

DOCUMENT PUBLIC

*Résultats des mesures in situ et des analyses
chimiques sur le site de La Zarza
Projet cofinancé par l'Union Européenne
Programme Brite-EuRam III
Projet BE96-3162*

Décembre 1997
R 39797



DOCUMENT PUBLIC

*Résultats des mesures in situ et des analyses
chimiques sur le site de La Zarza
Projet cofinancé par l'Union Européenne
Programme Brite-EuRam III
Projet BE96-3162*

W. Kloppmann, H. Pauwels, J.C. Foucher, M. Brach, A. Cocherie, D. Breeze

Décembre 1997
R 39797



Mots clés : Minéralisations sulfurées, hydrogéochimie, La Zarza, métaux traces, éléments majeurs.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Kloppmann W., Pauwels H., Foucher J.C., Brach M., Cocherie A., Breeze D. (1997) -Résultats des mesures in situ et des analyses chimiques sur le site de La Zarza. Projet cofinancé par l'Union Européenne, programme Brite-EuRam III, projet n° BE96-3162. - Rapport BRGM R 39797 27 p., 8 fig., 2 tabl.

© BRGM, 1997, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Ce travail a été réalisé dans le cadre de la tâche 2 "validation initiale du concept" du projet Brite EuRam BE 96-3162 "Development of a methodology for detecting deep metal ore deposits through physico-chemical analysis of fluids in shallow boreholes" cofinancé par l'Union Européenne.

Une première campagne de mesures dans les eaux de forages miniers sur le site de La Zarza (province de Huelva, Espagne) a porté sur

1. la détermination *in situ* des paramètres physico-chimiques par diagraphie à l'aide d'une sonde multi-paramètre,
2. la mesure sur site de paramètres chimiques sur des échantillons d'eau prélevés par préleveur de fond
3. le prélèvement d'échantillons d'eau représentatifs à différentes profondeurs dans des forages multi-crépinés.
4. le prélèvement d'échantillons en surface dans des forages non crépinés.

Les résultats de la détermination des paramètres physico-chimiques *in situ* et après prélèvements présentent des divergences, indiquant que l'utilisation des techniques *in situ* est préférable.

Les résultats d'analyses en laboratoire des teneurs en Cu, Pb, Zn, Cd, Mn, Ni, Co, Ag, Sn, As_{tot}, As(III), As(V) et des anions majeurs montrent des contrastes hydrogéochimiques significatives dans l'entourage d'un gisement métallifère.

Sommaire

Synthèse.....	5
Sommaire	7
1. Objectifs	9
2. Prélèvements et mesures sur site.....	11
3. Résultats	13
3.1 Diagraphies physico-chimiques	13
3.2. Teneurs en métaux de trace	13
3.3 Teneurs en sulfures.....	14
3.4 Concentrations des éléments majeurs.....	14
Conclusion.....	25
Liste des figures	26
Liste des tableaux	27

1. Objectifs

L'objectif principal fixé pour la tâche 2 consiste en une validation du concept de base qui postule la possibilité de détecter des anomalies hydrogéochimiques liées à des minéralisations en profondeur.

La campagne de terrain de juin 1997 avait pour but de mettre en évidence des contrastes géochimiques latéraux et verticaux au sein de la nappe qui se trouve en contact avec la masse minéralisée. Les données obtenues sur les teneurs en métaux permettront dans la suite de fixer des gammes concentrations pour la calibration et utilisation ultérieure du système VIP (Voltametric Profiling System). Les métaux visés sont Cu, Pb, Zn, Cd mais également Fe et Mn pour lesquels l'analyse sera développée.

2. Prélèvements et mesures sur site

Trois diagraphies physico-chimiques ont pu être obtenues sur les forages ZA02, ZA28 et ZA29 avec la sonde multi-paramètres OCEAN SEVEN302 développée par IDRONAUT. Les résultats présentés sous forme graphique sur les figures 1 à 3 montrent l'existence de contrastes verticaux des paramètres mesurés et démontrent l'utilité d'une sonde multi-paramètres pour la planification de campagnes d'échantillonnage pour analyse chimique (sélection de profondeurs pour prélèvements et analyses détaillées).

19 échantillons ont été collectés avec un préleveur de fond au sein des forages ZA01, ZA02, ZA03, ZA19, ZA20, ZA26, ZA28, ZA29. 14 échantillons proviennent de différents niveaux de 4 forages multi-crépines, 4 échantillons proviennent de la surface de 4 autres forages et un échantillon a été prélevé dans un puits de ferme (tableau 1).

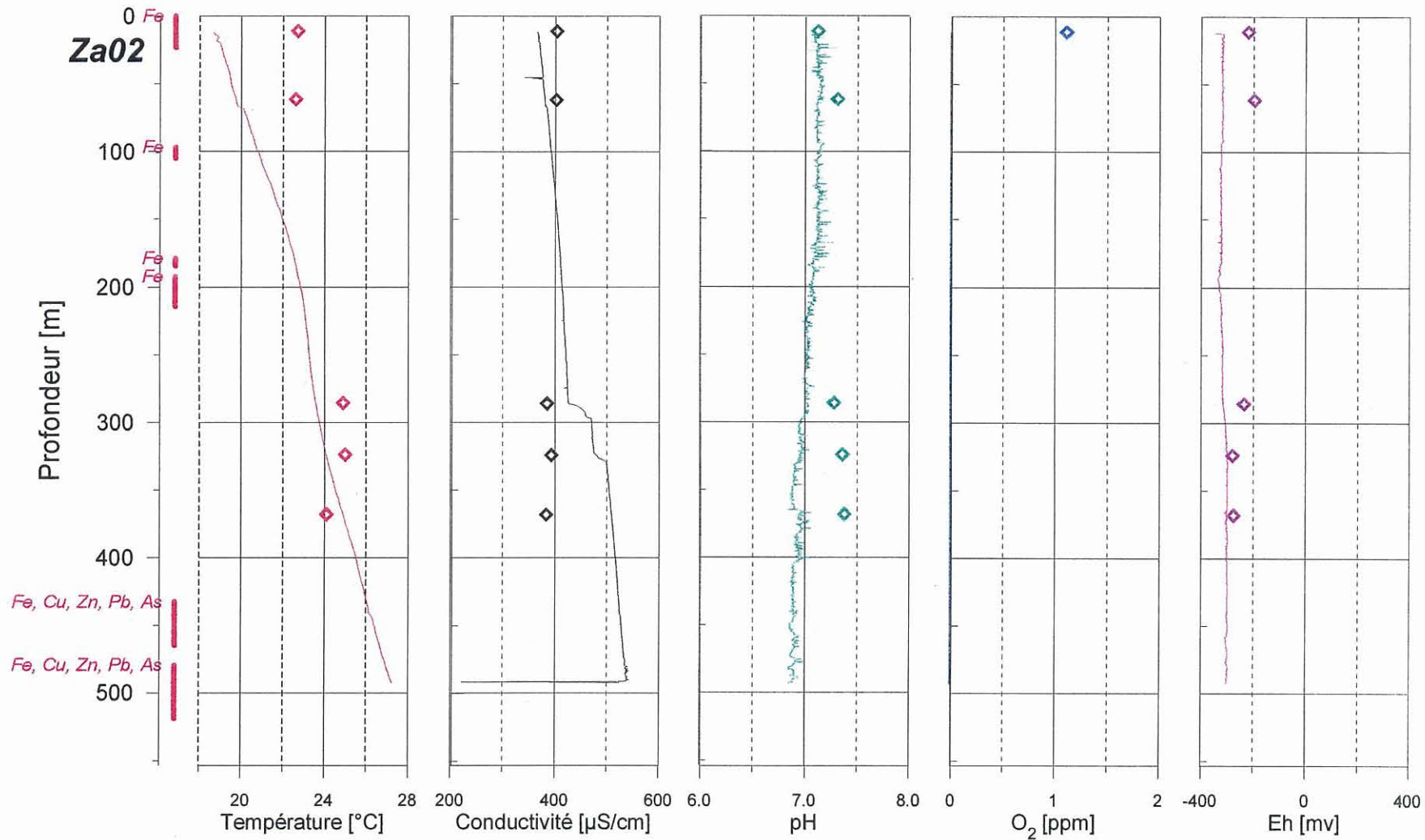


Fig. 1 Mesures physico-chimiques in situ par sonde multi-paramètre et mesures après prélèvement sur site : forage ZA02

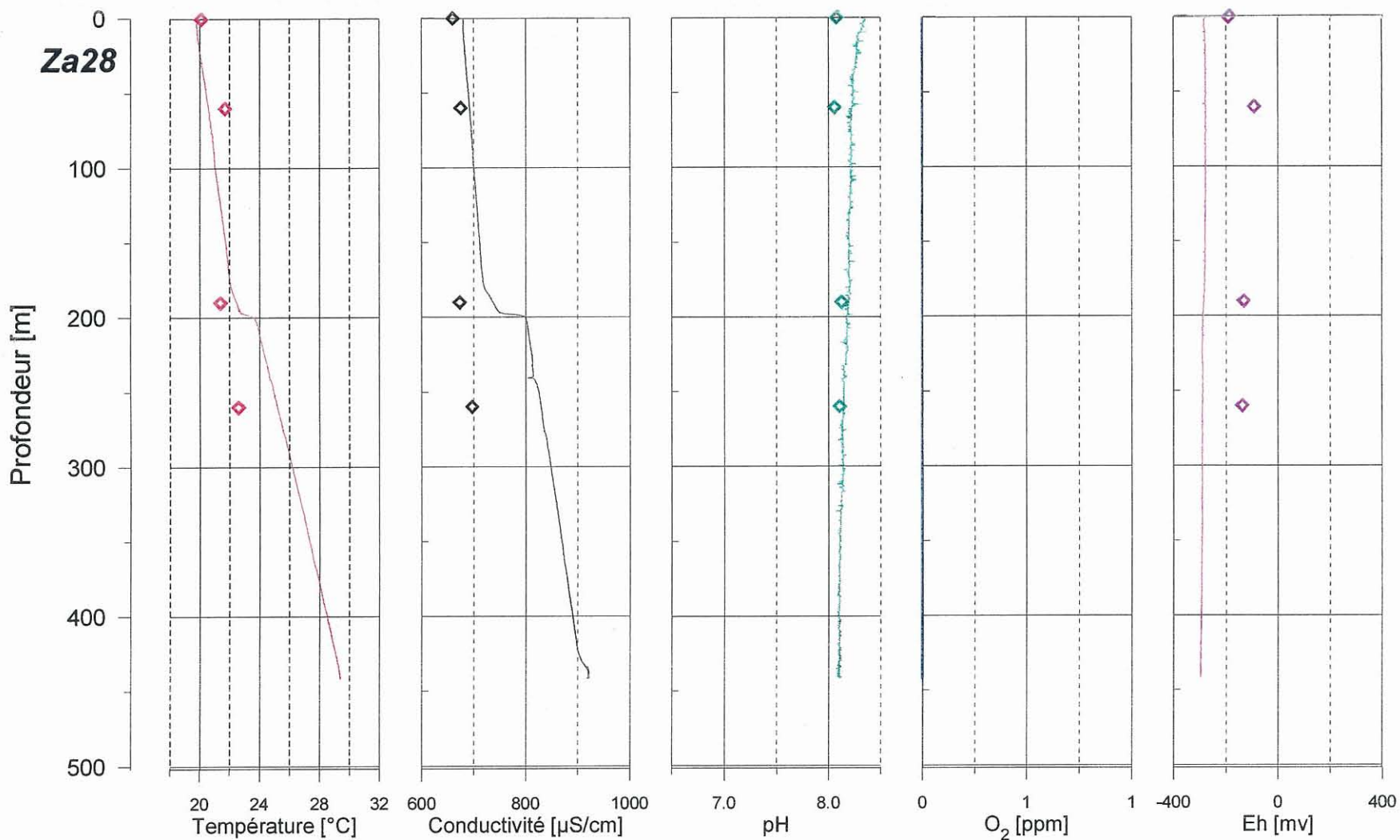


Fig. 2 Mesures physico-chimiques in situ par sonde multi-paramètre et mesures après prélèvement sur site: forage ZA28

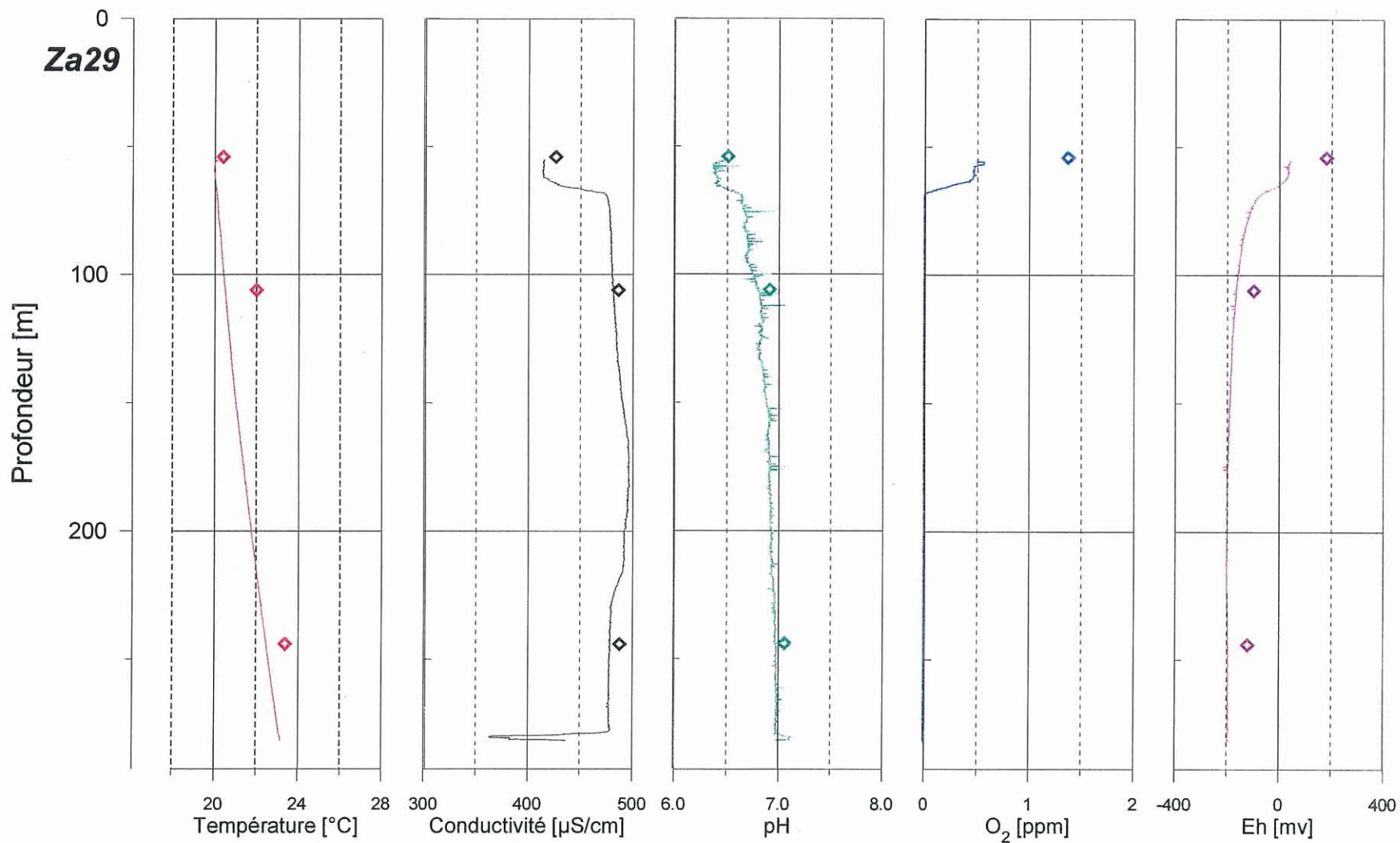


Fig. 3 Mesures physico-chimiques in situ par sonde multi-paramètre et mesures après prélèvement sur site: forage ZA29

Tableau 1 : Résultats des analyses des métaux sur site et en laboratoire, site de La Zarza

Ouvrage/ Echantillon	NS/Prof.	Temp.	pH	Eh	Eh corrigé	Conduct.	O ₂	H ₂ S	Fe ²⁺	Alcal. tot.	Fe	Cu	Pb	Zn	Cd	Mn	Ni	Co	Ag	Sn	As _{tot.} (1)	As _{tot.} (2)	As _{tot.} (3)	As(III)	As(V)	
mètres		°C		mV	mV	µS _{cm} -1	ppm	mol/l	mg/l	meq/l	mg/l	µg/l														
forage agricole	5.5/42	22,4	6,1	210	418	441	7,86	<		0,57	0,1	15,3	1,1	17,5	0,2	474	17	6,1	0	0						
ZA29	53.92/292.75																									
ZA29-surf	53,92	20,4	6,5	181	391	426	1,37	<		3,89	0,1	10,1	12	35,1												
ZA29-106	106	22	6,9	-97	112	486		<	<.05	4,74	2,1	7,6	4,7	23	16	1667	345	2,9	0	0,1	15,8	12,8	15,2	9,2	6,0	
ZA29-244	244	23,4	7,1	-118	89	488		<	<.05	4,8	1,6	3,2	4,6	12,3	3,9	1444	118	0,7	0	0,1	18,8	19,4	<11,6	<4,0	7,6	
ZA28	0+/501.75																									
ZA28-surf	0	20,1	8,1	-190	20	660		<		4,42	0,1	1,8	0,8	11,3									0,0	0	0	
ZA28-60	60	21,7	8,1	-91	118	675		<		4,28	0,1	1,5	0,4	2,4	0,4	51,4	119	0,2	0	0	3	2,2	<8	<4,0	<4,0	
ZA28-190	190	21,4	8,1	-131	78	673		<	<.05	4,35	0,3	3,2	1,2	10,9	0,2	34,9	110	0,2	0	0,1	1,8	2,1	<8	<4,0	<4,0	
ZA28-260	260	22,6	8,1	-137	71	697		<	<.05	4,48	0,1	0,75	0,3	6,5							1,2	< 2.0	<8	<4,0	<4,0	
ZA3	49.52/589.45																									
ZA3-surf	49,52	24,3	6,1	12	219	1040	0,39	<		1,27	1,5	1,7	0,3	31,3										0	0	
ZA3-420	420	24,6	6,7	-38	169	1050		<	0,07	2,45	4,4	16,6	2,5	59,7	1	2968	107	2,4	0	0,1	48,2	51,1	42,4	30,2	12,2	
ZA2	11.01/553.2																									
ZA2-surf	11,01	22,7	7,1	-219	-10	403	1,11	3,59E-05		3,32	0,4	0,4	2,2	7,2										0	0	
ZA2-61.5	61,5	22,6	7,3	-196	12	402		3,84E-05	<.05	3,41	0,4	2	5,4	8,8	0,1	842	54	0,3	0	0,1	24,3	26,3	14,8	10,7	4,1	
ZA2-286	286	24,9	7,3	-234	-27	385		1,31E-05	<.05	3,39	0,1	0,24	0,6	1,4	0	840	27	0,2	0	0,1	22,3	23,3	<12	8,0	<4,0	
ZA2-324	324	25	7,4	-278	-71	393		1,46E-05	<.05	3,43	1,1	0,22	0,7	0,79	0,1	852	31	0,2	0	0,1	20,8	21,8	<12,4	8,4	<4,0	
ZA2-368	368	24,1	7,4	-273	-65	383		1,46E-05	<.05	3,57	0,1	0,23	0,9	2,6							19,1	19,8	<10,5	6,5	<4,0	
ZA1																										
ZA1-surf	52,83	21,7	6,6	121	330	658	2,39	<		3,68	0,1	3,5	0,5	38,5												
ZA19																										
ZA19-surf	34,46	23,4	6,2	108	315	893	0,77	<		1,41	0,2	17,8	0,8	27,6												
ZA20																										
ZA20-surf	18,44	27,7	3,1	416	620	918	0,76	<		0	77,3	1640	244	5636	18	7358	62	80	0	0,1						
ZA26																										
ZA26-surf	18,46	26,6	6,3	28	233	1263	0,47	<		2,18	0,9	7	1	85,8												

(1)	As total : ICPMS
(2)	As total : SAA four
(3)	As total : Σ(AsIII, AsV)

3. Résultats

3.1. DIAGRAPHIES PHYSICO-CHIMIQUES

Les représentations graphiques des résultats des diagraphies physico-chimiques (figures 1 à 3) montrent une nette stratification des eaux des trois forages ZA02, ZA28 et ZA29.

Ces eaux sont exemptes d'oxygène dissous au dessous d'une profondeur d'eau de 50 m. Les valeurs négatives pour le potentiel d'oxydo-réduction mesuré reflètent également les conditions réductrices dans l'aquifère.

Le pH varie entre 6,4 (ZA 29 surface) et 8.3 (ZA28 surface). Le gradient thermique moyen observé est de 1,6°C/100m ; dans le cas de ZA28 on observe un gradient plus faible de 1,3°C/100m jusqu'à 200 m de profondeur, de 200 m à 450 m le gradient est de l'ordre de 2,3°C/100m.

Dans le cas de ZA29, les valeurs des paramètres physico-chimiques mesurés en surface sur des échantillons prélevés à différentes profondeurs correspondent bien aux résultats obtenus *in situ* par diagraphie. Pour les autres forages on peut observer des déviations significatives en particulier pour les mesures du potentiel d'oxydo-réduction. Ceci illustre l'utilité des mesures *in situ* par sonde multi-paramètres des grandeurs physico-chimiques susceptibles d'évoluer lors de la remontée d'un échantillon à la surface. Des mesures fiables et représentatives des conditions en profondeur sont d'une importance particulière pour des calculs d'équilibre chimique où pH, Eh ($O_{2diss.}$) et température sont des paramètres clefs.

3.2. TENEURS EN METAUX DE TRACE

Des variations de concentration sont observées d'un forage à l'autre et également à l'intérieur d'un même forage (figures 4 à 8). Excepté l'argent, tous les métaux analysés présentent des teneurs supérieures à la limite de détection. Il apparaît que les teneurs dans les fluides prélevés autour de la minéralisation sont, bien que généralement plus faibles, du même ordre de grandeur que dans l'échantillon prélevé à -420 m dans ZA3 (intersection avec le corps minéralisé). Pour tous ces métaux, les teneurs montrent bien des valeurs anormales dues à la présence du corps minéralisé.

On peut donc considérer que le concept de base qui implique l'existence d'indices géochimiques significatifs dans l'hydrosystème entourant un gisement métallifère est validé par les mesures effectuées à La Zarza.

Une particularité est à noter au niveau des concentrations en arsenic. Les teneurs en As total mesurées par deux méthodes indépendantes (SAA four, ICP-MS) sont systématiquement supérieures à la somme des concentrations des deux espèces As(III) et As(V). On peut en conclure qu'une fraction significative d'arsenic se trouve sous forme de complexes métallo-organiques.

3.3. TENEURS EN SULFURES

Des concentrations en H₂S supérieures à la limite de détection ont été mises en évidence uniquement dans le forage ZA2. Il ne semble donc pas utile de changer la configuration du dispositif OCEAN SEVEN302 en remplaçant la sonde Eh par une sonde de sulfures. Il serait par contre envisageable de remplacer la sonde O₂ dans la mesure où la quasi-totalité des eaux se trouve exempte d'oxygène dissous.

3.4. CONCENTRATIONS DES ELEMENTS MAJEURS

Contrairement aux éléments traces les teneurs en anions et cations majeurs ne montrent que de très faibles variations verticales au sein d'un forage. Les résultats analytiques figurent dans le tableau 2. La figure 8 met en évidence les variations latérales importantes en particulier pour les concentrations en anions (Cl, SO₄, NO₃). La variabilité des teneurs en sulfates (7 à 454 mg/l) reflète probablement des différentes quantités de sulfures oxydés. La concentration maximale en sulfates a été déterminée pour ZA20. Le pH très bas rencontré dans ce forage ainsi que les teneurs élevées en métaux pourraient indiquer une contamination en surface ou bien des conditions favorables à l'oxydation des sulfures (battement de la nappe...).

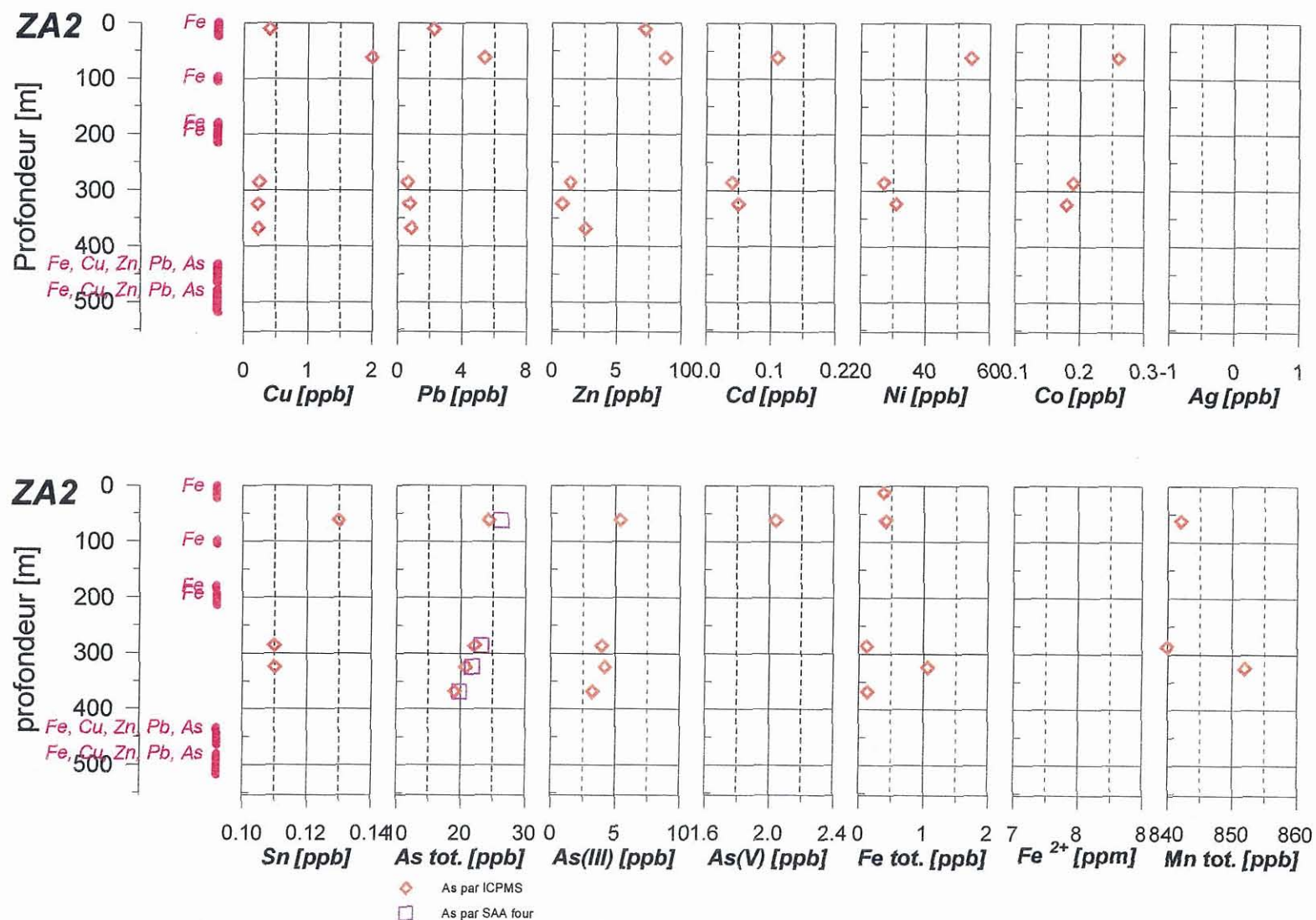


Fig. 4 Teneurs en métaux des eaux de La Zarza en fonction de la profondeur (cotes foreurs) et de la minéralisation (ZA02)

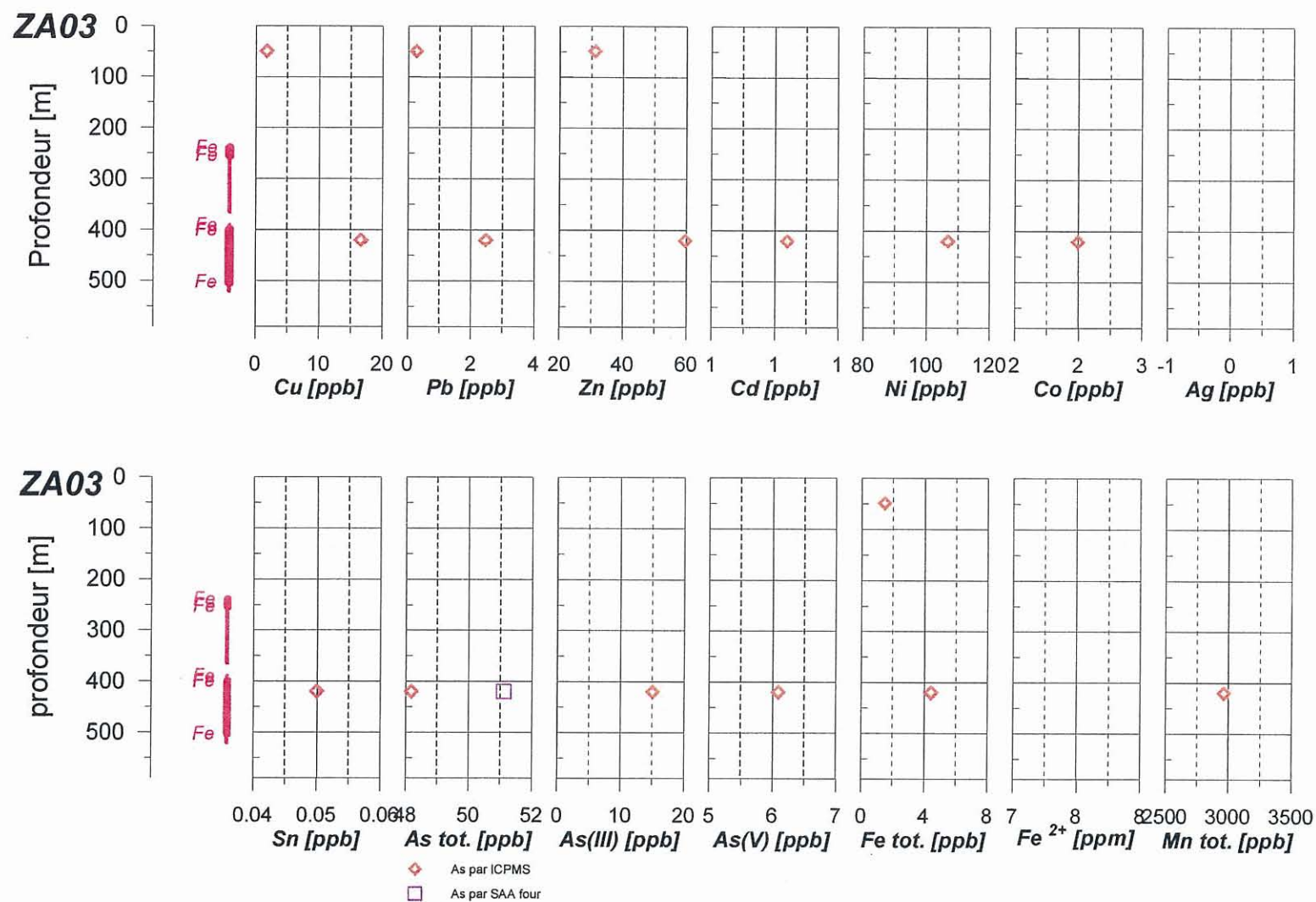


Fig. 5 Teneurs en métaux des eaux de La Zarza en fonction de la profondeur (cotes foreurs) et de la minéralisation (ZA03)

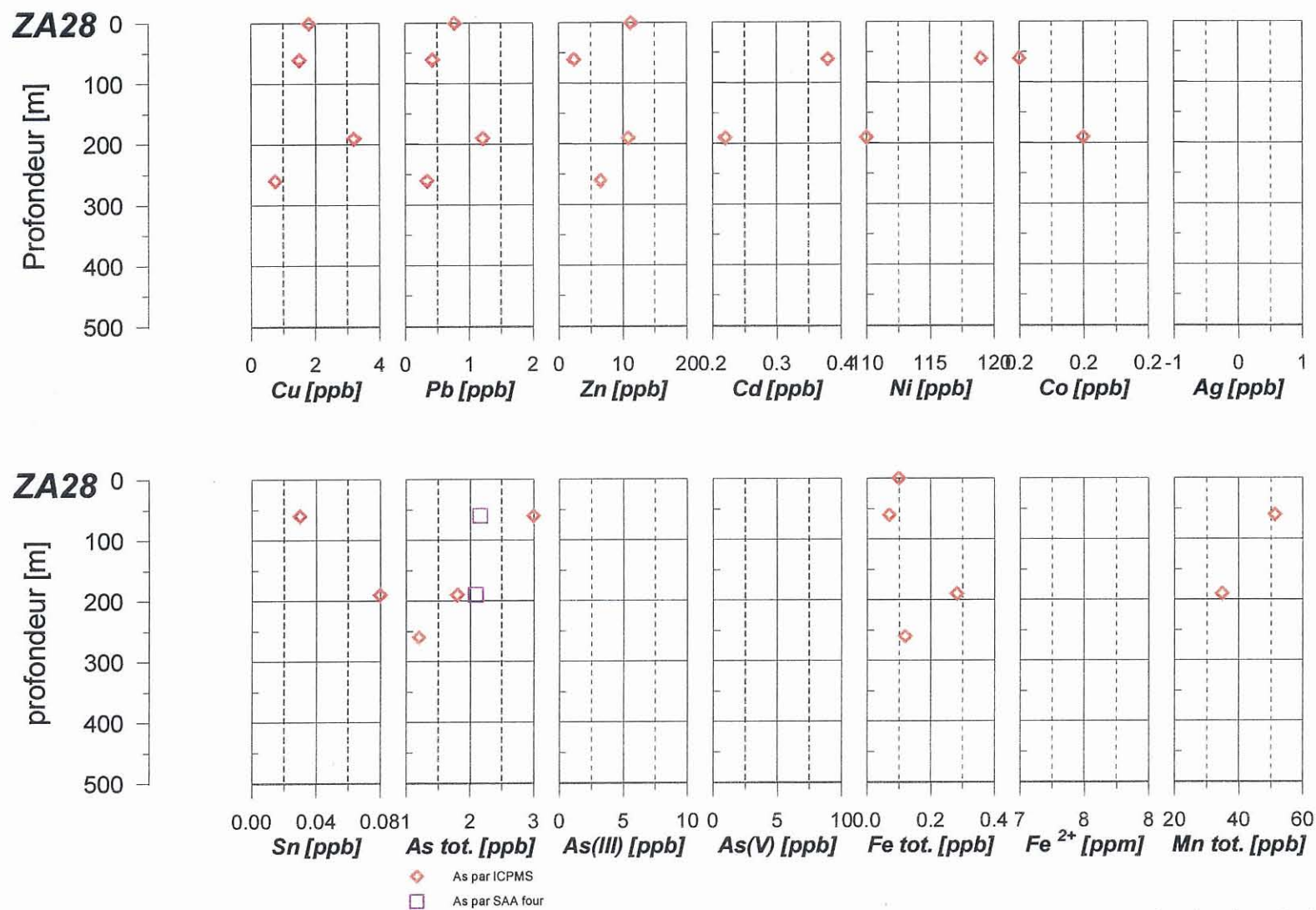


Fig. 6 Teneurs en métaux des eaux de La Zarza en fonction de la profondeur (cotes foreurs) et de la minéralisation (ZA28)

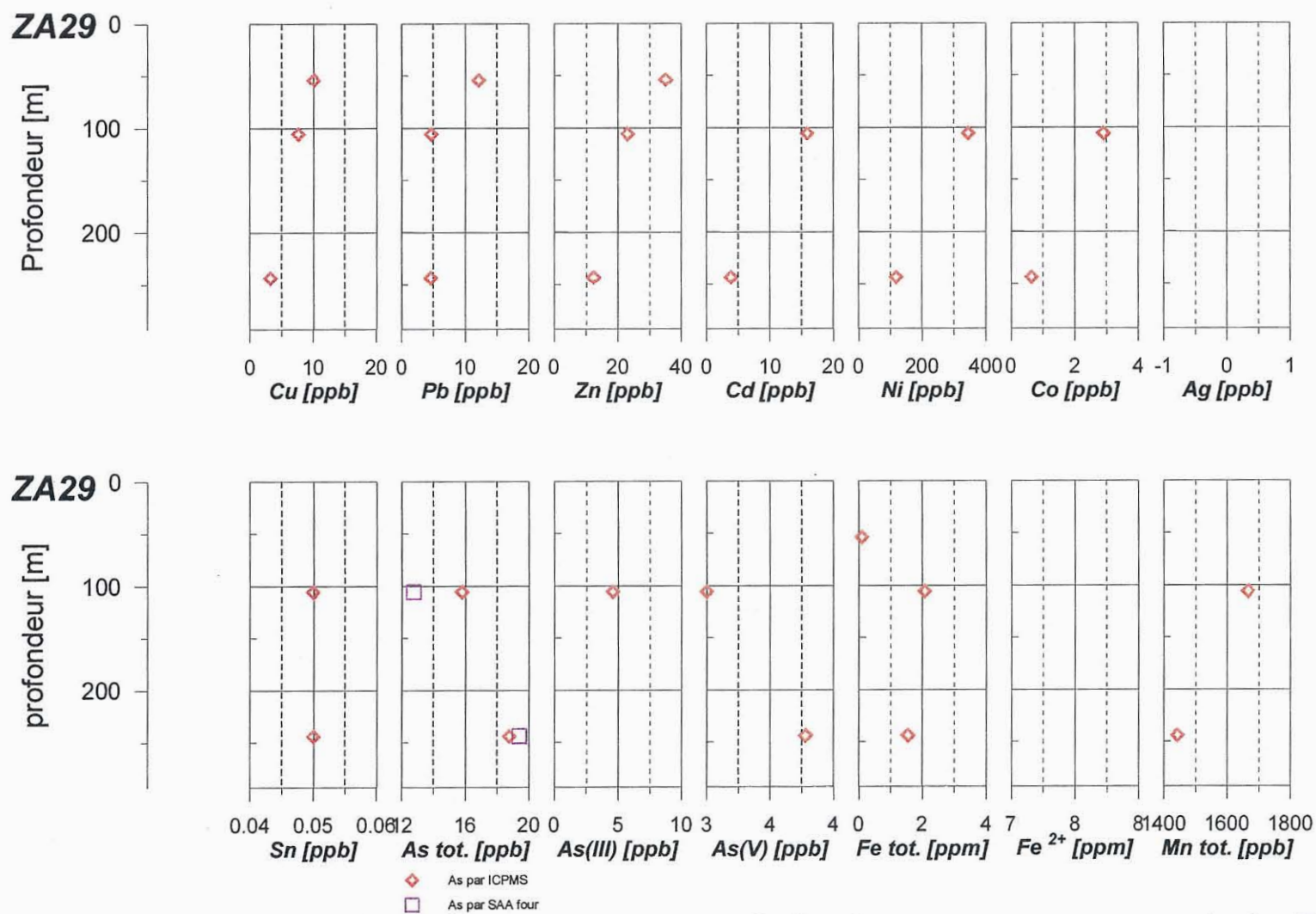


Fig. 7 Teneurs en métaux des eaux de La Zarza en fonction de la profondeur (cotes foreurs) et de la minéralisation (ZA29)

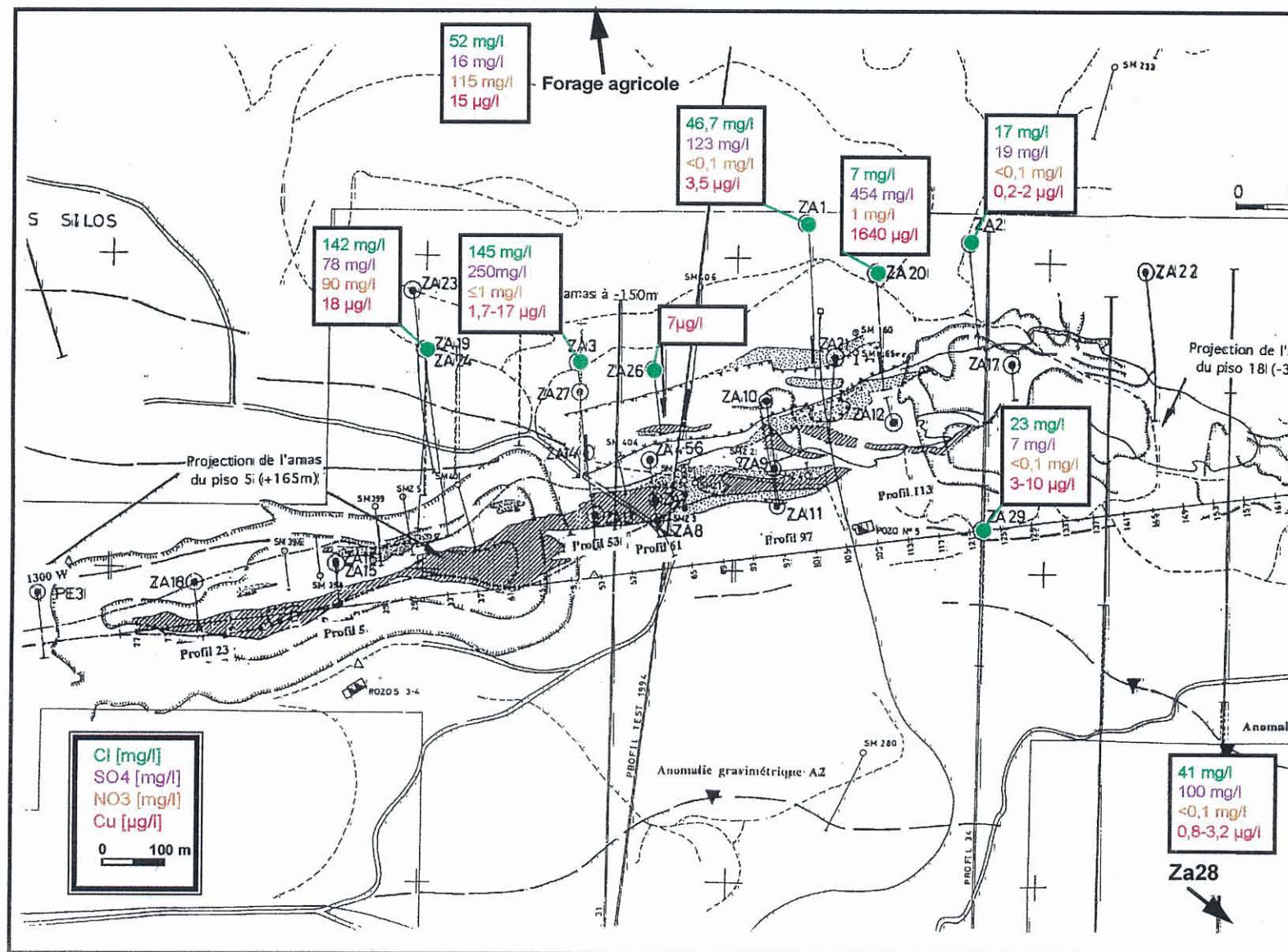


Figure 8 Plan de situation du site La Zarza et concentrations moyennes par forage en anions et en Cu

Tableau 2 : Résultats des analyses des éléments majeurs, site de La Zarza

Ouvrage/ Echantillon	NS/Prof.	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
	mètres	mg/l						
forage agricole	5.5/42	52	115	15,9	23,2	12,1	22,3	22,1
ZA29 53.92/292.75								
ZA29-surf	53,92	23,2	<0.1	9,4	26,7	2,7	18,4	41,1
ZA29-106	106	20,8	<0.1	6,6	33,6	3,7	19,1	48,3
ZA29-244	244	24,5	<0.1	4,3	33,8	4,3	18,5	47,7
ZA28 0+/501.75								
ZA28-surf	0	42,1	<0.1	99	141,6	2,1	16,1	13,9
ZA28-60	60	40,7	<0.1	97,0	142,2	1,7	15,1	13,3
ZA28-190	190	40,3	<0.1	100,0	142,2	1,9	15,6	14,3
ZA28-260	260	41,1	<0.1	102,0	139,6	1,8	15,6	15,0
ZA3 49.52/589.45								
ZA3-surf	49,52	156,2	1	280	70,0	1,4	65,7	70,0
ZA3-420	420	143,1	<0.1	250,0	69,4	1,2	42,0	106,8
Za3-450	450	140,6	<0.2	256,3				
ZA2 11.01/553.2								
ZA2-surf	11,01	16,9	<0.1	28,7	25,8	5,0	11,9	42,2
ZA2-61.5	61,5	17,0	<0.1	18,4	26,6	5,0	11,9	41,9
ZA2-286	286	16,8	<0.1	20,0	25,2	5,2	10,6	41,3
ZA2-324	324	17,1	<0.1	18,7	26,4	5,2	12,0	45,9
ZA2-368	368	17,0	<0.1	20,2	26,2	5,0	11,8	42,3
ZA1								
ZA1-surf	52,83	46,7	<0.1	123	51,0	1,1	25,5	64,6
ZA19								
ZA19-surf	34,46	141,9	89	78,2	70,5	1,7	49,1	44,2
ZA20								
ZA20-surf	18,44	7	1	454	9,7	1,4	25,6	32,4
ZA26								
ZA26-surf	18,46				94,0	3,0	72,3	100,4

Conclusion

Une première campagne de mesures sur le site de La Zarza a portée sur

1. la détermination *in situ* des paramètres physico-chimiques par diagraphe à l'aide d'une sonde multi-paramètre,
2. la mesure sur site de paramètres chimiques sur des échantillons prélevés par préleveur de fond
3. le prélèvement d'échantillons représentatifs à différentes profondeurs dans des forages multi-crépines.

Les mesures *in situ* se révèlent d'autant plus utiles que les mesures de paramètres physico-chimiques après prélèvement ne peuvent pas toujours être considérées comme représentatives.

Les résultats d'analyses en laboratoire des teneurs en Cu, Pb, Zn, Cd, Mn, Ni, Co, Ag, Sn, As_{tot}, As(III), As(V) et des anions majeurs montrent des contrastes hydrogéochimiques significatives dans l'entourage d'un gisement métallifère.

Liste des figures

Fig. 1 : Mesures physico-chimiques in situ par sonde multi-paramètre et mesures après prélèvement sur site : forage ZA02	10
Fig. 2 : Mesures physico-chimiques in situ par sonde multi-paramètre et mesures après prélèvement sur site: forage ZA28	11
Fig. 3 : Mesures physico-chimiques in situ par sonde multi-paramètre et mesures après prélèvement sur site: forage ZA29	12
Fig. 4 : Teneurs en métaux des eaux de La Zarza en fonction de la profondeur (cotes foreurs) et de la minéralisation (ZA02).....	17
Fig. 5 : Teneurs en métaux des eaux de La Zarza en fonction de la profondeur (cotes foreurs) et de la minéralisation (ZA03).....	18
Fig. 6 : Teneurs en métaux des eaux de La Zarza en fonction de la profondeur (cotes foreurs) et de la minéralisation (ZA28).....	19
Fig. 7 : Teneurs en métaux des eaux de La Zarza en fonction de la profondeur (cotes foreurs) et de la minéralisation (ZA29).....	20
Fig. 8 : Plan de situation du site La Zarza et concentrations moyennes par forage en anions et en Cu	21

Liste des tableaux

Tableau 1 : Résultats des analyses des métaux sur site et laboratoire,.....	13
site de La Zarza	
Tableau 2 : Résultats des analyses des éléments majeurs, site de La Zarza.....	22

BRGM
DIRECTION DE LA RECHERCHE
Département Hydrologie, Géochimie et Transferts
BP 6009 - 45060 ORLEANS Cedex 2 - France - Tél. : (33) 02.38.64.34.34