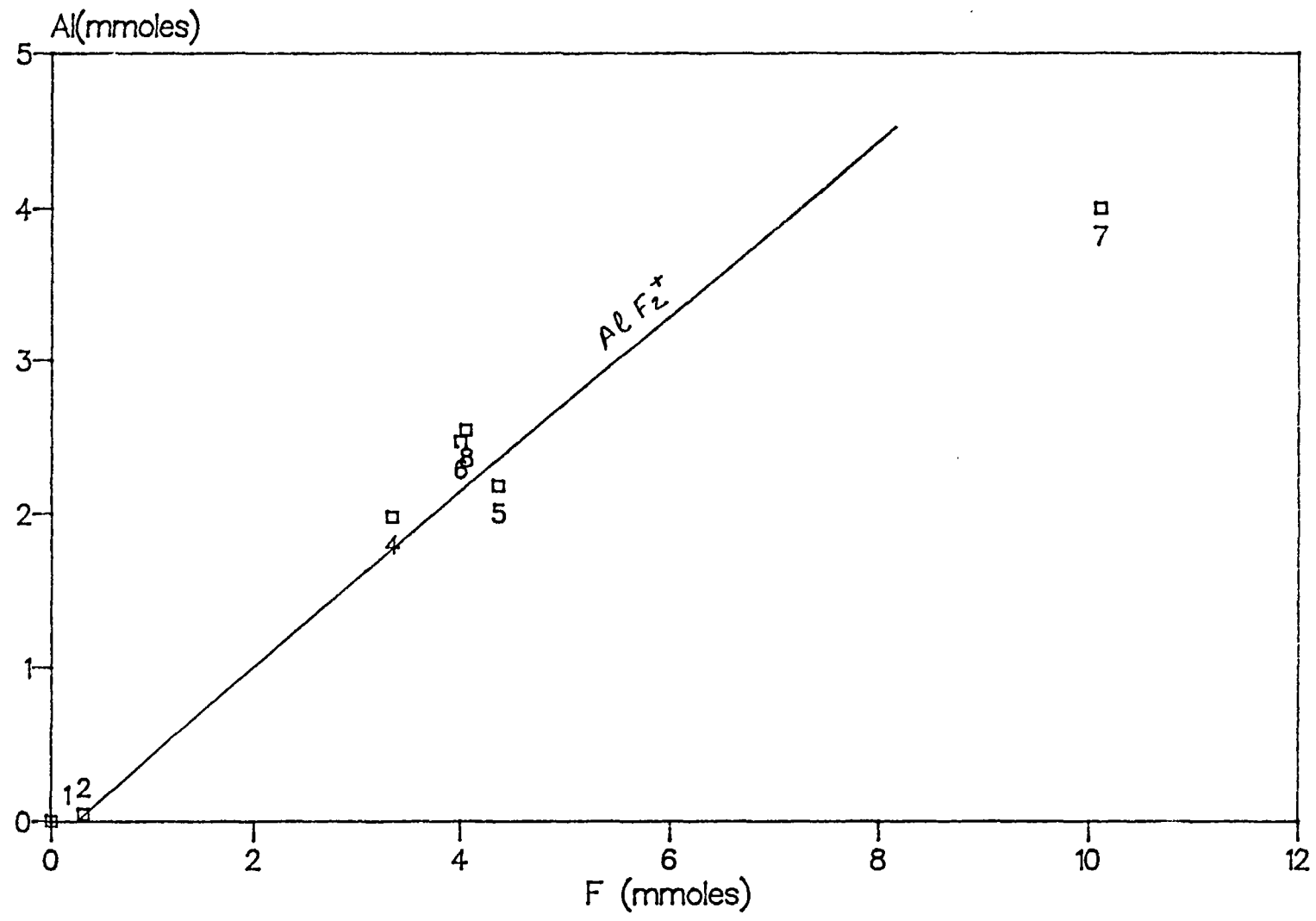


Fig 1: diagrammes binaires

Cu,Zn,Ni,Co/F

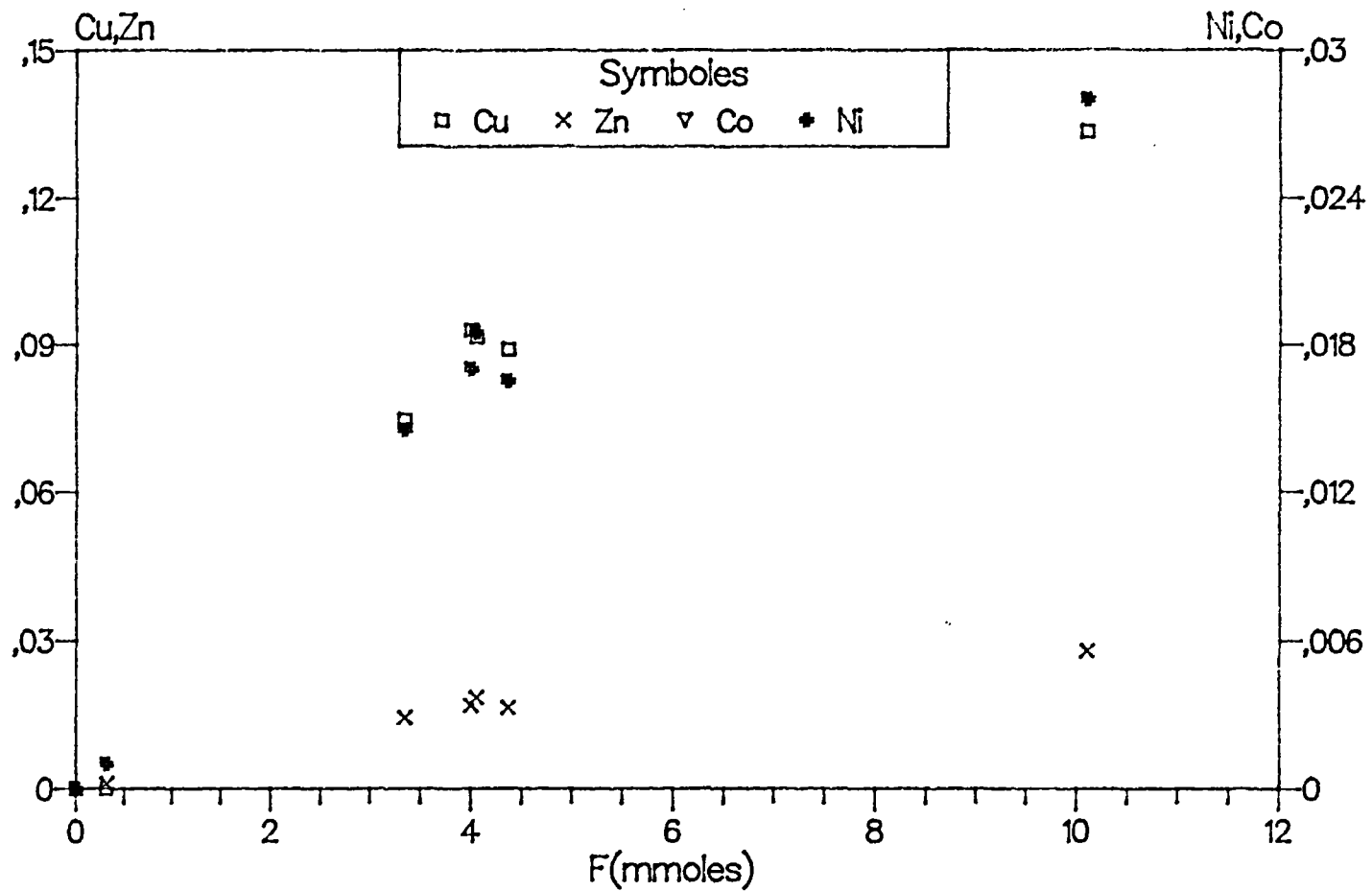


Fig 1: diagrammes binaires

Fer/Acidité

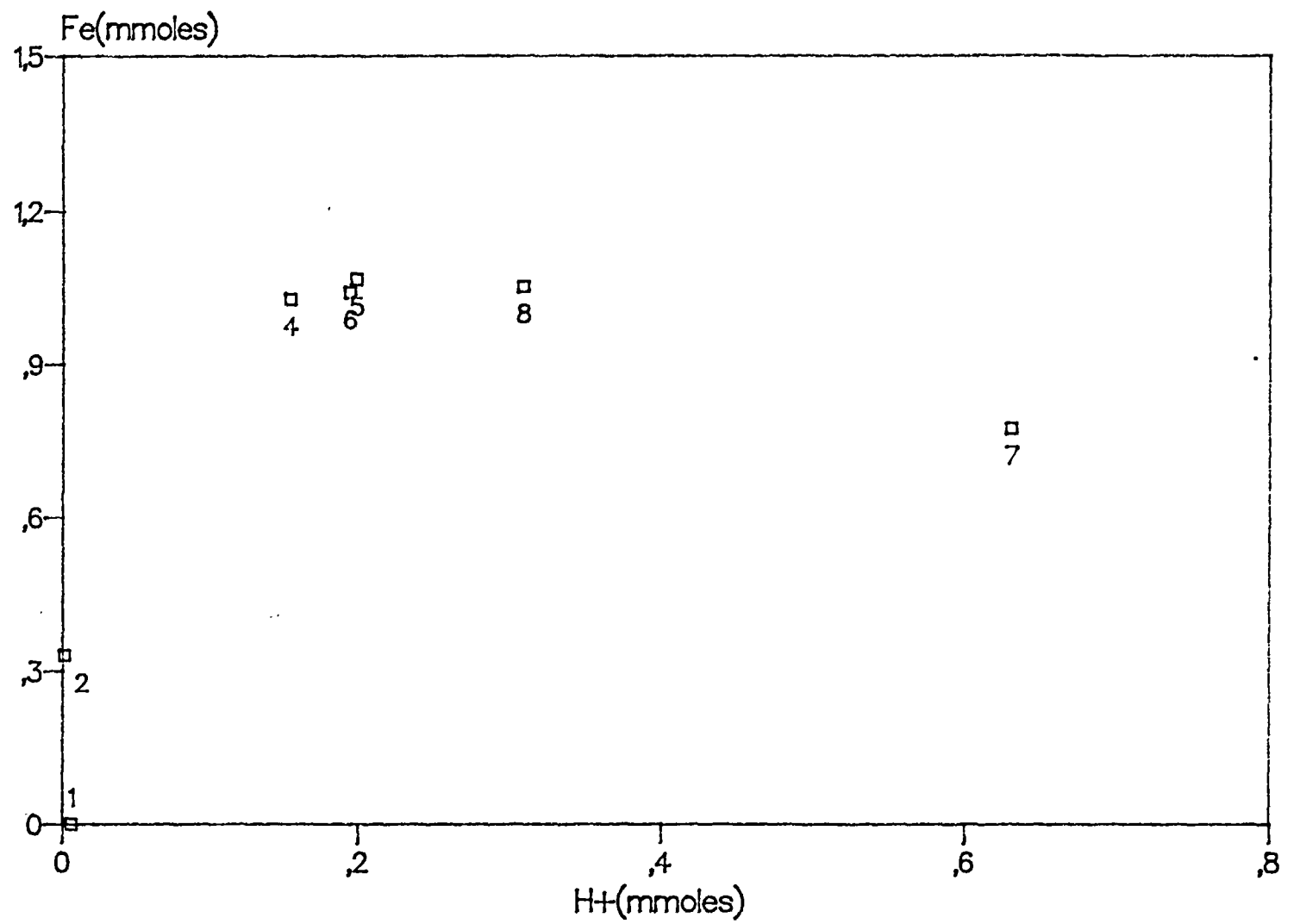


Fig 1: diagrammes binaires

Fer/Potentiel redox

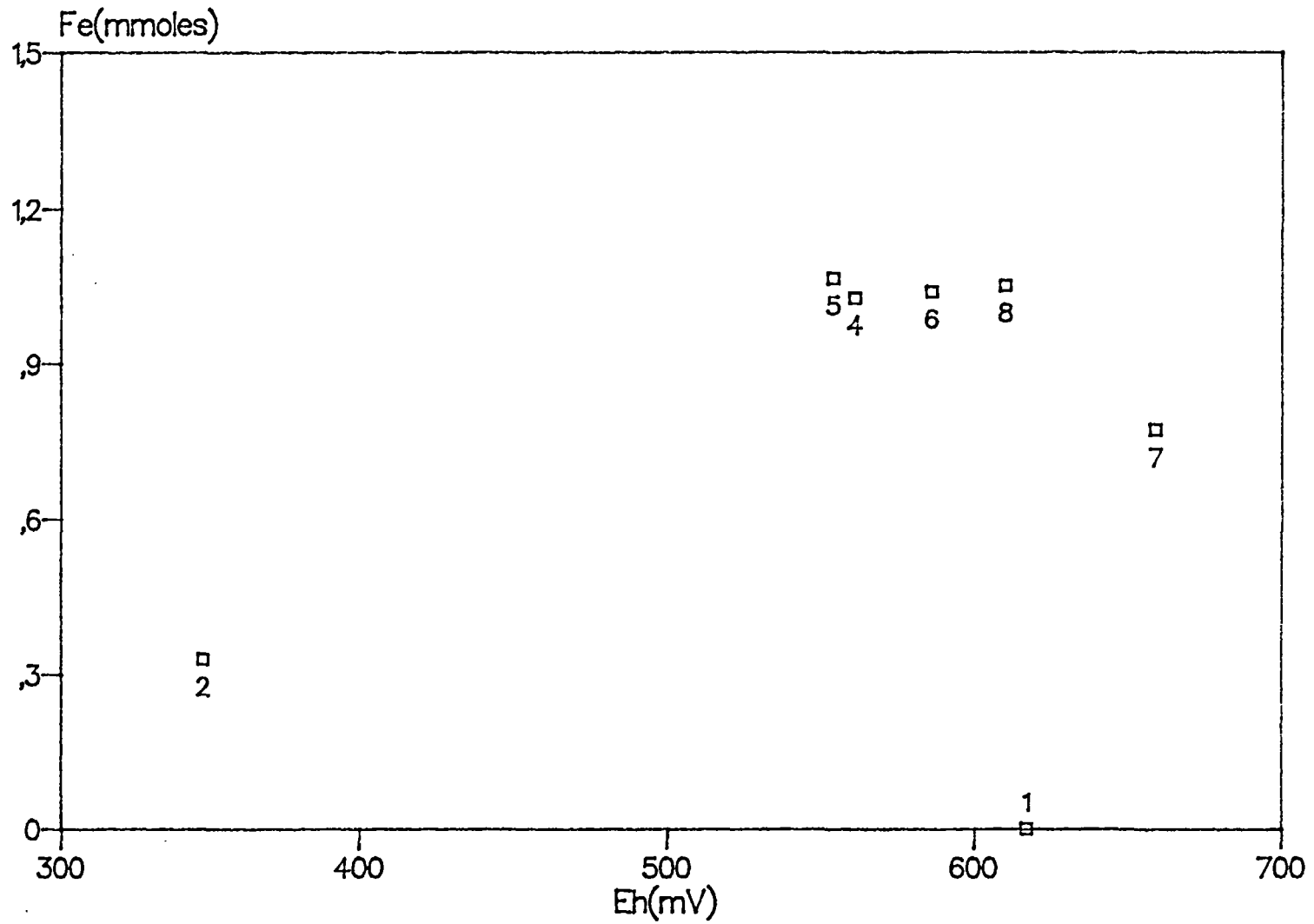
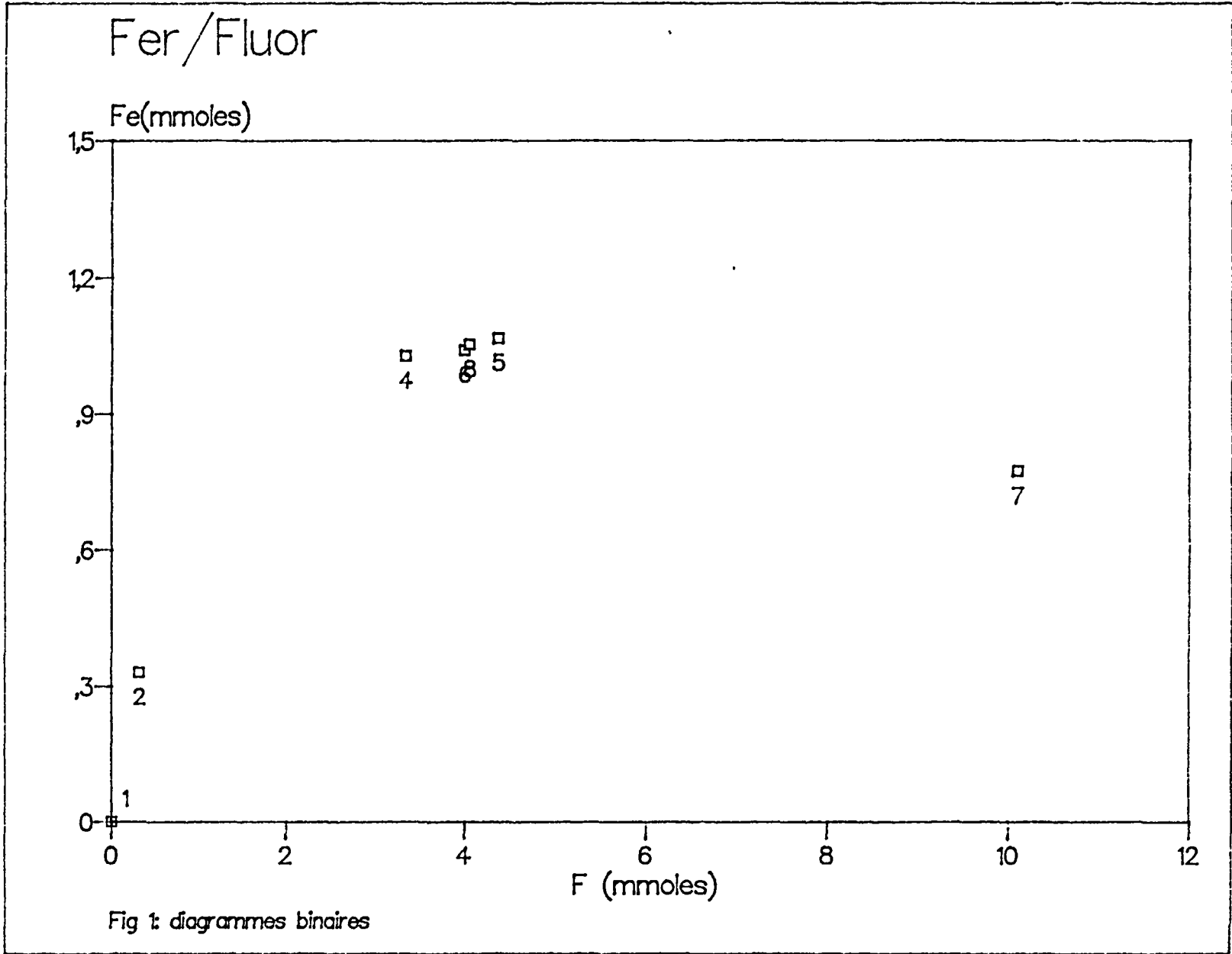


Fig 1: diagrammes binaires



Acidité/Fluor

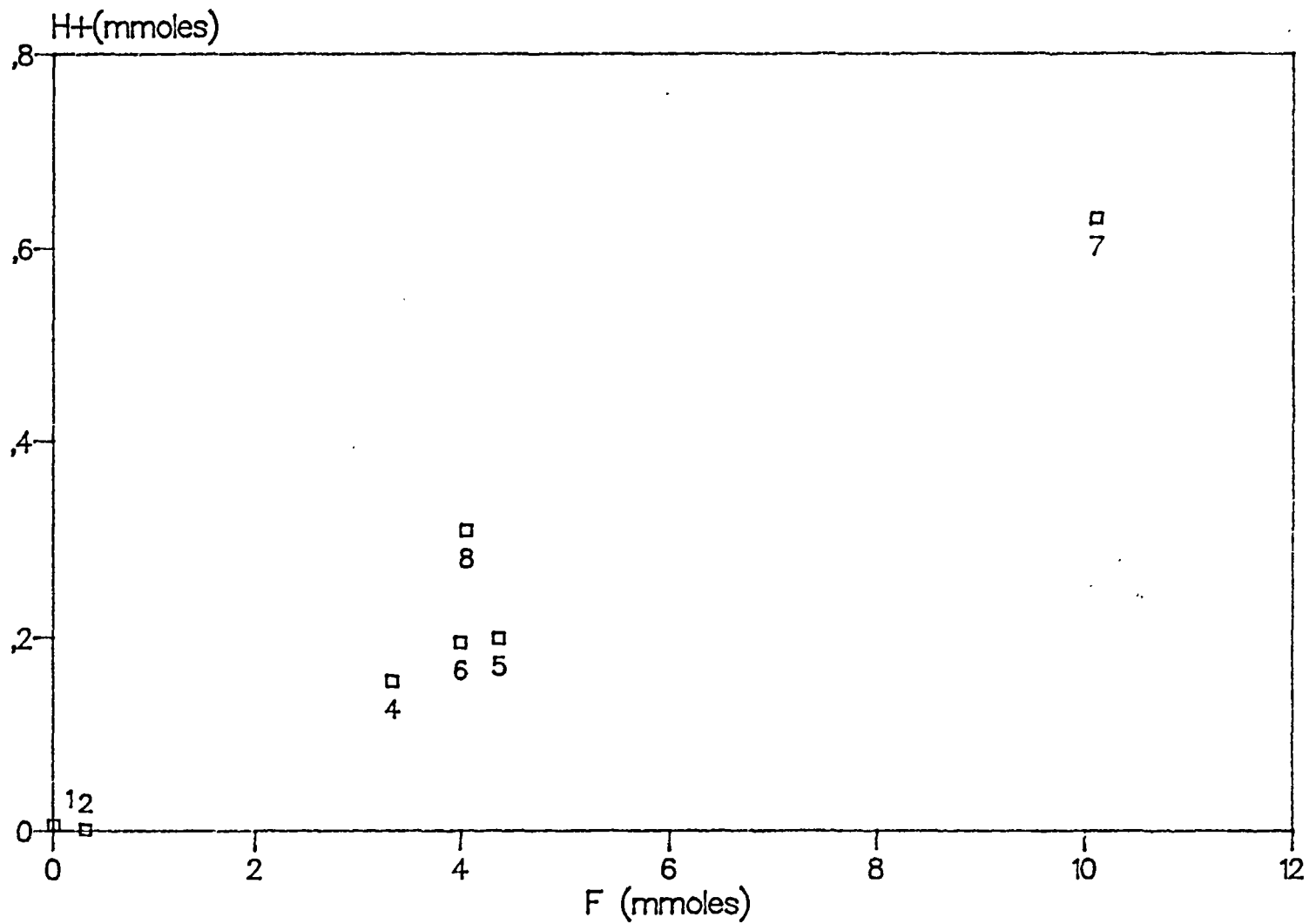






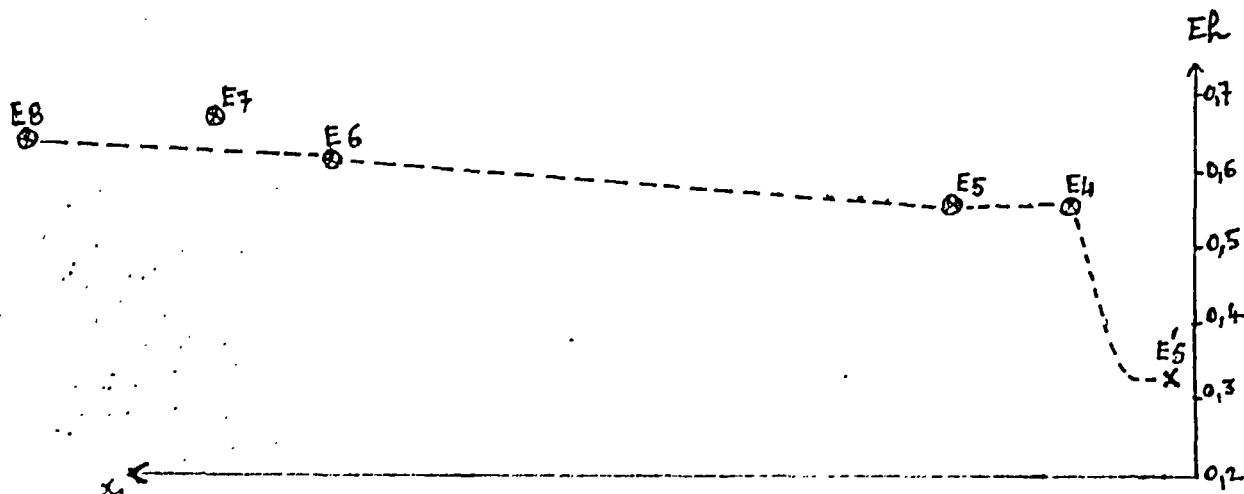
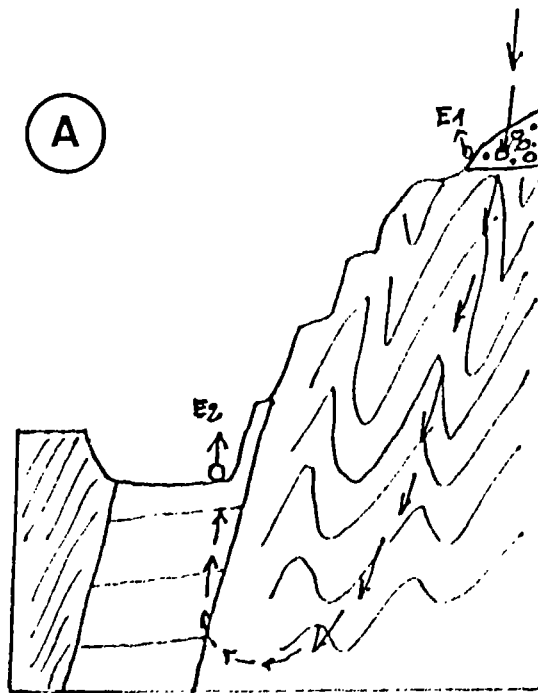
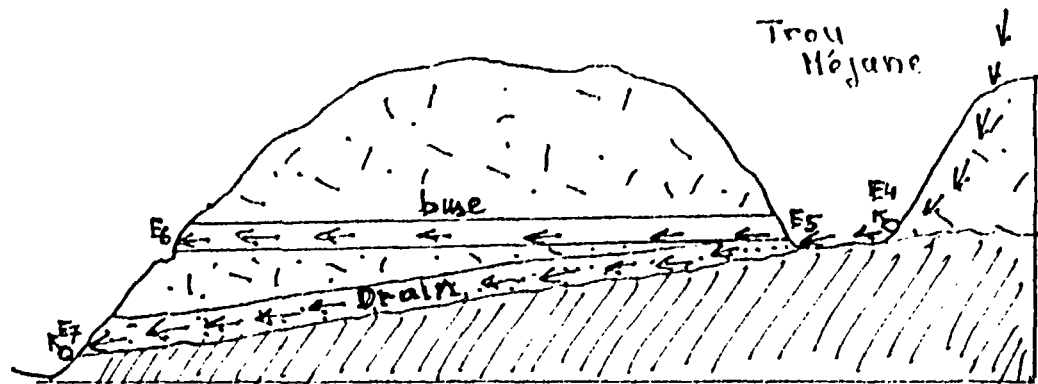


Fig 1: diagrammes binaires

-  Remblais
-  Drain
-  Pilon
-  Schistes verts
-  Schistes noirs
-  colluvions

- (A) Circulation schématique des eaux des remblais de Montzoc
- (B) Variation du potentiel rédox Eh



⊗ E₅ échantillon mesuré
 x E₅' échantillon calculé

(B)

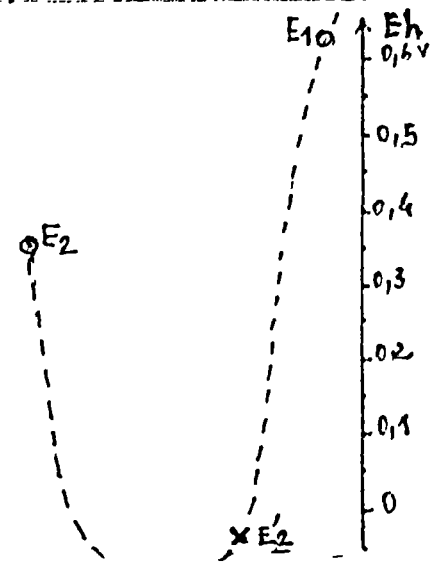


FIGURE 4
BRGM

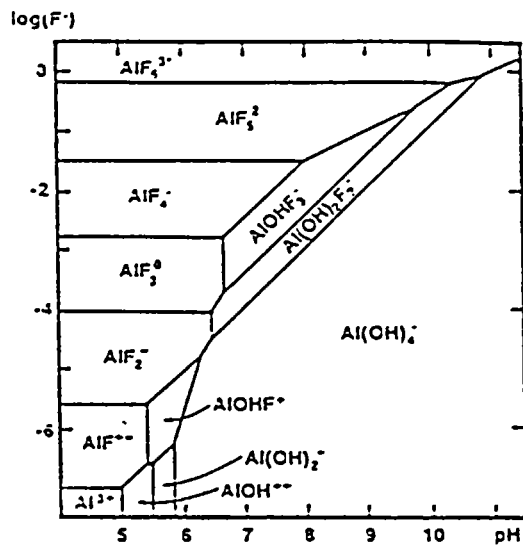


Fig 5: Champ de prédominance des Complexes fluorures et hydroxydes de l'aluminium dans un diagramme $\log(F^-)$, pH.

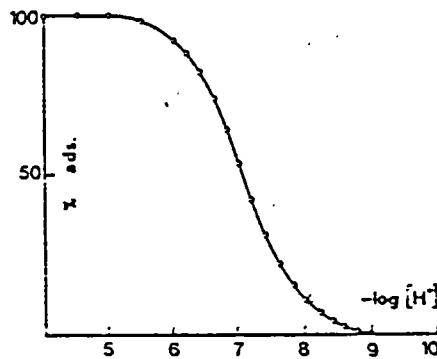


Fig 6: Adsorption de F^- sur $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ en fonction du pH.

7 - ANNEXES

DEPARTEMENT de la HAUTE-GARONNE

LABORATOIRE DEPARTEMENTAL
DE L'EAU

Toulouse, le 18 Juillet 1990

Laboratoire agréé par le Ministère
de la Santé pour le contrôle des eaux

53, Rue Devic
31400 TOULOUSE

ANALYSE N° 5793

Analyse demandée par : B.R.G.M.

Point précis de prélèvement Sortie tuyau PVC 250 E8

Commune MONTROC Dépt. 81

Prélèvement effectué le 3/07/90 à heures par B.R.G.M.

Nature du prélèvement Dépôt intérieur canalisation

Analyse à effectuer Divers bactériologie

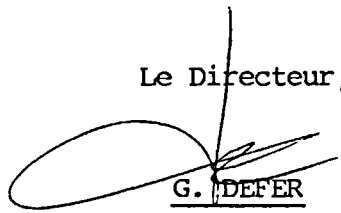
Motif de l'analyse

Prélèvement reçu le 3/07/90 à heures.

RESULTATS

Germes Totaux à 37°/lml	13
Germes Totaux à 22°/lml	15
Levures moisissures/lml	7 avec prédominance de Pénicillium
Bactéries du Fer	Absence

Le Directeur,


G. DEFER



Orléans, le 24 août 1990

Demandeur : Monsieur GADALIA
SGN/GCH

ETUDE M3338C

Détermination minéralogique d'un échantillon d'hydroxydes de fer

(provenance : Mont Roc)

Méthode employée : Diffractométrie de rayons X (appareillage Philips)

- rayonnement $\text{CoK}\alpha$, monochromateur arrière en graphite
- sensibilité : 2000 c/s
- domaine d'exploration du spectre : 4 à 84°2 θ
- échelle d'importance : TA très abondant - A abondant - P présent - F faible - Tr traces.

Préparation : Broyage ménagé et pastillage sous faible pression.

Résultats :

L'interprétation des spectres effectués sur le produit jaune puis sur le produit brun-marron, est en accord avec l'interprétation du diagramme obtenu sur l'échantillon pris dans son ensemble.

- 85 à 90 % du composé sont amorphes aux rayons X.
- Les phases cristallisées ou partiellement cristallisées sont les suivantes :

Quartz Tr

Illite (probable) infra Trace

Goethite partiellement cristallisée (probable) infra Trace

δ - FeO OH, partiellement cristallisé (non appréciable)

F. PILLARD

BRGM

établissement public à caractère industriel et commercial

Siège : Tour Mirabeau, 39-43, quai André-Citroën - 75739 Paris cedex 15, France
Tél.: (33) 1 40.58.89.00 - Téléc : BRGM 780258 F - Télécopieur : (33) 1 40.58.89.33
R.C. 58 B 5614 Paris - SIRET : 58205614900419

Centre scientifique et technique :

Avenue de Concy, Orléans-La Source (Loiret) - B.P. 6009 - 45060 Orléans cedex 2, France
Tél.: (33) 38.64.34.34 - Téléc : BRGM 780258 F - Télécopieur : (33) 38.64.35.18

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Bower, C.A. et Hatcher, J.T (1967)
 - Adsorption of fluoride by soils and minerals, Soil Science v.103, p. 141-154.
- Hem J.D.(1968)
 - Graphical methods for studies of aqueous aluminum hydroxyde, fluoride and sulfate complexes. USGS Water Supply Paper 1827-B, 33 p.
- Michard, G. (1989)
 - Equilibres chimiques dans les eaux naturelles, Edit. Publisud 357 p.
- Michard, G. et Faucherre, J. (1970)
 - Etude géochimique de l'altération des minerais sulfurés de St-Sébastien d'Aigrefeuille. Chemical Geology (6) n° 1, p. 63 à 84
- Pierrot P., Picot P., Fortune JP. et Tolon F (1976)
 - Inventaire minéralogique de la France n° 6 (Tarn). Ed. BRGM
- Pulfer, K., Schindler, P. W., Westall, J.C, and Grauer, R. (1984)
 - Kinetics and mechanism of dissolution of bayerite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) in HNO_3 -HF solutions at 298,2K ; J. Colloid Interface Sci.101, 554-564.
- Sillen, L.J. et Martell, A.E. (1964)
 - Stability constants of metal ion complexes : Chemical Society (London special Publication 17. p. 256-257
- Smyshaev. S.I et Edeleva, N.P. (1962)
 - Détermination of the solubility of minerals ; 1, Solubility product of fluorite. Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii Khimii i Khimiches kaya Tekchnnologiya. V 5. p. 871 à 874
- Le logiciel EQ3/6 a été développé par T.J Wolery du Lawrence Livermore National. Laboraty (Wolery 1979, 1983, 1984). La version 3245 R 111 de EQ 3 NR a été utilisée ici. La base de données thermodynamiques est la dernière version EQ3/6 DATA0. 3245 F4 du 18.02.88.