

*L'hydrogéochimie en prospection minière :
une étude bibliographique*

avril 1997
R 39462



*L'hydrogéochimie en prospection minière :
une étude bibliographique*

avril 1997
R 39462



Mots clés : Prospection géochimique, Hydrogéochimie, Métaux, Interactions eau-roche.

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

Pauwels H. (1997) - L'hydrogéochimie en prospection minière : une étude bibliographique. Rap. BRGM R 39462, 29 p., 4 fig., 2 tabl.

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

Synthèse

Cette étude bibliographique a été réalisée dans le cadre du projet de développement PRD405 de la Direction de la Recherche. C'est la première étape du développement d'un outil de prospection hydrogéochimique qui sera testé sur un gisement enfouis de la Province Sud-Ibérique. La mise en évidence d'anomalies de la composition chimique (pH acide, teneurs élevées en métaux) des eaux souterraines et des fluides de surface autour de minéralisations est assez ancienne et a été rapportée à plusieurs reprises.

Les travaux scientifiques ont surtout été réalisés entre le début des années 1960 et la fin des années 1970. Les anomalies observées sont dues à une altération oxydante de l'amas sulfuré. Dans le cas des gisements enfouis, les réactions se feront en milieu plus réducteur, les réactions chimiques seront alors différentes. Les différences de comportement des métaux au cours de la circulation des fluides dans l'encaissant permettent d'établir des indices de proximité de la minéralisation.

Sommaire

Introduction	7
1. Mise en évidence d'anomalies chimiques dans les fluides d'une zone minéralisée	9
1.1. Indices directs de la présence d'une minéralisation	9
1.2. Indices indirects de la présence d'une minéralisation	11
2. Acquisition d'une anomalie par interaction eau-corps minéralisé	13
2.1. Influence des conditions Rédox.....	13
2.1.1. Réactions en conditions réductrices	13
2.1.2. Conditions moyennement réductrices	14
2.1.3. Réactions en conditions oxydantes.....	15
2.1.4. Conditions rédox attendues	15
2.2. Formation de complexes.....	15
3. Evolution de l'anomalie en fonction de la distance à la minéralisation.....	19
3.1. Déterminer des indices de proximité	19
3.2. Evolution des conditions Rédox.....	19
3.3. Influence du PH sur l'évolution de l'anomalie	21
3.4. Influence des réactions de dissolution-précipitation.....	22
3.5. Réaction d'adsorption/désorption	22
4. Perspectives : travaux à mettre en oeuvre.....	23
Conclusion	25
Bibliographie.....	27

Liste des figures

- Fig. 1 - Diagramme (pH, Eh) : principaux minéraux contrôlant la solubilité des métaux (d'après Förstner, 1987)16
- Fig. 2 - Diagramme (pH, Eh) : accroissement de la solubilité des métaux (Förstner, 1987)16
- Fig. 3 - Effet du Eh sur la solubilité des métaux à pH constant (d'après Bourg, 1995)...20
- Fig. 4 - Effet du pH sur la solubilité des métaux à Eh constant (d'après Bourg, 1995)...20

Liste des tableaux

- Tabl. 1 - Concentrations maximales répertoriées et facteur d'enrichissement maximal par rapport aux concentrations les plus fréquentes en certains métaux dans des fluides de l'ancienne URSS ayant un pH compris entre 6,2 et 7,8 (Shvartsev *et al.*, 1975).....10
- Tabl. 2 - Données thermodynamiques de solubilité de quelques minéraux sulfurés.....13

Introduction

Le projet de développement PRD405 de la Direction de la Recherche vise à développer une technique hydrogéochimique de prospection minière basée sur l'utilisation des anomalies de composition chimique des fluides induites par la présence d'une minéralisation.

L'activité minière est bien connue pour engendrer des modifications de la composition chimique des fluides de surface, notamment en métaux par oxydation des minéraux sulfurés. Cependant, la présence d'une minéralisation, si elle est en contact avec de l'eau, entraîne une pollution naturelle des fluides en métaux de base selon des mécanismes identiques à ceux observés au cours de l'exploitation des mines. Il en résulte, avant toute intervention humaine, des fluides au pH acide et aux teneurs élevées en métaux. L'existence de ces pollutions naturelles est connue depuis longtemps et a permis de proposer un outil de prospection hydrogéochimique.

Le projet PRD405 est bâti autour d'un projet cofinancé par la Commission des Communautés Européennes dans le cadre du programme BRITE EURAM III (N° BRPR - CT97 - 0374) dont l'objectif est la mise en évidence de la présence d'une minéralisation cachée, enfouie à plusieurs dizaines de mètres de profondeur à partir de fluides captés dans des forages peu profonds. Le site d'étude se trouve en Espagne, dans la Province Sud-Ibérique. Le but est de comprendre la signification des anomalies et leur évolution avec la distance à la minéralisation pour aider les opérations de prospection à l'échelle tactique plutôt que de mettre en évidence des anomalies à l'échelle régionale. A l'issue du projet, un outil de prospection à l'échelle tactique utilisable dans le contexte de la Province Sud-Ibérique devra être proposé.

Cette étude bibliographique reprend les exemples d'application de la prospection hydrogéochimique dans le monde. Elle fournit des ordres de grandeur des anomalies chimiques que l'on peut attendre. Elle est complétée par une brève description du comportement des métaux lors des interactions eaux-roches afin d'expliquer l'existence des anomalies et les modifications de composition chimique des fluides autour d'une minéralisation. L'objectif de cette recherche bibliographique est alors de mieux appréhender les conditions géochimiques que l'on est susceptible de rencontrer en Espagne. Elle permet en outre de définir le programme d'analyses à réaliser sur site ou au laboratoire.

1. Mise en évidence d'anomalies chimiques dans les fluides d'une zone minéralisée

1.1. INDICES DIRECTS DE LA PRESENCE D'UNE MINERALISATION

Des indices directs de la présence d'une minéralisation par pollution naturelle des eaux de surface ou des eaux souterraines peu profondes qui sont en contact avec cette minéralisation ont déjà été relevés depuis plusieurs décennies et même plusieurs siècles. Runnells *et al.* (1992) ont d'ailleurs retrouvés dans des récits historiques et dans la littérature, des propos prouvant que la connaissance de l'existence d'eaux chargées naturellement en métaux est ancienne. Ainsi, ils citent Agricola qui en 1546 décrivait des eaux "extrayant les minéraux des veines" ainsi que des sources déchargeant de l'eau contenant des "jus". Ils ont également retrouvé des rapports d'analyses du 19^{ème} siècle qui mentionnent des concentrations élevées en métaux, notamment Zn et Cu. Des noms de ruisseaux ou de sources comme Red Creek, Sulfur Creek, Alum Creek, Bitter Creek, Copper Creek, Iron Spring et Buttermilk Spring sont également autant d'exemples de contamination naturelle.

Les premières tentatives d'utilisation de l'hydrogéochemie en prospection minière sont apparues après la seconde guerre mondiale. Des pH acides et des teneurs élevées en métaux dans les fluides autour de dépôts minéraux alors non exploités ont été mises en évidence dans différents pays et contextes géologiques (Runnells *et al.*, 1992). Des pH entre 2 et 4 ont été mesurés dans des ruisseaux et des sources alors qu'il n'y a pas de mine exploitée aux alentours (Archer et Main, 1971 ; Nigrini, 1971, Cameron, 1977 ; Cameron, 1978). Des teneurs élevées en métaux de base ont été retrouvées dans les mêmes fluides.

Dans le Wisconsin, sur 3766 sources qui ont été échantillonnées, 56 anomalies en Zn ont été répertoriées, elles concernent des teneurs supérieures à 1 ppm et 26 d'entre elles coïncident avec un dépôt de Zn connu (De Geoffroy *et al.*, 1967). Des teneurs jusqu'à 100 ppb de Cu et 140 ppb de Zn ont été mesurées dans les eaux du Maloney Creek dans une zone de prospection à Cu-Mo dans le Sud-Ouest du territoire Yukon (Horsnail, 1975). Dans l'Ontario, sur un prospect à Ni-Cu (district de Limerick), des concentrations atteignant 70 ppb de Cu et 23 ppb de Ni ont été trouvées dans les eaux souterraines (Thompson, 1975).

Runnells *et al.* (1992) rapportent également les résultats d'une étude menée en Alaska autour d'une minéralisation qui consiste essentiellement en sulfures de Zn, Pb, Fe et Ag (Red Dog). Les teneurs en métaux dissous dans le ruisseau augmentent entre l'aval et l'amont de 36-700 ppb à 11-272 ppm pour le Zn, de 1-450 ppb à 4-2250 ppb pour le Pb et 2-100 ppb à 140-800 ppb pour le Cd, les concentrations variant avec les saisons. Des teneurs élevées, supérieures à 300 ppm en Cd, Zn et Pb ont également été retrouvées dans des échantillons non-filtrés d'eaux souterraines.

Les fluides recueillis dans des eaux de surface en aval d'une minéralisation sulfurée dans la zone de Agricola Lake (Territoires du Nord Ouest, Canada) présentent aussi des teneurs élevées en métaux (Cameron, 1977). Près de la minéralisation, les concentrations avoisinent 2 ppm de Cu et de Zn, 500 ppb de Pb, 30 ppb de Ni, 24 ppb de Co.

Shvartsev *et al.* (1975) ont examiné la composition chimique d'eaux souterraines peu profondes prélevées dans l'ancienne URSS. Ces eaux ont pour caractéristique commune un pH relativement neutre, compris entre 6,2 et 7,8. Les auteurs observent néanmoins des variations importantes de la concentration en métaux d'un fluide à l'autre. Ces variations attestent de la présence ou de l'absence d'une minéralisation à proximité du point de prélèvement. Pour des métaux tels que le cadmium, le manganèse, le cuivre, le plomb, le zinc, l'or, l'arsenic ou le nickel, des facteurs d'enrichissement compris entre 250 et 5200 par rapport aux fluides les moins riches ont été enregistrés (tabl. 1).

Métal	Concentration maximale répertoriée (ppb)	Facteur d'enrichissement maximal
Cadmium	260	5200
Manganèse	15000	1500
Cuivre	1000	1000
Plomb	250	500
Zinc	2500	1250
Or	5	250
Arsenic	100	1000
Nickel	200	400

Tabl. 1 - Concentrations maximales répertoriées et facteur d'enrichissement maximal par rapport aux concentrations les plus fréquentes en certains métaux dans des fluides de l'ancienne URSS ayant un pH compris entre 6,2 et 7,8 (Shvartsev *et al.*, 1975).

Beaucoup d'exemples d'études de prospection géochimique datent d'avant 1980. Runnells *et al.* (1992) ont répertorié des données d'eaux de surface et souterraines peu profondes recueillies à la même période. Ils y ont observé des concentrations jusqu'à 12 ppm de cuivre, 272 ppm de Zn, 2,25 ppm de Pb et 0,8 ppm de cadmium, alors que les concentrations moyennes dans les cours d'eaux de zones exemptes de minéralisation sont comprises en 2 et 7 ppb pour le cuivre, 10 à 20 ppb pour le zinc, 0,2 à 3 ppb pour le plomb et 0,03 à 0,07 ppb pour le cadmium (Rose *et al.*, 1971 ; Levinson, 1974 ; Forstner et Wittman, 1979). Dans les zones minéralisées, les teneurs en métaux de 2 à 3 ordres de grandeurs supérieures à celles des zones non-minéralisées peuvent alors être observées.

Des études hydrogéochimiques plus récentes ont été réalisées à plus grande échelle dans un but plutôt environnemental. Lahermo *et al.* (1995) ont ainsi mis en évidence à l'échelle de la Finlande, une relation entre la composition chimique des cours et des lacs

et l'environnement géologique. Dans le cadre de l'étude du fond hydrogéochimique de Grande-Bretagne, Simpson *et al.* (1993, 1996) montrent que les deux variables les plus importantes déterminant la composition chimique des cours d'eaux sont le substratum et les minéralisations, bien que l'influence de facteurs secondaires tels que la géomorphologie ou les pollutions anthropiques produites par l'agriculture, l'industrie ou les activités militaires, soit également mise en évidence. La présence de minéralisations sulfurées à métaux de base est particulièrement bien observée à l'échelle régionale, notamment dans des zones où elles n'ont pas été exploitées. Par exemple, ils ont trouvé que les anomalies en arsenic dissous se corrèlent bien avec la présence visible d'or dans des concentrés de minéraux dans des zones où des minéralisations or n'ont pas été reportées. Ainsi, l'arsenic serait le témoin de minéralisations encore non-découvertes. Leur étude a la particularité par rapport aux études antérieures de concerner un grand nombre d'éléments dissous. Elle montre alors à quel point la composition chimique d'une eau de surface peut être modifiée par la présence d'une minéralisation. En effet, celle-ci augmente les teneurs de beaucoup d'éléments. Le pH diminue suite à l'oxydation des sulfures et des teneurs en sulfates jusqu'à 940 ppm ont été enregistrées. Les anomalies observées concernent de nombreux métaux lourds : Pb (>89 ppb), Cd (>35 ppb), Zn (>20 ppb), Ni (>16 ppb), Mn (>226 ppb), Fe (>392 ppb), Co, Cu ; les anomalies en Ni et Co sont également associées à la présence de roches basiques. Les diminutions de pH entraînent également une augmentation de la solubilité de l'aluminium et des anomalies sont retrouvées. Il existe des corrélations dans les zones minéralisées entre les anomalies Cu, Zn, Cd et Al. Dans les zones minéralisées, on trouve aussi des anomalies en fluorure (<128 ppb) ou en barium (>46 ppb). Les anomalies en Ba se corrèlent d'ailleurs avec les anomalies à Pb, Zn et Cd.

Si le substratum est un des facteurs fixant la composition chimique des eaux de surface, la valeur à partir de laquelle une concentration doit être considérée comme anormale va varier avec le contexte géologique.

1.2. INDICES INDIRECTS DE LA PRESENCE D'UNE MINERALISATION

L'outil de prospection hydrogéochimique a été étudié pour une application à la prospection uranifère. Autour du gisement de Koongarra en Australie, l'uranium s'est déplacé de 200 m depuis la veine minéralisée dans le sens d'écoulement de la nappe (Yanase *et al.*, 1995). Ce déplacement restreint est dû à la solubilité limitée de l'uranium. Giblin et Snelling (1983) pensent que l'uranium seul ne peut pas être utilisé comme indicateur de la présence de minéralisation. Cependant, compte tenu de la composition chimique de la gangue qui contient des chlorites riches en magnésium, ils proposent plutôt d'utiliser comme indicateur de proximité le rapport $[Mg^{2+}] / ([Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] + [Na^+] + [K^+])$. Ce rapport diminue lorsque l'on s'éloigne de la minéralisation par dilution des fluides. Cet indicateur pourrait être utilisé à l'échelle tactique comme à l'échelle régionale.

2. Acquisition d'une anomalie par interaction eau-corps minéralisé

2.1. INFLUENCE DES CONDITIONS REDOX

2.1.1. Réactions en conditions réductrices

L'anomalie en métaux observée dans un fluide provient des réactions chimiques induites lors de la circulation de ce fluide au sein du corps minéralisé. La composition chimique initiale de l'eau est bien évidemment un paramètre déterminant les concentrations en métaux qu'il peut recueillir au cours de son interaction. Les trois principales réactions qui régissent la teneur en métaux des solutions au contact du corps minéralisé, mais également au cours de leur circulation dans la roche encaissante sont : dissolution-précipitation, formation de complexes et adsorption-désorption. La composition chimique totale de la solution et la nature de la phase solide sont les deux principaux paramètres qui régissent la composition résultant de l'interaction.

Au cours de l'interaction avec un corps minéralisé contenant des sulfures, un paramètre déterminant, sinon le plus important est l'état rédox du milieu.

La solubilité des minéraux sulfurés est très réduite. Le tableau 2 rapporte les constantes thermodynamiques de dissolution-précipitation de certains de ces minéraux.

Minéral	Réaction	pKa
Galène	$\text{PbS} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{HS}^-$	-12.25
Greenockite	$\text{CdS} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{HS}^-$	-15.2
Covellite	$\text{CuS} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{HS}^-$	-15.20
Chalcopyrite	$\text{CuFeS}_2 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{HS}^-$	-40.13
Millerite	$\text{NiS} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{HS}^-$	-8.15
Cattierite	$\text{CoS}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{HS}^-$	-18.46
Arsénopyrite	$\text{FeAsS} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{AsO}_4^{3-} + \text{HS}^- + 7\text{H}^+ + 5\text{e}^-$	-57.20
Sphalérite	$\text{ZnS} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{HS}^-$	-9.052

Tabl. 2 - Données thermodynamiques de solubilité de quelques minéraux sulfurés.

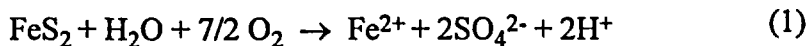
Les minéraux sulfurés sont donc généralement plutôt insolubles. Les minéraux les plus solubles sont ceux contenant du fer et du manganèse. Ensuite viennent la sphalérite et l'arsénopyrite si l'arsenic est oxydé d'As(III) en As(V). L'arsenic, le zinc et éventuellement le nickel peuvent être trouvés à des teneurs au-dessus de la limite de détection dans des conditions très réductrices.

En présence de sulfures, l'ordre de solubilité suivant des métaux peut être établi : Mn > Ni > Zn > Pb > Cd > Cu.

En solution, les métaux peuvent se présenter sous forme d'ion libre ou sous forme de complexe dont il faut tenir compte dans les calculs de solubilité. Dans les conditions les plus réductrices, on peut trouver les complexes des sulfures. Le fer, le manganèse, le nickel et le cobalt forment des complexes du type MeSH^+ , $\text{Me}_2(\text{SH})^{3+}$ et $\text{Me}_3(\text{SH})^{5+}$ qui sont complètement dissociés en dessous de pH 7 (Luther *et al.*, 1996). Le cuivre et le zinc forment des complexes du type MeS et $\text{Me}_2\text{S}_3^{2-}$ (Luther *et al.*, 1996). La littérature mentionne également l'existence d'espèces du type $\text{CuS}(\text{HS})_2^{2-}$, $\text{CuS}(\text{HS})_3^{3-}$, ainsi que celle de complexes polysulfurés $\text{Cu}(\text{S}_5)_2^{3-}$, $\text{Cu}(\text{S}_4)(\text{S}_5)^{3-}$ et $\text{CuS}(\text{S}_5)^{2-}$ (Shea et Helz, 1988). L'arsenic aussi forme des complexes avec les sulfures. L'arsenic étant sous forme arsenite (As(III)), on peut trouver AsS_2^- , et le couple $\text{H}_2\text{As}_3\text{S}_6^-/\text{HAS}_3\text{S}_6^{2-}$ dont le pKa se situe entre 6 et 7. Un thioarsenate AsS_4^{3-} peut également se former à partir de As(V).

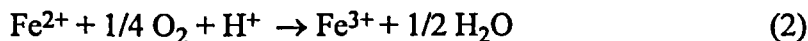
2.1.2. Conditions moyennement réductrices

La présence d'oxygène ou de tout autre oxydant va engendrer des réactions chimiques faisant intervenir des changements de degré d'oxydation des espèces. La dissolution d'un minéral sulfuré tel que la pyrite en présence d'oxygène s'écrit alors :



Ce type de réaction entraîne une libération des métaux et des sulfures qui sont oxydés en sulfites, thiosulfates et sulfates, il entraîne également une acidification du milieu. Les minéraux, qui limitent la solubilité de ces métaux, sont alors des sulfates ou des carbonates.

Après la réaction (1), l'oxydation de l'ion métallique (fer ferreux) peut également intervenir selon la réaction :



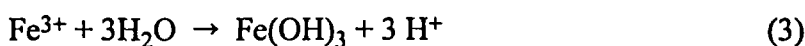
Certains métaux existent en effet dans les solutions naturelles sous divers degrés d'oxydation : le fer (Fe(II) et Fe(III)), le manganèse (Mn(II) et Mn(IV)), le Cuivre (Cu(I) et Cu(II)), le Chrome (Cr (III) et Cr (VI)), l'arsenic (As(III) et As(V)), l'étain (Sn(II) et Sn(IV)). La solubilité des métaux dépend également de leur degré d'oxydation. Ainsi, le chrome (III) est beaucoup moins soluble que le chrome (VI). En absence de sulfures, le fer (II) est plus soluble que le fer (III) et le manganèse (II) plus soluble que le manganèse (IV). Dans les mêmes conditions, l'arsenic (III) est également plus soluble que l'arsenic (V) (Hounslow, 1980). Dans des conditions moyennement réductrices, les métaux sous forme généralement réduite sont plus solubles que dans les conditions plus réductrices à cause de l'absence de sulfures.

Il faut toutefois noter que les réactions d'oxydation ne sont pas immédiates ; des bactéries peuvent intervenir et les vitesses de réaction peuvent dépendre de la présence de catalyseurs. Par exemple, la cinétique d'oxydation de l'As(III) en As(V) est très lente et dépend de la quantité de métaux de transition servant de catalyseurs.

2.1.3. Réactions en conditions oxydantes

Selon la quantité d'oxygène disponible, l'intensité de la réaction (1) va varier. Lorsque la réaction a lieu au contact de l'atmosphère, les quantités d'oxygène disponible sont très importantes, c'est pourquoi on mesure des pH autour de 2 dans les eaux d'exhaure de mines. Cette diminution du pH va favoriser la solubilisation des métaux (fig. 1 et 2).

Dans les conditions les plus oxydantes, les minéraux qui limitent la solubilité des métaux sont les hydroxydes et les oxydes, par des réactions du type :



Une telle réaction tend à diminuer la solubilité des métaux.

2.1.4. Conditions rédox attendues

Dans le cadre du projet PRD405, puisque l'on s'intéresse aux gisements enfouis, les quantités d'oxygène disponibles seront limitées par la solubilité de l'oxygène atmosphérique dissous dans l'eau au moment de son infiltration, sachant que l'oxygène peut avoir été consommé dans la zone non-saturée ou dans la nappe avant que l'eau arrive en contact avec le corps minéralisé. Néanmoins, si le toit de la minéralisation se trouve au-dessus ou dans la zone de battement de la nappe, les quantités d'oxygène disponible pourront être plus importantes qu'à plus grande profondeur. Plus le gisement sera profond, plus les réactions se feront en milieu réducteur.

Les réactions, que l'on cherche à mettre en évidence se passant à plusieurs dizaines, centaines de mètres de profondeur, se feront très probablement dans des conditions plus réductrices que celles qui ont induit les anomalies décrites au début de cette note. Dans ces conditions, les pH seront moins acides et les anomalies en métaux moins importantes que dans les exemples d'application de l'hydrogéochemie à la prospection minière décrits dans la littérature.

2.2. FORMATION DE COMPLEXES

En solution, les métaux peuvent former des complexes avec des espèces organiques (acides humiques, fulviques) et inorganiques (sulfates, chlorures, carbonates, sulfures, hydroxydes). Ces complexes ont la particularité d'accroître la solubilité des métaux en milieu oxydant comme en milieu réducteur. Si la solution qui entre en contact avec la

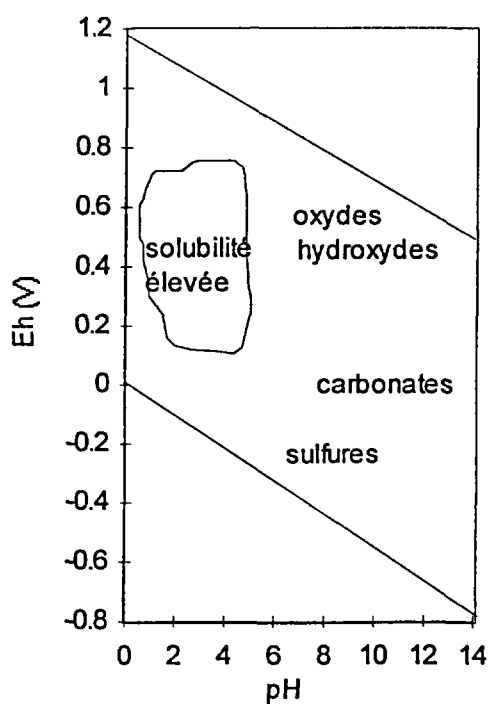


Fig. 1 - Diagramme (pH, Eh) : principaux minéraux contrôlant la solubilité des métaux (d'après Förstner, 1987).

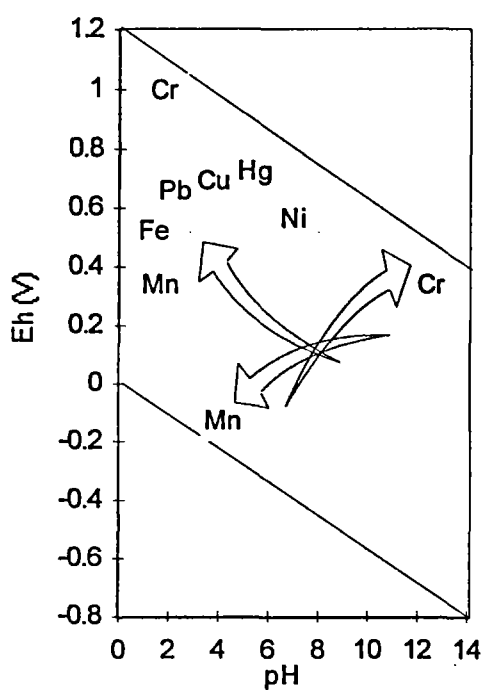


Fig. 2 - Diagramme (pH, Eh) : accroissement de la solubilité des métaux (Förstner, 1987).

minéralisation est chargée en certaines espèces capables de former des complexes avec les métaux, les anomalies pourront être d'autant plus intenses.

Les éléments qui forment des chlorocomplexes très stables sont le plomb, le mercure, le cadmium, le cuivre (I). Dans les solutions salées, les concentrations de ces éléments peuvent être élevées. La stabilité des chlorocomplexes de nickel et de zinc est beaucoup plus faible. Le cuivre (II), l'arsenic, le chrome et l'étain sont généralement peu voire pas du tout associés aux ions chlorure dans le milieu naturel.

Dans les fluides riches en sulfures, des concentrations significatives en métaux ont été retrouvées grâce aux possibilités de complexation, notamment avec les chlorures, les composés organiques... Parmi ces fluides, on peut citer les eaux interstitielles des premiers centimètres/décimètres de sédiments marins ou certaines eaux géothermales ou thermales.

La stabilité des complexes formés avec les acides humiques et fulviques peut être classée selon l'ordre suivant :

$Cd = Mn < Zn = Ni < Cu < Hg.$

3. Evolution de l'anomalie en fonction de la distance à la minéralisation

3.1. DETERMINER DES INDICES DE PROXIMITE

Les exemples décrits au début de ce rapport illustrent bien que la présence d'une minéralisation sulfurée peut être mise en évidence à l'échelle régionale par une étude de la composition chimique des fluides de la zone considérée. Les travaux de Simpson (1993, 1996) montrent qu'une anomalie n'est jamais seule et que certaines peuvent être corrélées entre elles. Néanmoins, pour localiser plus précisément une minéralisation, il faut définir des critères de proximité qui seront utilisés dans la zone où les anomalies sont déjà reportées.

Chaque métal a un comportement en solution et avec le substratum qui lui est particulier, c'est en utilisant les différences de comportement des différents métaux que l'on pourra déterminer les indices de proximité. En s'éloignant d'une minéralisation, les anomalies doivent s'estomper, mais de façon différente et plus ou moins rapidement selon le métal considéré.

Par exemple, en s'éloignant de la minéralisation sulfurée de Agricola Lake, les teneurs en métaux chutent plus ou moins rapidement : sur 1 km pour le plomb et sur 4 km pour le cuivre. Il est clair que les éléments ne présentent pas tous la même mobilité. Dans ce contexte, les éléments les plus immobiles sont le plomb, l'argent et le mercure qui sont retenus dans les sols près de la minéralisation. Le zinc, le cadmium, le nickel et le cobalt sont les éléments les plus mobiles. La faible mobilité des trois premiers les rend alors intéressants pour les niveaux détaillés de l'exploration.

Au cours d'une modélisation prédictive du comportement de 4 métaux (Pb, Cu, Cd et Zn) en plus du fer et du manganèse, Runnells *et al.* (1992) montrent que la solubilité de chacun de ces métaux varie avec les conditions redox car la nature des minéraux qui contrôlent les teneurs en métaux évolue.

L'évolution de l'anomalie chimique va dépendre de plusieurs paramètres dont les conditions redox, les mélanges de fluides qui peuvent entraîner des réactions de dissolution/précipitation ou d'adsorption/désorption, un changement de la nature du substratum qui peut également entraîner les mêmes réactions.

3.2. EVOLUTION DES CONDITIONS REDOX

Les conditions redox dans lesquelles se passent les interactions entre le fluide et le corps minéralisé déterminent en partie l'intensité initiale de l'anomalie. Cependant, l'évolution

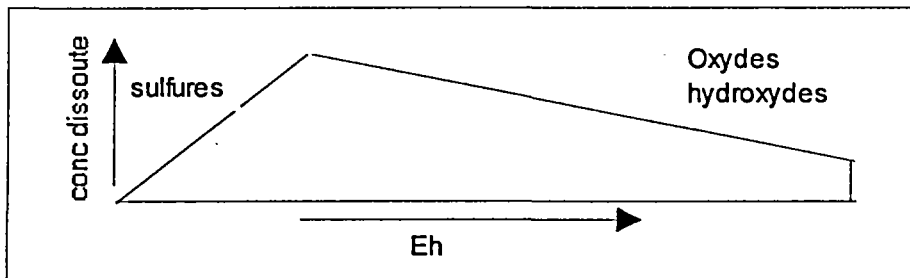


Fig. 3 - Effet du Eh sur la solubilité des métaux à pH constant (d'après Bourg, 1995).

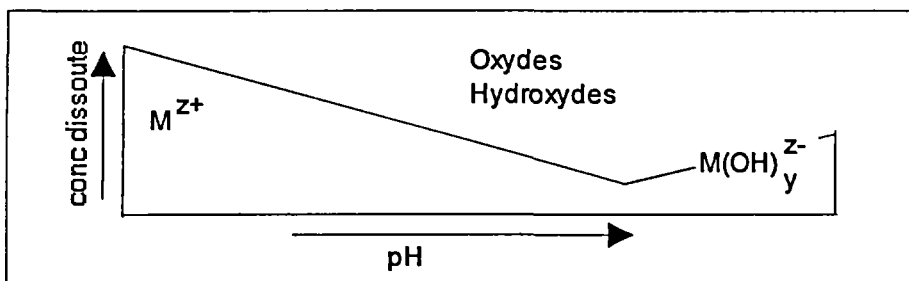


Fig. 4 - Effet du pH sur la solubilité des métaux à Eh constant (d'après Bourg, 1995).

de celle-ci va dépendre également de l'évolution des conditions rédox. Trois cas de figure peuvent se présenter :

- (1) les conditions restent stables ;
- (2) les conditions deviennent plus oxydantes. Si il n'y a pas d'évolution du pH, la solubilité des métaux doit décroître. Par contre, si le pH diminue ou s'il est déjà basique et le devient de plus en plus, les métaux devraient rester en solution (fig. 3 et 4) ;
- (3) les conditions redeviennent plus réductrices. Ce cas de figure peut se rencontrer si les fluides circulent vers un milieu plus confiné. Au début, les concentrations en métaux ne devraient pas être affectées, mais si des sulfures apparaissent, les métaux peuvent reprécipiter (fig. 3).

3.3. INFLUENCE DU PH SUR L'EVOLUTION DE L'ANOMALIE

Un paramètre important fixant la solubilité d'un métal est le pH des solutions. Celui-ci peut varier au cours de la circulation des fluides, à cause des mélanges ou de la nature du substratum. La solubilité des métaux est favorisée à pH faible, une augmentation de pH entraînant la précipitation des oxydes-hydroxydes et les minéraux carbonatés (fig. 1). Le fer et le manganèse vont précipiter avec l'augmentation du pH, les autres métaux, s'ils ne forment pas de minéraux propres vont pouvoir être entraînés par coprécipitation. La solubilité atteint une valeur limite inférieure lorsque le pH augmente puis elle réaugmente avec le pH grâce à la formation de complexes hydroxylés et carbonatés (fig. 4).

Ainsi, lorsque le pH est neutre à élevé, à moins qu'il y ait suffisamment de complexants disponibles pour accroître la solubilité des métaux, les concentrations en métaux sont relativement faibles. C'est notamment ce qui est observé lorsque les fluides circulent dans les milieux carbonatés. Par exemple, autour de la minéralisation de la Porte-aux-Moines (Côtes d'Armor), Sevèque (1986) n'a pas observé de concentration conséquente en métaux. Néanmoins, au cours d'une étude expérimentale, il a montré que la cinétique d'oxydation des espèces sulfurées varie avec le pH et que ces variations de cinétique permettent de mettre en évidence des espèces métastables du soufre : dans les conditions basiques, on peut observer la présence du thiosulfates $S_2O_3^{2-}$ et celle de sulfites SO_3^{2-} en conditions plus acides. Ces expériences ayant été réalisées en laboratoire dans des conditions abiotiques (ou au moins sans contrôle biologique), les résultats peuvent s'éloigner de la réalité. Néanmoins, il a pu observer sur le terrain la présence des espèces métastables comme témoins de la dissolution oxydante des minéraux sulfurés.

3.4. INFLUENCE DES REACTIONS DE DISSOLUTION-PRECIPITATION

Au cours de sa circulation, le fluide qui a été en contact avec la minéralisation peut par des modifications chimiques de sa composition dissoudre des minéraux, mais également précipiter les métaux qui ont été acquis au cours de l'interaction avec l'amas sulfuré. Ces minéraux peuvent être des carbonates, des sulfates ou des oxydes et hydroxydes.

3.5. REACTION D'ADSORPTION/DESORPTION

Comme la précipitation, l'adsorption des métaux à la surface des minéraux peut contrôler leur solubilité. Un des pièges pour les métaux de base est l'adsorption sur les oxydes et hydroxydes de fer ou de manganèse qui se forment lorsque le pH ou le Eh des solutions augmentent. Dans la région de Agricola lake, Cameron (1977) estime que le contrôle majeur des éléments les plus mobiles, dans les eaux de surface est produit par l'adsorption sur les oxydes-hydroxydes de fer.

Les métaux, se trouvant majoritairement sous forme cationique, ont tendance à être adsorbés lorsque le pH augmente. Mais, une augmentation de pH n'entraînera pas une adsorption simultanée de tous les métaux. Par exemple, l'ordre d'adsorption en fonction du pH sur les goethites est $Cu < Pb < Zn < Co < Cd$. Par contre, l'arsenic présent dans les solutions sous forme anionique s'adsorbe aux faibles pH.

4. Perspectives : travaux à mettre en oeuvre

Au cours d'une phase opérationnelle de prospection, il est absolument nécessaire d'avoir à mettre en oeuvre, les outils simples peu nombreux et peu coûteux. Néanmoins, dans une phase de compréhension des processus pour déterminer des indices de proximité simples à mettre en oeuvre, le nombre d'analyses peut être élargi. Il faut néanmoins conserver l'idée qu'une partie des techniques pourra être appliquée au cours d'une phase opérationnelle, il est donc important de ne réaliser sur site que les analyses les plus simples et d'effectuer des prélèvements pour les compléter.

Dans le cadre du projet, il est prévu de réaliser des analyses en métaux sur site avec la sonde polarographique des partenaires italiens (Cu, Pb, Zn, Cd, Fe, Mn). D'autres analyses de métaux pourraient néanmoins être réalisées au laboratoire après prélèvement.

D'après les résultats de l'étude bibliographique et du comportement des métaux, les travaux suivants peuvent être envisagés :

- le pH sur site ;
- les espèces du soufre : les sulfures, les sulfites, les thiosulfates, les sulfates. Les sulfates seront dosés au laboratoire, les sulfures sur site, les conditions de dosage des sulfites et thiosulfates sont à examiner ;
- le potentiel redox sur site ;
- le couple Fe(II) Fe(III) qui se fait facilement sur le terrain par méthode colorimétrique ;
- les anions et cations majeurs et mineurs non métalliques pour évaluer l'influence de la force ionique et l'éventuelle présence d'indices indirects (Na, K, Ca, Mg, Ba, Li Cl, NO₃, F). Ces analyses se font au laboratoire ;
- le couple As(II)/As(III) dont le dosage se fait au laboratoire après un prélèvement particulier sur site ;
- les éléments métalliques : Cu, Pb, Zn, Ni, Sn, Se, Co, Cd, Cr au laboratoire ;
- la possibilité de transport sous forme colloïdale doit être examinée : on peut au moins envisager une analyse d'échantillon filtré et d'un échantillon brut.

Conclusion

Des anomalies de la composition chimique dans des eaux de surfaces et des eaux souterraines ont été mises en évidence autour de minéralisations. Des pH faibles ont été mesurés dans des fluides contenant des concentrations importantes en métaux de base. Les exemples décrits dans ce rapport illustrent que les fondements pour le développement d'un outil hydrogéochimique de prospection minière existent.

Dans les exemples trouvés dans la littérature, les anomalies ont été acquises au cours de réactions en milieu oxydant entre le corps minéralisé et un fluide. Cependant, les études hydrogéochimiques répertoriées ont été menées jusqu'à la fin des années 1970. Aujourd'hui, on s'intéresse de plus en plus aux gisements enfouis. Ceci signifie que les conditions d'interactions entre les fluides et les roches se font dans un milieu plus réducteur. Les anomalies alors acquises par le fluide lors de son interaction risquent d'être moins importantes, moins marquées que dans les gisements moins profonds.

La composition chimique des fluides varie lorsqu'ils s'éloignent de la minéralisation. Cependant, l'abattement des concentrations en métaux n'est pas identique pour tous les métaux et cette différence de comportement doit permettre de définir des indices de proximité de la minéralisation.

Les exemples trouvés dans la littérature montrent l'existence d'anomalies permettant de développer un outil de prospection hydrogéochimique, mais un tel outil n'a pas été réellement développé. Compte tenu des interactions chimiques qui ont lieu entre le fluide minéralisé et la roche encaissante, les anomalies chimiques qui permettront de définir des indices de proximité de la minéralisation vont varier avec la nature géologique. Ainsi, l'outil, qui va être développé par les travaux sur un site de la Province Sud-Ibérique, pourra très probablement être appliqué aux autres gisements du même contexte géologique, mais ne sera pas transposable à des gisements d'autres contextes.

Bibliographie

- Archer A.R., Main L.A. (1971) - Casino, Yukon- A geochemical discovery of unglatiated Arizona-type porphyry. In *Proceeding of Third International Geochemistry Exploration Symposium*. Boyle R.W., McGerrigle J.I. Eds.; Canadian Institute of Mining and Metallurgy: Toronto, Ontario, special vol. 11, p. 67-77.
- Bourg A.C.M. (1995) - Speciation of heavy metals in soils and groundwater and implications for their natural and provoked mobility. In heavy metals Problems and solutions. Salomons, Förstner, Mader (Eds). Springer, p. 17-31.
- Brick C.M., Moore J.N. (1996) - Diel variation of trace metals in the Upper Clarck Fork River, Montana. *Environ. Sci. Technol*, 30 (6), p. 1953-1960.
- Cameron E.M. (1977) - Geochemical dispersion in lake waters and sediments from massive sulphides mineralization, Agricola lake area, Northwest Territories. *J. Geochem. Explor.*, 7, p. 327-348.
- Cameron E.M. (1978) - Hydrogeochemical methods for base metal exploration in the northern canadian shield. *J. Geochem. Explor.*, 10, p. 219-243.
- Förstner U. (1987) - Changes in metal mobilities in aquatic and terrestrial cycles. In: Patterson J.W., Passino R. (eds) Metal speciation, separation and recovery, Lewis Publ, Chelsea, Michigan, p. 3-26.
- Förstner U., Wittman T.W. (1979) - Metal pollution in aquatic environment. Springer-Verlag: Berlin.
- Geoffrey J. (de), Wu S.M., Heins R.W. (1967) - Geochemical coverage by spring sampling method in the southwest Wisconsin zinc area. *Econ. Geol.*, 62, p. 679-697.
- Giblin A.M., Snelling A.A. (1983) - Application of hydrogeochemistry to uranium exploration in the Pine Creek geosyncline, Northern Territory, Australia. *J. Geochem. Explor.*, 19, p. 33-55.
- Horsnail R.F. (1975) - Maloney Creek ("pot" group) Cu, Mo prospect, Yukon Territory. *J. Geochem. Explor.*, 4, p. 83-88.
- Houslow A.W. (1980) - Ground-water geochemistry: Arsenic in Landfills. *Ground water*, 18, (4), p. 331-333.

- Lahermo P., Mannio J., Tarvainen T. (1995) - The hydrogeochemical comparison of streams and lakes in Finland. *Applied Geochem.*, 10, p. 45-64.
- Levinson A.A. (1974) - Introduction to exploration geochemistry; Applied Publishing: Calgary, Alberta, Canada.
- Luther G.W.III, Rickard D.T., Theberge S., Olroyd A. (1996) - Determination of metals Bi (sulfides stability constants of Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} by voltammetric methods. *Environ. Sci. Technol.*, 30, p. 671-679.
- Nigrini A. (1971) - In *Proceeding of Third International Geochemistry Exploration Symposium*. Boyle R.W., McGerrigle J.I. Eds.; Canadian Institute of Mining and Metallurgy: Toronto, Ontario, special vol. 11, 235 p.
- Richard F.C., Bourg A. (1991) - Aqueous geochemistry of chromium: a review. *Wat. Res.*, 25, (7), p. 807-816.
- Rose A.W., Hawkes H.E., Webb J.S. (1979) - Geochemistry in mineral exploration, 2nd ed.; Academic Press: Londres.
- Runnells D.D., Shepherd T.A., Angino E.E. (1992) - Metals in water Determining natural background concentrations in mineralized areas. *Environ. Sci. Technol.*, 26, (12), p. 2316-2323.
- Sevèque J.L. (1986) - Etude expérimentale de la dissolution des minéraux sulfurés en milieu oxydant : application à la prospection minière. Thèse de doctorat de l'Université de Paris VI, 499 p.
- Shea D., Helz G.R. (1988) - The solubility of copper in sulfidic waters: Sulfide and polysulfide complexes in equilibrium with covellite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, p. 1815-1825.
- Simpson P.R., Edmunds W.M., Breward N., Cook J.M., Flifft D., Hall G.E.M., Lister T.R. (1993) - Geochemical mapping of stream water for environmental studies and mineral exploration in the UK. *J. Geochem. Explor.*, 49, p. 63-88.
- Simpson P.R., Breward N., Flight D., M., A., Lister T.R., Cook J.M., Smith B., Hall G.E.M., (1996) - High resolution regional hydrogeochemical baseline mapping of stream water of Wales, the Welsh borders and west Midlands region. *Applied Geochem.*, 11, p. 621-632.

- Shvartsev S.L., Udodov P.A., Rasskazov N.M. (1975) - Some features of the migration of microcomponents in neutral waters of the supergene zone. *J. Geochem. Explor.*, 4, p. 433-439.
- Thompson I. (1975) - Limerick Ni-Cu prospect, Ontario. *J. Geochem. Explor.*, 4, p. 168-172.
- Yanase N., Payne T.E., Sekine K. (1995) - Groundwater geochemistry in the Koongarra ore deposit, Australia (I): Implications for uranium migration. *Geochem. J.*, 29, p. 1-29.

BRGM
DIRECTION DE LA RECHERCHE
Département Métallogénie et Géodynamique
BP 6009 - 45060 ORLEANS Cedex 2 - France - Tél. : (33) 02.38.64.34.34