BUREAU DE RECHERCHES GÉOLOGIQUES ET MINIÈRES

SERVICE GEOLOGIQUE NATIONAL

GEOCHIMIE ET MINERALOGIE DE L'ANOMALIE ZINCIFERE DE KEROUARAN (Sud de Porte-aux-Moines, Côtes du Nord) Définition de son origine et conséquences en termes de prospection minière

L. LAVILLE-TIMSIT

83 SGN 779 GMX

Novembre 1983



Département gîtes minéraux Division géochimie appliquée

B.R.G.M. 13. DEC. 1983 BIBLIOTHEQUE

GEOCHIMIE ET MINERALOGIE DE L'ANOMALIE ZINCIFERE DE KEROUARAN (Sud de Porte-aux-Moines, Côtes du Nord) Définition de son origine et conséquences en termes de prospection minière

L. LAVILLE-TIMSIT

83 SGN 779 GMX

Novembre 1983

RESUME

Une étude géochimique et minéralogique a permis de montrer que l'anomalie zincifère des sols de Kérouaran était d'origine hydromorphe, liée à une surconcentration supergène sans rapport avec le substratum de schistes noirs et en relation directe avec un amont minéralisé (minéralisation de Porte-aux-Moines).

Ceci a été confirmé par un contrôle du profil pédologique à la mototarière, qui a repéré, sur plus de 7 m d'épaisseur, l'existence de formations superficielles allochtones reposant sur ces schistes.

٠

SOMMAIRE

1. RAPPELS GEOLOGIQUE ET GEOCHIMIQUE

2. BUT DE L'ETUDE

3. ECHANTILLONNAGE

- 4. TECHNIQUES DE LABORATOIRE MISES EN OEUVRE
 - 4.1. Attaques chimiques sélectives et séparations granulométriques sur les sols et sédiments de ruisseau
 - 4.2. Contrôles minéralogiques

5. RESULTATS ET INTERPRETATION

5.1. Remarque sur les résultats géochimiques obtenus sur la fraction <177 μ

5.1.1. Comportement des métaux dans les sols 5.1.2. Comportement des métaux dans les sédiments de ruisseau

- 5.2. Evolution des teneurs en fonction de la granulométrie
- 5.3. Contrôles minéralogiques en surface et subsurface

5.3.1. Composition du sol nº 20 et localisation du zinc 5.3.2. Composition de l'échantillon T 54 (-2.40 m) et localisation du zinc

- 5.4. Reconnaissance complète du profil pédologique
- 6. CONCLUSIONS

Liste des figures

- 1. Anomalies en zinc des sols de Porte-aux-Moines
- 2. Plan d'échantillonnage de l'anomalie de Kérouaran
- 3. Localisation des profils tarière et moto-tarière par rapport à l'anomalie en sol de Kérouaran
- 4. Schéma de traitement des sols et sédiments de ruisseau
- 5. Réaction des métaux aux différents types d'attaques sélectives en fonction de la position des échantillons le long du profil en sol
- 6. Réaction des métaux aux différents types d'attaques sélectives sur les sédiments de ruisseau
- 7. Evolution des teneurs en fonction de la granulométrie des sédiments de ruisseau

Liste des tableaux

- 1. Analyses de la fraction < 177 μ des sols de Kérouaran
- 2. Analyses de la fraction \langle 177 μ des sédiments de ruisseau de Kérouaran

3. Pourcentages obtenus par l'ensemble de la séquence d'extraction et l'analyse du résidu, par rapport au stock métal initial

4. Evolution des teneurs en fonction de la granulométrie des sols (prise initiale = 10 g)

5. Evolution des teneurs en fonction de la granulométrie des sédiments de ruisseau

Liste des planches

(photographies MEB)

- 1. Débris d'origine végétale épigénisé en marcasite (éch. nº 20)
- 2. Wurtzites néoformées (éch. nº 20)
- 3. Wurtzites néoformées (éch. T 54)
- 4. Débris d'origine végétale épigénisé en marcasite (éch. T 54)
- 5. Débris d'origine végétale épigénisé en marcasite (éch. T 54)

1. RAPPELS GEOLOGIQUE ET GEOCHIMIQUE

L'amas sulfuré polymétallique de Porte-aux-Moines est situé en Bretagne, dans des formations volcano-sédimentaires à dominante schisteuse, datées du Gédinnien. Sa reconnaissance, menée par le BRGM jusqu'au stade des travaux miniers, a conduit à l'estimation d'un stock métal de l'ordre de 300 000 t à 10-12 % Zn + Pb + Cu et 100 g/t Ag (BERTRANEU J., 1978).

La description détaillée de ce prospect et l'histoire des minéralisations, intégrées dans leur environnement géologique, ont été présentées par F. AYE (1982).

L'aspect supergène du comportement des métaux dans l'emprise de ce gîte, ainsi que les conséquences au niveau de la prospection, ont par ailleurs été étudiés dans le cadre d'une action concertée DGRST, récemment publiée (LAVILLE-TIMSIT L., WILHELM E., 1982).

Les travaux menés sur Porte-aux-Moines (LAVILLE-TIMSIT L., WILHELM E., 1979) ont nettement démontré le lessivage du zinc dans le profil d'altération supergène de la minéralisation, caractérisé par la présence d'un chapeau de fer subaffleurant, en particulier au niveau du sondage S1. Sur la figure 1, l'absence de zinc dans les sols à l'aplomb du corps minéralisé apparaît sans conteste au niveau des deux lignes de sondages S. Par contre, au Sud-Ouest, soit en aval drainage du corps minéralisé, se dessine une très belle anomalie bifide en sol, qui se resserre dans une zone de bas fond, avec un "top" supérieur à 4 000 ppm Zn, puis se suit le long d'un drainage sur au moins 800 m, sans atteindre sa fermeture au Sud.

L'anomalie maximale se situe dans la zone de bas fond où les sols, très mal drainés, sont particulièrement riches en matière organique végétale en voie de décomposition.

Une origine chimique par reconcentration hydromorphique du zinc en bas de pente, avait été évoquée pour expliquer cette anomalie de Kérouaran; cependant, de la blende ayant été reconnue en sondages percutants jusqu'à une trentaine de mètres de profondeur (ligne L1, fig. 2), une origine détritique résiduelle à partir d'une minéralisation distincte de l'amas proprement dit, pouvait également être envisagée.



FIG.1: Anomalies en zinc des sols de Porte-aux-Moines (d'aprés m. Kerjean 1977)



FIG. 2 Plan d'échantillonnage de l'anomalie de KEROUARAN

2. BUT DE L'ETUDE

L'étude présentée ici a pour but de préciser l'origine de cette anomalie ; de caractère essentiellement méthodologique, elle s'intègre à la fois dans le cadre d'études spécifiques de la composante chimique de la dispersion des métaux et dans la définition de nouveaux critères de sélection des anomalies géochimiques.

Elle s'appuie sur :

* des attaques chimiques sélectives, appliquées à des sols et à des sédiments de ruisseau ;

* des séparations granulométriques de ces mêmes échantillons ;

* des contrôles minéralogiques par microscopie électronique à balayage, sur sols et échantillons prélevés plus en profondeur à la tarière ;

* la reconnaissance, par moto-tarière, d'un profil pédologique complet caractéristique de cette anomalie ;

* les données chimiques et minéralogiques d'une ligne de sondages percutants ;

* l'ensemble des connaissances acquises sur ce prospect.

3. ECHANTILLONNAGE

- * L'échantillonnage, réalisé en 1980, comprend (fig. 2) :
- 47 sols numérotés de 1 à 47. Ils sont prélevés à 20-25 cm de profondeur, suivant 6 profils recoupant l'anomalie en direction E-W ; la distance entre profils varie de 100 à 300 m et, sur un même profil, les échantillons sont espacés de 50 m ;
- 6 sédiments de ruisseau, numérotés 117 à 122, distants de 150 à 200 m le long du drainage.

Les quantités prélevées varient de quelques centaines de grammes environ pour les sols, à plusieurs kilos pour les sédiments de ruisseau.



Localisation des profils tarière et moto-tarière par rapport à l'anomalie en sol de Kerouaran Dans le cadre de cette étude, seuls 6 échantillons ont été traités ; ce sont :

- 4 sols sur un même profil, à savoir les échantillons 19 et 20 situés au centre de l'anomalie maximale, ainsi que les échantillons 23 et 26 situés l'un en bordure, l'autre à l'extérieur de l'enveloppe anomale;
- 2 sédiments de ruisseau, le nº 118 localisé sur le drainage anomal qui fut le premier "indice" à l'origine de la découverte de Porte-aux-Moines (GUIGUES J., 1978) et le nº 122 prélevé à environ 500 m en aval.

* Un échantillonnage complémentaire, destiné à vérifier la réalité des hypothèses émises quant à l'origine du zinc, a été réalisé plus récemment (07-09/1983); il comprend (fig. 3):

- 4 profils tarière, T l à T 4, implantés suivant une ligne E.W recoupant l'anomalie maximale en zinc ;
- 1 profil tarière, T 5, implanté à environ 300 m en aval, en bordure Ouest du drainage principal,
 ces profils étant échantillonnés par passes de 20 cm jusqu'à 2.40 m de profondeur ;
- 1 profil moto-tarière, implanté juste au Nord du sol nº 20 et échantillonné en continu jusqu'à 8 m de profondeur.

4. TECHNIQUES DE LABORATOIRE MISES EN OEUVRE

4.1. <u>Attaques chimiques sélectives et séparations granulométriques sur les sols et</u> sédiments de ruisseau

Dans le cadre d'un contrat de collaboration en partie financé par la C.C.E., le traitement et l'analyse des échantillons ont été réalisés au Laboratoire de Géochimie du Professeur H. MARTIN, à l'Université de Louvain-la-Neuve (Belgique), par nos collègues F. SONDAG et P. WARNANT.

C'est la fraction <177 μ (= 80 mesh) qui a été prise en compte (fig. 4) :

* elle a d'une part été traitée de manière globale : mesure de pH, dosage du carbone organique, attaque totale et analyses, séquences d'attaques chimiques sélectives (acétate, hydroxylamine, oxalate d'ammonium dans le noir = Tamm noir, oxalate d'ammonium sous rayonnement ultra-violet = Tamm U.V.) avec analyses des solutions obtenues, puis analyse du résidu final après attaque tri-acide.

3



A = analyse par absorption atomique de Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, As, V, Ni

Figure 4 - Schéma de traitement des sols et sédiments de ruisseau

Les principales phases minérales ainsi mises en solution dans ces conditions opératoires, sont :

- les carbonates, phosphates, sulfates par l'acétate ;
- les oxy-hydroxydes de manganèse par l'hydroxylamine ;
- les oxy-hydroxydes de fer amorphes ou mal cristallisés par le Tamm noir ;
- les oxy-hydroxydes de fer bien cristallisés par le Tamm sous U.V..

Les phases non solubilisées par cette séquence sont essentiellement silicatées et sulfurées.

* d'autre part, elle a été séparée en fractions granulométriques par tamisage sous eau et centrifugation (1).

A partir d'une prise d'essai de 10 g sur les 6 échantillons, le taux moyen de récupération des fractions : 5 % pour 177-63 μ , 80 à 90 % pour 63-2 μ et 10 % pour $\langle 2 \mu$, n'a permis d'analyser que la fraction comprise entre 63 et 2 μ .

Une reprise des deux sédiments de ruisseau avec des poids de départ plus importants a ensuite permis d'analyser les quatre fractions obtenues, avec un taux de récupération de 15 % pour 177-63 μ , 70 % pour 63-2 μ , variant entre 5.5 et 15 % pour l'ensemble des fractions 2-0.5 et $\langle 0.5 \mu$.

4.2. Contrôles minéralogiques

Ont été réalisés, au BRGM Orléans :

* l'étude macroscopique de chacun des profils tarière ;

* une étude plus détaillée du sol nº 20 et de trois passes du profil tarière T 3, prélevées : entre 1 et 1.20 m : éch. T 48 ; entre 1.80 et 2.00 m : éch. T 52 ; entre 2.20 et 2.40 m : éch. T 54, selon la procédure suivante :

- séparations granulométriques sous eau des fractions > 2 mm, 2 mm à 40 μ , < 40 μ ;
- séparation densimétrique au bromoforme de la fraction comprise entre 2 mm et 40μ ;
- reconnaissance, à la loupe binoculaire et par tests microchimiques (2), des principaux composants de la fraction la plus lourde ainsi obtenue ;

4

⁽¹⁾ Les caractéristiques de la centrifugeuse et les modalités opératoires sont données en annexe.

⁽²⁾ Avec la collaboration de C. LAFOY (MGA).

* un contrôle au microscope électronique à balayage (1) de ces composants, dans le sol nº 20 et l'échantillon tarière T 54, afin d'étudier leur morphoscopie et la localisation des éléments présents.

5. RESULTATS ET INTERPRETATION

5.1. Remarque sur les échantillons chimiques obtenus sur la fraction $< 177 \mu$

Les résultats concernant cette fraction sont présentés tableau l pour les sols et tableau 2 pour les sédiments de ruisseau. Y figurent d'une part les résultats de l'attaque totale dont nous admettrons qu'ils correspondent aux 100 % du stock métal de l'échantillon, d'autre part ceux obtenus à chaque étape d'extraction, avec le pourcentage métal qu'ils représentent par rapport au stock initial ; de plus, a été calculé le total extrait par l'ensemble de la séquence d'extraction comprise entre l'attaque à l'acétate et celle au Tamm sous U.V., la mise en solution du résidu par l'attaque triacide étant prise en compte séparément.

La valeur du pH et le contenu en carbone organique sont également reportés pour chaque échantillon.

Avant d'étudier plus en détail le comportement des métaux dans les sols, puis les sédiments de ruisseau, une remarque s'impose : en effet, en additionnant le total extrait par l'ensemble de la séquence d'extraction au contenu du résidu, on devrait retrouver le stock métal initial, ce qui est parfois loin d'être le cas (tab. 3). Les écarts par rapport à 100 sont évidemment les plus spectaculaires lorsque le contenu initial est proche des limites de détection analytique (As par exemple), mais ils peuvent également dépasser 20 à 30 %, de façon plus ou moins ponctuelle, pour les autres éléments.

Si de tels résultats doivent être pris avec une certaine réserve, on peut néanmoins admettre qu'ils reflètent les grandes tendances décrites ci-dessous.

⁽¹⁾ Avec la collaboration de J. BRETON (MGA).

		T = teneur analysée ; % = pourcentage calculé par rapport au stock métal initial													
-	Туре	Fe		Mn		C	Cu		Pb		Zn		As		v
Ecn.	d'attaque	T (%)	%	T (ppm)	%	T (ppm)	%	T (ppm)	%	T (ppm)	%	T (ppm)	%	T (ppm)	T (ppm)
<u>Sol 19</u> pH = 5.35 C = 3.40 %	Totale Acétate Hydroxylamine Tamm noir Tamm U.V. Total extrait Tri-acide	13.2 0.036 0.075 3.46 4.31 2.76	100 0.27 0.57 26.21 32.65 <u>59.70</u> 20.90	139 11 8 13 12 77	$ \begin{array}{r} 100 \\ \overline{7.91} \\ 5.76 \\ 9.35 \\ 8.63 \\ \underline{31.65} \\ \underline{55.40} \\ \end{array} $	224 5 4 57 25 87	100 2.23 1.79 25.50 11.16 40.68 38.84	686 114 50 196 35 126	100 16.62 7.29 28.57 5.10 <u>57.60</u> 18.37	520 30 10 34 48 234	$ \begin{array}{r} 100 \\ 5.77 \\ 1.92 \\ 6.54 \\ 9.23 \\ \underline{23.46} \\ \underline{45.00} \\ \end{array} $	89 ∢ 0.1 ∢ 0.1 25 30 30	$ \begin{array}{r} \underbrace{100} \\ $	28 1 ≰0.1 €0.1 16	128 € 0.1 ↓ 0.1 18 19 81
<u>Sol 20</u> pH = 3.90 C = 12.66 %	Totale Acétate Hydroxylamine Tamm noir Tamm U.V. Total extrait Tri-acide	9.43 0.064 0.101 2.71 4.31 1.92	100 0.68 1.07 28.74 45.71 <u>76.20</u> <u>20.36</u>	205 24 7 9 7 172	100 11.71 3.42 4.39 3.42 22.94 83.90	<u>349</u> 6 2 44 1 306	100 1.72 0.57 12.61 0.29 <u>15.19</u> <u>87.68</u>	873 278 92 130 15 217	$ \begin{array}{r} 100 \\ \overline{31.84} \\ 10.54 \\ 14.89 \\ 1.72 \\ 58.99 \\ \underline{24.86} \end{array} $	9507 441 120 199 125 8290	100 4.64 1.26 2.09 1.32 9.31 87.20	$ \frac{45}{40.1} \\ \underline{40.1} \\ 16 \\ 24 \\ 17 $	$ \frac{100}{40.22} \\ $	19 < 0.1 < 0.1 < 0.1 < 0.1 < 0.1 12	91 €0.1 €0.1 19 17 65
<u>Sol 23</u> pH = 5.50 C = 1.64 %	Totale Acétate Hydroxylamine Tamm noir Tamm U.V. Total extrait Tri-acide	2.99 0.013 0.041 0.49 0.54 1.67	$ \begin{array}{r} 100 \\ 0.44 \\ 1.37 \\ 16.39 \\ 18.06 \\ \underline{36.26} \\ \underline{55.85} \\ \end{array} $	313 10 48 43 8 168	$ \begin{array}{r} 100 \\ \overline{3.20} \\ 15.34 \\ 13.74 \\ 2.56 \\ \overline{34.84} \\ \overline{53.67} \\ \hline $	33 1 1 7 3 19	$ \begin{array}{r} 100 \\ \overline{3,03} \\ 3.03 \\ 21.21 \\ 9.10 \\ \underline{36.37} \\ \overline{57.58} \\ \overline{57.58} \end{array} $	$ \frac{101}{(0.1)} \frac{101}{(0.1)} \frac{3}{13} 5 68 $	$ \begin{array}{r} 100 \\ \hline \hline \hline \hline \hline \hline \hline $	308 4 3 9 18 256	100 1.30 0.97 2.92 5.84 11.03 83.12	5 € 0.1 € 0.1 € 0.1 2 11	<u>100</u> 40 <u>40</u> <u>220</u>	20	134 <0.1 <0.1 15 11 109
<u>Sol 26</u> pH = 6.05 C = 1.75 %	Totale Acétate Hydroxylamine Tamm noir Tamm U.V. Total extrait Tri-acide	2.73 0.006 0.042 0.51 0.68 0.85	$ \begin{array}{r} 100 \\ 0.22 \\ 1.54 \\ 18.68 \\ 24.91 \\ 45.35 \\ \overline{31.14} \end{array} $	712 29 280 107 21 85	100 4.07 39.33 15.03 2.95 61.38 11.94	25 5 1 6 3 8	100 20.00 4.00 24.00 12.00 <u>60.00</u> <u>32.00</u>	$ \begin{array}{c} \frac{71}{\xi \ 0.1} \\ 6 \\ 15 \\ 2 \\ 27 \end{array} $	$ \frac{100}{40.14} $ 8.45 21.13 2.82 2.82 2.40 38.03	83 9 2 4 10 44	100 10.84 2.41 4.82 12.05 <u>30.12</u> <u>53.01</u>	5 ≰ 0.1 ≰ 0.1 ₹ 0.1 2 13	<u>100</u> 40 <u>40</u> <u>260</u>	14 4 € 0.1 € 0.1 € 0.1	83 ≰0.1 ≰0.1 13 9 37

Tableau 1 - Analyses de la fraction
 (177 μ des sols de Kérouaran

		T = teneur analysée ; % = pourcentage calculé par rapport au stock métal initial													
Ech.	Туре	Fe		Mn		Cu		РЬ		Zn		As		Ni	v
	d'attaque	Т(%)	%	T ppm	%	T ppm	%	T ppm	%	T ppm	%	T _ppm	%	T ppm	T ppm
<u>Stream 118</u> pH = 5.60 C = 1 %	Totale Acetate Hydroxylamine Tamm noir Tamm U.V. Total extrait Tri-acide	5.16 0.016 0.042 0.78 1.71 1.76	$ \begin{array}{r} 100 \\ 0.31 \\ 0.81 \\ 15.12 \\ 33.14 \\ \underline{49.38} \\ \underline{34.11} \\ \end{array} $	463 47 119 59 29 133	100 10.15 25.70 12.74 6.26 54.85 28.73	<u>36</u> 1 4 8 16	100 16.67 2.78 11.11 22.22 52.78 44.44	53 ≰0.1 4 16 4 19	100 0.19 7.55 30.19 7.55 <u>~45.00</u> <u>35.85</u>	302 23 6 18 64 169	100 7.62 1.99 5.96 21.19 <u>36.76</u> <u>55.96</u>	<u>11</u> ≼0.1 " 3 7 4	100 27.27 63.64 <u>90.91</u> <u>36.36</u>	22 5 ∢0.1 ≰0.1 ≰0.1 16	120 <0.1 <0.1 8 17 90
<u>Stream 122</u> pH = 6.0 C = 3.17 %	Totale Acetate Hydroxylamine Tamm noir Tamm U.V. Total extrait Tri-acide	4.45 0.056 0.12 0.83 1.02 1.78	$ \begin{array}{r} 100 \\ 1.26 \\ 2.70 \\ 18.65 \\ 22.92 \\ \underline{45.53} \\ \underline{40.00} \\ \end{array} $	590 176 80 49 29 139	100 29.83 13.56 8.31 4.92 <u>56.62</u> 23.56	$\frac{36}{3}$ 1 12 4 13	100 8.33 2.78 33.33 11.11 55.55 <u>36.11</u>	63 ≰ 0.1 3 19 ≰ 0.1 27	$ \frac{100}{\leq 0.16} \\ 4.76 \\ 30.16 \\ \leq 0.16 \\ 235.00 \\ 42.86 $	391 65 29 69 41 138	100 16.62 7.42 17.65 10.49 <u>52.18</u> <u>35.29</u>	17 € 0.1 € 0.1 10 8 7	100 58.82 47.06 105.88 41.18	31 1 4 0.1 0 21	123 \$0.1 1 10 10 100

Tableau 2 - Analyses de la fraction < 177 µ des sédiments de ruisseau de Kérouaran

Ech.	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	As
19	81	87	80	76	68	96
20	97	107	103	84	97	127
23	92	89	94	88	94	260
26	77	73	92	70	83	300
118	83	84	97	81	93	127
122	86	80	92	78	87	147

Tableau 3 - Pourcentages obtenus par l'ensemble de la séquence d'extraction et l'analyse du résidu, par rapport au stock métal initial

.

•

5.1.1. Comportement des métaux dans les sols

Les résultats bruts, présentés tableau 1, sont reportés graphiquement sur la figure 5 ; ils mettent en évidence les points suivants :

* l'échantillon n° 20 est très fortement anomal, avec près de 1 % Zn, 873 ppm Pb et 349 ppm Cu ; il présente un pH très bas (< 4) et un contenu en carbone organique élevé (\approx 13 %), qui lui confère un caractère à la fois acide et réducteur (LEVINSON A.A., 1974, p. 133) ; cet état est par ailleurs marqué par l'absence de manganèse, ce qui est normal si l'on se réfère aux diagrammes d'équilibre des espèces minérales (GARRELS R.M., CHRIST C.L., 1967).

La teneur en fer y est élevée, ≈ 10 %, et cet élément est en majeure partie extrait par les attaques à l'oxalate : 30 % au Tamm noir, 45 % au Tamm sous U.V.. Or, le fer est généralement absent des milieux réducteurs car sa forme stable, le fer ferreux (LEVINSON A.A., 1974, p. 107) est soluble. Cependant, il peut y être maintenu dans certaines conditions :

- s'il est sous forme sulfurée, ce qui pourrait être le cas pour les 20 % Fe contenus dans le résidu final solubilisé par l'attaque tri-acide ;
- s'il est sous forme de complexes organo-métalliques ; dans ce cas, avec la procédure d'attaques appliquée à ces échantillons, une partie de ce fer serait solubilisée par les attaques à l'oxalate ;
- s'il est sous forme d'oxydes détritiques rapportés dans ce milieu, ce qui constitue pratiquement la seule possibilité de maintien de la forme oxydée du fer (fer ferrique) dans un milieu réducteur (HANDBOOK of GEOCHEMISTRY, 266-1 à 8). Cela expliquerait la forte solubilisation obtenue par les attaques à l'oxalate et ces phases oxydées correspondraient à des débris du chapeau de fer de Porte-aux-Moines proprement dit, transportés mécaniquement et déposés préférentiellement dans le bas fond.

Latéralement (éch. 23 et 26), les contenus en fer, $\langle 3 \rangle$, sont beaucoup plus faibles (ce qui pourrait s'expliquer par l'absence d'apport détritique à l'extérieur du bas fond, dans l'hypothèse ci-dessus); en outre, les conditions acides et réductrices du milieu disparaissent (pH = 5-6, C organique $\langle 2 \rangle$), ce qui explique la présence de manganèse sous forme d'oxydes;

* dans les échantillons anomaux (nº 19 et 20), le plomb est extrait à 60 % par la séquence d'attaques allant de l'acétate à l'oxalate sous U.V., avec en particulier :



Fig.5 _ Réaction des métaux aux différents types d'altaques sélectives en fonction de la position des échantillons le long du profil en sol (A=acétate; H=hydroxylamine; TN=Tamm noir; TUV=Tamm sous U.V.; R= résidu)

- 17 à 32 % extraits par l'attaque à l'acétate, qui solubilise essentiellement les sulfates et les phosphates ;
- 15 à 29 % extraits par l'attaque à l'oxalate dans le noir (Tamm noir) qui solubilise principalement les oxydes de fer mal cristallisés, mais également, dans les conditions opératoires appliquées ici, une partie des complexes organo-métalliques qui pourraient exister.

Dans la mesure où les phases porteuses du plomb reconnues dans le chapeau de fer de Porte-aux-Moines sensu stricto étaient : sulfates, phosphates, oxydes de fer mal cristallisés (LAVILLE-TIMSIT L., WILHELM E., 1979), celles-ci pourraient expliquer, dans l'hypothèse d'un apport détritique de débris de chapeau de fer, le plomb extrait ici.

Au niveau de l'analyse des sondages percutants, on constate par ailleurs, dans la première passe, un enrichissement en plomb de quelques centaines de ppm par rapport aux passes plus profondes.

* les contenus anomaux en cuivre sont en grande partie associés à la phase résiduelle (39 % dans un cas, 88 % dans l'autre), solubilisée par l'attaque triacide (donc éventuellement sulfurée), mais il existe également un stock plus "mobile" extrait lors de l'attaque par l'oxalate dans le noir.

* le zinc se montre particulièrement "résistant" puisqu'on en retrouve 45 à 88 % dans la phase résiduelle ; il serait donc soit sous forme silicatée, soit sous forme sulfurée. Dans les conditions acides et réductrices favorables de ce milieu, on peut toutefois supposer l'existence d'une phase sulfurée du zinc sur cette anomalie. L'origine de ce zinc reste cependant à expliquer :

- il pourrait provenir en totalité de la zone d'oxydation de la minéralisation de Porteaux-Moines, puisque le chapeau de fer est fortement lessivé en zinc ; ce stock métal, transporté sous forme ionique, contribuerait à la précipitation de sulfures secondaires dans ce milieu favorable et l'anomalie de surface serait alors d'origine purement chimique, et sans rapport avec les formations sous-jacentes ;
- il pourrait également résulter d'une minéralisation sous-jacente, hypothèse argumentée par la présence de blende observée en sondages percutants et des contenus Zn de 0.4 à 0.5 % détectés à 30-35 m de profondeur sur deux de ces sondages. Cependant, si dans les 30 premiers mètres des 18 sondages ainsi analysés, les teneurs en zinc varient parfois entre 1 000 et 2 000 ppm, c'est autour de quelques centaines de ppm qu'elles se situent le plus souvent.

* il faut enfin noter que le faciès d'oxydation à manganèse dominant, plus ou moins répandu en Vendée-Bretagne et dit "faciès renard" n'existe évidemment pas ici puisque les conditions physico-chimiques réductrices du milieu correspondant aux prélèvements analysés l'interdisent ; l'hypothèse d'une liaison supergène Zn-Mn évoquée dans certains cas, est ici absolument exclue.

5.1.2. Comportement des métaux dans les sédiments de ruisseau

Les caractéristiques des sédiments de ruisseau (tab. 2) apparaissent conformes à celles observées habituellement, tant en ce qui concerne leurs teneurs en fer et carbone organique, qu'au niveau de la valeur du pH ; étant donné les contenus relativement faibles en Mn, aucune concentration particulière, de type "scavenging", n'y est observée.

Deux éléments sont néanmoins à des teneurs anomales dans ces échantillons : ce sont essentiellement le zinc et, à un degré moindre, le plomb.

Mais ici, les teneurs en zinc ne sont que de quelques centaines de ppm, ce qui confirme le caractère spécifique et localisé de la surconcentration reconnue en sol. Cependant, dans l'échantillon 118, le comportement du zinc est assez semblable à celui observé dans les sols anomaux tout proches (éch. 19 et 20) : c'est en effet dans le résidu solubilisé par l'attaque triacide que se situe plus de la moitié du stock métal ; par contre, dans l'échantillon 122, soit 500 m en aval, ce phénomène s'inverse puisque ce résidu ne contient plus que 35 % du zinc.

De plus, si l'on regarde les performances des différentes attaques depuis l'acétate jusqu'au Tamm sous U.V. (fig. 6), on perçoit une différenciation dans le comportement du zinc en fonction de la distance de l'échantillon à la "surconcentration". Dans l'échantillon 118, c'est l'attaque à l'oxalate sous U.V. qui solubilise plus de la moitié ($\simeq 57$ %) des 37 % du zinc extrait, laissant ainsi supposer la prédominance d'une phase oxy-hydroxydes de fer bien cristallisés, alors que plus **en aval**, ce sont les attaques à l'acétate, hydroxylamine et oxalate dans le noir qui solubilisent près de 80 % des 52 % du zinc extrait, de sorte qu'un "relais" semble être pris par des phases "plus fragiles" (sulfates, phosphates, oxy-hydroxydes Mn et surtout Fe amorphe).

Quant au plomb, sa mise en solution est à peu près identique par l'attaque à l'oxalate dans le noir et par l'attaque triacide ; de plus, son comportement uniforme en aval drainage conforte l'hypothèse d'une dispersion essentiellement détritique de cet élément.

8

% métal extrait, cumulé pour la sèquence d'attaques sélectives



Fig. 6 *Réaction des métaux aux différents types d'attaques sélectives sur les sédiments de ruisseau* (A= acétate ; H= hydroxylamine ; TN= Tamm noir ; TUV= Tamm sous U.V. ; R= résidu) Pour les sols, seules deux fractions ont pu être analysées ; les résultats sont donnés tab. 4.

On peut constater une augmentation des teneurs en Pb et Zn dans la fraction intermédiaire débarassée des particules les plus grossières et les plus fines par rapport à la fraction globale $< 177 \mu$; par contre, les contenus en Fe et Mn auraient une évolution inverse.

L'information granulométrique est plus complète au niveau des sédiments de ruisseau (tab. 5) et montre un très net enrichissement en métaux des fractions les plus fines.

En transcrivant ces résultats sous forme graphique (fig. 7), cette évolution apparaît clairement liée à la présence de Fe-Mn, avec, dans l'échantillon 118, une relation plus directe de Fe avec Zn et de Mn avec Pb qui tend à s'atténuer en aval (éch. 122).

On constate ainsi que la concentration en métaux des particules fines n'est pas attribuable ici à une simple phase argileuse, mais qu'elle est en rapport avec la plus ou moins grande abondance d'oxy-hydroxydes de fer et de manganèse. Néanmoins, à partir de ces données, il n'est guère possible de différencier la part des métaux qui résulterait de processus de dispersion purement chimique, de celle résultant d'une dispersion détritique par désagrégation mécanique d'une concentration ferrifère amont enrichie en traces métalliques (type chapeau de fer).

5.3. Contrôles minéralogiques en surface et subsurface

5.3.1. Composition du sol nº 20 et localisation du zinc

Dans ce sol, sur une fraction granulométrique comprise entre 2 mm et 40 μ , trois "phases" majeures ont pu être différenciées :

- des débris végétaux plus ou moins transformés en sulfures,

- des débris de chapeau de fer et autres fragments de roches,
 ces deux phases s'observant particulièrement bien parmi les éléments les plus grossiers;
- une "matrice" nettement plus fine composée de divers minéraux, propres ou plus ou moins recouverts d'une pellicule d'oxydes de fer et de débris des deux phases ci-dessus.

- 1	Granulo-	Teneurs								
ECN.	métrie	Pb ppm	Zn ppm	Cu ppm	Mn ppm	Fe %				
19	<177 μ	686	520	224	139	13.20				
	63-2 μ	824 (20 %)	540 (4 %)	n.d.	130	10.40				
20	< 177 μ	873	9507	349	205	9.43				
	63-2 μ	937 (7%)	10500 (10 %)	n.d.	230	9 . 70				
	(177 μ	101	308	33	313	2.99				
23	63-2 μ	581 (475 %)_	480 (<u>56 %)</u>	n.d.	240	2.40				
	< 177 μ	71	83	25	712	2.73				
26	63-2 μ	194 (173 %)	190 (129 %)	n.d.	600	2.20				

Tableau 4

Evolution des teneurs en fonction de la granulométrie des sols

(prise initiale = 10 g)

(%) = augmentation relative des teneurs

	Granulo-	Teneurs							
Ecn.	métrie	Pb ppm	Zn ppm	Mn ppm	Fe %				
	< 177 μ	53	302	463	5.16				
	177-63 μ	77	200	700	3.60				
118	63-2 μ	40	180	300	2.60				
110	(63-2 μ*)	(69)	(250)	(370)	(3.20)				
	2-0.5 μ	104	740	600	9.10				
	< 0.5 μ	103	850	540	14.00				
	< 177 μ	63	391	590	4.45				
	177-63 μ	74	400	610	4.30				
	63-2 μ	55	320	430	3.20				
122	(63-2 μ*)	(49)	(320)	(450)	(3.70)				
	2-0.5 μ	144	920	2000	7.10				
,	< 0.5 μ	60	204	288	1.43				

Tableau 5

Evolution des teneurs en fonction de la granulométrie des sédiments de ruisseau

(prises initiales = 100 g et 40 g) (*) prise initiale = 10 g

.



Fig.7 Evolution des teneurs en fonction de la granulométrie des sédiments de ruisseau

+

D'après les tests microchimiques, le zinc se situerait plutôt dans la "matrice" fine.

Au microscope électronique à balayage, les débris végétaux apparaissent transformés en marcasite, sans autres éléments détectables que Fe et S (pl. 1).

Ainsi, dans cet échantillon, le fer apparaît-il en majeure partie sous forme oxydée détritique, mais également, en moindre part, sous forme de sulfures secondaires épigénisant des produits végétaux.

Le zinc, lui, s'individualise sous forme de sulfures bien distincts dans la "matrice" fine et présente des formes tantôt aplaties d'apparence columnaire, tantôt en agrégats concentriques fibro-radiés (pl. 2). De telles formes sont caractéristiques de wurtzite de basse température (confirmation orale P. PICOT), formée en milieu acide réducteur, comme l'ont montré des synthèses par voie bactérienne réalisées en laboratoire (LELEU et al., 1975).

5.3.2. Composition de l'échantillon T 54 (-2.40 m) et localisation du zinc

De même que ceux des profils T l à T 4, les échantillons T 45, T 52 et T 54, du profil T 3, sont composés :

- d'une phase argileuse ;

- de débris végétaux plus ou moins transformés et plus ou moins abondants ;

 d'une phase lithique à éléments hétérogènes provenant des diverses unités lithologiques avoisinantes.

Cela montre de façon évidente l'existence d'une accumulation de type colluvial ou alluvial, d'au moins 2.40 m d'épaisseur, dans un contexte mal drainé de type tourbeux.

Par contre, 300 m en aval et hors anomalie, le profil T 5 (fig. 3) montre l'évolution progressive et continue d'un sol argileux résiduel dépourvu d'éléments lithiques, à une roche schisteuse à structure nettement conservée à environ -2 m.

Le phénomène d'accumulation présente donc un caractère plus ou moins local, mais il correspond tout de même à l'anomalie zincifère maximale en sol.

10



S



i Đ



Pl. 2 - Wurtzites néoformées (éch. n° 20)

L'étude minéralogique fine de l'échantillon T 54 montre une composition similaire à celle du sol n° 20, à savoir, dans une fraction comprise entre 2 mm et 40 μ :

- des débris végétaux "sulfurisés";
- des débris de chapeau de fer et autres fragments de roches ;
- une "matrice" plus fine composée de divers minéraux ; on y trouve également de fins agrégats métalliques ressemblant à de la marcasite.

Comme précédemment, les tests microchimiques sembleraient plutôt localiser le zinc dans la "matrice" fine.

Cette tendance est confirmée au **microscope électronique à balayage**, avec la présence de sulfures de zinc individualisés et présentant des faciès de **wurtzite supergène** (pl. 3) identiques à ceux du sol n° 20, tabulaire (3a) ou plus "globuleux" (3b), au sein desquels peuvent s'observer un peu de fer et/ou des traces de cuivre.

Quant aux débris végétaux plus grossiers, ils apparaissent plus "évolués" que ceux observés en surface, avec notamment l'atténuation ou la disparition complète de la structure ligneuse au profit d'une structure typique de marcasite (pl. 4) à mâcle de la sperkiese (P. PICOT); les éléments présents, S et Fe sont parfois ponctuellement accompagnés de Zn (détail d'un autre fragment, pl. 5).

On assiste donc, à 2.40 m de profondeur, à un "vieillissement" des sulfures de fer, tandis que les sulfures de zinc néoformés restent à peu près identiques à ceux observés en surface, bien qu'en moindre concentration.

5.4. Reconnaissance complète du profil pédologique

Le profil, reconnu à la moto-tarière jusqu'à -8 m, montre la succession suivante (M. KERJEAN, communication orale) :

- 0 à 0.50 m : horizon humifère ;
- 0.50 à 0.70 m : argile gris clair ;
- 0.70 à 1.40 m : argile beige-brun à éléments centimétriques hétérogènes ;
- 1.40 à 2.20 m : argile bleu-vert à éléments hétérogènes ;
- 2.20 m : traces de tourbes
- 2.20 à 2.60 m : mauvaise récupération ;
- 2.60 à 4.40 m : loess rosâtre remanié ; niveaux à éléments hétérogènes (granoclassement ?). Fe plus abondant ;



e-

Pl. 3 - Wurtzites néoformées (éch. T 54)

Pl. 4 - Débris d'origine végétale épigénisé en marcasite (éch. T 54)

E

Fe

Pl. 5 - Débris d'origine végétale épigénisé en marcasite (éch. T 54)

Fe

- 4.40 à 5.20 m : éléments hétérogènes mélangés à loess ;

- 5.20 à 5.80 m : éléments hétérogènes provenant des formations environnantes ;
- 5.80 à 7.25 m : loess non remanié à rares éléments hétérogènes millimétriques ;
- à partir de 7.25 m et reconnu jusqu'à -8 m : schistes noirs argilisés = roche en place.

L'existence d'une épaisse formation allochtone dans cette zone de bas fond est ainsi démontrée et la majeure partie de ses composants provient des formations lithologiques environnantes, sans filiation directe avec le substrat.

6. CONCLUSIONS

La mise en évidence, à Kérouaran, de formations superficielles allochtones d'au moins 7 m de puissance, montre que les particularités géochimiques et minéralogiques observées en surface et subsurface sont bien liées à des phénomènes strictement supergènes et donc sans rapport avec la formation sous-jacente en place.

Il est, en particulier, important de souligner que l'anomalie géochimique en zinc, plomb et accessoirement cuivre des sols de Kérouaran, ne reflète en aucune manière d'éventuelles minéralisations qui seraient contenues dans ces schistes noirs.

* Pour ce qui est du **zinc**, il faut admettre une "origine chimique par reconcentration hydromorphique en bas de pente".

Dans le bas fond, un milieu physico-chimique à caractère acide et réducteur très prononcé est créé par l'accumulation de matériaux organiques d'origine végétale. Le zinc de l'amas sulfuré de Porte-aux-Moines proprement dit est lessivé de la zone d'oxydation de cette minéralisation, transporté sous forme de sulfate de zinc en solution (1), puis "stoppé" au niveau du bas fond où les conditions acides et réductrices permettent la formation de sulfures secondaires, et en particulier de wurtzite de basse température à forme cristalline caractéristique : bien développée dans les horizons superficiels du sol, ce minéral est maintenu dans le profil d'altération où il a été observé par exemple autour de -2.40 m, mais en moindre concentration.

Forme usuelle de transport du zinc, en particulier dans les zones d'oxydation des gites de sulfures (LELEU et al., 1975).

* Le fer, partiellement solubilisé, reprécipite dans un tel milieu sous la forme de marcasite en fins cristaux ; celle-ci imprègne d'abord les débris végétaux puis, peu à peu, les remplace complètement.

Il faut cependant rappeler que la majeure partie du fer des sols de Kérouaran est exprimée sous forme de fragments de chapeau de fer, dispersés par voie mécanique depuis Porte-aux-Moines proprement dit et reconcentrés ici dans une dépression morphologique.

* Ce sont ces débris détritiques de chapeaux de fer qui servent de support aux concentrations anomales en **plomb** reconnues dans ces sols et qui proviennent également directement de la zone d'oxydation de Porte-aux-Moines.

* *

D'un point de vue pratique, les retombées de l'enquête méthodologique menée sur l'anomalie de Kérouaran sont doubles ; en effet :

* par une caractérisation plus précise de la nature des anomalies en présence (détritique, résiduelle, hydromorphe, ...), une sélection plus argumentée des anomalies régionales pourrait être proposée ; cela requièrerait une procédure de contrôle relativement simple, combinant la reconnaissance du profil pédologique à la tarière à main, l'examen minéralogique "orienté" de quelques échantillons sélectionnés et, si besoin, des traitements chimiques spécifiques sur quelques uns d'entre eux.

* de plus, la recherche d'anomalies "hydromorphiques" pourrait être valorisée par un échantillonnage spécifique de matériaux à caractère "tourbeux"; une telle démarche, exhaltant la composante chimique d'une anomalie, serait susceptible de donner à l'outil géochimique un pouvoir accru, mieux adapté à la recherche des minéralisations non affleurantes.

21 novembre 1983

Références bibliographiques

AYE F. (1982)

Contrôles géologiques des gites volcano-sédimentaires de Pb, Zn, Cu, Ag de la bordure du bassin de Châteaulin (Massif Armoricain, France). Thèse d'Etat, Paris. Mém. BRGM nº 120, éd. 1983, 305 p. + fig.

BERTRANEU J. (1978)

Les minéralisations volcano-sédimentaires armoricaines. Une nouvelle province minérale. Facteurs de la découverte et premières perspectives. Chronique de la Recherche Minière, nº 445, pp. 7-10.

GARRELS R.M., CHRIST C.L. (1967)

Equilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses. Gauthier-Villards Ed., Paris, 335 p.

GUIGUES J. (1978)

Histoire de la découverte des gisements Pb-Zn-Cu-Ag armoricains. Méthodologie de la prospection. Chronique de la Recherche Minière, nº 445, pp. 11-32.

HANDBOOK of GEOCHEMISTRY (1970) Iron, 26 G 1 à 8, vol. II/3. Springer-Verlag Ed., Berlin.

LAVILLE-TIMSIT L., WILHELM E. (1979)

Comportement supergène des métaux autour du gite sulfuré de Porteaux-Moines (Côtes-du-Nord). Application à la prospection géochimique. Bull. BRGM, (2), II, 2-3, pp. 195-228.

LAVILLE-TIMSIT L., WILHELM E. (1982) Optimisation des méthodes de prospection géochimiques régionales. Bull. BRGM, (2), II, 1, pp. 45-56.

- LELEU M., GUGALSKI T., GONI J. (1975) Synthèse de wurtzite par voie bactérienne. Mineral. Deposita (Berl.) 10, pp. 323-329.
- LEVINSON A.A. (1974) Introduction to exploration geochemistry. Applied publishing Ltd., Calgary, 612 p.

ANNEXE

TECHNIQUE DE SEPARATION GRANULOMETRIQUE DE LA FRACTION (177 μ

•

Les séparations granulométriques de la fraction $< 177 \mu$ ont été réalisées par tamisage sous eau pour les tranches les plus grossières et par centrifugation pour les tranches les plus fines.

La centrifugeuse utilisée est une HERAEUS CHRIST, modèle macrofuge 6 x 6, pouvant contenir 12 godets articulés de 250 ml chacun. La rotation se fait à l'horizontale. La "longueur de bras", c'est-à-dire la distance de l'axe de rotation au fond du godet, est de 30 cm ; la "hauteur de chute des particules", équivalente dans ce cas à la hauteur de remplissage du godet, est de 12 cm.

Les conditions opératoires, choisies en fonction de ces paramètres, sont les suivantes :

- pour la coupure à 2 μ : 3 minutes à 700 tours/minute ;

- pour la coupure à 0.5 μ : 11 minutes à 1 500 tours/minute.

Description des opérations

Elles sont présentées dans l'ordre de leur réalisation.

1. Agitation

La fraction $\langle 177 \mu$, mélangée à de l'eau distillée, a été agitée par agitateur magnétique durant 24 h (prise initiale = 10 g, sols et sédiments de ruisseau) et par va et vient durant 48 h (prises initiales = 100 g et 40 g, sédiments de ruisseau uniquement).

2. Tamisage sous eau

Le mélange ci-dessus est tamisé à 63 μ sous eau, en prenant soin d'utiliser le moins de liquide possible. On obtient :

- la fraction 177-63 µ, ensuite séchée à l'étuve, puis pesée ;

- le mélange eau + particules < 63 μ.

3. Peptisation du mélange

Pour éviter la formation d'agrégats particulaires, le mélange ci-dessus est ajusté à pH = 8 par adjonction de Na₂CO₃ à 5 %.

Est également préparée de l'eau distillée ajustée à pH = 8 par adjonction de Na₂CO₃ à 5 %, à utiliser pour tous les rinçages ultérieurs.

4. Centrifugation à 700 t/m pendant 3 minutes

Cette première étape sépare :

- la fraction $63-2 \mu$ qui forme le culot de centrifugation ;
- la fraction $< 2 \mu$ qui reste en suspension dans le liquide.

Cette phase est isolée dans un bécher tandis que le culot 63-2 μ est purifié par remise en suspension dans H₂O à pH = 8 et nouvelle centrifugation dans les mêmes conditions.

L'étape a été recommencée jusqu'à ce que la suspension devienne claire.

Les culots 63-2 µ, récupérés, sont séchés à l'étuve, puis pesés.

5. Centrifugation à 1 500 t/m pendant 11 minutes

La suspension résultant du traitement ci-dessus, contenant les particules $< 2 \mu$, est alors centrifugée à 1 500 t/m pendant 11 minutes, ce qui donne :

- un culot de centrifugation contenant la fraction 2-0.5 μ ;
- une suspension contenant les particules < 0.5 μ .

Comme précédemment, les culots sont purifiés avant d'être récupérés, séchés, puis pesés, tandis que la suspension est évaporée dans une étuve ventilée à une température de 110°. Le résidu d'évaporation, correspondant aux particules $< 0.5 \mu$, est pesé.

Remarque

Avec la <u>prise initiale de 10 g</u>, la quantité de matière était insuffisante pour pousser aussi loin la sépration. Aussi, la suspension contenant les particules $\langle 2 \mu$, obtenue lors de la première étape de centrifugation a-t-elle été traitée comme suit :

- adjonction de quelques millilitres d'éthanol dénaturé, solvant non polaire, afin de diminuer la très forte polarité de l'eau et de favoriser la floculation ;

- centrifugation de ce mélange à 2 100 t/m pendant 10 minutes permettant de récupérer, au fond des godets, la fraction $\langle 2 \mu \rangle$; celle-ci fut ensuite séchée, puis pesée.