

Géochimie de l'or : mécanismes de transport et de dépôt

Marc Benedetti

Citer ce document / Cite this document :

Benedetti Marc. Géochimie de l'or : mécanismes de transport et de dépôt. Strasbourg : Institut de Géologie – Université Louis-Pasteur, 1991. pp. 3-150. (Sciences Géologiques. Mémoire, 91);

https://www.persee.fr/doc/sgeol_0302-2684_1991_mon_91_1

Fichier pdf généré le 15/06/2018

GÉOCHIMIE DE L'OR : MÉCANISMES DE TRANSPORT ET DE DÉPÔT



Marc BENEDETTI

Docteur de l'Université de Paris VII

Laboratoire de Géochimie et Métallogénie
Université Pierre et Marie Curie
4 Place Jussieu
75252 Paris Cedex 05 (France)

Thèse soutenue à Paris le 18 mai 1989

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
Première partie	
COMPORTEMENT CHIMIQUE DE L'OR	3
Chapitre I PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET GÉOCHIMIQUES DE L'OR	3
I - LES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE L'ÉLÉMENT	3
II - ÉQUILIBRES THERMODYNAMIQUES	4
1. Equilibre thermodynamique Au-H ₂ O à 25°C	4
2. Equilibre thermodynamique du système Au-H ₂ O-Cl à 25°C	5
3. Equilibre thermodynamique du système Au-S-H ₂ O à 25°C	9
4. Diagramme thermodynamique à haute température	12
III - BIOCHIMIE DE L'OR	14
IV - L'OR DANS LES ROCHES ET LES EAUX	18
1. Abondance de l'or dans les milieux extraterrestres	18
2. Abondance dans les matériaux terrestres	18
V - CONCLUSION	19
Chapitre II ÉTUDE DE LA FIXATION DE Au³⁺ SUR UN ANALOGUE DE LA MATIÈRE ORGANIQUE. INFLUENCE DE LA FORMATION D'UN COMPLEXE	21
I - PROCESSUS EXPÉRIMENTAL	23
II - RÉSULTATS	23
III - DISCUSSION	25
1. Mécanisme et cinétique	25
2. Implication pour la fixation de l'or par la matière organique	27
IV - CONCLUSION	29
Deuxième partie	
TRANSPORT ET DÉPÔT D'OR EN MILIEU NATUREL	31
Chapitre III L'OR DANS LES SYSTÈMES HYDROTHERMAUX : TRANSPORT ET DÉPÔT	33
I - INTRODUCTION	33

II –	LOCALISATION ET CONDITIONS DE PRÉLÈVEMENT	34
1.	Les échantillons de la dorsale Est-Pacifique 13°N	34
2.	L'eau du forage profond de Milos et les eaux des îles Crozet	36
a)	Le forage Milos 2	36
b)	Les sources de l'île de la Possession (archipel des îles Crozet)	36
III –	RÉSULTATS	37
1.	La zone de la dorsale Est-Pacifique 13°N	37
2.	Le forage de Milos et l'île de la Possession	42
IV –	DISCUSSION	43
1.	Les mécanismes de transport de l'or dans les solutions	43
2.	Les mécanismes de précipitation	45
3.	Calcul de la composante hydrothermale dans le cycle de l'or	49
V –	CONCLUSION	50
Chapitre IV	ÉTUDE DU TRANSPORT DE L'OR EN MILIEU SUPERGÈNE SOUS CLIMAT TEMPÉRÉ (RÉGION D'ALÈS, CÉVENNES)	51
I –	INTRODUCTION	51
II –	MODÉLISATION DU LESSIVAGE DE L'OR LOCALISÉ DANS DES SULFURES	51
1.	Oxydation de la pyrite	51
2.	Oxydation de monosulfures	52
III –	PRÉSENTATION DE LA ZONE D'ÉTUDE ET ÉCHANTILLONNAGE	53
IV –	RÉSULTATS	54
V –	DISCUSSION	58
1.	Mécanismes de transport de l'or en solution	58
2.	Mécanisme de dépôt de l'or	60
3.	Contrôle des mécanismes de transport et dépôt par le calcul de bilan	61
VI –	CONCLUSION	65
Chapitre V	L'OR EN ENVIRONNEMENT LATÉRITIQUE : LE CAS DE SALOBO (BRÉSIL). LES CONTRAINTES APPORTÉES PAR L'ÉTUDE DES FLUIDES	67
I –	INTRODUCTION	67
II –	CONTEXTE GÉOLOGIQUE	68
III –	LOCALISATION ET NATURE DES ÉCHANTILLONS	69
IV –	RÉSULTATS	70
V –	DISCUSSION	76
VI –	CONCLUSION	80
Chapitre VI	TRANSFERT ET DÉPÔT D'OR DANS LE BASSIN VERSANT ÉQUATORIAL DU CONGO	83
I –	INTRODUCTION	83
II –	CONTEXTE GÉOGRAPHIQUE ET GÉOLOGIQUE DU BASSIN DU CONGO	83

1. Contexte géographique	83
2. Hydrologie du Congo	84
3. Contexte géologique	85
III – PRÉLÈVEMENTS ET ANALYSES	86
IV – RÉSULTATS	87
V – DISCUSSION	89
VI – CONCLUSION	93
 Chapitre VII ASSOCIATION OR-MATIÈRE ORGANIQUE DANS LES HORIZONS RÉDUCTEURS DE CONGLOMÉRATS HOUILLERS (ALÈS, CÉVENNES)	 95
I – INTRODUCTION	95
II – CADRE GÉOGRAPHIQUE D'ENSEMBLE	96
III – CADRE GÉOLOGIQUE GÉNÉRAL DU BASSIN HOUILLE	97
1. Situation	97
2. Cadre stratigraphique	97
a) Le Stéphaniens inférieur : zones 1, 2, 3, 4 a et 4 b	97
b) Le Stéphaniens moyen : zones 5, 6 et 7	97
3. Le cadre structural	98
a) Les tectoniques anté-stéphaniens et stéphaniens : la structuration du bassin	98
b) La tectonique hercynienne tardive	98
c) La tectonique alpine	98
4. Remise en cause récente de l'interprétation géologique de la région	98
5. Zone source de l'or rencontré dans le conglomérat du Bulidou	99
IV – LOCALISATION ET NATURE DES DIFFÉRENTS ÉCHANTILLONS	100
1. Les échantillons prélevés dans le socle	100
2. Les échantillons prélevés dans le conglomérat houiller (zone 5, système Feljas-Ricard)	100
3. Localisation des prélèvements d'eaux	103
V – ANALYSES ET RÉSULTATS	104
1. Composition minéralogique des échantillons	104
2. L'or dans les divers échantillons de roches	104
a) L'or dans les filons	104
b) L'or dans les grès et les charbons du conglomérat	104
3. Analyses par microsonde, par MEB, par spectroscopie infra-rouge et par des attaques chimiques des échantillons porteurs d'une anomalie d'or	106
a) Analyses par microsonde des sulfures et des charbons	107
b) Observation et analyse des charbons par MEB couplé à un analyseur (JEOL Superprobe)	107
c) Attaques chimiques des charbons et détermination des éléments associés à l'or	108
d) Investigations des groupements fonctionnels de la matière organique des charbons et des sédiments réducteurs riches en matière organique	110
4. Résultats de l'analyse des eaux	112

VI – DISCUSSION	114
VII – CONCLUSION	119
BIBLIOGRAPHIE	123
ANNEXE A	129
I – ANALYSES DES EAUX	129
1. Mesures sur le terrain et préparations des échantillons d'eaux	129
2. Analyses effectuées au laboratoire	130
II – DÉTERMINATION DE L'OR DANS LES ROCHES ET LES EAUX	132
1. Détermination de l'or dans les roches	132
2. Détermination de l'or dans les eaux	132
III – DOSAGES DES ÉLÉMENTS EN TRACE DANS LES ROCHES	134
1. Principes de spectrométrie d'émission et définition des plasmas	134
2. Mise au point du programme analytique	135
3. Résultats obtenus sur cinq échantillons de référence	136
ANNEXE B	138
1. Géothermomètres : calcul de la température de l'échantillon 26G2 et BR2	138
2. Calcul de la concentration des différentes espèces du soufre (H_2S , HS^-) dans le réservoir profond de Milos	138
3. Données thermodynamiques utilisées pour le calcul de solubilité de l'or sous les formes $AuCl_2^-$, $AuCl_4^-$, $Au(HS)_2^-$	139
4. Fugacité de l'oxygène en fonction de la température et de la ΣS lors du mélange eau de mer-eau hydrothermale	139
5. Calcul de la solubilité thermodynamique de l'or sous la forme $AuCl_4^-$ et $AuCl_2^-$	140
6. Calcul de la solubilité thermodynamique de l'or sous la forme $Au(HS)_2^-$ lors du mélange entre l'eau de mer et l'eau hydrothermale	140
ANNEXE C	141
Liste des figures	143
Liste des tableaux	147

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Longtemps l'or a été considéré comme totalement inerte vis-à-vis de l'environnement naturel au sein duquel il se trouvait. Cette réputation est probablement, avec les techniques analytiques peu sensibles, l'une des principales raisons du petit nombre d'études réalisées jusqu'à il y a une trentaine d'années sur les transferts et les dépôts d'or à partir de l'étude des solutions. La majeure partie des recherches consacrées à l'or ont généralement porté sur la phase solide (BOYLE, 1979). Il s'agit principalement d'études morphoscopiques et chimiques des particules d'or et/ou des minéraux porteurs d'une minéralisation aurifère. Sur la base des résultats acquis lors de ces études, les divers auteurs proposent des mécanismes de transport et de dépôt de l'or dans divers environnements. Ces études sont nécessaires mais limitées par la distribution hétérogène de l'or dans les roches et les minéraux. L'extrapolation des résultats obtenus sur une plus grande échelle est donc parfois périlleuse. Nous pensons donc qu'une étude conjointe de la phase fluide et de la phase minérale est nécessaire pour modéliser les transferts et les dépôts d'or dans divers environnements. Cette double étude devrait permettre de mieux contraindre les modèles proposés.

L'acquisition de données thermodynamiques de qualité est nécessaire à l'interprétation des résultats acquis lors de l'analyse de la phase fluide. Depuis une vingtaine d'années de nombreuses recherches sur la thermodynamique de l'or à haute température et haute pression ont été entreprises (HENLEY, 1973 ; SEWARD, 1973 ; DRUMMOND et OHMOTO, 1985 ; WODD *et al.*, 1986 ; SHENBERGER et BARNES, 1989). Les données thermodynamiques acquises permettent de modéliser les transports et les dépôts de l'or dans les environnements hydrothermaux. Malgré l'existence de ces données, il existe peu de travaux basés sur la mesure directe de l'or en solution pour contrôler les mécanismes proposés à partir des études thermodynamiques.

A basse température, les données sont disponibles grâce aux travaux réalisés dans le domaine de la chimie pure. Ces données peuvent être utilisées pour modéliser le comportement de l'or à basse température. Nous nous proposons donc d'étudier, grâce à la détermination de l'or dissous et l'analyse de la composition chimique des solutions, certains mécanismes de transfert et de dépôt de l'or dans divers environnements.

Dans une première partie nous présenterons les données thermodynamiques existantes dans un domaine de température allant de 25°C à 500°C pour divers ligands susceptibles de former des complexes avec l'or dissous. Les environnements favorables au transport de l'or sont discutés en fonction de la nature du ligand. Une rapide étude bibliographique sur la biochimie de l'or est présentée. Elle montre que la matière organique devrait jouer un rôle important dans le cycle géochimique de l'or. Dans le cadre de cette hypothèse, nous présentons dans cette partie une étude expérimentale où nous mettons en compétition un ligand potentiel de l'or (Cl^-) et un analogue de la matière organique (résine échangeuse d'ions). Les implications quant au rôle de la matière organique dans le cycle géochimique de l'or sont discutées.

A partir des conclusions et des modèles proposés dans la première partie, nous présentons dans la deuxième partie de ce travail cinq études différentes sur le comportement de l'or dans quatre environnements géochimiques différents, afin de tester les modèles proposés.

Dans un premier chapitre nous discutons du transfert et du dépôt de l'or dans les environnements hydrothermaux. Cette discussion est abordée par l'étude de la composition chimique de solutions provenant de la dorsale Pacifique Est à 13°N et de solutions provenant du champ géothermique actif de l'île de Milos (Grèce). Les résultats obtenus après le dosage de l'or dissous et de l'or particulaire permettent de discuter les modes de transfert et de dépôt suivant la nature de l'environnement hydrothermal. Dans ce chapitre nous proposons aussi une première estimation de la composante du flux hydrothermal global dans le cycle géochimique global de l'or.

Dans le deuxième chapitre nous présentons les résultats obtenus lors de l'étude du lessivage de sulfures aurifères sous climat tempéré dans la région d'Alès (Cévennes). Dans cette étude les mécanismes de mise en solution de l'or à partir des sulfures aurifères sont décrits. La forme du transport de l'or est précisée ainsi que les mécanismes de dépôt. Grâce à la connaissance des débits des solutions, il est possible de contrôler par un calcul de bilan les mécanismes proposés pour expliquer les transferts et les dépôts d'or en solution.

Dans un troisième chapitre nous discutons des remobilisations de l'or dans les environnements latéritiques. L'étude a été réalisée sur le gisement de cuivre de Salobo dans la Serra dos Carrajas (Brésil). Nous avons, dans ce contexte, analysé les eaux circulant dans différents horizons d'un profil d'altération se développant sur une roche mère aurifère. La connaissance de la concentration en or dissous permet de discuter les accumulations d'or observées dans certaines parties du profil. Dans la partie supérieure du profil où des transferts d'or dissous sont observés, nous discutons le rôle que pourrait jouer la matière organique dans cette partie du profil. En plus du comportement de l'or dissous, nous discutons conjointement les transferts d'éléments traces dissous associés à l'or dans la phase solide et la phase fluide.

Dans le quatrième chapitre, nous envisageons l'utilisation de l'or comme traceur de processus géochimique d'altération à grande échelle. Cette étude s'inscrit dans le cadre du programme national "Dynamique et Bilan Terrestre". Nous avons déterminé l'or dissous et l'or particulaire dans le complexe fluvial Oubangui-Congo qui possède le bassin versant le plus grand après celui de l'Amazonie. Il vient aussi en second quant à la quantité de matière apportée chaque année à l'océan. Les résultats acquis nous permettent de mettre en évidence des anomalies dans le Congo. Le rôle de la matière organique est discuté. Une première estimation des quantités d'or dissous et particulaire exportées chaque année à l'océan est proposée. Des vitesses d'érosion spécifique sont calculées pour les bassins versants du Congo et de l'Oubangui.

Dans le cinquième et dernier chapitre nous avons abordé l'étude des interactions entre l'or et la matière organique. Cette étude a été entreprise dans les terrains houillers d'âge Stéphanien de la région d'Alès où de nombreux indices aurifères sont connus dans les sédiments réducteurs riches en matières organiques. Des études microscopiques, spectroscopiques et chimiques mettent en évidence une association or-matière organique. Sur la base de ces résultats et de ceux obtenus dans la première partie de ce travail, nous proposons un modèle de piégeage de l'or par la matière organique. Les éventuelles remobilisations de l'or piégé dans les horizons réducteurs riches en composés organiques sont discutées grâce à la connaissance de la composition chimique des solutions lessivant les horizons porteurs de l'or.

En conclusion nous replaçons l'ensemble des résultats obtenus dans le cycle géochimique global de l'or. Les contraintes apportées par nos résultats quant à nos études futures sont discutées.

Enfin, en annexe nous donnons les techniques analytiques développées au sein du laboratoire pour la réalisation de ce travail.

PREMIÈRE PARTIE

COMPORTEMENT CHIMIQUE DE L'OR

Dans cette première partie nous nous intéresserons plus particulièrement aux aspects thermodynamique et cinétique de la chimie de l'or. L'approche thermodynamique, par la construction de diagrammes $pe-pH$, nous permettra de déterminer les différentes formes chimiques stables de l'or en solution. Les implications quant à la mobilité et la nature des environnements nécessaires à la formation de ces espèces seront discutées. Une étude bibliographique sur la biochimie et la biogéochimie de l'or nous permet d'examiner les relations or-matière organique. Dans cet objectif, nous présentons une étude expérimentale de l'interaction de l'or (Au^{3+}) avec un analogue de la matière organique : une résine échangeuse d'ions. Les effets provoqués par l'ajout d'un complexant de l'or en solution sont présentés et discutés. Les interactions entre les particules minérales, la matière organique et l'or sont aussi discutées dans cette partie. A partir de ces résultats nous avons étudié l'or dans divers environnements où il sera possible de tester les différents mécanismes proposés après cette étude du comportement chimique de l'or.

Chapitre I

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET GÉOCHIMIQUES DE L'OR

Dans ce chapitre nous considérons les propriétés chimiques de l'or à l'état élémentaire, puis nous discuterons ses différents états d'oxydation et la stéréochimie de l'or au cours de la formation de complexes. Puis son abondance dans la nature est présentée.

I – LES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE L'ÉLÉMENT

L'or, comme Ag et Cu, est un élément du groupe IB de la classification périodique des éléments. A l'état natif l'or possède un poids atomique moyen de : $Au = 196,967$. Sa densité à 20°C est de 19,32 ; le métal pur fond à 1063°C et bout à 2966°C. Comme les autres éléments du groupe IB (Cu, Ag), l'or cristallise dans le réseau cubique à face centrée. Son numéro atomique est 79 et il ne possède qu'un seul isotope ^{197}Au . Par bombardement il est possible d'obtenir des radio-isotopes avec des masses atomiques allant de 177 à 196.

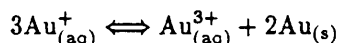
Les demi-vies de ces espèces instables sont toutes inférieures à 183 jours (^{195}Au). L'or a la configuration électronique suivante (Xe) $4f^{14}5d^{10}6s^1$.

Etats d'oxydation de l'or et stéréochimie des complexes de l'or

L'or possède quatre états d'oxydation :

1. Au(I) (or aureux: (Xe) $4f^{14}5d^{10}$)

Contrairement à l'argent qui possède une forme aqueuse (Ag^+), l'or aureux est très instable et tend à se dismuter suivant l'équation :



avec $K = 10^{10}$. Toutefois, si des ligands sont disponibles, Au^+ formera des complexes avec ceux-ci (ex. $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$). Ces complexes peuvent être anioniques $[\text{AuCl}_2]^-$, neutres $[\text{AuCl}]^0$ ou cationiques $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$. Dans ces complexes le nombre de coordination de l'or est deux et la configuration du complexe est linéaire.

2. Au(II) ((Xe) $4f^{14}5d^9$)

Cet état d'oxydation dominant dans la chimie du cuivre est presque inexistant dans le cas de l'or. Son existence a été établie : (i) lors de réaction redox entre les états d'oxydation I et III (RICH et TAUBE, 1954 a,b) ; (ii) lorsqu'une liaison Au-Au est susceptible de se former dans le complexe ; (iii) avec des ligands soufrés.

3. Au(III) (or aurique : (Xe) $4f^{14}5d^8$)

Il s'agit d'un état d'oxydation important pour l'or, contrairement au cas du cuivre et de l'argent. La majorité des complexes de l'or aurique sont tétracoordinés ; il s'agit de complexe plan carré (ex. AuCl_4^-).

4. Au(V) ((Xe) $4f^{14}5d^6$)

Le premier complexe de Au(V) est rapporté par BARTLET et LEARY (1976). Il s'agit de $(\text{AuF}_6)^-$. Dans un tel complexe l'or est hexacoordiné. De tels complexes du cuivre et de l'argent ne sont pas encore connus.

Il apparaît de grandes différences de comportement chimique entre l'or et les autres éléments du groupe IB (Cu, Ag). Il sera plus intéressant d'effectuer des comparaisons avec des éléments tels que le mercure (Hg) ou le platine (Pt) qui possèdent des complexes ayant des structures isoélectroniques comparables (ex. $(\text{AuCl}_2)^-/\text{HgCl}_2$, $(\text{AuCl}_4)^-/(\text{PtCl}_4)^{2-}$).

Il est difficile d'évaluer les facteurs gouvernant la stabilité des états d'oxydation. On utilisera en première approximation les critères d'énergie d'ionisation donné par PUDDEPATH (1978). La valeur élevée de la première énergie d'ionisation fait que l'or est un métal noble. La troisième énergie d'ionisation est plus faible que celle des autres éléments du groupe IB. Elle explique l'abondance de l'état d'oxydation Au(III). De même que les énergies suivantes sont plus faibles et expliquent l'existence de Au(V) et l'absence de cet état dans le cas du cuivre et de l'argent.

II – ÉQUILIBRES THERMODYNAMIQUES

1. Equilibre thermodynamique Au-H₂O à 25°C

Afin de déterminer les espèces stables de l'or dans des conditions compatibles avec l'eau, on peut tracer des diagrammes potentiel-pH (Eh-pH). Une telle étude a été réalisée dans le cas de l'or par POURBAIX (1963) (fig. 1) pour une concentration d'or en solution égale à 10^{-4} M. Ce diagramme montre qu'en l'absence de

Fig.1 - Diagrammes Eh-pH d'après POURBAIX (1963)

Les limites des domaines du diagramme sont calculées à l'aide des équations suivantes pour une concentration en or de 10^{-4} M :

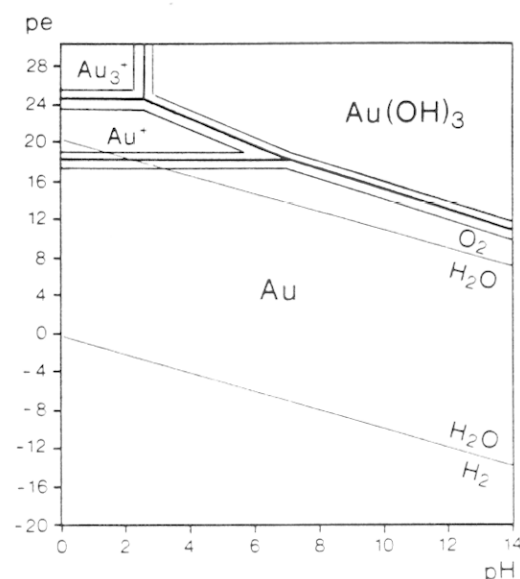
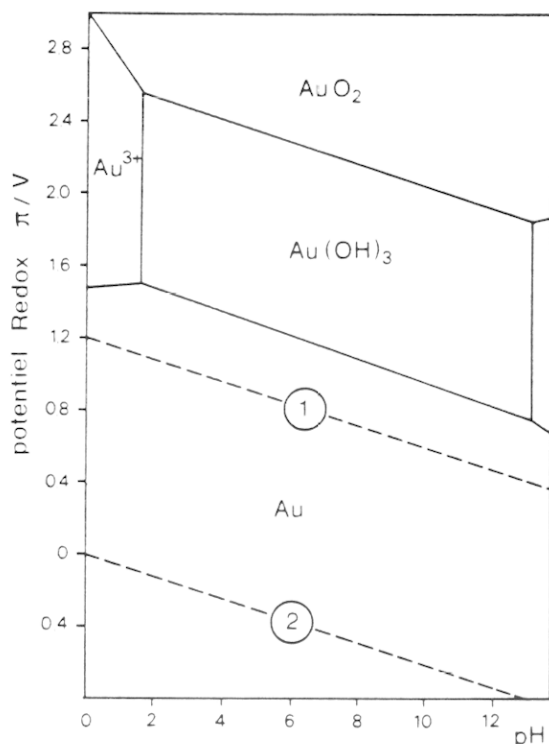
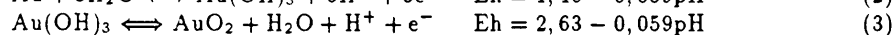
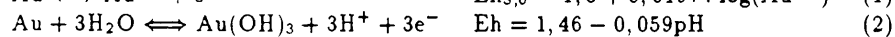


Fig.2 - Système Au-H₂O à 25°C
($\sum \text{Au} = 10 \text{ pM}$)

ligand susceptible d'être lié à l'or celui-ci ne peut être oxydé par l'oxygène dissous en solution, aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique. L'or est le seul métal dans ce cas. Nous pouvons tracer le même type de diagramme (pe-pH) pour une concentration d'or en solution égale à 10^{-11} M qui correspond aux teneurs moyennes rencontrées dans les eaux ne circulant pas sur des zones aurifères. Les données et les équations utilisées pour la construction de ce diagramme sont présentées dans le tableau 1. Le diagramme est présenté dans la figure 2. Nous y avons ajouté les zones d'incertitude de chaque portion de droite. Celles-ci correspondent aux variations des données thermodynamiques trouvées dans la littérature. Ce nouveau diagramme montre que l'or à l'état Au^+ est la seule espèce présente en solution pour des pH très faibles et des valeurs de potentiel très élevées en l'absence de tout complexant. Il n'y aura donc aucun transport significatif d'or à l'état Au^+ dans la plupart des environnements supergènes.

2. Equilibre thermodynamique du système Au-H₂O-Cl à 25°C

Dans le système qui nous intéresse les espèces stables de l'or en solution seront données par le diagramme pe-pH. La littérature nous donne les valeurs nécessaires à l'établissement de ce diagramme :

Tableau 1 – Equations utilisées pour construire le diagramme du système Au-H₂O à 25° C

Couples	Equation	Réf.
Au ⁺ /Au	pe = 28,98 + log(Au ⁺)	1
	pe = 28,64 + log(Au ⁺)	2
	pe = 28,76 + log(Au ⁺)	3
Au ³⁺ /Au	pe = 25,42 + 1/3 log(Au ³⁺)	1
	pe = 26,16 + 1/3 log(Au ³⁺)	3
Au ³⁺ /Au ⁺	pe = 23,76 - 1/2log[(Au ³⁺)/(Au ⁺)]	1
	pe = 21,47 - 1/2log[(Au ³⁺)/(Au ⁺)]	
	pe = 24,50 - 1/2log[(Au ³⁺)/(Au ⁺)]	3
Au(OH) ₃ /Au ⁺	pe = 25,42 - 1/2log(Au ⁺) - 3/2pH	1
	pe = 26,52 - 1/2log(Au ⁺) - 3/2pH	2
	pe = 23,59 - 1/2log(Au ⁺) - 3/2pH	3
Au(OH) ₃ /Au ³⁺	pH = -1,17 - 1/3log(Au ³⁺)	2
	pH = -1,14 - 1/3log(Au ³⁺)	
Au(OH) ₃ /Au	pe = 24,57 - pH	2
	pe = 26,52 - pH	

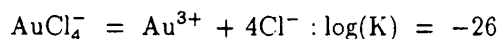
1 Ency. Elec. of Elt. vol IV Ed. A.J. Band (1975) - 2 Pourbaix (1963) - 3 Latimer (1952)

Au ⁺ + e = Au	Eh° = 1,70 V	(calculée)	(1)
Au ³⁺ + 3e = Au	Eh° = 1,50 V	(mesurée)	(2)
AuCl ₂ ⁻ + e = Au + 2Cl ⁻	Eh° = 1,154 V	(mesurée)	(3)
AuCl ₂ ⁻ + e = Au + 2Cl ⁻	Eh° = 1,148 V	(mesurée)	(4)
AuCl ₄ ⁻ + 3e = Au + 4Cl ⁻	Eh° = 1,002 V	(calculée)	(3)
AuCl ₄ ⁻ + 3e = Au + 4Cl ⁻	Eh° = 0,995 V	(mesurée)	(4)
AuCl ₄ ⁻ + 3e = Au + 4Cl ⁻	Eh° = 1,000 V	(mesurée)	(5)
AuCl ₄ ⁻ + 2e = AuCl ₂ ⁻ + 2Cl ⁻	Eh° = 0,921 V	(mesurée)	(4)
AuCl ₄ ⁻ + 2e = AuCl ₂ ⁻ + 2Cl ⁻	Eh° = 0,926 V	(calculée)	(3)
AuCl ₄ ⁻ + 2Au + 2Cl ⁻ = 3AuCl ₂ ⁻	log(K) = -7,68	(calculée)	(4)
AuCl ₄ ⁻ + 2Au + 2Cl ⁻ = 3AuCl ₂ ⁻	log(K) = -7,74	(mesurée)	(3)

(1) et (2) cf. système Au-H₂O ; (3) LINGHANE (1962) ;

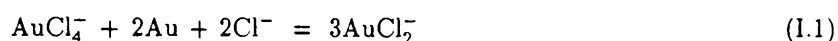
(4) POURADIER *et al.* (1965) ; (5) BJERRUM et KIRSCHNER (1918)

En 1918 BJERRUM et KIRSCHNER mesurent le potentiel du couple AuCl₄⁻/Au à 18°C et donnent la valeur du potentiel : 1,00 V. Puis ils calculent la constante de la réaction :



et donnent la valeur de l'énergie libre de formation de l'espèce AuCl₄⁻ : ΔG_f⁰ = -56,2 kcal. Mais lors de leurs mesures les auteurs n'ont pas attendu l'équilibre. De plus, il semblerait que leur électrode ait été polluée par un dépôt d'or accidentel qui rend délicat l'interprétation de leur résultat (POURADIER *et al.*, 1965).

LINGHANE (1962) mesure directement, par spectrométrie U.V., la constante de la réaction :

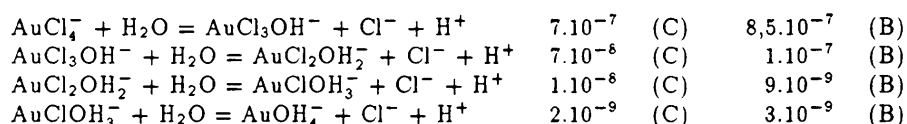


en milieu chlorhydrique 2,06 M (log(K) = -8). Puis il mesure cette même constante par potentiométrie à différentes concentrations d'acide chlorhydrique (0,2-2 M). Par extrapolation il donne la valeur de 1,8.10⁻⁶

pour la constante K de l'équation (1) à dilution infinie (I=0). Cette valeur est donnée avec une incertitude relative de 15 %. L'auteur, lors du calcul de la constante à partir des mesures obtenues par potentiométrie, assimile l'activité à la concentration et donc induit une erreur dans le calcul du Eh^0 des différents couples ($AuCl_4^-/Au$, $AuCl_2^-/Au$, $AuCl_4^-/AuCl_2^-$) et dans le calcul de la constante de réaction.

POURADIER et GADET (1965) déterminent potentiométriquement les domaines de stabilité des systèmes $AuCl_4^-/Au$, $AuCl_2^-/Au$, $AuCl_4^-/AuCl_2^-$. De ces mesures ils déduisent la valeur de la constante de la réaction (1) : $\log(K) = -7,68$. Cette constante est obtenue dans un milieu dont la force ionique est de 0,1 M/l. Les auteurs ont tenu compte dans leur calcul des coefficients d'activité en faisant l'hypothèse suivante : le coefficient des ions complexes de l'or est identique au coefficient des ions chlorures en solution. L'accord entre les valeurs présentées par ces deux groupes de recherche est bon, la différence est probablement due au fait que LINGHANE assimile l'activité à la concentration.

Les aurochlorures peuvent s'hydrolyser et former des complexes du type $AuCl(OH)^-$. GADET et POURADIER (1972) ont mesuré la constante de formation de ce complexe $\log(K) = 6,66$ ainsi que la constante de formation de $Au(OH)_2^-$ $\log(K) = 6,0 \pm 1$. Les aurichlorures sont instables en présence d'eau et s'hydrolysent rapidement pour donner des complexes de formule générale $AuCl_n(OH)_{(4-n)}^-$. Deux groupes de données sont présentés dans la littérature : celles de CHATEAU *et al.* (1966) (C) et celles de BJERRUM (1948) (B) :



Compte tenu de la faible dispersion entre les différentes valeurs, nous avons utilisé pour tracer le diagramme pe-pH les données les plus cohérentes entre elles, c'est-à-dire celles obtenues par un même groupe de chercheurs utilisant les mêmes techniques pour l'ensemble des différents complexes de l'or. Dans un tel contexte, nous avons retenu les valeurs obtenues par l'équipe de J. Pouradier, M.C. Gadet et H. Chateau. Les équations utilisées pour la construction du diagramme sont présentées dans le tableau 2 et les diagrammes obtenus sont donnés dans les figures 3 et 4.

Les diagrammes présentés appellent plusieurs réflexions.

- Les quantités d'or transportées pour de faibles concentrations en complexant sont minimales. Les conditions nécessaires pour cet éventuel transport sont extrêmes ($pH < 3 - pe > 17$). Dans ces conditions le transport pourrait s'effectuer sous la forme d'un complexe de l'or aureux : $AuCl_2^-$.

Tableau 2 - Equations utilisées pour construire le diagramme du système $Au-H_2O-Cl$ à $25^\circ C$

Couples	Equations	Réf.
$AuCl_2^-/Au$	$pe = 19,46 + \log[(AuCl_2^-)/(Cl^-)^2]$	1
$AuCl_4^-/AuCl_2^-$	$pe = 15,6 - \log[(Cl^-)] + 1/2\log[(AuCl_4^-)/(AuCl_2^-)]$	1
$AuCl_4^-/Au$	$pe = 16,86 + = 1/3\log [(AuCl_4^-)/(Cl^-)^4]$	1
$AuCl(OH)^-/AuCl_2^-$	$pH = 7,34 - \log[(Cl^-)] + 1/2 \log[(AuCl(OH)^-)/(AuCl_2^-)]$	2
$AuCl_3(OH)^-/AuCl_4^-$	$pH = 6,15 + \log[(Cl^-)] + \log[(AuCl_3(OH)^-)/(AuCl_4^-)]$	3
$AuCl(OH)^-/Au$	$pe = 26,80 - pH + \log[(AuCl(OH)^-)/(Cl^-)]$	1+2
$AuCl_3(OH)^-/Au$	$pe = 18,97 - 1/3pH + 1/3\log[(AuCl_3(OH)^-)/(Cl^-)^3]$	1+3
$AuCl_3(OH)^-/AuCl(OH)^-$	$pe = 15,01 - \log[(Cl^-)] + 1/2\log[(AuCl_3(OH)^-)/(AuCl(OH)^-)]$	1+2+3
$AuCl_3(OH)^-/AuCl_2^-$	$pe = 18,68 - 1/2\log[(Cl^-)] - 1/2pH + 1/2\log[(AuCl_3(OH)^-)/(AuCl_2^-)]$	1+2+3

1 Pouradier et Gadet (1965) - 2 Gadet et Pouradier(1972) - 3 Chateau *et al.* (1966)

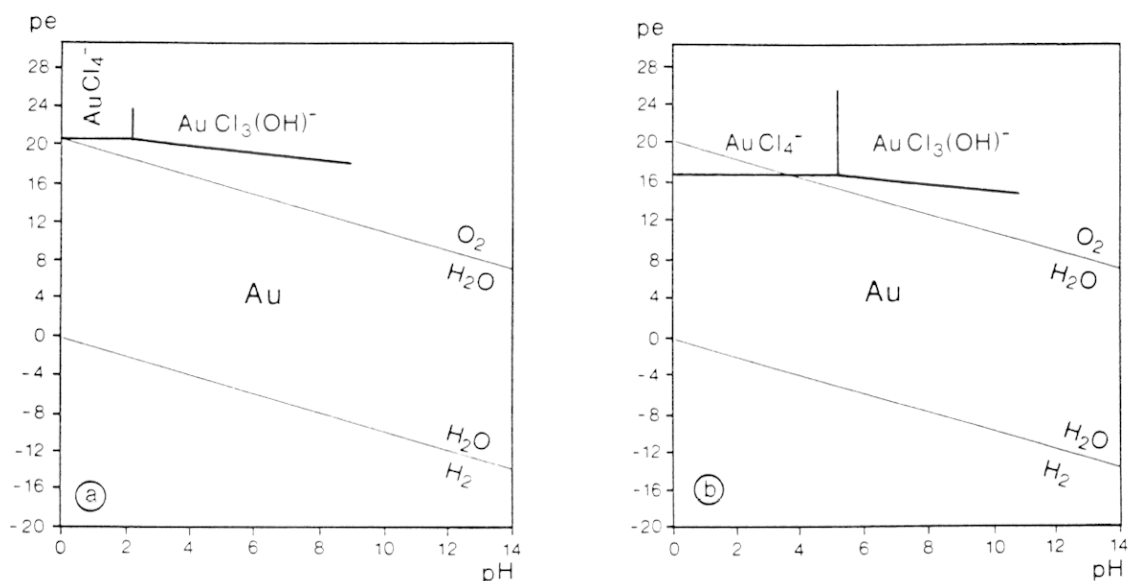


Fig.3 - Système $Au-H_2O-Cl$ à $25^\circ C$ et $1 atm$ ($\Sigma Au = 10 \mu M$). a : $\Sigma Cl = 0,1 mM$; b : $\Sigma Cl = 0,1 M$

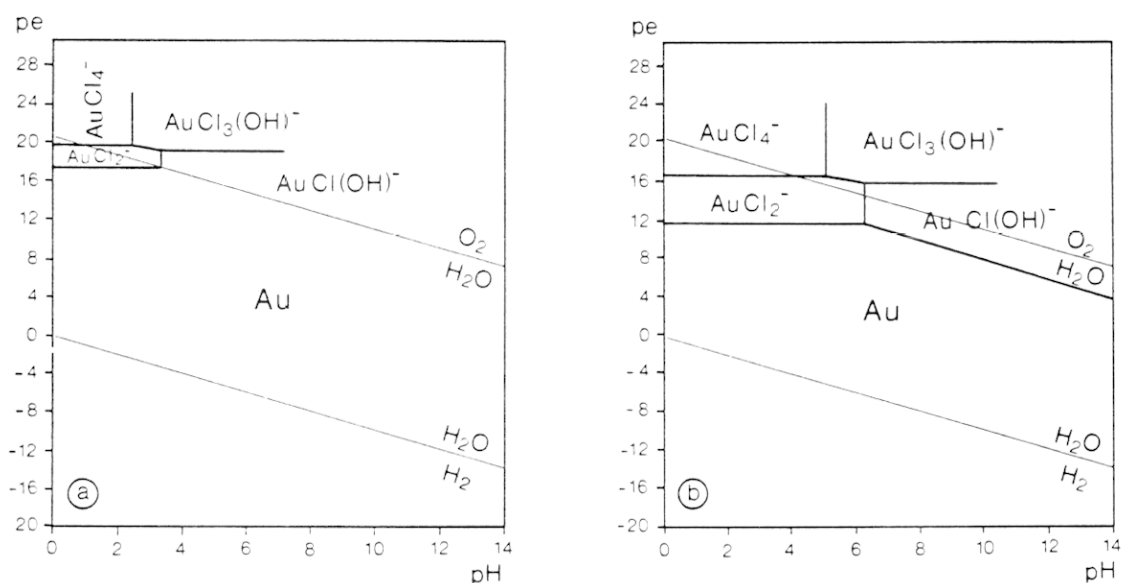


Fig.4 - Système $Au-H_2O-Cl$ à $25^\circ C$ et $1 atm$ ($\Sigma Au = 100 \mu M$). a : $\Sigma Cl = 0,1 mM$; b : $\Sigma Cl = 0,1 M$

- Dans les mêmes conditions de pe et pH et lorsque les concentrations en complexant sont plus élevées, des quantités non négligeables d'or peuvent être transportées ($10^{-5} M$) en solution. Dans ce type d'environnement la nature du complexe responsable du transport est différente. Il s'agit d'un complexe de l'or aurique : $AuCl_4^-$.
- Lorsque le rapport Au/Cl est très faible (fig. 3 et 4), nous constatons que le domaine de stabilité des complexes s'agrandit et que les formes complexées de l'or aureux sont dominantes. Les conditions dans lesquelles ces complexes sont stables ($pH < 7 - pe > 11,6$) correspondent à des environnements naturels moins extrêmes. Cette évolution permet de proposer une hypothèse quant à la forme de l'or dans l'eau de mer. Les teneurs dans l'eau de mer sont variables, mais de l'ordre de $10^{-11} M$. La concentration en chlorure est, elle, de l'ordre de $0,530 M$. L'or dissous dans l'eau de mer pourrait donc être transporté sous la forme $AuCl_2^-$, à condition qu'il n'y ait pas de problème lié à la zone euphotique.

La plupart des modèles géochimiques de transport de l'or en solution (KRAUSKOPF, 1951 ; CLOKE et KELLY, 1964 ; MANN, 1984) font intervenir des complexes du type AuCl_4^- car les auteurs utilisent des concentrations en chlorure de l'ordre de 1 M pour pouvoir montrer que de très importantes quantités d'or sont transportées. (10^{-5} M). Toutefois, il serait peut-être intéressant d'intégrer dans ces modèles des complexes de l'or aureux, même si les teneurs en or transportées sont plus faibles ; car les auteurs oublient dans leur modélisation que la teneur en or de la solution responsable du transport n'est pas le seul paramètre qui déterminera de l'enrichissement en or. Les débits des solutions transportant l'or en solution, ainsi que la durée du système géochimique permettant la dissolution et le transport de l'or, sont des paramètres au moins aussi importants que la concentrations en or des fluides responsables de la formation de gisements tant primaires que secondaires. En conclusion, l'or est susceptible d'être mis en solution et transporté sous forme de complexes chlorurés dans des environnements à pH très acide et à caractère très oxydant. Ce type d'environnement est susceptible de se trouver sous un climat très aride, en association avec des niveaux évaporitiques pouvant fournir les chlorures (saumures hypersalines acides).

3. Equilibre thermodynamique du système Au-S-H₂O à 25°C

Le système a fait l'objet de nombreuses études. Celles-ci sont surtout le fait de chercheurs soviétiques dans le domaine de température et de pH qui nous intéresse. Un premier diagramme du système à 25°C et 1 atm est présenté par TYURIN (1965). Celui-ci prend en compte le complexe $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ avec comme constante de formation K égale à 10^{-26} . Dans ce même diagramme les complexes de l'or en solution avec des espèces du soufre réduit sont envisagés. L'auteur, par manque de données probablement, envisage la formation du complexe AuS^- . Le diagramme obtenu par TYURIN est présenté en figure 5 a. Les conditions pour lesquelles ce diagramme est tracé sont : $\sum(\text{Au}) = 10^{-6}$ M et $\sum(\text{S}) = 0,1$ M (tableau 3). Ce diagramme, qui a depuis été repris par de nombreux auteurs (BOYLE, 1979 ; GOLEVA *et al.*, 1970), nous amène à formuler un certain nombre de critiques.

Mises à part les conditions extrêmes auxquelles il s'applique de par les teneurs en soufre très élevées utilisées pour sa construction, la première des critiques que nous formulerons est la suivante : aucune des équations présentées par l'auteur dans sa publication et données dans le tableau 3 ne permet de justifier la limite du domaine du complexe thiosulfaté indexée (2) dans la figure 5 a. Pour justifier une telle droite, une équation avec un signe positif pour le terme en pH est nécessaire. Or l'équation utilisée qui s'applique au

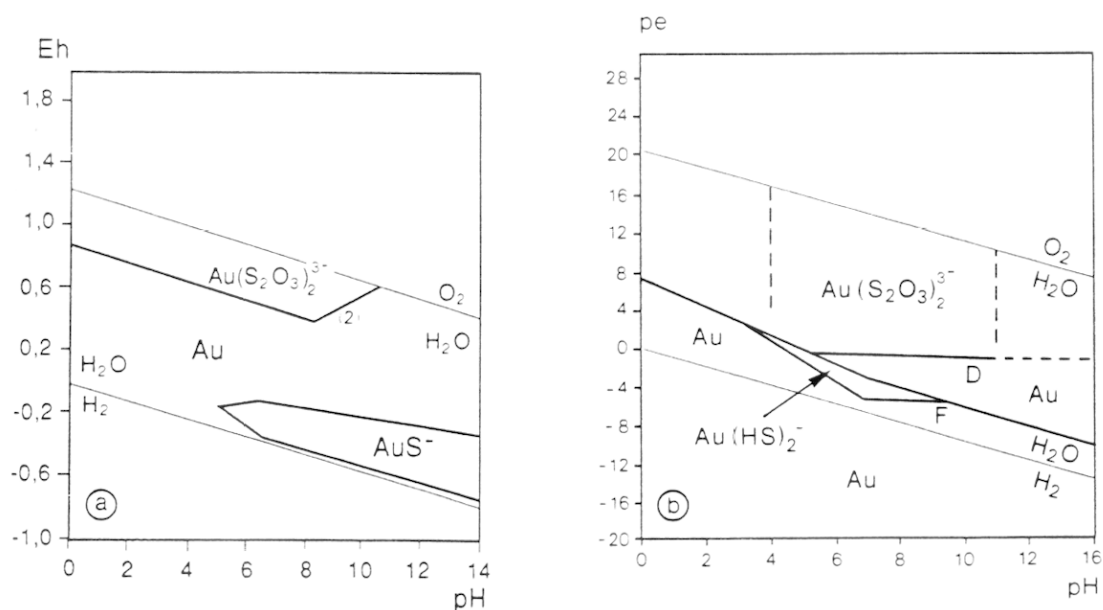


Fig.5 - Système Au-H₂O-S à 25°C et 1 atm ($\sum \text{Au} = 1 \mu\text{M}$; $\sum \text{S} = 0,1 \text{ M}$)

Tableau 3 - Equations du système Au-S-eau à 25°C, 1 atm (d'après TYURIN, 1965)

$Eh = 0,146 + 0,059 \log \frac{(AuS_2O_3^2)}{(S_2O_3^2)^2} \text{ avec } \Sigma Au = 10^{-6} M/l \Rightarrow Eh = -0,208 - 0,118 \log(S_2O_3^2)$		
Domaine H ₂ S	$Eh = 0,0335 - 0,074 pH - 0,074 \log(S_2O_3^2)$	(1)
Domaine S°	$Eh = 0,500 - 0,0885 pH + 0,0147 \log(S_2O_3^2)$	(2)
Domaine HS ⁻	$Eh = 0,232 - 0,059 pH + 0,0074 \log(S_2O_3^2)$	(3)
Domaine SO ₄ ²⁻	$Eh = 0,271 - 0,074 pH - 0,0074 \log(S_2O_3^2)$	(4)

domaine du diagramme est l'équation n°4, qui correspond au domaine du sulfate. Dans cette équation le terme en pH est affecté d'un signe négatif, ce qui est contradictoire avec la droite de pente positive proposée par l'auteur.

La seconde critique s'applique aux espèces du soufre réduit susceptibles de complexer l'or en solution. En effet, récemment, BELEVANTSEV *et al.* (1981) et RENDERS et SEWARD (1989) ont montré expérimentalement que les complexes dominants de l'or avec des espèces réduites du soufre en solution, pour le même domaine de pH (6-13), de pression et de température (1 atm, 25°C), étaient Au(HS)₂⁻, Au₂S₂⁻ et Au(HS)₂S₂⁻. Dans leur étude, BELEVANTSEV et ses collaborateurs déterminent les constantes d'équilibre de ces complexes : Au(HS)₂⁻ log β₂ = 32,8 et Au(HS)₂S₂⁻ log β₂₂ = 73,2. RENDERS et SEWARD déterminent les valeurs des constantes d'équilibre des complexes suivants : Au(HS)₂⁻ log β₂ = 30,1 ; Au₂S₂⁻ log β₂₂ = 41,1. Récemment WEBSTER (1986) a calculé la solubilité de l'or et de l'argent dans les systèmes Au-S-H₂O et Ag-S-H₂O. Dans cette étude il apparaît que les complexes les plus stables contribuant à la solubilité de l'or sont Au(S₂O₃)₂³⁻ et Au(HS)₂⁻ en fonction de la fugacité en oxygène au sein du système. Il apparaît donc que l'espèce envisagée par TYURIN (1965) pour tracer son diagramme n'est pas la bonne.

Les calculs effectués par WEBSTER (1986) sont intéressants. Mais il fixe arbitrairement la limite de solubilité de l'or en solution à 10⁻⁷ M. Les progrès des techniques analytiques nous permettent actuellement de déterminer des concentrations en or dissous beaucoup plus faibles (voir annexe A).

Pour toute ces raisons il nous apparaît important de tracer un nouveau diagramme pe-pH du système Au-S-H₂O. Nous avons tracé ce diagramme (fig. 5b) dans les mêmes conditions que TYURIN, afin de pouvoir comparer les deux diagrammes. De plus, les concentrations en soufre total (sulfate non compris) sont généralement très inférieures à 0,1 M ; nous avons donc tracé ce même diagramme à des concentrations variables en Σ(S). Lors de la construction de ces diagrammes, nous n'avons pas considéré l'équilibre entre les sulfates et les espèces métastables du soufre. De plus, les thiosulfates sont considérés comme stables dans tout le domaine de pe et pour des valeurs de pH allant jusqu'à 4. Les données thermodynamiques disponibles actuellement pour construire ce diagramme sont données dans le tableau 4. Dans le système étudié, GADET et POURADIER (1972) ont montré que le coefficient d'activité de l'ion aurodithiosulfate pouvaient être assimilé à celui du thiosulfate. Cette approximation a été utilisée pour la construction des divers diagrammes présentés dans la figure 6.

Tout en étant conscients des limites des diagrammes proposés de par la nature des hypothèses émises pour les construire, nous pouvons toutefois dire que la mobilité de l'or sera accrue en présence du thiosulfate par rapport au chlorure. Le domaine de stabilité du complexe (4 < pH < 9) est plus compatible avec les conditions rencontrées dans un plus grand nombre d'environnements supergènes. Il en est de même pour le domaine de pe. Ceci montre le rôle important que peuvent jouer les thiosulfates dans le transport et la dispersion de l'or lors du lessivage de sulfures aurifères. Dans de tels environnements, les concentrations de thiosulfates en solution peuvent atteindre des teneurs allant jusqu'à 6.10⁻⁵ M (ROSS-CARRÉ, 1983) ; la quantité d'or susceptible d'être transportée en solution, au potentiel redox des solutions, serait alors de

Tableau 4 - Equations utilisées pour construire le diagramme Au-H₂O-S à 25°C

Couples	Equations	Réf.
S ₂ O ₃ ²⁻ /S ⁰	A: $pe = 8,05 - 3/2pH + 1/4\log[(S_2O_3^{2-})]$	1
S ₂ O ₃ ²⁻ /S ₆ ²⁻	B: $pe = 6,37 - 9/7pH + 1/14\log[(S_2O_3^{2-})^3/(S_6^{2-})]$	1
S ₂ O ₃ ²⁻ /HS ⁻	C: $pe = 3,66 - pH + 1/8\log[(S_2O_3^{2-})/(HS^-)^2]$	1
Au(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻ /Au ⁰	D: $pe = 2,59 + \log[(Au(S_2O_3)_2^{3-})/(S_2O_3^{2-})^2]$	2
Domaine HS ⁻ dominant : pH>7		
Au(HS) ₂ ⁻ /Au ⁰	F: $pe = -1,44 + \log[(Au(HS)_2^-)/(HS^-)^2]$	3
AuHS ⁰ /Au ⁰	G: $pe = 4,22 + \log[(AuHS^0)/(HS^-)]$	3

1 Morel (1983) - 2 Pouradier et Gadet (1972) - 3 Renders et Seward (1989)

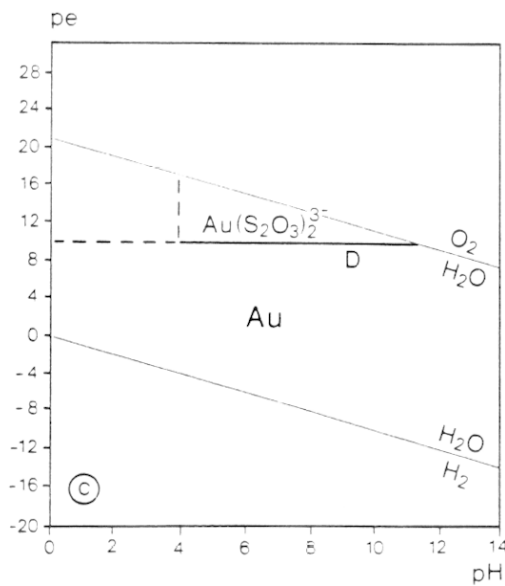
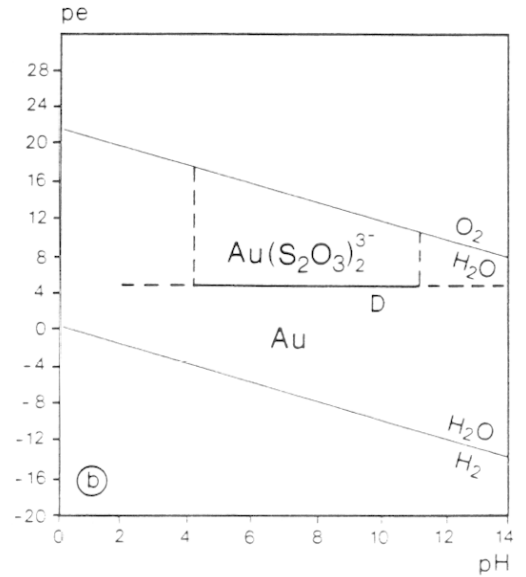
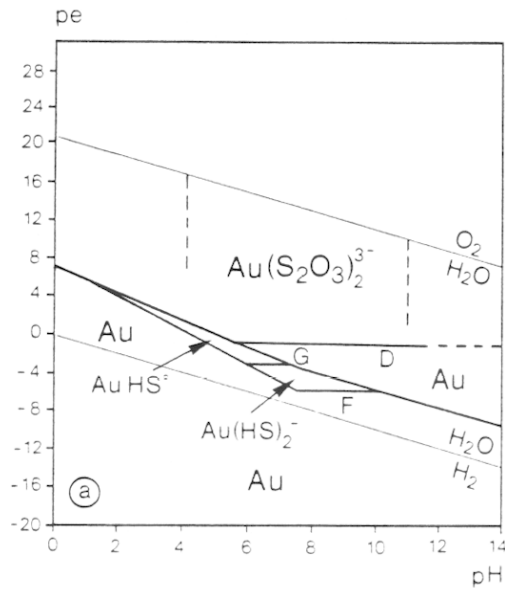


Fig.6 - Système Au-H₂O-S à 25°C et 1 atm ($\sum Au = 100 pM$). a : $\sum S = 2 mM$; b : $\sum S = 2 \mu M$; c : $\sum S = 2 nM$

$1,6 \cdot 10^{-6}$ M. Cette valeur est très supérieure à celle obtenue pour le transport par les chlorures dans les mêmes conditions de p_e et pH. Les diagrammes montrent aussi que la forme de l'or transporté est de l'or aureux $Au(I)$. La destruction des espèces métastables du soufre en solution entraînera la destruction du complexe et le dépôt de l'or, s'il n'existe pas d'autres espèces en solution susceptibles de relayer les thiosulfates pour former un nouveau complexe.

Pour ce qui est des complexes du type $AuHS^0$ ou $Au(HS)_2^-$, ils ne sont à prendre en compte que dans des environnements à caractère très réducteur (salt marsh, marais, tourbière). La réduction ou l'oxydation de ces espèces du soufre produira le dépôt de l'or complexé. Toutefois si les espèces métastables (thiosulfate) sont produites lors de l'oxydation, elles pourront prendre le relai et assurer la migration de l'or sur une plus grande distance.

Donc les environnements favorables au transport et à la dispersion de l'or en solution par l'intermédiaire des deux complexes cités plus haut sont les zones d'oxydation des gisements sulfurés et les milieux réducteurs, où lors de la réduction bactérienne des sulfates de grandes quantités de thiosulfate et/ou d'hydrogène sulfuré sont produites.

4. Diagramme thermodynamique à haute température

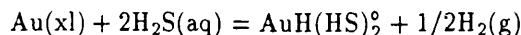
Des études expérimentales ont été réalisées pour connaître la nature des complexes de l'or à haute température. BELEVANTSEV *et al.* (1982) ont récemment estimé la constante de formation de $AuCl_2^-$ jusqu'à $300^\circ C$. Parmi les études moins récentes, le travail de HENLEY (1973) est le seul sur la stabilité de l'or à haute température. HENLEY mesure la solubilité de l'or pour des températures allant de $300^\circ C$ à $500^\circ C$, des pressions de 1 à 2 kbar en milieu KCl 1-2 M en présence du tampon redox feldspath K, muscovite, quartz, hématite et magnétite. Il trouve des solubilités allant de $5 \cdot 10^{-6}$ M à $5 \cdot 10^{-3}$ M dans ce milieu pour des températures respectives de $300^\circ C$ et $500^\circ C$. Il interprète ces résultats par la présence d'un complexe de l'or(3+) : Au_2Cl_6 . Mais compte tenu de la dispersion des points expérimentaux, il ne peut calculer de constante de formation pour ce complexe.

Des résultats différents sont obtenus par RYTUBA et DICKSON (1977) qui ont mesuré la solubilité de l'or dans une solution de NaCl 1 M en équilibre avec la pyrite et la pyrrhotite jusqu'à $500^\circ C$ et 1000 bars. Les solubilités trouvées sont beaucoup plus faibles, respectivement $8 \cdot 10^{-7}$ et $8 \cdot 10^{-6}$ M à $450^\circ C$ et $500^\circ C$. Ces solubilités plus réduites sont peut-être le résultat des conditions plus réductrices durant les expériences. de par la présence du tampon redox pyrite-pyrrhotite. Dans un tel contexte, la solubilité de l'or serait fortement réduite.

La forme du transport de l'or dans des conditions de hautes températures et de hautes pressions avec des espèces du soufre est d'importance majeure compte tenu de la très grande stabilité des complexes de $Au(I)$ avec des ligands soufrés (voir tableau 4 dans le système $Au-S-H_2O$ à $25^\circ C$). En 1970, WEISSBERG mesure des solubilités allant jusqu'à $1 \cdot 10^{-3}$ M dans des solutions alcalines riches en sulfure ($NaHS = 0,32$ M) pour des températures allant jusqu'à $250^\circ C$ à une pression de 1000 bars. Ces résultats sont en accord avec les données plus anciennes obtenues par différents auteurs (SEWARD, 1984). Une étude détaillée de la stabilité et de la stoechiométrie de thio-complexes de $Au(I)$ a été réalisée par SEWARD (1973). Les conditions expérimentales étaient les suivantes : domaine de température $160^\circ C$ - $300^\circ C$, pression 1000 bars, $pH_{20^\circ C}$ variant de 4 à 9,5 en présence du tampon redox pyrite-pyrrhotite. L'auteur montre que, dans le domaine de pH neutre en présence de sulfure ($NaHS = 0,32$ M), l'espèce $Au(HS)_2^-$ domine, alors que dans un milieu plus alcalin $Au(HS)_2S_2^-$ est l'espèce dominante. Dans une étude récente faite à une température de $25^\circ C$, RENDERS et SEWARD (1989) proposent que l'espèce dominante pour des pH compris entre 2 et 4 est $AuHS^0$. Ces résultats sont en désaccord avec ceux proposés par BELEVANTSEV *et al.* (1981) pour les mêmes températures. SEWARD (1973) a calculé les constantes thermodynamiques de formation des deux complexes entre $175^\circ C$ et $250^\circ C$ à partir de ses expériences. Les résultats sont présentés en annexe B.

Plus récemment, lors d'une étude sur la solubilité de l'assemblage pyrite, pyrrhotite, magnétite, sphalérite, galène, Au, stibine ... en milieu NaCl de $200^\circ C$ à $350^\circ C$, WOOD *et al.* (1986) montrent que pour des pH compris entre 3,85 et 5,58 l'espèce dominante est $AuH(HS)_2^0$. D'après leurs mesures de solubilité, ils proposent

un diagramme $\log K$ vs $1/T$ en l'absence de chlorure pour la réaction :



Lors des expériences réalisées en présence de chlorures, WOOD *et al.* (1986) voient augmenter sensiblement la solubilité de l'or avec des concentrations croissantes de chlorures (0,5–5 M). Ces résultats sont différents de ceux obtenus par SEWARD en 1973 qui ne constate aucune variation de la solubilité de l'or après ajout de diverses concentrations de chlorures (NaCl : 0–0,32) dans ses solutions. WOOD *et al.* (1986) calculent la solubilité théorique de l'or à partir des données de SEWARD et montrent que les complexes soufrés seuls ne peuvent expliquer les résultats obtenus. Ils pensent que des complexes du type AuCl_2^- , AuClOH^- ou AuCl^0 sont responsables de cet accroissement de solubilité.

Les conditions expérimentales différentes entre les travaux de WOOD et ses collaborateurs (1986) et celles de SEWARD (1973) sont probablement à l'origine de l'augmentation de solubilité en présence de NaCl. Il peut s'agir du pH qui est plus acide (3,5–5) dans les travaux de WOOD et coll. que celui des expériences de SEWARD (5–9). Aux pH acides, la solubilité de l'or au sein du système est alors dominée par les complexes chlorurés comme le montre le diagramme $\log(f\text{O}_2)/\text{pH}$ tracé à une température de 300°C pour une concentration en NaCl de 0,7 M et une $\sum S = 5 \cdot 10^{-3}$ M (fig. 7 ; les données sont présentées en annexe B). En 1989, SHENBERGER et BARNES mesurent la solubilité de l'or pour des solutions ayant des pH compris entre 3 et 8 et pour un domaine de température allant de 150°C à 350°C. Sur la base de leurs résultats, ils calculent la constante de formation de $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ pour des températures allant de 150°C à 350°C. Les valeurs obtenues par ces auteurs sont données en annexe B. Dans leur étude, ils constatent par extrapolation que les valeurs trouvées par eux-mêmes sont en accord avec celles trouvées par RENDERS et SEWARD (1989) à 25°C.

L'hydrolyse de $\text{Au}(\text{I})$ à haute température a été étudiée par BARANOVA *et al.* (1977) qui ont mesuré la solubilité de l'or en milieu NaOH jusqu'à pH 14 à 25°C et 250°C en présence de magnétite et d'hématite et en absence de chlorure et de sulfure. Ils concluent que les solubilités mesurées sont dues à la présence de Au^0 colloïdal, de AuOH^0 et de $\text{Au}(\text{OH})_2^-$.

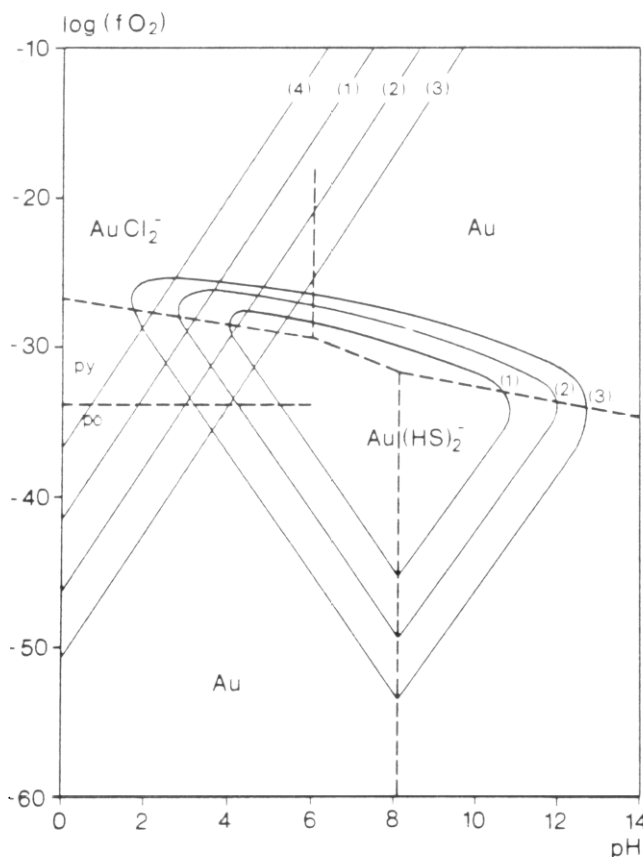


Fig.7 - Système $\text{Au}-\text{H}_2\text{O}-\text{S}$ à 300°C et 500 bars (voir annexe B)

- (1) $\sum \text{Au} = 10 \text{ nM}$;
- (2) $\sum \text{Au} = 1 \text{ nM}$;
- (3) $\sum \text{Au} = 100 \text{ pM}$, $\sum \text{Cl} = 0,7 \text{ M}$, $\sum \text{S} = 5 \text{ mM}$;
- (4) $\sum \text{Au} = 100 \text{ nM}$, $\sum \text{Cl} = 1,6 \text{ M}$

III – BIOCHIMIE DE L'OR

Un des principaux aspects de la biochimie de l'or est l'élaboration de médicaments utilisés en médecine. Il semblerait que son utilisation puisse être suivie en Chine jusqu'à il y a 2500 ans avant notre ère. Au 13^e siècle Roger Bacon recommandait l'aurichlorure (préparé après attaque à l'eau régale de l'or métallique suivie d'une neutralisation à la craie) comme traitement de la lèpre. Mais c'est seulement en 1890, avec les expériences de Koch sur l'effet de AuCN sur la croissance du bacille de la tuberculose, que commence vraiment une pharmacologie moléculaire de l'or. Les essais d'application clinique de cette découverte rencontrèrent des succès dans le traitement de la tuberculose et de la syphilis. Mais les effets toxiques secondaires étaient très violents. Cette toxicité a conduit au développement de produits de l'or Au(I) avec des effets secondaires moindres. Il s'agit essentiellement de molécules organo-soufrées ou soufrées (fig. 8). Ces thiols biologiquement actifs sont utilisés comme anti-inflammatoires pour le traitement de l'arthrite et l'ont été dans le passé (1925-1935) comme traitement de la tuberculose.

Dans un tel contexte de nombreuses études sur la nature de la liaison or-macromolécule organique ont été réalisées. Ces études utilisent conjointement la spectroscopie XANES, EXAFS et Mössbauer pour déterminer

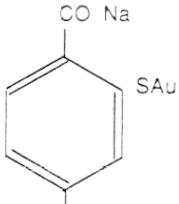
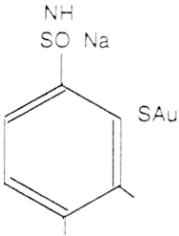
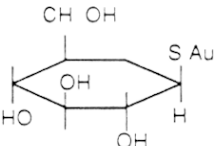
FORMULES	LIGANDS	APPELATION COMMERCIALE
Au S Na Au (S O)	Soufre Thiosulfate	AuroI Sulfure Sanocrysin, Aurothion
	Acide 4-amino 2-mercaptobenzoic	Krysolgan
	Acide 4-amino-méthyl- sulfonique-2-mercaptobenzène -1-sulfonique	Solganal
CH S Au CHOH CH SO Na	Thiopropanol Sulfonate	Allocrysin
	β -D-Thioglucose	Solganal-B-Oléosum
Au-S-CH-CO -Na CH CO Na	Thiomalate	Myocrisin

Fig.8 – Complexes organiques de l'or utilisés en médecine

l'environnement de l'or au sein des macromolécules ainsi que son état d'oxydation. Ces recherches portent sur la formation et la caractérisation d'aurothionéines (LAIB *et al.*, 1985) ou bien s'intéressent à la réaction entre le sérum d'albumine de boeuf et le sodiumaurothiomalate (SHAW *et al.*, 1984). Grâce à l'utilisation conjointe de ces trois techniques spectroscopiques, les différents auteurs montrent que l'or est présent au sein des molécules à l'état Au(I). Il est coordonné au sein de ces mêmes molécules à deux soufres (Au(I)S₂). La longueur de la liaison Au-S a été déterminée. Elle est égale à 230-229 picomètres.

Une autre approche est aussi utilisée pour étudier les mécanismes d'échange entre les thiols organiques et l'aurothiomalate. Cette approche utilise la spectroscopie RMN du ¹³C. Au cours de ces études, la réaction entre Au(I) thiomalate à pH 7 et des variétés de thiols ayant des valeurs de pK_{SH} allant de 7,6 à 10,2 (respectivement thioglucose et mercaptoacétate) est précisée (ANVARHUSEIN et SADLER, 1982). Lors de ces réactions, de nouvelles espèces sont formées : [Au(SR)_n]_{1-n} avec n < 2. Dans ces nouvelles molécules l'or Au(I) est exclusivement lié au soufre. La stabilité thermodynamique de ces composés est telle que l'or se fixe sur les thiols avec le pK_{SH} le plus faible. D'autres auteurs (BORDIGNON *et al.*, 1973) ont étudié l'effet de ces thiols (méthionines) sur le complexe AuCl₄⁻. Il montrent, par une étude spectrophotométrique de la réaction d'oxydation de la méthionine en méthionine sulfoxide en présence de AuCl₄⁻, que l'or [Au(III)] est réduit à l'état Au(I) par deux méthionines. Des réactions analogues sont connues pour les arsines, stibinites et phosphines.

Les mécanismes décrits plus haut sont d'une importance primordiale pour la biogéochimie de l'or. Ils montrent que l'or sera très facilement réduit et piégé par la matière organique riche en composés soufrés du type RS ou RSH. Encore faut-il que de tels composés aient une chance réelle d'exister en milieu naturel. La matière organique est principalement issue de la dégradation des plantes pour ce qui est des milieux terrestres et estuariens, et de la dégradation du phytoplancton en milieu marin. Les principaux groupes réactifs seront les carboxyles, les carbonyles, les quinones des acides humiques et fulviques (STUMM et MORGAN, 1981). De plus, lors de cette dégradation des acides aminés essentiels comme la cystéine, la cystine ou la méthionine seront produits. Ces derniers sont susceptibles de réagir avec l'or suivant les mécanismes décrits par les études biochimiques.

De nombreuses études expérimentales (CASAGRANDE *et al.*, 1979) ont montré que la matière organique était susceptible de s'enrichir de manière importante en composés soufrés par réaction avec l'hydrogène sulfuré et/ou avec le soufre élémentaire produit par la réduction bactérienne des sulfates sur la matière organique. BOULÈGUE et MICHARD (1974) proposent que les quinones fixent les acides animés soufrés (fig. 9). Les polysaccharides, et en particulier le glucose, sont susceptibles d'incorporer du soufre en bout de chaîne (GLASSER, 1980) (fig. 10). D'autre part, en milieu réducteur, la formation de polysulfures organiques RSn° s'avère possible (BOULÈGUE, 1978 ; BOULÈGUE et MICHARD, 1974). L'incorporation des chaînes polysulfurées aux matériaux organiques entraîne une stabilisation des molécules organiques. Ces radicaux plus stables que les thiols peuvent arrêter le transfert d'électrons lors de l'oxydation et de la dégradation de la matière organique (BOULÈGUE, 1978).

Tout ces résultats montrent que les composés soufrés du type RS ou RSH ou RSn° sont présents en abondance dans les milieux réducteurs naturels. Les mécanismes décrits pour les substances médicales sont susceptibles d'être extrapolés pour la compréhension du transport et du dépôt de l'or en milieu réducteur. D'autre part, d'après l'ensemble de ces résultats, tout modèle de transport et dépôt ne tenant pas compte de tels composés soufrés serait peu réaliste.

D'un autre côté, de nombreux travaux ont été effectués sur la fixation de l'or par des bactéries ou des algues. Les travaux de BEVERRIDGE et MURRAY (1976, 1980) montrent que les parois cellulaires de bactéries (*Bacillus subtilis*) sont susceptibles de piéger l'or (Au(III)) en solution et de permettre la croissance de microcristaux ou granules d'or métallique. Les sites de fixation préférentiels de l'or (Au(III)), introduit sous la forme AuCl₃.2H₂O, sembleraient être des peptidoglycans localisés dans la paroi cellulaire (BEVERRIDGE *et al.*, 1980). Lorsque ces sites sont inhibés, le dépôt d'or métallique n'est plus observé par microdiffraction des rayons X. GREENE *et al.* (1986) ont montré que Au(I) aussi bien qu'Au(III) était piégé par la paroi cellulaire d'algues aquatiques (*Chlorella vulgaris*). Cette fixation s'effectue dans une large gamme de pH (1-8) pour les complexes AuCl₄⁻ et sodium aurothiomalate (Au-S-C-(HCO₂Na)-C(CH₂CO₂Na)). L'absence d'effet du pH sur la fixation des complexes de l'or fait dire aux auteurs que le lien entre le complexe de l'or et

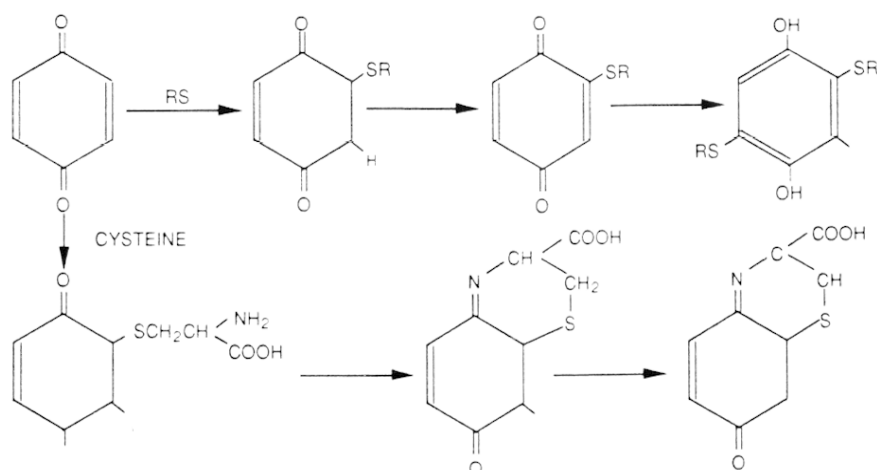


Fig.9 – Fixation d'acides aminés soufrés sur les quinones (d'après BOULÈGUE et MICHARD, 1974)

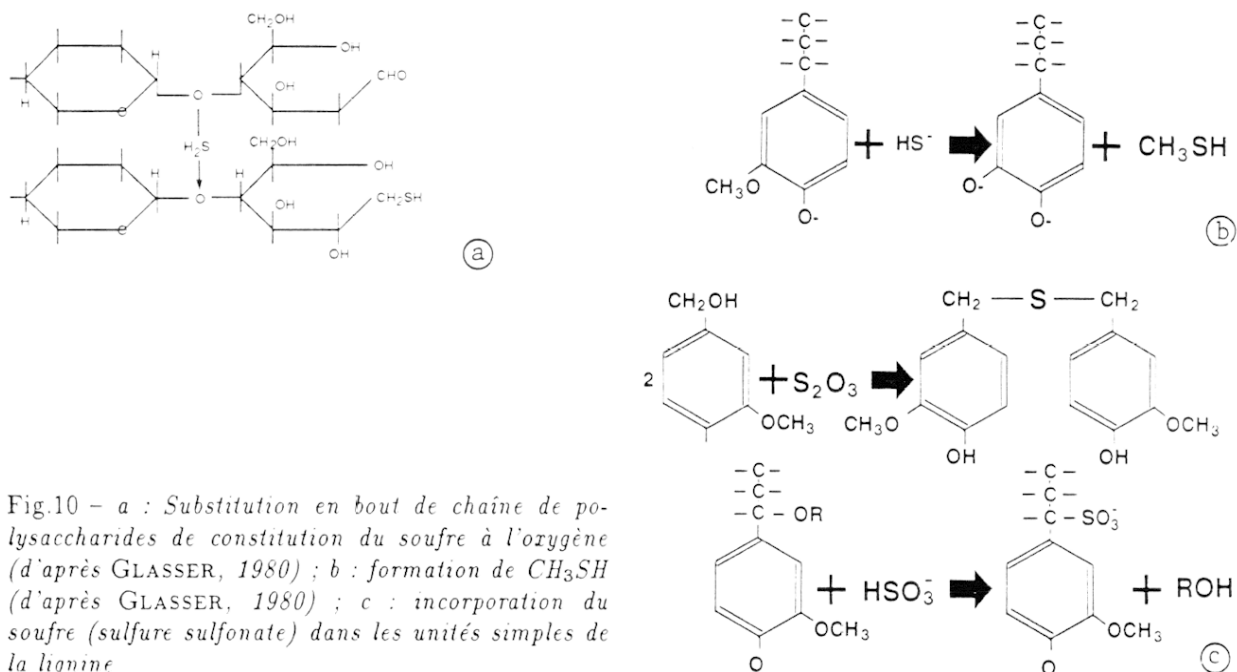


Fig.10 – a : Substitution en bout de chaîne de polysaccharides de constitution du soufre à l'oxygène (d'après GLASSER, 1980) ; b : formation de CH_3SH (d'après GLASSER, 1980) ; c : incorporation du soufre (sulfure sulfonate) dans les unités simples de la lignine

la surface de la paroi cellulaire est de nature covalente. Cette fixation est fortement inhibée par l'adjonction, à la solution contenant l'or et les parois cellulaires des algues, de complexants tels que le mercaptoéthanol, le cyanure et la thiourée. Les études menées par ces auteurs quant à la nature du site de fixation de l'or sur les parois cellulaires montrent que les groupements amine jouent un rôle important dans la fixation de l'or sur les parois de *Chlorella vulgaris* (GREENE *et al.*, 1986). Une fois le complexe fixé, l'or Au(III) serait réduit à l'état Au(I) en association avec un dépôt d'or Au^0 colloïdal observé par spectrophotométrie. Dans l'ensemble de ces expériences, l'or est le seul métal qui subit ce phénomène de réduction. Cette particularité et les résultats des diverses expériences montrent que des fragments d'organisme cellulaire en décomposition peuvent éventuellement piéger l'or circulant sous forme complexée en solution.

Bien que l'or ne soit pas une nécessité pour les organismes vivants, certaines plantes sont considérées comme des accumulateurs d'or (voir références in BOYLE, 1979). Mais il n'existe en fait aucune étude systématique qui permettrait de caractériser des plantes susceptibles d'être des accumulateurs d'or. Il apparaît que généralement le caractère aurifère ou non du substrat sur lequel se développent les plantes induit la

présence d'or dans différentes parties de la plante. Pour les espèces où l'on a noté des anomalies d'or, celui-ci ne semble pas se fixer de manière préférentielle dans une partie de la plante ou à un instant donné de son développement (SADLER, 1976). Des microorganismes dans les racines pourraient être responsables du piégeage (solubilisation) et du stockage de l'or au sein de la plante. KOROBUSHKINA *et al.* (1974) ont montré que certains microorganismes à l'intérieur des plantes secrètent des acides aminés (acide aspartique, sérine, alanine ...) qui peuvent aider à la dissolution de l'or, nécessaire à son incorporation dans la plante.

De nombreuses études géochimiques montrent que l'or est souvent associé à la matière organique (BOYLE, 1979). Dans le grand gisement aurifère du Witwatersrand, des études morphoscopiques et chimiques montrent que l'or est intimement associé au niveau riche en charbon et matière organique (ZUMBERGE *et al.*, 1978). En 1974, HALLBAUER et VAN WARMELO ont observé des incrustations d'or métallique au sein des conglomérats riches en matière organique (tucholite), qui ont la forme d'un champignon primitif ("lichen type"). En 1975, HALLBAUER précise la nature de ces organismes primitifs et propose un modèle de fixation active de l'or par ces plantes primitives.

Malgré ces observations, très peu d'études expérimentales sur l'interaction de l'or avec la matière organique dans des conditions proches des environnements naturels ont été effectuées. Les deux principaux travaux réalisés à l'heure actuelle dans ce domaine sont ceux de ONG et SWANSON (1969) qui proposent un mode de transport de l'or à l'état colloïdal adsorbé sur des acides humiques, et ceux de BAKER (1978) qui montre que les acides humiques sont capables de dissoudre et de complexer l'or en solution. Malheureusement ces auteurs ne tiennent pas compte dans leurs expériences des cations majeurs Mg^{2+} , Ca^{2+} pour lesquels les groupements des acides humiques ont une grande affinité (MOREL, 1983). En milieu naturel ces cations sont présents en beaucoup plus grandes quantités que l'or et sont susceptibles de se fixer préférentiellement sur les acides humiques. De plus, les concentrations d'acide humique utilisées pour les deux types d'expériences (500 mg/l) sont très au-dessus de celles rencontrées dans la majeure partie des eaux naturelles (0,1–10 mg/l, STUMM et MORGAN, 1981). Il est donc probable que les quantités d'or transportées par ce mécanisme soient beaucoup plus faibles que celles présentées par les divers auteurs.

Récemment GATELLIER et DISNAR (1988) ont proposé un mécanisme pour expliquer la réduction de Au^{3+} par la matière organique. Ils observent la réduction de Au^{3+} à l'état Au^0 . Des microcristaux d'or métallique sont observés à la surface du charbon. Mais leurs résultats sont obtenus pour un pH de 1,65 et des températures de 40°C à 100°C, et un rapport Au/lignite tel (10 mg lignite pour 20 ml de solution de $AuCl_4^-$ 0,1 N) qu'il paraît difficile d'extrapoler ceux-ci à des environnements supergènes aux pH plus élevés et aux concentrations en or plus faibles.

Cette étude bibliographique montre que, bien que l'or ne soit pas un bioélément nécessaire aux organismes vivants tant animaux que végétaux, il existe des mécanismes d'interaction entre l'or et les organismes biologiques. Les études menées montrent que ce sont les composés soufrés ou aminés qui vont jouer un rôle déterminant dans les interactions or-matière organique. Lors de la dégradation de matières organiques, la présence de tels composés soufrés permettra un piégeage de l'or se trouvant dans les solutions percolant les horizons riches en matières organiques en décomposition.

De plus, les expériences de récupération de l'or fixé sur ces composés organiques montrent que seuls des ligands ayant un pouvoir complexant supérieur à celui des molécules organiques sont susceptibles de libérer l'or ainsi stocké. Ces complexants sont soit d'autres molécules organiques soufrées, soit des anions (CN^- , SCN^- , Br^- , I^-). De tels complexants n'existent que dans des environnements géochimiques très particuliers, ce qui implique que, une fois l'or piégé par la matière organique, il sera rarement remobilisé par des mécanismes chimiques dans les conditions de surface.

IV – L'OR DANS LES ROCHES ET LES EAUX

1. Abondance de l'or dans les milieux extraterrestres

L'abondance cosmique de l'or est de 0,000534 ppm (0,145 atome d'Au pour 106 atomes de Si) (BOYLE, 1979 citant SUESS et UREY, 1956). D'après l'étude du spectre solaire, l'abondance de l'or est dans l'atmosphère solaire de 0,04 ppm. L'or est un élément trace dans les météorites ; son abondance dans les différents types de météorite est très variable. Les valeurs pour les chondrites vont de 0,0170 à 1,6 ppm, pour les achondrites de 0,0005 à 0,28 ppm. Les sidérites sont les météorites où l'on rencontre les plus fortes concentrations d'or (0,055–8,744 ppm). Des concentrations allant de 0,07 à 8 ppm sont aussi détectées dans les phases sulfurées des météorites (troïlite).

2. Abondance dans les matériaux terrestres

La teneur moyenne en or de la croûte terrestre est de 0,004 ppm. Les teneurs en or dans les roches ignées sont données d'après BOYLE (1979) dans le tableau 5A. Les roches les plus basiques semblent légèrement enrichies en or mais cette tendance n'est pas clairement observée. La présence de sulfure dans les différents types de roches peut modifier de façon importante les concentrations en or.

L'or est présent dans les roches sédimentaires ou les sédiments non consolidés. Les concentrations moyennes sont données dans le tableau 5B. La présence d'or dans le matériel source des sédiments est un des facteurs qui influencera la teneur en or des roches sédimentaires, de même que la présence des sulfures semble influencer considérablement les teneurs en or des roches sédimentaires. Les sulfures ont généralement des teneurs en or plus élevées par rapport aux autres minéraux constituant les roches sédimentaires.

Tableau 5 – Concentrations en or des roches ignées (A) et des roches sédimentaires (B) (d'après BOYLE, 1979)

			Au(ppm)	Au/Ag
A : ROCHES IGNEES				
<i>Roches ultra-basiques</i>		dunite	0,014	0,14
		péridotite		
		pyroxénite		
<i>Roches basiques</i>	intrusives	gabbro	0,023	0,16
		diabase		
		norite		
	extrusives	basalte	0,174	0,15
<i>Roches intermédiaires</i>	intrusives	diorite	0,0129	0,16
		syénite		
	extrusives	andésite	0,0075	0,15
		trachyte		
		dacite		
<i>Roches acides</i>	intrusives	granite	0,0129	0,22
		aplite		
	extrusives	rhyolite	0,0037	0,03
<i>Roches alcalines</i>		syénite néphélinique	0,0034	0,03
B : ROCHES SEDIMENTAIRES				
		grès - conglomérats	0,0523	0,28
		argiles	0,008	0,04
		calcaires	0,007	0,07
		évaporites	0,02	—

Les roches métamorphiques possèdent des teneurs comprises entre celles des roches sédimentaires et celles des roches ignées. De nombreuses études récentes (FREYSSINET *et al.* 1987, 1988 ; WEBSTER et MANN, 1984) ont montré que les produits d'altération (latérites) sont des réserves potentielles d'or importantes. Dans ces études, des enrichissements sont observés par rapport à la roche mère sur laquelle s'est développé le profil d'altération. Ces auteurs interprètent cet enrichissement par un apport d'or en solution dans certains horizons du profil d'altération. Les mécanismes de concentration de l'or sont encore à déterminer dans de nombreux cas. Les solutions percolant les profils et les matières organiques présentes au sein des profils semblent devoir jouer un rôle déterminant dans la concentration de l'or (MANN, 1984).

Dans l'eau de mer l'or est présent en faible quantité ; la teneur moyenne est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-11}$ M. Mais des variations existent suivant la profondeur de prélèvement des échantillons ainsi que la région géographique de ces mêmes prélèvements. La nature de l'or ne peut être directement déterminée à une telle concentration. Mais les calculs, basés sur les données thermodynamiques présentées plus haut, suggèrent que l'espèce $[\text{AuCl}_2]^-$ de Au(I) prédomine avec en plus faible quantité le complexe $[\text{AuClBr}]^-$. Les teneurs dans les eaux de surface et souterraines sont très variables (10^{-11} – $5 \cdot 10^{-7}$ M) car elles dépendent principalement de la richesse en or des terrains percolés par celles-ci et de la présence de ligands potentiels dans les eaux percolant les terrains.

V – CONCLUSION

Les modes de transport proposés d'après les diagrammes thermodynamiques sont à manipuler avec précaution. Les diagrammes pe-pH et les potentiels d'oxydo-réduction n'indiquent que l'existence thermodynamique des réactions en solution. Ils ne tiennent pas compte des facteurs cinétiques qui vont décider de la rapidité de la réaction en milieu naturel.

Le caractère covalent des liaisons Au-ligand, tant pour l'état Au(I) que pour l'état Au(III), laisse penser que les complexes de l'or une fois formés seront suffisamment robustes pour subsister même dans des conditions hors équilibre. Le caractère acide doux des formes Au(I) et Au(III) de l'or limite le nombre de ligands susceptibles de former des complexes stables en milieu naturel ; parmi ceux-ci les ligands $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et HS^- semblent devoir jouer un rôle prépondérant.

Les études menées sur le rôle de la matière organique montrent que ce sont les composés soufrés ou aminés qui vont jouer un rôle déterminant dans les interactions or-matière organique. Dans ce domaine la cinétique sera peut-être aussi un facteur de première importance. Ce sujet n'a été jusqu'à maintenant que très peu étudié.

Chapitre II

ÉTUDE DE LA FIXATION DE Au^{3+} SUR UN ANALOGUE DE LA MATIÈRE ORGANIQUE. INFLUENCE DE LA FORMATION D'UN COMPLEXE

La rapide étude bibliographique sur la biochimie de l'or a mis en évidence l'importance des groupements organosoufrés dans la fixation de l'or. De nombreuses études ont porté sur le rôle que pouvait jouer les groupements carboxyles, carbonyles et amines de la matière organique dans la fixation des métaux traces en général. Mais peu d'études ont cherché à étudier la fixation de l'or par la matière organique. La fixation préférentielle de l'or sur les matériaux organiques va principalement dépendre de la nature des sites complexants.

Les principaux groupements de la matière organique sont les carboxyles, carbonyles, amines et organosoufrés. Les carboxyles fixent de nombreux éléments traces métalliques mais ils ne sont pas spécifiques de certains éléments. De plus, compte tenu des fortes concentrations en Ca, Mg, Na et K rencontrées en solution par rapport aux teneurs en métaux traces, il est peu probable qu'ils soient suffisamment efficaces pour fixer l'or, sauf dans le cas d'environnements aqueux spécifiques. Dans les eaux communes : eau de mer ou rivière, ces groupements vont fixer préférentiellement Ca et Mg.

Les groupements organosoufrés possèdent, comme le montrent les études biochimiques, une grande affinité pour l'or. De plus ils ne complexent pas les ions Ca et Mg. Ils vont donc pouvoir contribuer à l'enrichissement de l'or dans les sédiments riches en matière organique ou bien participer au transport de l'or en solution si les composés soufrés sont solubles. Par contre, ils peuvent complexer Fe, Cu, Ag et certains autres métaux, donc il faut un peu de spécificité des sites ou bien un caractère spécifique tel que la covalence.

Le principe général de la théorie des acide-base/dur-doux établie par PEARSON (1973) veut que les acides durs se coordinent avec les bases dures et intermédiaires et les acides doux avec les bases douces et intermédiaires (fig. 11). D'après cette théorie, si elle se vérifie, l'or possède un caractère acide doux très marqué. Il devrait donc s'associer à des bases douces, voire intermédiaires. De la figure 11 il ressort que Au aura une grande affinité pour les composés de type R_2S , RSH , RS^- ou bien SO_3^- ou $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Nous avons donc, afin d'évaluer qualitativement le rôle de la matière organique soufrée dans la fixation de l'or, choisi une résine anionique comme analogue de la matière organique. Une résine plutôt qu'un acide humique a été choisie pour les raisons suivantes.

- Le site de complexation est unique, contrairement aux acides humiques vendus sur le marché.
- La nature du groupement fonctionnel qui va réagir avec le cation ou l'anion peut être choisi.
- La capacité d'échange de cet analogue est connue et quantifiable.
- La résine est susceptible d'être conditionnée sous la forme désirée par l'utilisateur. Ceci permet de s'affranchir des effets de fixation des cations majeurs en solution rencontrés dans les milieux naturels.

Compte tenu de l'affinité plus grande de l'or pour les bases douces et intermédiaires d'après la théorie de PEARSON, (1973) une résine sulfonate RSO_3^- a été choisie (fig. 12). D'autre part nous avons voulu tester l'influence de la formation d'un complexe de l'or sur la fixation de celui-ci sur la résine. Les implications sur le transport de l'or par la matière organique seront discutées ainsi que l'aspect cinétique du problème.

Dur	Doux
H^+, Li^+, Na^+, K^+ $Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}$ $Al^{3+}, Sc^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, La^{3+}, N^{3+}, Gd^{3+},$ $Lu^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, As^{3+},$ $Si^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, U^{4+}, Pu^{4+}, Ce^{4+}, Hf^{4+}$ $UO_2^{2+}, (CH_3)_2Sn^{2+}, VO^{2+}, MoO_3^{3+}$ $BeMe_2, BF_3, B(OR)_3$ $Al(CH_3)_3, AlCl_3, AlH_3$ $RPO_2^+, ROPO_2^+$ $RSO_2^+, ROSO_2^+, SO_3$ $I^{7+}, I^{5+}, Cl^{7+}, Cr^{6+}$ $RCO^+, CO_2, NC^+, CO_2, NC^+$ HX	$Cu^+, Ag^+, Au^+, Tl^+, Hg^+,$ $Pd^{2+}, Cd^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+}, CH_3Hg^+, Co(CN)_5^{2-},$ Pt^{4+}, Te^{4+} $Ti^{3+}, Ti(CH_3)_3, BH_3, Ga(CH_3)_3, GaCl_3,$ $Gal_3, InCl_3$ RS^+, RSe^+, RTe^+ I^+, Br^+, HO^+, RO^+ I_2, Br_2, ICN etc. Trinitrobenzene, etc. Chloranil, quinones, etc. Tetrecyanoethylene, etc. $O, Cl, Br, I, N,$ M^0 Métaux CH_2 , carbenes
Frontière $Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{3+}, B(CH_3)_3, SO_2, NO^+, Ru^{2+},$ $Os^{2+}, R_3C, C_6H_5, GaH_3$	
R pour groupement alkyl tel que CH_3 or C_2H_5	
Dure	Douce
$H_2O, OH^-, F^-,$ $CH_3CO_2^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}$ $Cl^-, CO_3^{2-}, ClO_4^-, NO_3^-$ ROH, RO^-, R_2O NH_3, RNH_2, N_2H_4	$R_2S, RSH, RS^-,$ $I^-, SCN^-, S_2O_3^{2-},$ $R_3P, R_3As, (RO)_3P,$ $C_2H_4, C_6H_6,$ H^-, R^-
Frontière $C_6H_5NH_2, C_5H_5N, N_3^-, Br^-, NO_2, SO_3^{2-}$	

Fig.11 – Classification des acides et bases durs et doux (d'après PEARSON, 1973)

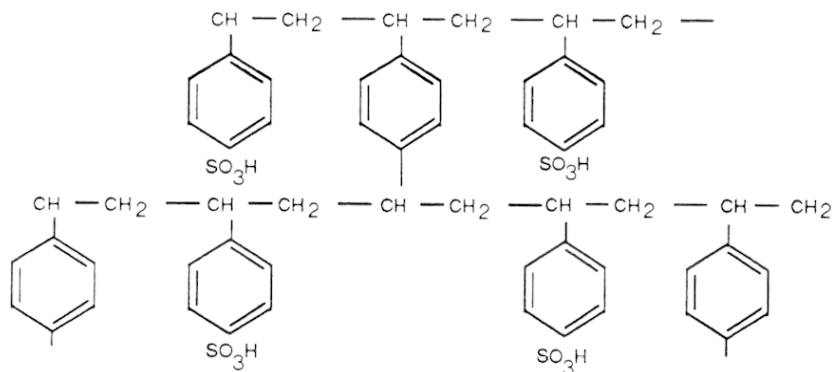


Fig.12 – Schéma de la structure moléculaire de la résine échangeuse d'ions AG50W

I – PROCESSUS EXPÉRIMENTAL

La résine (AG50W-X4 dry mesh 200-400) est d'abord conditionnée sous la forme Na^+ avec de la soude 1 N. On laisse s'écouler par gravité environ un litre de soude sur la quantité nécessaire de résine. Une fois la soude passée, on rince la résine avec de l'eau distillée (Milli.Q.) jusqu'à ce que le pH de la solution de rinçage soit voisin de 6. Puis l'eau interstitielle est évacuée par pompage sous vide et la résine séchée dans une étuve. La résine est pesée en portion de un gramme avant son équilibration avec la solution d'essai. La résine est conditionnée sous la forme Na^+ pour éviter toute variation du pH lors de la fixation de l'or sur la résine. D'autre part une solution de NaCl 0,1N est préparée et servira pour introduire des quantités variables de complexant dans les différents réacteurs.

Fabrication de la solution d'essai : le volume final est de 500 ml et la solution est composée d'une solution 0,1 N de NaNO_3 et de concentrations variables de chlorures (10^{-4} et $1,5 \cdot 10^{-4}$ M). Sur les 500 ml préparés en fiole jaugée, 100 ml sont prélevés pour le dosage des chlorures en chromatographie ionique et équilibration de la résine au pH de l'essai. Les 400 ml restants sont transférés dans le réacteur où sera introduite la résine. A ces 400 ml sont ajoutés 40 ml de la solution mère d'or. Sur les 440 ml, 50 ml sont prélevés pour le dosage de l'or par spectrométrie ICP et rinçage du système de filtration ayant servi à l'équilibration de la résine avec la solution d'essai. Le volume final de la solution est de 420 ml et la concentration en or (Au^{3+}) de la solution est 10^{-4} M. Cette solution est mise en contact avec 1 gramme de résine.

Equilibration de la résine avec la solution d'essai : le gramme de résine est disposé dans l'unité de filtration sous vide. On lui ajoute 50 ml de la solution d'essai sans or et 5 ml d'une solution d'acide nitrique ayant servi à faire la solution mère d'or. On laisse s'écouler par gravité la solution et l'on mesure le pH qui est considéré comme étant le pH de l'essai. Une fois la résine équilibrée, elle est transférée dans le flacon où s'effectuera la réaction. Les différents réacteurs sont mis à agiter durant 17, 40 et 93 heures sans lumière à température ambiante ($20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$). Puis l'or est dosé par spectrométrie ICP dans les différents réacteurs et les flacons de référence.

Un schéma général du processus expérimental est présenté dans la figure 13. Les résultats sont donnés dans le tableau 6 et représentés dans la figure 14.

II – RÉSULTATS

Il faut d'abord noter la rapide décroissance de la concentration en or de la solution sans que celle-ci soit au contact de la résine. Cette chute résulte de l'adsorption de l'or non complexé à la surface des parois du container (verre ou polypropylène), même à des pH très bas. Une coloration violacée a été observée sur les flacons de référence et sur la paroi des réacteurs. Elle résulte de la présence d'or colloïdal réduit (Au^0) dans la solution.

Les résultats montrent que, dans le cas de la fixation de Au sur la résine sous forme Na^+ , la vitesse de fixation est constante et indépendante de la concentration en or de la solution. Nous obtenons une droite dans le diagramme % Au fixé = $f(t)$ donc $d\text{Au}/dt = \text{Cst}$. Il y a une forte inhibition de la fixation de l'or sur la résine lorsque le complexant (Cl^-) est introduit dans le milieu réactionnel. Seulement 35% de l'or initial en solution est fixé par la résine en présence de chlorure ayant pour concentration initiale 0,1 mM. L'effet est encore plus grand avec des concentrations plus élevées en Cl^- (0,15 mM). Dans ce cas, aucune trace d'or après 93 heures de réaction n'est fixée sur la résine.

D'autre part il est intéressant de noter que la vitesse de formation du complexe AuCl_4^- est relativement peu rapide. A $t = 17$ heures le pourcentage d'or fixé sur la résine est sensiblement le même en présence et en l'absence de chlorure en solution. Au-delà de 40 heures, le ou les complexes de l'or sont probablement formés comme le montre l'absence d'or complexé par la résine lors de l'expérience en présence de forte teneur en chlorure.

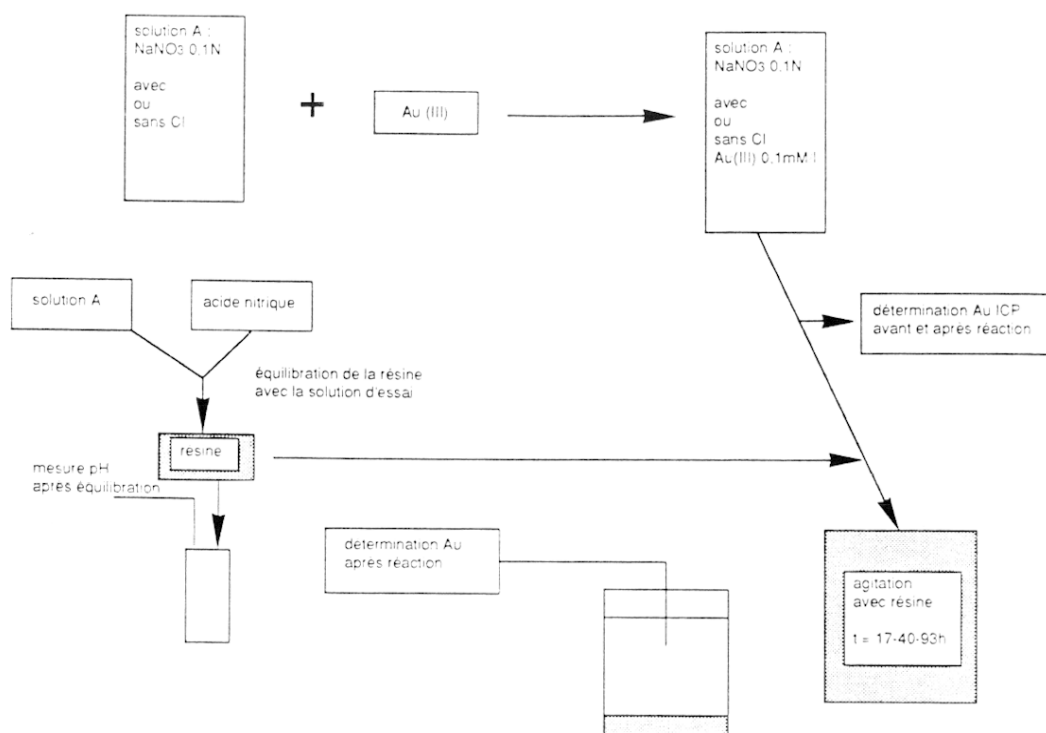


Fig.13 – Schéma synthétique du mode opératoire

Tableau 6 – Résultats expérimentaux de la fixation de l'or Au(III) sur l'analogue de la matière organique

a : Evolution des solutions en absence de résine

Temps réaction en heures		0	17	0	40	93
$\Sigma\text{Cl} = 0$	Au mesurée (mM)	0,15	0,1	0,1	0,048	0,053
$\Sigma\text{Cl} = 0,1\text{mM}$	Au mesurée (mM)	0,15	0,09	0,09*	0,069	0,056
$\Sigma\text{Cl} = 0,15 \text{ mM}$	Au mesurée (mM)	0,15	0,095	0,088*	0,0680	0,0435

* Ces valeurs différentes résultent d'une dilution plus importante lors de la conception des solutions.

b : Fixation de l'or sur l'analogue de la matière organique

Temps réaction en heures		17	40	93
$\Sigma\text{Cl}=0$	Au mesurée (mM)	0,0936	0,031	0,007
$\Sigma\text{Cl} = 0,1\text{mM}$	Au mesurée (mM)	0,0814	0,055	0,0355
$\Sigma\text{Cl} = 0,15 \text{ mM}$	Au mesurée (mM)	0,0858	0,0667	0,0435
$\Sigma\text{Cl}=0$	% Au fixé	14,9	35,4	86,8
$\Sigma\text{Cl} = 0,1\text{mM}$	% Au fixé	13,4	20,3	36,6
$\Sigma\text{Cl} = 0,15 \text{ mM}$	% Au fixé	9,7	2	0,0

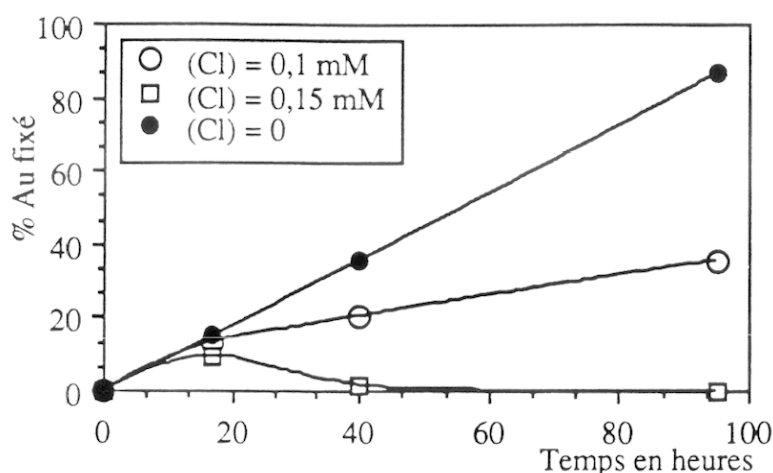
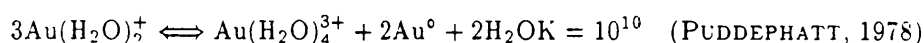


Fig.14 - Cinétique de fixation de l'or

III - DISCUSSION

1. Mécanisme et cinétique

Pour comprendre l'évolution des concentrations d'or dissous et des quantités d'or fixées sur la résine, nous avons calculé la spéciation de l'or en solution. Deux hypothèses ont été faites : (i) l'or ne précipite pas, $\sum \text{Au} = \text{cst}$, (ii) l'or précipite, $\sum \text{Au}$ variable. Les résultats des calculs sont présentés dans le tableau 7. Dans notre cas, la précipitation de l'or a pu avoir lieu car les concentrations en ligand (Cl^-) sont trop faibles pour pouvoir complexer la totalité de l'or introduit dans la solution. Ceci est justifié par le calcul fait avec la première hypothèse : dans ce cas 16,7 % et 28 % de l'or total introduit dans la solution seraient complexés ; l'or restant pourrait donc précipiter. Les mécanismes généralement proposés pour expliquer la précipitation de l'or dans les solutions sont : un effet photochimique par exposition de la solution à la lumière (CHOW, 1971), la formation d'hydroxydes ou bien l'adsorption sur les parois des flacons de stockage (BUKSAK et CHOW, 1972). Dans notre cas, la lumière aurait pu jouer un rôle mineur dans la mesure où le système n'était pas totalement isolé de toute source lumineuse. La précipitation d'hydroxydes n'est pas envisagée dans la mesure où le pH de nos solutions (pH = 2) est trop faible pour permettre leur formation. Il est possible que les parois des réacteurs aient joué un rôle important en servant de support à la précipitation. La source d'électrons nécessaire à la réduction de l'or n'est pas connue. Cette réaction serait irréversible ; puis un équilibre s'établit, qui peut être caractérisé par la réaction suivante :



Cet équilibre semble s'établir après un temps de réaction supérieur à 40 heures comme le montre la concentration en or dissous, en l'absence de chlorure, qui augmente légèrement entre les points correspondant à $t = 40 \text{ h}$ et $t = 93 \text{ h}$. Il pourrait donc y avoir de l'or Au(I) et Au(III) en solution.

Nous constatons que la vitesse de réaction de l'or aureux ou aurique avec la résine en l'absence de chlorure est lente. Plusieurs effets peuvent expliquer ce résultat. PUDDEPATH (1978) rapporte que l'encombrement stérique des ligands de l'or va jouer un rôle important dans la cinétique d'échange des ligands. Plus l'encombrement stérique est grand, plus la vitesse de substitution est faible. Dans le cas de Au^{3+} tétracoordinés, la sphère d'hydratation de l'ion pourrait limiter la fixation de l'ion sur la résine qui est un polymère tridimensionnel où des sites de fixation localisés au sein de la structure ne seraient pas accessibles à l'ion Au^{3+} hydraté. L'effet pourrait être moindre pour l'or aureux qui est bicoordiné. Il existe peu d'études sur la cinétique de formation des complexes de l'or aureux. Mais lorsque la vitesse de réaction est connue et qu'il est possible de la comparer à celle obtenue pour l'or aurique, la vitesse de réaction de Au(I) est plus grande (PUDDEPATH, 1978).

Tableau 7 – Calcul de spéciation de l'or dans les solutions n'ayant pas réagi avec la résine

A sans chlorures en considérant que de l'or a précipité, **B** avec chlorures sans précipitation, $\Sigma Au =$ constante, $\Sigma Au = [Au^{3+}] + [Au(Cl_4)^-] = [Au^{3+}] \cdot \{1 + \gamma_{Cl}^3 \cdot \gamma_{Au}^{3+} [Cl_{libre}]^4 10^{26}\}$ et $\Sigma Cl = [Cl_{libre}] + 4 \cdot [Au(Cl_4)^-]$
 $= [Cl_{libre}] \cdot \{1 + 4 \gamma_{Cl}^3 \cdot \gamma_{Au}^{3+} [Au^{3+}] \cdot [Cl_{libre}]^3 10^{26}\}$, **C** avec chlorures et avec précipitation, $\Sigma Au =$ variable, $\Sigma Au = [Au^+] + [Au(Cl_2)^-] + [Au^{3+}] + [Au(Cl_4)^-] = [Au^+] \cdot \{1 + \gamma_{Cl} \cdot \gamma_{Au}^+ [Cl_{libre}]^2 10^9 + \gamma_{Cl}^3 \cdot \gamma_{Au}^3 + [Au^+]^2 \cdot 10^{10} \cdot [Cl_{libre}]^4 10^{26}\}$ et $\Sigma Cl = [Cl_{libre}] + 2 \cdot [Au(Cl_2)^-] + 4 \cdot [Au(Cl_4)^-] = [Cl_{libre}] \cdot \{1 + 2 \cdot \gamma_{Cl} \cdot \gamma_{Au}^+ \cdot [Au^+] \cdot [Cl_{libre}] \cdot 10^9 + \gamma_{Cl}^3 \cdot \gamma_{Au}^3 + [Au^+]^3 \cdot 10^{10} \cdot [Cl_{libre}]^3 10^{26}\}$, résultats en % et concentrations $\Sigma Au, \Sigma Cl$ en mmole/l. L'espèce $Au(Cl)_2^-$ est présente en quantité négligeable dans le système.

			17h	40h	93h
A					
	ΣAu mesurée		0,11	0,048	0,053
	Au ³⁺		18	31	29
	Au ³⁺		82	69	71
B					
$\Sigma Cl = 0,1$					
	$\Sigma Au = 0,15$	Au ³⁺	83,3	-	-
		Au(Cl ₄) ⁻	16,7	-	-
	$\Sigma Au = 0,09$	Au ³⁺	-	72	-
		Au(Cl ₄) ⁻	-	28	-
	$\Sigma Au = 0,088$	Au ³⁺	-	-	71,6
		Au(Cl ₄) ⁻	-	-	28,4
C					
$\Sigma Cl = 0,1$					
	$\Sigma Au = 0,094$	Au ⁺	18	-	-
		Au ³⁺	55	-	-
		Au(Cl) ₄ ⁻	26	-	-
	$\Sigma Au = 0,069$	Au ⁺	-	20	-
		Au ³⁺	-	43	-
		Au(Cl) ₄ ⁻	-	36	-
	$\Sigma Au = 0,056$	Au ⁺	-	-	21
		Au ³⁺	-	-	34
		Au(Cl) ₄ ⁻	-	-	45
$\Sigma Cl = 0,15$					
	$\Sigma Au = 0,094$	Au ⁺	17	-	-
		Au ³⁺	42	-	-
		Au(Cl) ₄ ⁻	40	-	-
	$\Sigma Au = 0,068$	Au ⁺	-	18	-
		Au ³⁺	-	25	-
		Au(Cl) ₄ ⁻	-	57	-
	$\Sigma Au = 0,05435$	Au ⁺	-	-	11,3
		Au ³⁺	-	-	3
		Au(Cl) ₄ ⁻	-	-	85,7

La force ionique de la solution ($I=0,1$) peut avoir un effet sur la vitesse de réaction. L'équation de Bronsted-Bjerrum relie la force ionique à la vitesse de réaction :

$$\log k/k_0 = 2AZaZb\sqrt{I}$$

Elle montre que, pour des ions de charge opposée, la vitesse de réaction diminue lorsque la force ionique augmente. Dans notre cas il est possible qu'un tel effet ait joué. Cet effet est plus important pour l'or aurique que pour l'or aureux. Sur la base de ces observations, nous proposons que l'or aureux est fixé plus rapidement sur la résine que l'or aurique.

Pour les expériences réalisées en présence de chlorures, les calculs de spéciation montrent que, dans l'hypothèse où de l'or a précipité, la quantité de chlorures introduite en solution n'est pas suffisante pour complexer la totalité de l'or, sauf pour le point correspondant à $t = 93$ h et $\sum \text{Cl} = 0,15 \text{ mM}$. Pour les points correspondant à $\sum \text{Cl} = 0,1 \text{ mM}$, la quantité d'or qui ne serait pas complexé représente respectivement à 17 h, 40 h et 93 h : 76 %, 64 % et 55 %. Les quantités d'or fixé sur la résine sont très inférieures à ces valeurs ; ce résultat pourrait être dû à la vitesse lente de fixation de l'or par la résine. Un temps de réaction plus long permettrait d'observer la fixation de la totalité des ions libres en solution. Pour le point correspondant à $t = 93$ h et $\sum \text{Cl} = 0,15 \text{ mM}$, il y aurait 85,7 % de l'or en solution qui serait présent sous la forme AuCl_4^- . Il devrait donc y avoir 14,3 % d'or sous la forme Au^+ et Au^{3+} fixé sur la résine ; cela n'est pas le cas. Il est possible qu'un temps de réaction plus long permettrait d'observer la fixation de la totalité des ions non complexés sur la résine. La diminution du pourcentage d'or fixé par la résine entre les points $t = 17$ et $t = 93$ h peut s'expliquer par le contrôle de la quantité d'ion libre (Au^+ , Au^{3+}) en solution par les réactions de précipitation et de formation de complexe et la cinétique lente de fixation de l'or sur la résine.

2. Implication pour la fixation de l'or par la matière organique

La fixation de l'or sur la matière organique peut avoir des conséquences totalement opposées pour la géochimie de l'or en milieu supergène. En effet, si cette matière organique est soluble, elle sera susceptible de jouer un rôle dans le transport et la dispersion du métal à partir d'une zone mère. Elle peut aussi influencer la solubilité du métal, comme cela a déjà été montré pour d'autres éléments (BOULÈGUE, 1978). Par contre, si elle est insoluble, elle pourra jouer le rôle de piège et permettre l'accumulation d'or.

Tout en étant conscients des limites de notre analogue de la matière organique, nous pouvons tirer quelques contraintes pour le transport ou/et la fixation de l'or par la matière organique à partir de nos résultats. Il apparaît que la cinétique de fixation de l'or sur la matière organique sera relativement lente s'il n'y a pas une affinité spécifique de l'or pour un site particulier de celle-ci. Les sulfonates, responsables de la fixation de l'or sur la résine, d'après la théorie des acides bases-durs doux ne possèdent qu'une affinité moyenne pour Au(III) , Au(I) qui ont un caractère acide doux marqué. Toutefois la cinétique aurait pu être plus rapide si la résine avait été conditionnée sous la forme H^+ . Mais en milieu naturel l'or sera en compétition avec des cations majeurs, même si ceux-ci ont une faible affinité pour les sites de complexation du composé organique. L'or aurait peut-être été fixé plus rapidement si les sites actifs de la résine avaient été du type RSH , RS^- ou RCN^- . Donc, en l'absence de complexant en solution, la cinétique et l'affinité de l'or pour le groupement responsable de la fixation contrôleront la complexation de l'or par la matière organique.

Dans les expériences, nous avons vu que peu ou pas d'or était fixé sur l'analogue, pourvu que la concentration du complexant en solution soit suffisamment importante pour complexer tout l'or en solution. En présence d'un tel ligand la matière organique n'interviendrait donc pas dans le transport ou/et le dépôt de l'or. Toutefois, si l'affinité pour un site de la matière organique est supérieure à celle du ligand en solution, l'or pourra être transporté ou piégé par celle-ci (ex RS^-/Cl^- pour le cas de Au(I)). Dans un tel cas les composés organiques dissous pourront prendre le relais des espèces inorganiques complexant l'or et assurer son transport sur une plus grande distance, de par la robustesse du complexe formé. Par contre si la matière organique est insoluble, lors du passage d'eaux contenant de l'or complexé sur les niveaux enrichis en composés organiques à plus grande affinité pour l'or, celui-ci sera fixé et stocké dans l'horizon porteur de la matière organique.

Nous proposons comme modèle le mécanisme de piégeage de l'or par des organosoufrés du type RS, RSH. Il faut d'abord noter que ces composés jouent un rôle oxydoréducteur important (BOULÈGUE, 1978). Lors de la circulation d'eau sur les niveaux porteurs des organosoufrés ou bien des unités simples de la lignine, ces groupements organiques vont réduire les ligands en solution du type : thiosulfates, sulfonates ou bien polysulfures. Ils vont avoir tendance à les incorporer à leur structure (BOULÈGUE, 1978). Or nous avons vu dans l'étude thermodynamique que ces composés étaient susceptibles d'assurer le transport de l'or en solution à partir du lessivage de sulfures aurifères de par leur grande affinité pour Au(I) et Au(III). Leur réaction avec les organosoufrés pourra entraîner la déstabilisation du complexe formé avec l'or. Celui-ci sera libéré en solution sous la forme Au(I) ou Au(III). S'il n'existe aucun ligand en solution capable de former un complexe plus stable pour prendre le relais et assurer la dispersion de l'or, ce dernier sera alors piégé par les organosoufrés pour lesquels il possède une grande affinité ou bien pourra être réduit et précipitera à l'état métallique (Au^0).

Les mécanismes envisagés pour la réduction de l'or sont ceux décrits dans les études biochimiques. Les mécanismes décrits auront principalement lieu dans des environnements réducteurs : eaux interstitielles de milieu estuariens, tourbières, saumures riches en soufre "organique" ou lors du lessivage d'horizons riches en matière organique : charbon.

Deux des autres facteurs intervenant dans la fixation de l'or en solution par la matière organique sont la charge du complexe de l'or en solution et la charge de surface du composé organique susceptible d'interagir avec les groupements organiques. En effet, si le complexe de l'or est de signe négatif, il est possible qu'il puisse être adsorbé par de la matière organique possédant une charge de surface positive. Comme le font remarquer STUMM et MORGAN (1981), de nombreux solides ou colloïdes en suspension dans les eaux naturelles ou en contact avec celles-ci ont une surface chargée. La nature de la charge est fortement influencée par le pH des solutions. Mais le signe de la charge n'est pas clairement déterminé. Pour STUMM et MORGAN (1981), les surfaces d'espèces organiques à pH acide sont chargées positivement ; elles sont proches de la neutralité ou positives à des pH intermédiaires et négatives à des pH élevés. Pour MOREL (1983) la charge de la matière organique est négative pour des pH intermédiaires à cause des groupements acides organiques de surface.

L'étude des complexes inorganiques de l'or en solution a montré que ceux-ci sont principalement de charge négative. Il existe toutefois des complexes positifs ($\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$ ou $\text{Au}(\text{NH}_3)_3^+$) en milieu basique (SKIBSTED et BJERRUM, 1974). Il est donc peu probable que la matière organique chargée négativement, voire neutre, puisse adsorber des complexes chargés négativement dans leur domaine de stabilité. Toutefois, lors de la formation de complexes négatifs en milieu très acide (ex $\text{Au}(\text{Cl})_4^-$ pH < 3), ceux-ci pourraient être stabilisés par leur fixation sur la matière organique ayant alors une charge positive. Mais peu de choses sont actuellement connues sur les mécanismes d'adsorption sur des surfaces organiques (MOREL, 1983). De plus, les interactions entre les complexes et les groupements responsables de la charge de la matière organique peuvent être plus compliquées que le simple modèle proposé plus haut.

La matière organique est elle-même susceptible de s'adsorber sur la surface chargée des particules minérales (oxydes, hydroxydes, minéraux argileux). Dans un tel contexte, l'adsorption du métal complexé ou non sur l'espèce organique peut être profondément affectée. Il peut y avoir une augmentation de l'adsorption de par la formation d'un complexe ternaire : surface inorganique, ligand organique, métal (complexé ou non), de même que l'adsorption peut diminuer de par la modification de la charge de surface du composé organique lors de l'interaction avec la surface minérale. Et implicitement il peut n'y avoir aucune modification.

Cette dépendance de l'adsorption vis-à-vis de la charge de surface nous amène à développer rapidement ici le rôle que pourraient tenir les surfaces minérales dans le transport et le dépôt de l'or en solution. L'origine de la charge de surface des espèces minérales est discutée de manière détaillée par STUMM et MORGAN (1981). Le résultat important est que la majeure partie des espèces minérales susceptibles d'adsorber les métaux en milieu naturel sont chargées positivement au pH des eaux naturelles ($5 < \text{pH} < 8$). Les deux exceptions sont SiO_2 (pH zpc = 2) et la montmorillonite (pH zpc = 2,5). Compte tenu de la faible probabilité de trouver l'or à l'état Au^{3+} ou Au^+ non complexé en solution (voir l'étude thermodynamique), ce sont donc les interactions entre les formes complexées et la surface des espèces minérales qui sont dominantes. Les complexes chargés négativement sont donc susceptibles d'être piégés à la surface des minéraux chargés positivement. Mais il faut modérer cette hypothèse car la fixation du complexe peut être inhibée par l'adsorption préférentielle du

ligand de l'or (ex Cl^- pour AuCl_4^-) sur la surface du solide (HUANG et LIN, 1981). Un des autres facteurs capable d'inhiber la fixation de l'or complexé est la nature du ligand et la structure tridimensionnelle du complexe formé. Celle-ci peut limiter l'accès aux sites de fixation sur les minéraux (HUANG et LIN, 1981).

De plus, les interactions entre les espèces complexées de l'or et des minéraux de même signe de charge de surface ne sont pas à négliger. MOREL (1983) rapporte que l'adsorption peut avoir lieu malgré une répulsion électrostatique (cas du Pb sur Al_2O_3). Un modèle d'interaction entre un complexe chargé et la surface d'une phase minérale serait la fixation d'un complexe négatif du type AuCl_4^- en milieu acide sur des oxydes ou hydroxydes de fer chargés positivement. Un tel type d'interaction est susceptible de se produire en milieu acide se développant sous un climat très aride.

IV – CONCLUSION

De cette rapide étude expérimentale, il apparaît que le caractère échangeur d'ions de la matière organique tant dissoute dans les eaux que fixée dans des sédiments jouera un rôle important dans le transport ou le piégeage de l'or présent en solution. Mais la présence en solution d'espèces inorganiques à plus grande affinité pour l'or inhiberait cette interaction. Dans toutes les conditions, il apparaît que la cinétique de formation de chacun des composés (Au-matière organique ; Au-complexe inorganique) est un des facteurs important qui décidera de la nature du composé formé.

La matière organique possédant des groupements actifs soufrés a un rôle essentiel de par la grande affinité de l'or pour les groupements du type RS^- , RSH , RSn . Ces composés, par leur caractère oxydoréducteur, peuvent déstabiliser les complexes inorganiques des espèces du soufre en solution, de l'or, et provoquer sa fixation dans les niveaux réducteurs riches en composés enrichis en thiols organiques. C'est donc dans les environnements réducteurs actuels (estuaires, tourbe...) que l'or sera susceptible de s'accumuler lors de la diagenèse. Pour ce qui est des environnements anciens, les niveaux riches en composés organiques de conglomérats, les charbons, seront des horizons potentiellement enrichis en or s'il existait lors de leur mise en place une zone mère riche en or.

Les complexes inorganiques de l'or en solution sont essentiellement de charge négative ; il est donc peu probable que la matière organique, elle aussi chargée négativement, soit susceptible de fixer ces espèces en solution par adsorption. Par contre, les particules minérales avec une charge positive, dans le domaine de pH des eaux supergènes, peuvent avoir un rôle encore mal compris dans le transport et/ou le dépôt de l'or. Ce pourrait être le cas dans des environnements à pH très acide se développant sous climat aride.

DEUXIÈME PARTIE

TRANSPORT ET DÉPÔT D'OR EN MILIEU NATUREL

Dans la première partie de ce travail nous avons proposé quelques modes de transport et dépôt de l'or dans différents environnements. Mais les modèles présentés sont essentiellement basés sur les données thermodynamiques acquises en laboratoire à partir d'expériences parfois réalisées dans des milieux assez éloignés de ceux rencontrés dans les environnements naturels. Il nous paraît donc essentiel de tester les modèles proposés avec des données acquises en milieu naturel.

Dans un premier volet de la deuxième partie de ce travail (chapitre III), nous étudierons le mode de transfert de l'or au sein de solutions hydrothermales à hautes températures. Cette recherche est abordée par l'étude d'échantillons d'eaux de mer et d'eaux hydrothermales prélevées au voisinage des cheminées hydrothermales actives de la dorsale Est-Pacifique, d'un échantillon d'eau provenant du système géothermique actif de l'île de Milos (Grèce), et de deux échantillons d'eaux prélevés aux îles Crozet. Nous discuterons le mode de transport de l'or dans ces trois environnements hydrothermaux différents et les rôles respectifs des ions HS^- et Cl^- . Les modes de précipitation de l'or seront caractérisés par l'étude conjointe de la phase fluide et de la phase minérale précipitant. Une estimation des quantités d'or transportées et déposées sera proposée à la fin de ce chapitre.

Dans un deuxième volet (chapitre IV), grâce aux techniques de dosage de l'or à des très faibles concentrations, tant dans les eaux que dans les roches (voir annexe A), développées dans le cadre de ce travail, nous présentons une étude de la remobilisation de l'or en climat tempéré (région d'Alès, Cévennes). Dans ce contexte, nous avons voulu contrôler le mode de transport de l'or après le lessivage de sulfures aurifères et tester les hypothèses de transport par des espèces métastables du soufre en solution. Des concentrations anormales d'or sont mesurées dans les solutions lessivant les sulfures. La connaissance des débits et des concentrations des autres espèces dissoutes, dont les thiosulfates, permet de caractériser le mode de transport de l'or en solution. La connaissance des débits permet une estimation des apports et des dépôts d'or le long de la rivière aux différents points de prélèvement. Un mécanisme réactionnel est proposé pour expliquer le mode de transport et de dépôt de l'or en solution. Le dosage de l'or dans les particules récupérées sur les filtres permet de contrôler les bilans de transfert et de dépôt proposés plus haut.

Depuis plus d'une dizaine d'années, l'or a été l'objet d'investigations minières importantes dans les environnements latéritiques. Ces nombreuses études se sont principalement intéressées à la phase minérale et plus particulièrement aux petites particules d'or natif trouvées dans ces profils d'altération. Certains des auteurs, à partir de ces observations, proposent un transport chimique en solution de l'or pour expliquer la nature de certaines particules observées. Nous avons pensé que l'étude des solutions percolant ces profils pourrait nous apporter des éléments de réponse indispensables pour mieux comprendre les modes de transfert et de précipitation dans un tel contexte. Nous envisageons donc dans ce troisième volet (chapitre V) une étude de la mobilité de l'or dans un environnement de type latéritique se développant sous climat tropical humide.

Le profil d'altération étudié, dans la province de la serra dos Carajas (zone de Salobo) au Brésil, se développe sur des schistes à amphibolite et magnétite. C'est dans les zones les plus riches en magnétite que

se trouve l'or. L'analyse des fluides percolant dans le profil permet de discuter l'absence de transport en solution dans la partie inférieure du profil. Par contre, dans la partie supérieure (colluvions), des transferts sont observés et le rôle de la matière organique est discuté.

Dans une quatrième partie (chapitre VI), nous nous proposons d'utiliser l'or comme traceur de processus chimique à grande échelle. Cette étude est abordée grâce à la détermination de l'or dissous et particulaire dans un fleuve d'extension planétaire : le système Oubangui-Congo. Dans un tel contexte des anomalies d'or sont observées. Un mode de transport et de précipitation est proposé. Nous chercherons aussi à caractériser la zone source responsable des anomalies observées, et un calcul de bilan de l'or transporté et précipité est présenté.

Enfin, dans un cinquième et dernier volet (chapitre VII), nous présentons l'étude de sédiments réducteurs anciens pour mieux connaître la distribution de l'or et le rôle joué par la matière organique lors de la mise en place des sédiments réducteurs dans le piégeage de l'or. Cette étude permettra de contrôler les mécanismes proposés pour la fixation de l'or par des composés organiques en voie de décomposition. Une unité conglomératique d'âge stéphanien, résultant du démantèlement d'un socle porteur d'une minéralisation aurifère (région d'Alès, Cévennes), a été prise comme objet d'étude. Les relations de l'or avec la matière organique sont précisées par des études chimiques, spectroscopiques et microscopiques de la phase organique du conglomérat. Un modèle de piégeage de l'or est proposé. Les remobilisations actuelles sont étudiées par l'analyse de la composition chimique des solutions percolant actuellement les horizons aurifères de conglomérats. Les implications pour la constitution de stock d'or et les remobilisations sont discutées en conclusion.

Chapitre III

L'OR DANS LES SYSTÈMES HYDROTHERMAUX : TRANSPORT ET DÉPÔT

I – INTRODUCTION

L'étude thermodynamique des modes de transport de l'or à haute température a montré, sur la base des données expérimentales de qualité, que la chimie de l'or aureux est dominante dans le transport et le dépôt de l'or dans les systèmes hydrothermaux. Suivant la nature de l'environnement, le complexe assurant le transport de l'or dans les solutions hydrothermales n'est pas le même.

Nous avons donc cherché à tester les modes de transport et de dépôt de l'or dans ces divers types d'environnement. Cette étude est abordée en trois endroits différents. Le premier est le champ hydrothermal actif de la dorsale Est-Pacifique à 13°N (DEP13°N). Dans ce contexte quatre échantillons d'eau de mer et d'eau hydrothermale ont été analysés. En plus des eaux, les particules récupérées sur les filtres et des particules récupérées dans des pièges à sédiment déployés au voisinage des sources hydrothermales ont été analysées.

Le second type d'environnement est situé dans l'île de Milos (Grèce) où un système géothermique actif est actuellement exploité. Dans ce contexte, nous avons analysé un échantillon provenant d'un forage géothermique profond qui traverse le réservoir hydrothermal. Cet échantillon est représentatif du réservoir profond dégazé (LIAKOPOULOS, 1987). En association avec cet échantillon d'eau, des particules récupérées à la sortie du forage ont été analysées. De fortes teneurs en or sont mesurées. Nous discuterons, grâce à la connaissance de la composition chimique des eaux, l'origine de ces particules.

Enfin le dernier environnement est localisé dans les îles Crozet (Antartique 50°E-45°S) où une source carbogazeuse et un ruisseau lessivant les unités volcaniques ont été échantillonnés. Un profil de tourbière a été prélevé en aval de ces deux sources. Il permettra de discuter le rôle de la matière organique dans le piégeage éventuel de l'or en solution.

Dans chacun de ces cas nous étudierons la spéciation de l'or en solution. La connaissance des variations des divers paramètres physico-chimiques nous permettra de proposer des mécanismes de précipitation de l'or à partir de ces solutions. Lorsque la phase solide précipitant ou ayant précipité est connue, son analyse permettra de contrôler les mécanismes proposés au cours de l'étude des fluides. Enfin lorsque les débits dans les divers systèmes sont connus, un calcul de bilan est possible et les quantités d'or transportées et précipitées sont estimées.

II – LOCALISATION ET CONDITIONS DE PRÉLÈVEMENT

1. Les échantillons de la dorsale Est-Pacifique 13°N

Les échantillons ont été prélevés en 1982 au cours de la mission "Cyatherm". La profondeur des prélèvements était d'environ 2600 m. Lors de cette mission, des dizaines d'événements hydrothermaux expulsant des solutions à haute température (300°C) furent repérés. Les quatre échantillons ont été prélevés au voisinage de deux groupes d'événements hydrothermaux actifs, localisés à 12°50'70"N-103°57'10"W pour le site A et 12°46'50"N-103°56'05"W pour le site B (fig. 15). La température la plus élevée mesurée sur le site A était 317°C. Sur le site B, des températures allant de 284° à 320°C ont été mesurées sur la zone et son voisinage (MICHARD *et al.*, 1984).

Les échantillons ont été prélevés à l'aide de seringues graphite au voisinage des fumeurs noirs. Les effets de dilution causés par le mode de prélèvement sur les échantillons sont estimés à 2 % et ont été corrigés pour l'ensemble des échantillons avec le même facteur de correction. Les eaux étant relativement acides, aucune acidification n'a été effectuée à bord lors du conditionnement des échantillons (MICHARD *et al.*, 1984). Toutefois MICHARD et coll. (1984) font remarquer que beaucoup d'échantillons contenaient des particules en suspension qui n'ont pas été transférées de façon homogène dans les divers échantillons. La composition chimique des eaux présentée avec nos résultats est tirée de MICHARD *et al.* (1984). Le détail des techniques analytiques utilisées est présenté dans cet article. La technique analytique utilisée pour doser l'or en solution est présentée dans l'annexe A.

En plus des échantillons d'eaux, nous avons analysé les particules minérales récupérées sur les pièges à sédiment posés lors des campagnes Clipperton (BOULÈGUE *et al.*, 1983) et Geocyatherm (HÉKINIAN *et al.*, 1983). La localisation des pièges à sédiment (ST) est donnée dans la figure 15. Cinq cents milligrammes de sédiment ont été récupérés en 10 jours dans le piège ST1 (zone A) et environ 5 g en 222 jours dans le piège ST2 (zone B) (BOULÈGUE et JEDWAB, 1985). Lors de la campagne Geocyatherm, un champ de sources hydrothermales a été reconnu à 500 m au S de l'emplacement du piège ST2 (fig. 15). La direction des courants, en profondeur, étant plutôt vers l'Ouest, on peut s'attendre à ce que le piège récolte un mélange de sédiments issus des sources hydrothermales et de la sédimentation océanique locale (BOULÈGUE *et al.*, 1983).

Le sédiment recueilli a été séparé en plusieurs fractions granulométriques, l'une de taille supérieure à 1 mm (F1), l'autre de taille inférieure à 1 mm, elle-même séparée en deux parties dans les domaines compris entre 1 mm et 63 μ m (F2) et inférieurs à 63 μ m (F3). La fraction 3, très fine, présente un caractère biogène très marqué au sein de laquelle on reconnaît cependant de la pyrite. La fraction 2 présente la plus grande variété de phases sulfurées : pyrite, chalcopryrite, cubanite (CuFe_2S_3) et des oxydes de fer (BOULÈGUE *et al.*, 1983). Ces différentes fractions ont été analysées par activation neutronique.

Enfin, lors de la campagne SeaRise, des palanquées ont été effectuées sur la zone à 13°N afin de détecter des sources hydrothermales. Cette recherche s'effectue par l'acquisition de profils de concentration de Mn dissous et de profils de concentration d' ^4He en fonction de la profondeur. Les deux palanquées effectuées sur la zone sont localisées à 103°57'04"W et 12°49'02"N à partir d'une profondeur de 2640 m pour SR3. et 1,8 km au N de SR3 dans la direction 345°N à partir d'une profondeur de 2640 m pour SR4 (fig. 15).

Après chaque palanquée les échantillons d'eaux prélevés à divers niveaux ont été filtrés (0,45 μ m ou 0,1 μ m). Ce sont les particules récupérées sur ces filtres qui ont été analysées par activation neutronique.

L'échantillon SR3-1 est la somme de trois prélèvements effectués sur une colonne d'eau de 150 m de hauteur. Le volume total d'eau filtrée est de huit litres. L'échantillon SR3-2 correspond au niveau 2560 m où la plus forte anomalie de Mn a été mesurée (28.10^{-9} M/kg). Cet échantillon a été filtré à 0,1 μ m et le volume total filtré est de deux litres. L'échantillon SR4-1 a été prélevé à une profondeur de 2626 m. Le volume filtré est de deux litres. Il correspond à la fraction la moins hydrothermale de la palanquée ($\text{Mn} = 7.10^{-9}$ M/kg). SR4-2, prélevé à 2550 m, possède, lui, le caractère hydrothermal le plus marqué ($\text{Mn} = 65.10^{-9}$ M/kg). Le volume filtré est de deux litres.

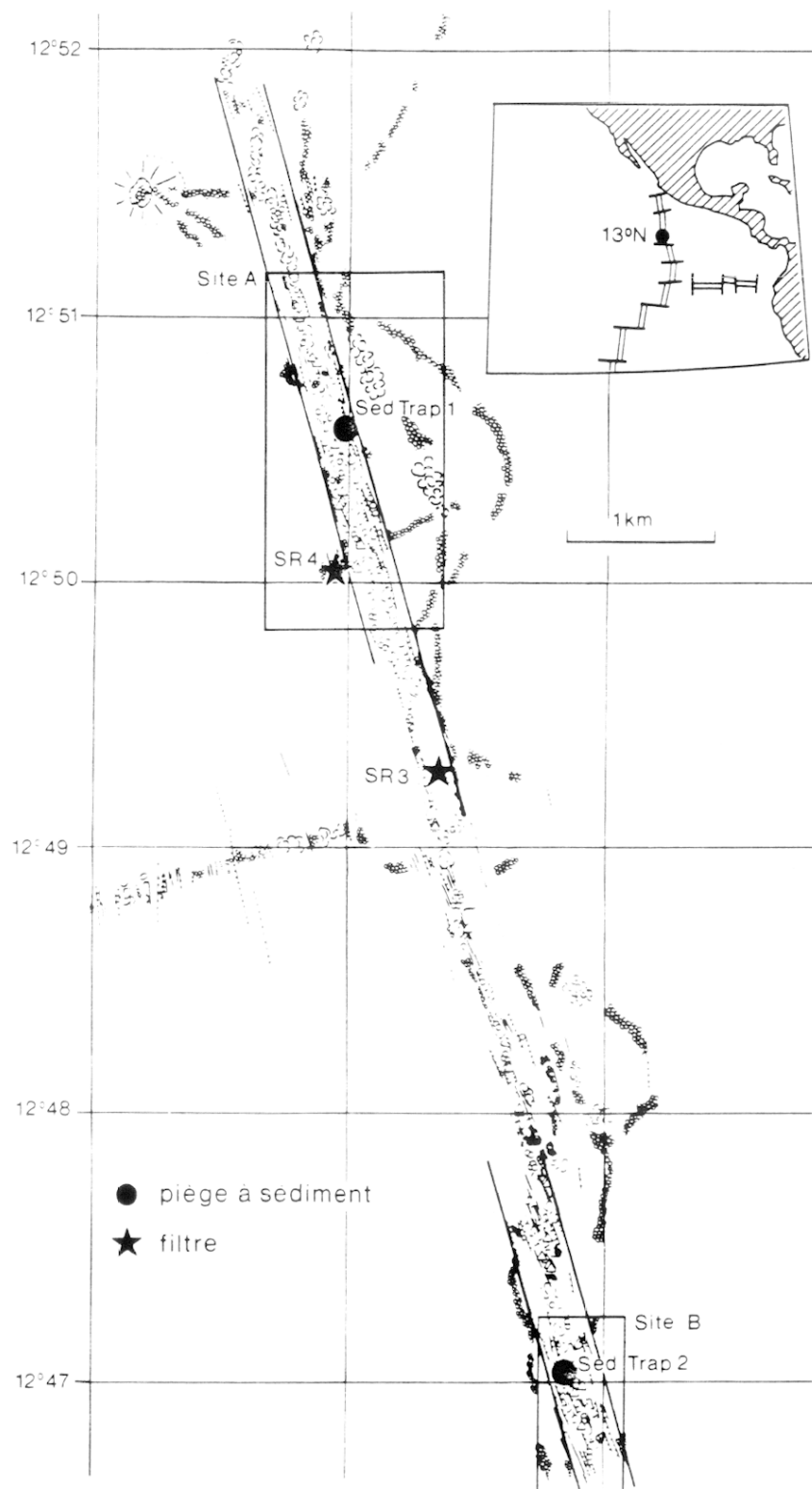


Fig.15 – Localisation de la zone étudiée à 13°N : position des pièges à sédiments et des zones de prélèvement d'eau (carte de la dorsale d'après CHOUKROUNE et al., 1985)

2. L'eau du forage profond de Milos et les eaux des îles Crozet

a) Le forage Milos 2

De nombreuses manifestations géothermiques actives, à savoir sources chaudes, fumerolles, terrains chauds et dégazage sous-marins, sont présentes sur l'île de Milos. Elles sont principalement localisées dans la partie SE de l'île, près du volcan Phryiplaka (fig. 16) (LIAKOPOULOS, 1987). Dans ce contexte, plusieurs forages géothermiques profonds (1000 m) ont été réalisés sur l'île de Milos (LIAKOPOULOS, 1987).

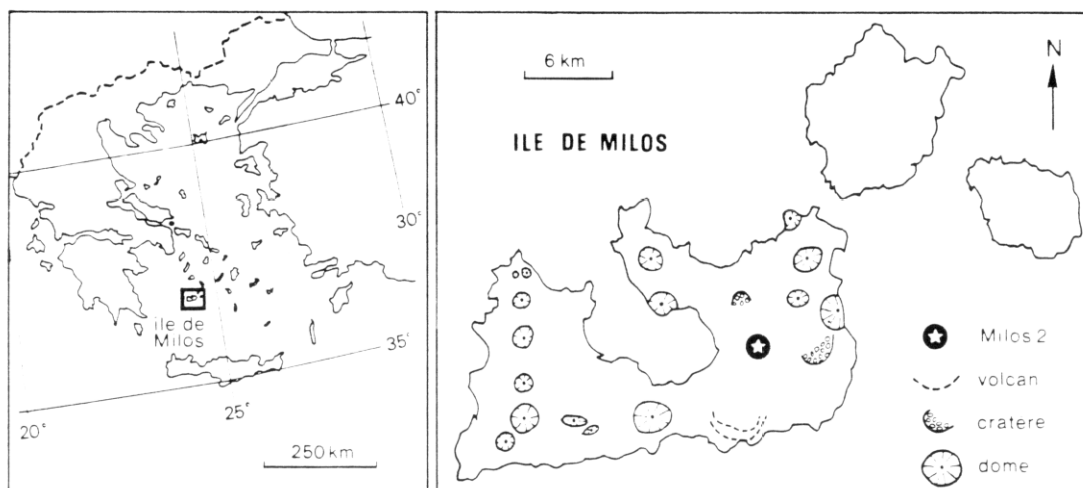


Fig.16 – Manifestation de l'activité géothermique sur l'île de Milos (d'après LIAKOPOULOS, 1987)

L'échantillon analysé provient de la démixtion de l'eau profonde en une phase liquide et une phase gazeuse dans les conditions de pression et de température du réservoir profond (LIAKOPOULOS, 1987). Cet échantillon a été prélevé à l'aide d'un séparateur de phase et il représente la fraction d'eau séparée de la vapeur en équilibre avec cette eau. Les conditions de prélèvements sont : pression à la sortie du séparateur = 5,55 MegaPascals et température = 167°C. Le détail des analyses effectuées sur la phase fluide peut être trouvé dans LIAKOPOULOS (1987). En plus de cet échantillon d'eau, les minéraux prélevés dans les précipités d'aspect gélatineux récupérés à la sortie du forage Milos 2 ont été analysés par LIAKOPOULOS (1987).

b) Les sources de l'île de la Possession (archipel des îles Crozet)

Le groupe des îles Crozet s'étend à l'E du système de la dorsale océanique Atlantico-Indienne et repose sur un plateau d'environ 4500 km² (fig. 17). Les deux plus grandes îles sont situées à l'extrémité Est du plateau : l'île de l'Est et l'île de la Possession (15 × 10 km). Ces îles volcaniques sont constituées de laves de type ankaramitiques, de basaltes alcalins et feldspathiques (GUNN *et al.*, 1970). Dans l'île de la Possession on note des coulées basaltiques issues de plusieurs centres éruptifs. Plusieurs cônes s'élèvent à plus de 100 m sur des coulées anciennes. Dans ce contexte de volcanisme actif, des sources chaudes ont été décelées le long de la vallée tectonisée des Branloires. Lors d'une campagne d'étude géothermique dans l'archipel des Kerguelen (1982), deux échantillons d'eaux ont été prélevés sur l'île de la Possession dans la vallée des Branloires. Le premier a été prélevé en amont de la vallée et correspond au ruisseau lessivant les laves de la vallée (BR1). En aval de celui-ci dans la même vallée, une source minérale carbogazeuse a été échantillonnée (BR2). En plus de ces deux échantillons d'eaux, un profil de tourbière localisé en aval des deux points d'eaux a été prélevé (T1-T4). Cette tourbière acide (AUBERT DE LA RUE, 1932) est percolée par les eaux résultant du mélange de nos deux échantillons. L'or et les éléments dissous associés ont été déterminés dans les deux échantillons d'eaux. L'or a été dosé dans les échantillons de tourbière lessivés par les ruisseaux.

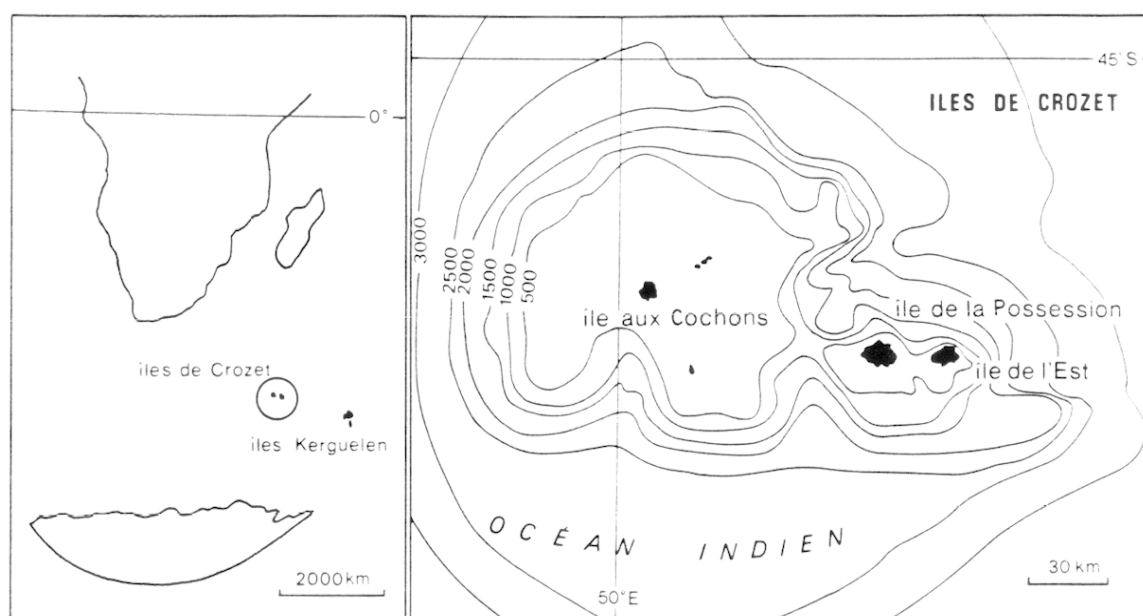


Fig.17 – Localisation des îles Crozet et carte bathymétrique du plateau des îles Crozet (d'après BERTHOIS *et al.*, 1969)

III – RÉSULTATS

1. La zone de la dorsale Est-Pacifique 13°N

Les résultats des analyses effectuées sur les échantillons d'eaux pour l'ensemble des zones étudiées sont présentés dans le tableau 8. Les données sur le pH, SO_4^{2-} , Mg, Fe, Mn des eaux de la zone DEP13°N proviennent de MICHARD *et al.* (1984). La composition moyenne de l'eau de mer est donnée comme référence. La teneur en or dissous est tirée de HALL *et al.* (1988) qui ont déterminé la teneur en or de l'eau mer dans la région de la "Southern Explorer Ridge". La composition chimique de l'eau du forage Milos 2 provient de LIAKOPOULOS (1987).

Dans le tableau 9 sont présentés les résultats obtenus pour les particules récupérées sur les filtres et dans

Tableau 8 – Composition chimique des eaux

Zones A et B, voir fig. 15 ; résultats en mole/kg ; Au/Fe Mol : rapport molaire ; Au/Fe Mas : rapport massique ;

* pH à 330°C

	Zone A		Zone B		Eau de mer	Milos	Crozet 1	Crozet 2
	24G0	24G2	32G0	26G2				
pH (20°C)	6,9	3,92	7,66	4,77	-	4,55*	7,56	5,54
Cl	0,546	0,73	0,559	0,673	0,55	2,4	0,00048	0,00296
SO_4	0,027	0,0019	0,0134	0,0289	0,028	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$3,75 \cdot 10^{-5}$	0,00155
Mg	0,0485	0,0035	0,052	0,0259	0,053	$1,36 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,00263
Fe	0	0,00102	0	$9,38 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$4,87 \cdot 10^{-4}$
Au	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$8,7 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$5,6 \cdot 10^{-10}$	$1,57 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-11}$	$2,2 \cdot 10^{-10}$
Mn	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$7,65 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$6,48 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$7,79 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-8}$	$3,28 \cdot 10^{-6}$
Au/Fe (Mol)	-	$8,53 \cdot 10^{-7}$	-	$5,97 \cdot 10^{-7}$	$1,57 \cdot 10^{-2}$	$5,17 \cdot 10^{-6}$	$4,44 \cdot 10^{-4}$	$4,52 \cdot 10^{-7}$
Au/Fe (Mas)	-	$3 \cdot 10^{-6}$	-	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$5,52 \cdot 10^{-2}$	$1,82 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-3}$	$1,59 \cdot 10^{-6}$

Tableau 9 – Résultats d'analyse des particules par activation neutronique

Résultats en μg /fraction d'échantillon ; SR3-1, 8 l filtrés ; SR3-2, SR4-1 et 2, 2 l filtrés ; n : fraction d'échantillon analysé ; Au/Fe : rapport massique

a)	SR3-1	SR3-2	SR4-1	SR4-2	blanc filtre
Au	0,0005	<0,0003	<0,001	<0,0005	0,0001
Fe	36	14	16	37	<4
Mn	0,31	<0,2	0,4	0,4	0,014
Na	1040	1250	1290	1280	7,2
Cl	1600	1930	2070	1840	2,4
Mg	130	93	130	150	<3
Ca	61	42	67	53	<4
Al	3,1	0,5	0,7	0,44	0,11
Au/Fe	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<7,5 \cdot 10^{-5}$	$<1,5 \cdot 10^{-5}$	-

b)	ST1			ST2		
	F1	F2	F3	F1	F2	F3
n	1/32	1/32	1/16	1/64	1/64	1/64
Au	$<3 \cdot 10^{-4}$	$<6 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Fe	1160	1630	64	470	1060	3680
Mn	12,8	11	8,6	3,6	11	19,4
Na	500	37	46	126	97	138
Cl	689	52	58	118	104	<5
Mg	79	49	33	63	100	197
Ca	1110	1470	273	900	3400	20400
Al	38	19	35	124	198	418
Cu	7,5	4,2	3,9	9,7	31	11
Zn	590	1100	5	25	159	1,8
Au/Fe	$<2,5 \cdot 10^{-7}$	$<3,6 \cdot 10^{-7}$	$<8 \cdot 10^{-6}$	$8,5 \cdot 10^{-7}$	$6,6 \cdot 10^{-7}$	$1,09 \cdot 10^{-7}$

les pièges à sédiment de la zone DEP13°N. Dans le tableau 11, nous donnons les résultats obtenus sur les particules minérales recueillies à Milos à la sortie du forage et les résultats obtenus pour le dosage de l'or sur les tourbes de l'île de la Possession.

Les résultats obtenus pour les eaux de la zone DEP13°N montrent qu'il y a un très net enrichissement en or des solutions par rapport à l'eau de mer prise comme valeur de référence. Parmi les échantillons les plus riches en or, 24G2 et 26G2 ont un caractère hydrothermal très marqué. Ils possèdent des teneurs en Mg faibles et des concentrations en Mn élevées (MICHARD *et al.*, 1984). La valeur élevée de l'or dissous dans l'échantillon 24G0 nous amène à nous poser quelques questions. En effet, cet échantillon ne semble pas avoir un caractère hydrothermal très marqué, bien qu'il possède une légère anomalie en Mn dissous ; il est *a priori* considéré comme un échantillon d'eau de mer par MICHARD *et coll.* (1984). La valeur trouvée pose donc un problème. Trois hypothèses peuvent être formulées pour expliquer cette valeur élevée :

- une source externe d'or a contaminé l'échantillon ;
- l'or déterminé n'est pas uniquement de l'or dissous, mais peut être un mélange entre de l'or effectivement en solution et de l'or qui proviendrait des particules minérales présentes de façon aléatoire dans certains des échantillons, comme le font remarquer MICHARD *et al.* (1984) ;
- il s'agit effectivement d'or dissous en solution et il faut alors trouver un mécanisme expliquant une telle concentration en or.

Compte tenu de la qualité des prélèvements et des précautions prises lors de l'analyse des échantillons, la première hypothèse est écartée. La seconde hypothèse pourrait être la bonne dans la mesure où un dépôt a été observé au fond du flacon de stockage de cet échantillon avant son analyse. Ce dépôt a été analysé conjointement à la phase liquide. Il pourrait être composé de particules transférées lors du stockage des

échantillons (MICHARD *et al.*, 1984). Cependant ce dépôt pourrait aussi résulter de la précipitation d'une phase solide postérieurement au stockage. Ceci est d'autant plus probable que les échantillons n'ont pas été acidifiés en vue de leur stockage. Le pH de cet échantillon mesuré à bord était égal à 6,9. A un tel pH, des précipitations secondaires peuvent avoir lieu durant la période de stockage. De plus, une activité bactérienne peut se développer et modifier la composition chimique de l'eau. Le calcul de solubilité de l'or dans les conditions physico-chimiques de la solution au moment de son prélèvement devrait permettre de confirmer ou de rejeter cette hypothèse.

Bien qu'aucun dépôt n'ait été observé pour l'échantillon 32G0, celui-ci possède une valeur légèrement plus élevée que celle de l'eau de mer. Cet échantillon est considéré comme un témoin de la composition de l'eau de mer locale. Il est possible que, comme dans le cas du manganèse, un fond géochimique élevé en or accompagne le panache hydrothermal.

MICHARD *et al.* (1984) proposent, dans leur étude, que l'échantillon 24G2 soit le plus représentatif du pôle hydrothermal. Ils se basent sur la composition chimique de cet échantillon et tracent des droites de mélange qui leur permettent de calculer la composition chimique du pôle hydrothermal pur. Nous avons obtenu le même type de droite de mélange en traçant le diagramme $Au = f(Mg)$ présenté dans la figure 18. Dans un tel diagramme les points représentant les échantillons 24G2, 26G2 et 32G0 s'alignent parfaitement. Nous proposons donc, en extrapolant la droite à l'origine, une valeur pour la concentration en or du pôle hydrothermal pur : $1.10^{-9} M \pm 0.2$.

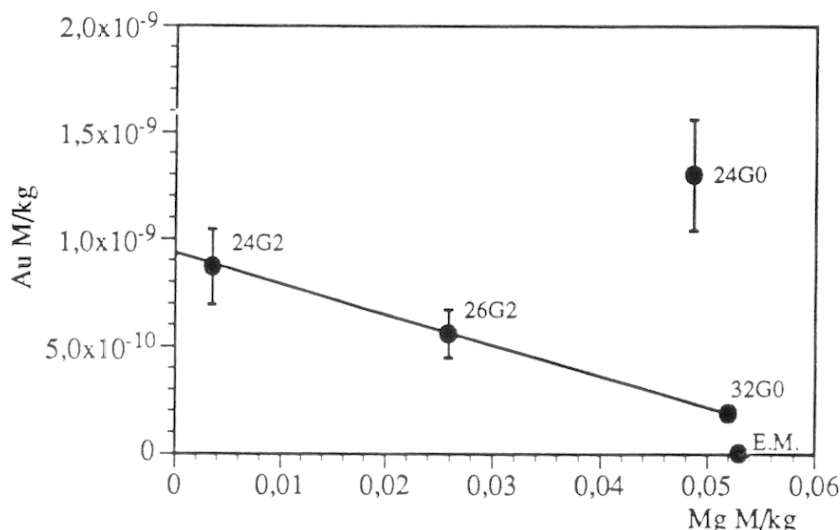


Fig.18 - Concentration en or dissous en fonction de la concentration en Mg dissous des eaux

Il n'existe actuellement qu'une seule équipe de recherche qui a déterminé les teneurs en or de solutions hydrothermales sous-marines du type de celles rencontrées à 13°N associées à des rides océaniques. Ces résultats sont ceux présentés par HALL *et al.* (1988). Les valeurs trouvées par ces auteurs sont présentées dans le tableau 10. La zone échantillonnée est localisée à 49°45'N-130°16'W (Southern Explorer Ridge). Malheureusement les auteurs ne donnent aucun renseignement sur la composition chimique des eaux, à part les teneurs en Sb et As et les températures. Il est donc difficile de connaître exactement quelles sont les proportions de mélange entre l'eau de mer et le pôle hydrothermal. Il faut toutefois noter que les valeurs trouvées par cette équipe sont nettement inférieures aux nôtres. L'environnement dans lequel ont été prélevées ces eaux est peut-être moins favorable au transport de l'or en solution.

Les concentrations en or de certains échantillons de particules récupérées sur les filtres et dans les pièges à sédiment sont bien inférieures à la limite de détermination de la technique analytique utilisée. Cependant, la valeur du rapport entre différents éléments peut apporter des éléments d'information. Deux échantillons ont des concentrations supérieures à la limite de détermination de la méthode, et des concentrations en or peuvent être calculées pour ces échantillons. Il s'agit des particules (toutes tailles confondues) récupérées

Tableau 10 – Concentrations de l'or dans les matériaux océaniques

Crocket et Kuo (1979)	Hannington <i>et al.</i> (1986)							
boue calcaire :Au = 2,14 ± 1ppb	sulfures plancher océanique 21°N			MORB				
Globigerina (86%CaCO3)	moyenne		domaine					
Au = 1,17 ± 0,54ppb	Au (ppb)	150	30-200	1,2				
boue siliceuse	Fe %	11,87	1-26	8,6				
Au = 0,85 ± 0,3ppb	Au/Fe massique	1.10 ⁻⁶	7,5.10 ⁻⁷ - 3,3.10 ⁻⁵	1,4.10 ⁻⁸				
argile pélagique								
Au =1,63 ± 0,54ppb								
Hall <i>et al.</i> (1988) Southern Explorer Ridge, résultats en mole/kg pour les fluides, E.M. = eau de mer								
	fluides			particules sur filtres 0,22µm				
T°C	Au	As	Sb	T°C	Au µg/kg	As mg/kg	Sb mg/kg	Fe% Au/Fe
306	2,95.10 ⁻¹¹	1,52.10 ⁻⁷	1,60.10 ⁻⁹	306	150	53	7	1,7 8,82.10 ⁻⁶
				291	60	9	1	0,9 6,66.10 ⁻⁶
85	2,6.10 ⁻¹¹	2,13.10 ⁻⁸	2,5.10 ⁻⁹	85	450	112	22	1,5 3.10 ⁻⁵
				45	140	7	<1	0,4 3,5.10 ⁻⁵
E.M.	1,57.10 ⁻¹¹	2,13.10 ⁻⁸	<1,64.10 ⁻⁹	25	130	17	4	1,3 10 ⁻⁵

Tableau 11 – Composition chimique des produits gélatineux précipités à la sortie du séparateur de Milos 2 et concentration en or des tourbes des îles Crozet

% masse	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
S	33,6	33,49	33,97	34,97	37,02	52,29	51,59	52,37	52,5	53,3
Fe	15,38	15,85	13,67	15,31	56,29	13,73	14,01	12,1	13,38	46,53
Zn	43,68	45,07	45,58	44,94	-	33,34	34,05	35,23	33,56	-
Au	-	0,14	0,09	0,23	0,19	-	0,03	0,02	0,6	0,04
Au (ppb)	T1 0,8	T2 0,5	T3 <0,5	T4 0,8						

dans le piège à sédiment déployé sur la plus grande période de temps (ST2) et des particules analysées sur le filtre intégrant la palanquée (SR3-1) sur 150 m. Avant de pouvoir discuter les résultats et les teneurs en or des divers échantillons, il est nécessaire de connaître les pourcentages massiques des différentes fractions (biogène, hydrothermale, argileuse). La connaissance des concentrations respectives en or des fractions permettra de calculer la concentration de la phase hydrothermale qui contribue à la teneur en or total mesurée dans les échantillons. Le calcul des proportions des différentes fractions a été fait de la manière suivante.

Les phases minérales observées et décrites par BOULÈGUE *et al.* (1983) et JEDWAB et BOULÈGUE (1984, 1986) sont essentiellement des carbonates biogéniques, des sulfures, des oxydes de fer et quelques minéraux argileux. La masse de chacun des composants a été calculée. Les carbonates ont été assimilés à du CaCO₃, le NaCl a été mesuré directement par activation neutronique, les oxydes de fer et la pyrite sont assimilés à l'espèce Fe(OH)₃, les autres sulfures assimilés à ZnS et CuS et les phases restantes sont modélisées par Al(OH)₃ + Mg(OH)₃. La silice n'ayant pas été dosée, il faudra en tenir compte en ajoutant un facteur de correction dans le calcul final de la masse totale. La masse des carbonates est estimée en multipliant la teneur en Ca de l'échantillon par le rapport R [$R = (\text{masse molaire de CaCO}_3) / (\text{masse molaire de Ca})$], soit $R = 2,5$. Le même calcul est effectué pour chacune des fractions avec les rapports suivants : masse Fe(OH)₃ $R = 1,9$; masse ZnS + CuS $R = 1,5$; masse Al(OH)₃ $R = 2,9$ et masse Mg(OH)₂ $R = 2,4$.

Le facteur de correction suivant est appliqué à la fin du calcul :

$$\sum_{\text{tot}} = \sum_{\text{part. calc}} + 2 \cdot \Delta \quad \text{avec} \quad \Delta = \sum_{\text{elt mes.}} - \sum_{\text{part. calc.}}$$

Puis les résultats sont multipliés par l'inverse de la fraction d'échantillon analysée. Les résultats obtenus pour chacune des fractions sont présentés dans le tableau 12 et représentés dans la figure 19. Les mêmes types de calculs ont été effectués pour les particules analysées sur les filtres. Les résultats sont présentés dans le tableau 12.

Ces différentes proportions connues, il est possible de calculer la concentration en or de la fraction purement hydrothermale de la manière suivante :

$$\sum Au = Au_{\text{carbonate biogène}} + Au_{\text{hydrotherm.}} + Au_{\text{argiles}}$$

ou encore

$$[Au]_{\text{tot}} = \% \text{CaCO}_3 \cdot [Au]_{\text{carbonate}} + \% \text{Fe, Zn, Cu} \cdot [Au]_{\text{hydrotherm.}} + \% \text{Al(OH)}_3, \text{Mg(OH)}_2 \cdot [Au]_{\text{argiles}}$$

Les données nécessaires aux calculs sont présentées dans le tableau 10. Parmi ces valeurs, la teneur en or de la fraction carbonatée biogène retenue est 1,2 ppb ; pour la fraction argileuse, nous avons choisi la valeur de 1,6 ppb. Dans ce même tableau nous avons ajouté les teneurs en or mesurées sur des particules récupérées sur des filtres ayant servi au conditionnement des échantillons d'eaux analysés par HALL *et al.* (1988).

Une concentration en or égale à 130 ppb a été calculée pour la fraction hydrothermale récupérée dans le piège à sédiment ST2. Pour les autres échantillons, le calcul n'a pu être fait par manque de données

Tableau 12 – Pourcentage des différentes fractions minérales dans le matériel récupéré sur les filtres et sur les pièges à sédiment

* en μg ; Au/Fe Mas = rapport massique

	ST1	ST2	SR1	SR2	SR4-1	SR4-2
Masse éch(g)	0,511	4,88	3,195*	3,537*	3,09*	3,768*
Flux $\text{mg/m}^2/\text{j}$	32,2	14,7				
Masse %						
frac.>1mm	46,5	5				
$63\mu < \text{frac} < 1\text{mm}$	50	16				
frac < 63μ	3,3	79				
Masse%						
CaCO_3	42,5	81	4,8	3	4,2	3,5
Fe,Zn,Cu	44,7	14	2,2	0,8	1,1	3,8
$\text{Al(OH)}_3 + \text{Mg(OH)}_2$	1,4	3	10	6,2	8	9,6
NaCl	-	-	83	90	86	83
Au (ppb)	<31	19,7	125,2	<56,5	-	<106
Au/Fe	$<2,1 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$<2,1 \cdot 10^{-5}$	$<7,7 \cdot 10^{-5}$	$<1,4 \cdot 10^{-5}$

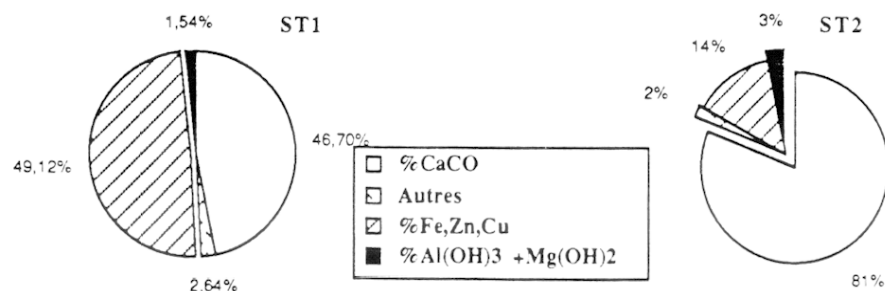


Fig.19 – Pourcentage des différentes espèces minérales

concernant la teneur en or de l'échantillon. Les résultats obtenus montrent que la fraction hydrothermale récupérée sur le piège à sédiment ST2 possède une concentration en or comparable à celle rencontrée dans les sulfures hydrothermaux océaniques (tableau 10). Cependant le rapport Au/Fe (3.10^{-7}) est plus faible dans les particules de ST2 que dans les sulfures (5.10^{-6}). Ce rapport plus faible pourrait résulter de la formation de ces particules à partir d'une solution appauvrie en or ou bien il pourrait être le résultat d'une incorporation préférentielle du fer au cours de la formation de ces particules.

Il faut aussi remarquer que les sulfures hydrothermaux ont un rapport Au/Fe qui est très voisin de celui des échantillons d'eaux possédant le caractère le plus hydrothermal (24G2 et 26G2, tableau 8).

Les concentrations en or des particules récupérées sur les filtres ayant servi au conditionnement des eaux sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour la fraction hydrothermale recueillie sur le piège à sédiment (ST2). Elles sont aussi tout à fait en accord avec les résultats obtenus par HALL *et al.* (1988) (tableau 10). Le rapport Au/Fe est lui aussi du même ordre de grandeur (1.10^{-5}) que celui trouvé par HALL *et al.* (1988). Par contre, ce rapport est supérieur à celui calculé pour les particules récupérées dans le piège à sédiment (ST2) et pour les échantillons d'eaux à caractère hydrothermal. Il pourrait résulter de la formation de ces particules à partir d'une solution enrichie en or par rapport à celle responsable de la teneur en or rencontrée dans les sulfures hydrothermaux. Il pourrait aussi s'agir d'une incorporation préférentielle de l'or par rapport au fer durant la formation des particules. Cette incorporation préférentielle pourrait s'expliquer par une plus grande stabilité des complexes du fer en solution par rapport à ceux de l'or dans les conditions de formation des particules.

2. Le forage de Milos et l'île de la Possession

L'analyse de l'eau du forage profond de Milos montre que celle-ci est fortement enrichie en or. La teneur mesurée est du même ordre de grandeur que celle estimée pour le pôle hydrothermal de la zone DEP13°N. Les particules analysées par microsonde montrent un net enrichissement en or. Sur la base de ces résultats, il est difficile de savoir si elles se sont formées à la sortie du séparateur de par la modification des paramètres physico-chimiques, ou bien si elles se sont formées en profondeur dans l'aquifère hydrothermal. Les calculs de solubilité permettront peut-être d'apporter des éléments de réponse.

En comparaison, les eaux échantillonnées dans l'île de la Possession sont beaucoup moins enrichies en or (10 fois moins). Il faut toutefois noter que l'eau la plus enrichie est celle qui est la plus minéralisée. Cette source carbogazeuse est probablement alimentée par un réservoir plus chaud en profondeur. Durant la remontée en surface, cette eau réagit avec les laves et acquiert une minéralisation plus importante que l'échantillon BR1 qui provient d'un ruisseau de surface. La température mesurée à la surface n'est pas forcément représentative de celle du réservoir en profondeur. Les calculs géothermométriques effectués à l'aide des géothermomètres Na/K, quartz et calcédoine (voir données en annexe B) donnent respectivement des températures de 294, 125 et 64°C. Ces données, bien que très dispersées, indiquent un caractère hydrothermal marqué pour cet échantillon.

Un résultat important acquis dans cette étude est l'absence de toute accumulation d'or dans les tourbières acides ($3 < \text{pH} < 4$) de l'île. Il semblerait donc que dans un tel environnement la matière organique ne puisse piéger l'or dissous, soit que l'or est complexé de manière très stable, soit que la matière organique ne possède pas de sites actifs susceptibles de fixer l'or durant le passage des solutions. L'analyse des tourbes échantillonnées dans la vallée lessivée par les deux échantillons d'eau a montré qu'aucune fixation d'or à partir de ces solutions enrichies n'avait eu lieu. Cette absence de fixation est peut-être le résultat de l'absence de sites disponibles pour fixer l'or présent en solution. En effet, dans les conditions de pH acide de ces tourbières, la majeure partie des sites de fixation de la matière organique ne sont pas dissociés de par l'excès de protons en solution (STUMM et MORGAN, 1981). L'inhibition des sites actifs par les protons empêche ceux-ci de réagir avec l'or en solution. Compte tenu du peu de données disponibles pour cette partie de notre étude, il est difficile d'aller plus loin dans l'interprétation de nos résultats.

IV – DISCUSSION

1. Les mécanismes de transport de l'or dans les solutions

Les modèles de transport basés sur les données thermodynamiques proposent que l'or soit transporté sous forme de complexes chlorurés ou sous forme de complexes d'espèces réduites du soufre en solution (ex : HS^-). Nous avons dans un premier temps calculé la solubilité de l'or en fonction des deux espèces de ligands : Cl^- et HS^- dans les conditions régnant au lieu de prélèvement de nos échantillons. Les données thermodynamiques utilisées pour ces calculs sont celles de SEWARD (1973), et celles de SHENBERGER et BARNES (1989) pour l'espèce $\text{Au}(\text{HS})_2^-$. Les données de HELGESON (1969) ont été utilisées pour les complexes AuCl_2^- et AuCl_4^- (annexe B). Les divers paramètres physico-chimiques utilisés pour ces calculs ont été choisis de la façon suivante :

Zone DEP13°N

- Température mesurée par à la sortie d'évents : 300°C (MICHARD *et al.*, 1984).
- pH mesuré à bord du navire au moment du conditionnement des échantillons. La valeur retenue est pH = 4. Cette valeur est celle de l'échantillon 24G2 qui a la composition chimique la plus proche du pôle hydrothermal pur.
- La fugacité en oxygène ($f\text{O}_2$) a été calculée en considérant qu'elle était contrôlée par le tampon redox pyrite-pyrrhotite (BOWERS *et al.*, 1985).
- La concentration en chlorure libre de la solution a été mesurée par MICHARD *et al.* (1984) pour l'échantillon représentatif du pôle hydrothermal 24G2 : $\text{Cl}^- = 0.73 \text{ M/kg}$.
- La concentration en soufre total ($\sum(\text{S})_t$ sulfate non compris) est estimée à 5.10^{-3} M . Les valeurs du pôle hydrothermal pur sont estimées à environ 6.10^{-3} M/kg (MICHARD *et al.*, 1984 ; BOWERS *et al.*, 1985).

Zone Milos

Les paramètres utilisés sont les suivants, d'après LIAKOPOULOS (1987) : $T^\circ = 330^\circ\text{C}$; pH = 4,55 ; $\text{Cl}^- = 2.4 \text{ M}$; $\log(f\text{O}_2) = -21,65$ pour l'échantillon recueilli à la sortie du séparateur. Pour son étude, LIAKOPOULOS (1987) a reconstitué artificiellement le réservoir profond en mélangeant la vapeur condensée à une fraction de l'eau hydrothermale pure sur laquelle l'or a été déterminé. La principale différence se situe au niveau de la concentration en chlorure libre de la solution qui est plus faible dans ce cas : $\text{Cl}^- = 1,6 \text{ M}$. Dans les deux cas, les teneurs en $\sum(\text{S})_t$ des solutions ont été calculées à partir de l'équilibre $\text{HS}^-/\text{SO}_4^{2-}$ et de l'équilibre avec la pyrite. Le détail du calcul est donné en annexe B. Les teneurs obtenues sont $\sum(\text{S})_t = 1,2.10^{-4} \text{ M}$ pour l'échantillon analysé et $\sum(\text{S})_t = 6.10^{-5} \text{ M}$ pour le réservoir reconstitué.

Pour ce qui est des eaux prélevées sur l'île de la Possession, ce type de calcul n'est pas envisageable par manque de données sur les équilibres entre l'eau et la roche, tant en surface que dans le réservoir profond alimentant la source carbogazeuse.

Les résultats obtenus après calculs sont donnés dans le tableau 13 et représentés dans la figure 20. En plus du calcul de la solubilité thermodynamique, nous avons calculé le pourcentage des différentes espèces de l'or dissous. Les résultats font ressortir deux modes de transport principaux suivant le contexte. Dans le cas de Milos, l'or est transporté sous la forme d'un complexe chloruré (AuCl_2^-). Dans le cas de la zone DEP13°N, les espèces responsables du transport en solution sont $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ (79 %) et AuCl_2^- (21 %). Comme le laissaient prévoir les modèles thermodynamiques, en présence d'une quantité importante de H_2S ou de HS^- en solution, la solubilité de l'or est contrôlée par ces espèces en solution. Par contre, en présence de solutions très chargées en chlorure libre, les complexes aurochlorurés sont dominants et permettent le transport de l'or en solution. Il faut cependant remarquer que, dans l'échantillon provenant du forage de Milos, la teneur mesurée est très inférieure à la solubilité calculée dans les deux cas de figure. Ce résultat suggère que la concentration en or des fluides de certains systèmes hydrothermaux est fortement dépendante de la concentration en or des roches lessivées par les solutions (SEWARD, 1984). Cette concentration peut dépendre aussi du rapport eau/roche du système hydrothermal.

Dans le cas de la zone DEP13°N, la valeur calculée de la solubilité est très voisine de la valeur mesurée. Il est envisageable de calculer la quantité relative d'or extraite du basalte. Les tholéiites océaniques lessivées

Tableau 13 – Solubilité thermodynamique en M de l'or et spéciation dans les échantillons

	$\text{Au}(\text{HS})_2^-$	AuCl_2^-	AuCl_4^-	$\Sigma \text{ Au mesuré}$
24G ₂	8.10^{-10}	$9,8.10^{-11}$	4.10^{-30}	$8,57.10^{-10}$
Milos E.H.	$8,2.10^{-11}$	$4,2.10^{-8}$	8.10^{-23}	$1,2.10^{-9}$
Milos R.P.	2.10^{-11}	$1,9.10^{-8}$	$1,6.10^{-23}$	-
Spéciation en %				
24G ₂	79	21		
Milos E.H.		100		

DEP 13°N 24G₂: $T^\circ = 300^\circ\text{C}$; $\Sigma \text{S} = 5.10^{-3} \text{ M}$; $\Sigma \text{Cl} = 0,73 \text{ M}$.

Milos Eau Hydrothermale (Milos E.H.): $T^\circ = 330^\circ\text{C}$; $\Sigma \text{S} = 1,2.10^{-4} \text{ M}$; $\Sigma \text{Cl} = 2,4 \text{ M}$.

Milos Réservoir Profond (Milos R.P.): $T^\circ = 330^\circ\text{C}$; $\Sigma \text{S} = 6.10^{-5} \text{ M}$; $\Sigma \text{Cl} = 1,6 \text{ M}$.

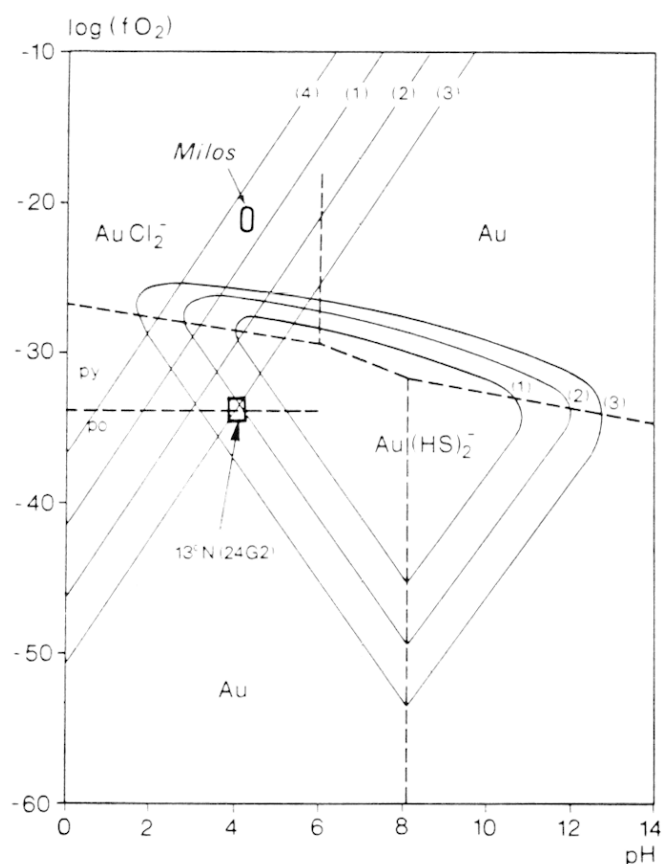


Fig.20 – Système $\text{Au-H}_2\text{O-Cl-S}$ à 300°C et 500 bars

- (1) $\Sigma \text{Au} = 10 \text{ nM}$;
- (2) $\Sigma \text{Au} = 1 \text{ nM}$;
- (3) $\Sigma \text{Au} = 100 \text{ pM}$, $\Sigma \text{Cl} = 0,1 \text{ M}$, $\Sigma \text{S} = 5 \text{ mM}$;
- (4) $\Sigma \text{Au} = 100 \text{ nM}$, $\Sigma \text{Cl} = 1,6 \text{ M}$

par la circulation hydrothermale ont des teneurs mesurées en or avoisinant 1,8 ppb (tableau 10). Il nous est donc possible, à l'aide de la formule suivante donnant le rapport eau/roche, d'en proposer une estimation :

$$\text{eau/roche} = \text{CrF} - \text{CRA}/\text{CEH} - \text{CEM}$$

où CrF , CRA , CEH et CEM sont respectivement les concentrations en or de la roche fraîche, de la roche altérée, de l'eau hydrothermale et de l'eau de mer. Si l'on utilise la valeur du rapport eau/roche donnée par MICHARD *et al.* (1984), calculée à partir des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau hydrothermale et de la roche

lessivée, il est possible de calculer le pourcentage d'or lessivé dans les basaltes océaniques par la circulation hydrothermale. Pour $E/R = 5,4$ la quantité d'or lessivé est égale 59 % de la quantité d'or initiale stockée dans le basalte. Si le rapport E/R s'avère être le bon, ce résultat montre que le processus d'extraction de l'or des basaltes par les chlorures et les espèces du soufre en solution est très efficace. Dans un tel contexte, des roches à faible teneur en or peuvent par lessivage donner naissance à des gisements secondaires avec des concentrations en or non négligeables.

Dans le cas de Milos, il est possible de comparer les valeurs obtenues à la solubilité calculée par DRUMMOND et OHMOTO (1985) pour les systèmes hydrothermaux où il y a démixtion entre la phase vapeur et la phase fluide, comme cela est le cas à Milos (LIAKOPOULOS, 1987). Dans des conditions voisines de celles de Milos : $T^{\circ} = 330^{\circ}\text{C}$, une faible concentration en sulfate, $4 < \text{pH} < 5$ et une fraction de vapeur représentant 40 % du réservoir profond, la solubilité calculée par DRUMMOND et OHMOTO (1985) dans le cas d'un système fermé est égale à : $5 \cdot 10^{-7} \text{ M/kg H}_2\text{O}$. Cette valeur est très supérieure à celle mesurée dans l'échantillon. La valeur du rapport eau/roche dans le cas de Milos n'est pas connue. Il est donc difficile de discuter son influence sur la concentration en or dissous de la solution. La différence entre les deux valeurs peut aussi provenir de la précipitation d'une partie du stock d'or dissous au cours de la remontée du fluide vers la surface. La valeur mesurée ne serait alors pas représentative du réservoir profond.

Pour l'île de la Possession, la source d'or est peut-être localisée dans les laves formant l'île. Le lessivage de ces roches par les eaux chaudes provoquerait la solubilisation de l'or des roches. La nature du complexe responsable du transport est difficile à déterminer. Compte tenu des faibles teneurs en chlorures libres des solutions et des pH relativement proches de la neutralité, il est peu probable que l'or soit complexé par les chlorures libres en solution. Si des sulfures sont présents dans la roche mère porteuse de la source d'or, l'or pourrait être transporté en solution par une espèce métastable du soufre résultant de l'oxydation des sulfures. L'augmentation de la teneur en sulfate pour la source BR2 pourrait s'expliquer par la présence de sulfures lessivés, aucun sulfate n'étant décrit dans ce contexte. Une origine marine (embruns) pour ces sulfates est envisageable dans la mesure où le rapport Na/Cl pour cet échantillon (0,99) est voisin de celui de l'eau de mer (0,87). Mais le rapport SO_4/Cl très supérieur à celui de l'eau de mer ne vient pas supporter cette hypothèse.

Une des informations importantes pour pouvoir mieux comprendre les valeurs mesurées dans nos divers échantillons est la connaissance de l'évolution des paramètres physico-chimiques au cours du trajet de la solution, soit vers la surface (Milos), soit lors de son mélange avec une solution de nature chimique différente (DEP13°N mélange avec l'eau de mer). Cette information permettra de proposer des mécanismes de précipitation de l'or à partir des solutions et d'apporter des éléments de réponse expliquant les diverses teneurs mesurées dans les phases solides.

2. Les mécanismes de précipitation

Une modélisation du mélange entre l'eau de mer froide et l'eau hydrothermale expulsée par les événements a été faite par BOWERS *et al.* (1985). Dans ce modèle, l'évolution de la température est une fonction linéaire des proportions relatives des deux solutions. La modélisation est effectuée jusqu'à une température de 25°C où les proportions relatives d'eau de mer et d'eau hydrothermale sont de 14 pour 1. Les sulfures en solution et les sulfates ne sont jamais à l'équilibre. Dans notre calcul, la teneur en $\sum(\text{S})_t$ diminue principalement en fonction de la quantité de sulfure qui précipite et comme une fonction linéaire des proportions des deux solutions, avec $\sum(\text{S})_t = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ pour le pôle hydrothermal et $\sum(\text{S})_t = 0$ pour l'eau de mer. Grâce à la connaissance de ces divers paramètres calculés ($f\text{O}_2$, pH, $\sum(\text{S})_t$), il est possible, avec les données thermodynamiques présentées dans l'annexe B, de tracer les variations de la solubilité thermodynamique de l'or en fonction de l'évolution de la solution hydrothermale avec son mélange avec l'eau de mer froide. L'évolution des divers paramètres et le mode de calcul sont donnés en annexe B. L'évolution des divers paramètres est représentée dans la figure 21. Les chlorures ont été pris en compte dans la modélisation de la solubilité de l'or pour les températures les plus hautes : 350°C et 300°C . Pour des températures plus basses, la solubilité thermodynamique des chlorures d'or devient négligeable ($s < 10^{-11} \text{ M}$).

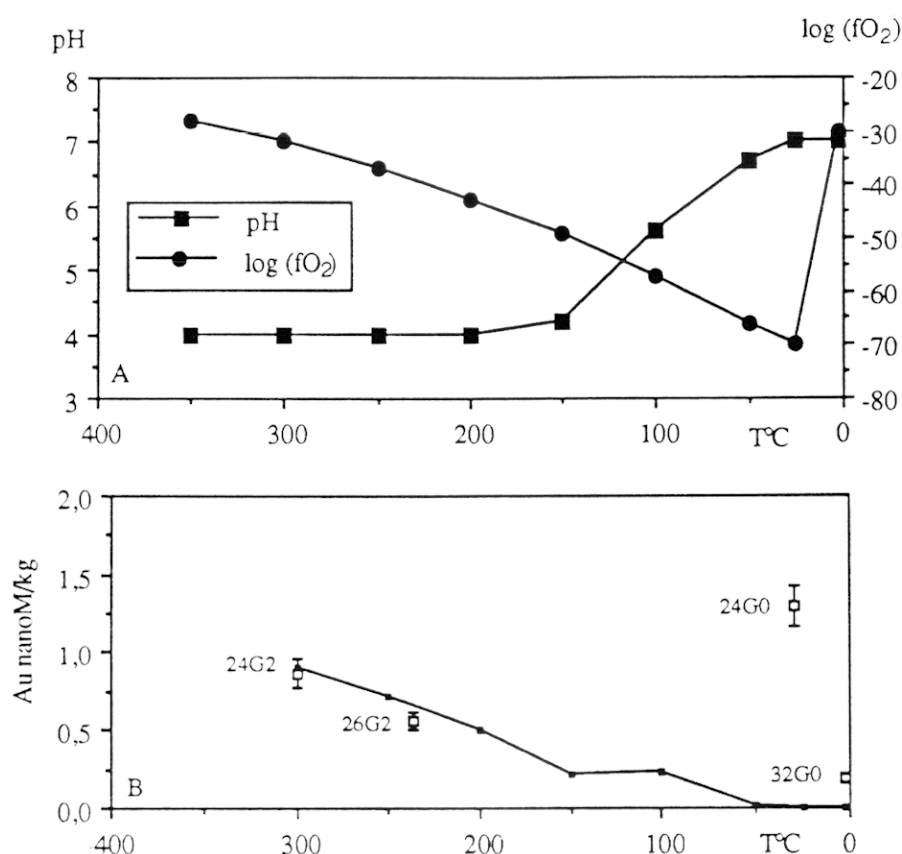


Fig.21 – A : Evolution du pH et de la fugacité en oxygène (d'après BOWERS *et al.*, 1985) ; B : évolution de la solubilité thermodynamique de l'or en fonction de la température

La figure 21 suggère plusieurs remarques. Le profil de solubilité de l'or est comparable à ceux obtenus pour les éléments comme le fer, le cuivre et le zinc par BOWERS *et al.* (1985). Dans les diagrammes tracés sur le même modèle, les teneurs en solution des divers éléments décroissent avec la température. Passé 150°C, les teneurs calculées pour ces éléments sont très faibles, la majeure partie ayant précipité sous forme de sulfure.

Pour replacer nos échantillons dans un tel diagramme, nous avons calculé la température de ceux-ci lorsque la valeur de la température n'était pas connue. Pour l'échantillon 26G2, une température de 250°C est calculée à l'aide des géothermomètres quartz, Na/K et Na/Li (annexe B) ainsi qu'à l'aide de la proportion de Mg dans l'eau. La température de l'échantillon 24G0 est calculée en utilisant les rapports isotopiques du strontium donnés par MICHARD *et al.* (1984). Une droite de mélange, calculée à partir de ces rapports, nous donne les proportions respectives d'eau hydrothermale et d'eau de mer dans l'échantillon. Puis la température du mélange est calculée à partir de la température de chaque pôle du mélange. Ce calcul se justifie dans la mesure où une relation linéaire entre la température et les proportions du mélange a été utilisée pour le modèle. Le calcul donne une température de 30°C ± 10°C pour 24G0. Elle correspond à un mélange de 9 % d'eau hydrothermale et de 91 % d'eau de mer. L'échantillon 32G0 est considéré, de par sa composition chimique et son rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, comme étant de l'eau de mer locale. Sa température est donc égale à 2°C.

Les échantillons analysés et placés dans la figure 21 suivent assez bien l'évolution théorique calculée. Toutefois, pour être sûr de cette évolution, il nous manque un échantillon qui devrait avoir une température de l'ordre de 100°C pour confirmer l'évolution de la solubilité. Entre les échantillons 24G2 et 26G2, il y a une nette décroissance de la teneur en or. Cette chute ne s'explique pas par un simple effet de dilution. La chute de température correspond à des proportions respectives de l'eau de mer et de l'eau hydrothermale

de 17 % et 83 %. Si un simple effet de dilution contrôlait la teneur en or de 26G2, celle-ci devrait être égale à $7,1.10^{-10}$ M ; or la valeur mesurée est égale à $5,6.10^{-10}$ M. Nous proposons donc que la chute de la concentration en or de nos échantillons, qui ne peut s'expliquer par un simple effet de dilution avec l'eau de mer, est causée par la déstabilisation du complexe $Au(HS)_2^-$ due à la chute de la $\sum(S)_t$, de la température et de la fugacité en oxygène dissous de la solution. Cette chute est provoquée par le contact brutal de l'eau hydrothermale avec l'eau de mer à 2°C et la précipitation des sulfures dans cet intervalle (BOWERS *et al.*, 1985). D'autre part, il est important de noter que la valeur du rapport Au/Fe dans ces deux échantillons est du même ordre de grandeur que celle des sulfures des événements hydrothermaux ou du plancher océanique (tableau 10).

Dans le modèle de BOWERS *et al.* (1985), les sulfures sont formés dans le domaine de température allant de 370°C à 150°C. A partir des rapports égaux Au/Fe dans la phase fluide et la phase minérale, et de la chute rapide de la teneur en or des échantillons d'eaux dans le domaine de température de formation des sulfures, nous proposons que l'or précipitant est incorporé dans les sulfures lors de la rencontre brutale de l'eau hydrothermale avec l'eau de mer à 2°C. Cette incorporation est due à la déstabilisation du complexe $Au(HS)_2^-$ assurant le transport de l'or en solution, de par la modification brutale des paramètres physico-chimiques de la solution ($\sum(S)_t$, T° , fO_2) (SEWARD, 1984). Dans des contextes plus favorables au passage de l'or en solution, pH plus élevé, $\sum(S)_t$ plus importante et chlorinité plus élevée, des concentrations en or plus importantes pourraient être obtenues, et corrélativement des sulfures plus riches précipitant à partir de ces solutions. Les rapports Au/Fe équivalents dans le fluide et dans les sulfures des cheminées ou du plancher océanique viennent confirmer la précipitation de l'or conjointement aux sulfures.

Cependant, lorsque l'on regarde les rapports Au/Fe calculés pour les particules recueillies sur les filtres et dans les pièges à sédiment, nous constatons que les valeurs trouvées sont différentes de celles de l'eau hydrothermale ou des sulfures des cheminées ou du plancher océanique. Il est possible que ce résultat soit dû à l'évolution du rapport Au/Fe lors du mélange entre l'eau de mer et l'eau hydrothermale. Nous avons calculé les valeurs du rapport au cours du mélange. Les résultats sont présentés dans la figure 22.

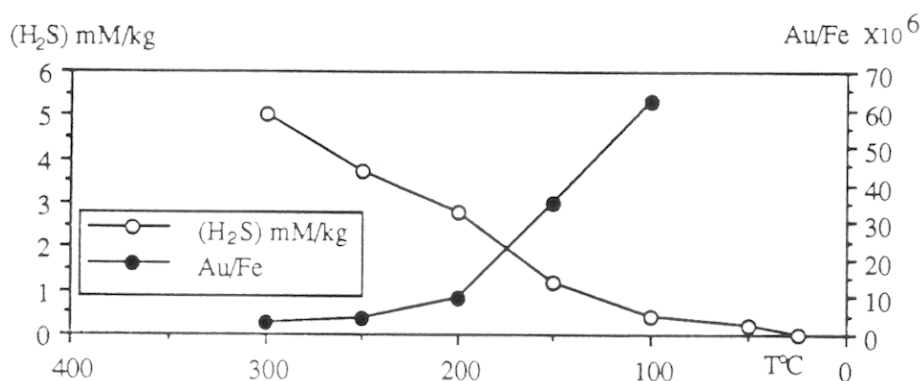


Fig.22 - Evolution de la concentration en H_2S et du rapport Au/Fe

En aucun cas le mélange entre l'eau de mer et le pôle hydrothermal ne peut expliquer la valeur du rapport Au/Fe trouvée pour les particules récupérées dans les pièges à sédiment. Par contre, sur la base du rapport Au/Fe, il est possible que les particules récupérées sur les filtres se soient formées lors du mélange entre l'eau de mer et l'eau hydrothermale. La valeur du rapport Au/Fe est compatible avec celle calculée pour un échantillon ayant une température comprise entre 200°C et 150° C (fig. 22), si l'on suppose qu'il y ait eu conservation du rapport Au/Fe lors de la formation des particules. Cependant ce résultat pose un problème, car il ne permet pas d'expliquer la concentration élevée mesurée. En effet, la concentration d'or des particules est supérieure à celle obtenue pour les sulfures du plancher océanique. Il est difficile d'expliquer comment, à partir d'une solution appauvrie en or par rapport à celle qui est à l'origine des sulfures du plancher océanique, il est possible d'obtenir des particules avec une concentration supérieure à celle des sulfures du plancher océanique.

Une autre hypothèse est possible : ce résultat serait dû à une incorporation préférentielle de l'or par rapport au fer dans les particules. Cette incorporation est difficile à discuter par manque d'études sur les mécanismes d'incorporation de l'or dans les phases solides. Les seules études réalisées jusqu'à maintenant sont celles de BANCROFT et JEAN (1982), JEAN et BANCROFT (1985), et BANCROFT (1988) sur la fixation de l'or, complexé sous forme de chlorure, sur des sulfures à 25°C. Cependant, dans leur travail, ces auteurs ne discutent pas des problèmes d'incorporation d'autres éléments pouvant rentrer en compétition avec Au. Cette hypothèse ne peut donc être actuellement sérieusement écartée.

Une autre hypothèse est envisageable : les particules analysées ont une origine différente, plus profonde. Elles se seraient formées lors de la remontée du fluide hydrothermal pur avant son mélange avec l'eau de mer. JEDWAB et BOULÈGUE (1984) ont trouvé parmi celles-ci des particules de graphite (non biogénique) et des antimoniures. L'origine du graphite, pour ces auteurs, est hydrothermale et il est formé en profondeur dans le basalte, lors de la serpentinisation du basalte à haute température (450°C-500°C). Les particules sont alors transportées par le fluide hydrothermal. Nous pouvons donc aussi envisager une origine profonde pour certaines des particules analysées.

Les conditions profondes de l'hydrothermalisme données par BOULÈGUE et JEDWAB (1984, 1985) permettent de calculer la solubilité de l'or dans cet environnement. A très haute température (450°C-500°C), avec des fugacités en oxygène de l'ordre de $10^{-25,5}$ bars, une chlorinité de 0,8 M et un pH égal à 3,5, la forme responsable du transport de l'or en solution est AuCl_2^- (SEWARD, 1984 ; WOOD *et al.*, 1986).

La valeur calculée, d'après les valeurs de HELGESON (1969), de la solubilité thermodynamique dans de telles conditions est $4,7 \cdot 10^{-6}$ M. Elle est très supérieure aux valeurs calculée et mesurée pour le fluide hydrothermal à sa sortie à l'interface avec l'eau de mer. En prenant la concentration en fer dissous du pôle hydrothermal pur ($[\text{Fe}] = 1800 \mu\text{M}$) donnée par MICHARD *et al.* (1984) et la valeur du rapport Au/Fe des particules, il est possible de calculer la concentration en or dissous de la solution à partir de laquelle ces particules ont pu se former si l'on considère que le rapport Au/Fe est conservé. La valeur de la concentration, 7 nM, est comprise entre la valeur calculée pour les conditions profondes de l'hydrothermalisme et la valeur calculée à 350°C, juste avant le mélange de l'eau de mer et de l'eau hydrothermale. On peut donc penser que la chute de température (500°C - 450°C $\rightarrow$ 330°C) et la baisse de la fugacité en oxygène provoquent la précipitation d'une fraction de l'or en solution et son association aux particules hydrothermales formées et ramonées au cours de la remontée du fluide (JEDWAB et BOULÈGUE, 1984). Cette précipitation s'accompagne d'un changement dans l'espèce responsable du transport de l'or en solution, les complexes chlorurés (AuCl_2^-) sont déstabilisés et ceux des espèces réduites ($(\text{AuHS})_2^-$) du soufre en solution deviennent majoritaires.

Il reste à justifier la valeur plus faible du rapport Au/Fe des particules récupérées dans les pièges à sédiment. Ces particules peuvent avoir plusieurs origines : soit elles ont, elles-aussi, été formées lors de la remontée du fluide avant son mélange avec l'eau de mer, soit elles peuvent provenir du démantèlement de la paroi d'événements hydrothermaux. L'origine profonde semble *a priori* peu probable sur la base du rapport Au/Fe plus faible et des concentrations en or équivalentes à celles rencontrées pour les sulfures du plancher océanique ou des événements hydrothermaux.

Cependant la présence en petite quantité de particules avec une origine profonde ne peut être totalement écartée compte tenu des résultats obtenus par JEDWAB et BOULÈGUE (1984). Nous proposons donc que la majeure partie des particules provient de la destruction partielle des cheminées par les solutions à hautes vitesses qui provoque l'arrachement des particules, qui sont entraînées avec le fluide et qui peuvent participer à des réactions secondaires en solution. Ces réactions secondaires pourraient par exemple permettre l'incorporation de fer à partir de solution appauvrie en or dissous, et ainsi contribuer à la baisse du rapport Au/Fe sans modifier fondamentalement la concentration en or des particules.

Il faut cependant relativiser nos conclusions, car elles sont le résultat d'un échantillonnage limité dans l'espace et dans le temps. Des données sur un nombre plus important et plus représentatif de sulfures et de particules sont nécessaires, compte tenu de la variabilité de la distribution de l'or dans les phases minérales en général.

Dans la partie consacrée aux résultats, nous proposons deux hypothèses pour expliquer la forte concentration en or mesurée dans l'échantillon 24G0. Dans la première nous estimons que cette valeur élevée pouvait être due à la présence de particules de sulfures transférées au cours du conditionnement des échan-

tillons. Dans la deuxième nous proposons que la valeur mesurée correspondait effectivement à une forme de l'or soluble dans notre échantillon. La rapide décroissance de la solubilité thermodynamique avec la baisse rapide de $\sum(S)_t$, la température et la fugacité en oxygène, et le bon accord entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées, nous poussent à écarter la deuxième hypothèse. Il est peu probable que l'or analysé soit de l'or dissous. Nous pensons donc que la valeur élevée de la concentration en or dissous proviendrait de la présence de particules minérales analysées conjointement à la phase fluide.

Dans la première partie de cette discussion nous avons constaté que la concentration en or de l'échantillon provenant du forage Milos 2 était très inférieure à la solubilité calculée dans les conditions du réservoir profond et à celle calculée par DRUMMOND et OHMOTO (1985). Cette valeur pourrait correspondre à une variation de la solubilité due à des modifications du réservoir profond qui n'ont pas été prises en compte dans le calcul de solubilité ou bien à un équilibre secondaire s'établissant au cours de la remontée du fluide vers la surface. La température du fluide à la sortie du forage est égale à 167°C. Nous avons donc recalculé la solubilité de l'or dans les conditions à la sortie du fluide : $\log(fO_2) = -43,17$; $\log(HS^-) = 9,25$; $pH = 5,5$ et $[Cl^-] = 2,4$. Dans de telles conditions, les concentrations respectives des deux espèces susceptibles de transporter l'or en solution sont : $Au(HS)_2^- = 1.10^{-15} M$ et $AuCl_2^- = 1.10^{-14} M$. Ces deux valeurs sont très inférieures à la quantité d'or mesurée dans l'échantillon. La valeur mesurée peut s'expliquer si la remontée de l'eau de forage est suffisamment rapide pour éviter toute rééquilibration lors de la remontée. La valeur obtenue pourrait donc être le témoin d'un état intermédiaire du fluide ; la valeur mesurée pourrait être le résultat de la précipitation d'une partie du stock d'or du fluide au cours de la remontée.

L'or a été analysé, par microsonde électronique, dans des pyrites localisées tout le long du forage et en équilibre avec le fluide (LIAKOPOULOS, 1987) ainsi que dans les sulfures récupérés à la sortie du séparateur où a été prélevé le fluide ; les résultats sont présentés dans le tableau 11. Seuls les pyrites et les sulfures récupérés dans les produits d'aspect gélatineux à la sortie du forage sont enrichis en or. Ce résultat nous laisse penser que l'or en solution n'a pas précipité lors de la remontée de la solution car, compte tenu des solubilités élevées calculées, les pyrites formées en équilibre avec le fluide le long du forage auraient dû incorporer une partie de l'or de solution, comme l'on montré JEAN et BANCROFT (1985).

Deux hypothèses sont alors envisageables : (i) une partie de l'or a précipité en profondeur dans le réservoir ; (ii) une partie de l'or en solution a précipité à la sortie du forage à cause d'une brusque modification des paramètres chimiques et physiques de la solution. La présence d'or dans les particules échantillonnées en surface peut très bien s'expliquer par ces deux mécanismes, dans la mesure où leur origine n'est pas déterminée (LIAKOPOULOS, 1987). La précipitation d'une grande partie du stock d'or en solution dans le réservoir hydrothermal profond peut s'expliquer par la démixtion du fluide en profondeur proposée par LIAKOPOULOS (1987). En effet, DRUMMOND et OHMOTO (1985) montrent que, lorsqu'il y a ébullition et formation d'une phase vapeur, l'exsolution du CO_2 et l'augmentation du pH provoquent le dépôt des métaux complexés par des chlorures. C'est notamment le cas de l'or. Sur la base des données actuelles, il est difficile de conclure quant à l'origine des particules et la localisation de la zone de précipitation de l'or en solution.

3. Calcul de la composante hydrothermale dans le cycle de l'or

L'estimation des flux hydrothermaux est d'une grande importance pour comprendre et calculer les bilans globaux de nombreux éléments chimiques rencontrés dans le système géochimique dynamique qu'est la terre. Jusqu'à maintenant aucune étude n'a proposé une estimation du flux hydrothermal de l'or sur la base de résultats acquis par la mesure de l'or dans le composant hydrothermal.

Grâce à la valeur du flux hydrothermal global d' 3He et la concentration en 3He d'un échantillon représentant le pôle hydrothermal, il est possible de calculer la quantité de solution expulsée par l'hydrothermalisme associé aux dorsales océaniques. La teneur en or du pôle hydrothermal nous permet de calculer le flux d'or d'origine hydrothermale. Le flux d' 3He est donné par JENKINS *et al.* (1978). La teneur en 3He de l'échantillon 24G2 (pôle hydrothermal) est donnée par MICHARD *et al.* (1984). Les valeurs respectives du flux et de la teneur en 3He sont 2,4 ml STP/an et $7,5.10^{-9}$ ml STP/g. Le flux global de solution hydrothermale expulsée est de $3,2.10^{15}$ g/an pour l'ensemble des systèmes hydrothermaux du globe. La concentration estimée en or du pôle hydrothermal est, d'après nos mesures, $10^{-9} M$. Le flux global d'or d'origine hydrothermale serait

donc égal à :

$$F_{Au} = 6,3 \cdot 10^5 \text{ g/an} \quad F_{Au} = 0,63 \text{ T/an}$$

Les particules récupérées sur les pièges à sédiment nous permettent de calculer le flux d'or retombant sur le plancher océanique pour l'ensemble des dorsales océaniques. La masse d'échantillon récupérée en 222 jours d'exposition du piège à sédiment ST2 est de 4,88 g, soit un flux de 14,7 mg/m²/jour ou encore 5,37 g/m²/an. La fraction hydrothermale représente d'après nos calculs (tableau 12) 14 % du flux total, et la teneur en or de cette fraction est de 130 ppb. En admettant que nos échantillons sont représentatifs de l'ensemble des systèmes hydrothermaux, le flux d'or global d'origine hydrothermale retombant sur le plancher océanique serait donc de 10⁻⁷ g/m²/an. Pour pouvoir comparer cette valeur à celle obtenue pour le flux global émis par l'hydrothermalisme aux dorsales, il faut estimer la surface globale des systèmes hydrothermaux actifs. La longueur totale des zones de dorsales actives est d'environ 50 000 km (RONA, 1984). Ces systèmes possèdent des largeurs variables pouvant aller de 1 km à 20 km (RONA, 1984). Une valeur moyenne de 10 km de large a été prise pour notre calcul. La surface totale représente donc 5.10⁵ km² ou 5.10¹¹ m². Cette valeur nous permet de calculer le flux d'or se déposant à proximité de l'ensemble des dorsales : soit 5.10⁴ g/an.

Cette valeur correspond à 20 % du flux hydrothermal global expulsé. Ce chiffre est en accord avec la valeur trouvée par HÉKINIAN *et al.* (1983) qui proposent que seulement 10 % des éléments de transition en solution sont déposés pour former les événements hydrothermaux. La majeure partie de l'or pourrait être dispersée au sein de l'océan dans le panache hydrothermal qui peut être détecté à plusieurs centaines de kilomètres de la zone active (RONA, 1984) et sur une grande portion de la colonne d'eau, comme tendraient à le montrer les particules récupérées sur les filtres qui possèdent une teneur relativement élevée en or.

V - CONCLUSION

Dans cette étude nous avons testé les modes de transport de l'or, dans des conditions de hautes températures et de hautes pressions, proposés d'après l'étude thermodynamique des systèmes Au-Cl-S-eau. Les résultats montrent qu'en présence d'espèces réduites du soufre en solution (H₂S, HS⁻) avec des teneurs importantes ($\sum(S)_t > 10^{-4}$ M) et des concentrations en chlorures libres équivalentes à celle de l'eau de mer, l'or est transporté en solution sous la forme Au(HS)₂⁻. Par contre, lorsque les teneurs en chlorures sont plus importantes (> 2 M), les complexes chlorurés du type AuCl₂⁻ sont dominants et ils contrôlent la solubilité de l'or dans le système hydrothermal. Cependant les concentrations mesurées dans les échantillons peuvent être très inférieures aux solubilités calculées dans les conditions correspondant à l'environnement des échantillons. Les concentrations en or des solutions dépendront de la teneur en or des roches lessivées et aussi du rapport eau/roche dans le système hydrothermal. La modification des paramètres physico-chimiques des solutions des systèmes hydrothermaux provoquera des variations de la solubilité de l'or. La chute de la température, de la concentration du ligand de l'or et de la fugacité en oxygène provoqueront généralement une baisse de la solubilité de l'or et sa précipitation avec les phases minérales en formation. L'augmentation du pH aura des effets différents suivant la nature du complexe de l'or en solution. S'il s'agit de complexes des chlorures, l'augmentation du pH provoquera une chute de la solubilité, alors que, dans le cas des complexes Au(HS)₂⁻ dans le domaine de pH allant de 4 à 7, la solubilité de l'or sera accrue. Les concentrations en or de solutions hydrothermales peuvent chuter de façon importante si la démixtion du fluide hydrothermal en une phase gazeuse et une phase fluide se produit.

Sur la base des rapports eaux/roches connus pour la zone DEP13°N, nous proposons que 58 % du stock initial d'or au sein des basaltes est lessivé lors de la circulation hydrothermale. La composante hydrothermale du flux de l'or est calculée à partir des teneurs mesurées dans nos échantillons. La valeur calculée est 6,3.10⁵ g/an. La fraction de ce flux global retournant par sédimentation sur le plancher océanique à proximité immédiate des dorsales est estimée à 5.10⁴ g/an, soit 20 % du flux hydrothermal global.

Chapitre IV

ÉTUDE DU TRANSPORT DE L'OR EN MILIEU SUPERGÈNE SOUS CLIMAT TEMPÉRÉ (RÉGION D'ALÈS, CÉVENNES)

I – INTRODUCTION

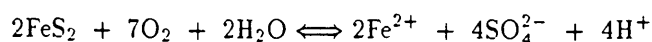
L'étude thermodynamique du système Au-S-H₂O à 25°C a montré que les thiosulfates étaient potentiellement les meilleurs ligands pour assurer le transport de l'or en solution. Le domaine de stabilité du complexe formé couvre une grande partie des valeurs de pe et pH des eaux rencontrées dans les environnements supergènes. Nous avons voulu contrôler, à partir de données acquises sur le terrain, si ce modèle de transport de l'or pouvait être pertinent. Nous présentons dans ce chapitre les résultats obtenus sur le transport de l'or dans une petite rivière lessivant des sulfures aurifères sous un climat tempéré dans la région d'Alès (Cévennes). Nous discuterons brièvement les conditions physico-chimiques résultant du lessivage des sulfures, puis nous présenterons la zone étudiée. Ensuite, avec l'aide de la connaissance des divers paramètres chimiques des solutions, nous proposerons un mécanisme de transport pour expliquer les concentrations en or mesurées dans nos échantillons. L'analyse des particules récupérées sur les filtres après traitement des eaux nous permettra de contrôler le dépôt de l'or à partir des solutions. Grâce à la connaissance des débits des solutions aux divers points de prélèvement, il nous est possible de calculer les bilans de transport et de dépôt, et ainsi de contrôler les mécanismes proposés plus haut.

II – MODÉLISATION DU LESSIVAGE DE L'OR LOCALISÉ DANS DES SULFURES

Les conditions résultant de l'oxydation des sulfures sont variables suivant la nature du sulfure oxydé et de l'environnement dans lequel a lieu l'oxydation. Une littérature importante existe pour ce qui concerne l'oxydation de la pyrite. Par contre, dans le cas des autres sulfures (ZnS, PbS, Cu₂S ...), les études sont moins nombreuses. Les conditions rencontrées dans chaque cas seront présentées rapidement et les implications pour le transport supergène de l'or sont discutées.

1. Oxydation de la pyrite

Une littérature extensive existe sur l'oxydation de la pyrite en milieu aqueux par le dioxygène dissous. LOWSON (1982), dans sa revue bibliographique sur le sujet, montre qu'il y a un accord général quant à la stoechiométrie de la réaction totale :



Cependant des discordances subsistent quant à l'ordre de la réaction par rapport au dioxygène, à l'influence du pH et de la surface de la pyrite, ainsi que de l'énergie d'activation de la solution et des mécanismes impliqués. Le mécanisme qui semble le plus attractif et qui correspond le mieux aux expériences d'oxydation est le suivant : dans un premier temps le dioxygène dissous est adsorbé sur les grains de pyrite. Cette réaction est suivie d'une réaction plus lente où le soufre oxydé est adsorbé sous forme de thiosulfate. Le milieu final de cette réaction est acide. On obtient finalement de la goethite après oxydation de Fe^{2+} . Si les mêmes expériences sont réalisées en présence de carbonates, les produits finaux sont quelque peu différents. Le pH de la solution est voisin de la neutralité. L'acidité du système est contrôlée par le tampon basique résultant de la dissolution du carbonate. Ce milieu permet une accumulation importante des espèces intermédiaires métastables du soufre, et en particulier du thiosulfate et des polysulfures (SEVÈQUE, 1987).

Les conditions différentes résultant de l'oxydation de la pyrite avec et sans carbonate sont importantes quant à l'éventuel transport de l'or en solution. La nature de l'or dans les sulfures est mal connue (BOYLE, 1979) et la forme libérée lors de l'oxydation des sulfures n'est pas connue. Il peut s'agir de Au^+ , Au^{3+} et/ou Au^0 . La présence d'un oxydant du type Fe^{3+} , libéré par l'oxydation de la pyrite, pourra aider à l'oxydation de l'or en milieu acide. Nous avons vu, dans l'étude thermodynamique, que l'or Au^+ serait probablement l'espèce dominante relâchée en solution. L'or pourra alors former des complexes stables avec les thiosulfates. Mais l'existence de ces complexes dépendra principalement de leur cinétique de formation.

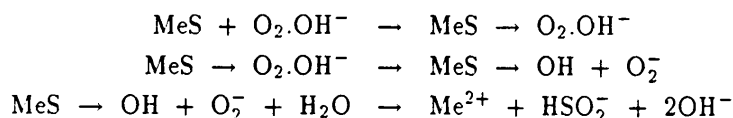
Il a été montré que les thiosulfates sont oxydés lors de la dissolution de la pyrite par le dioxygène moléculaire. Cette oxydation est très rapide en l'absence de carbonate capable de tamponner le milieu réactionnel. Si la cinétique de formation du complexe $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ est plus lente que celle de l'oxydation des thiosulfates en milieu acide, alors l'or libéré des sulfures ne pourra pas former un complexe thiosulfaté. Si dans ces conditions de pH acide le milieu de la réaction contient une quantité suffisante de chlorures libres capables de former des complexes avec l'or, alors celui-ci pourra éventuellement être évacué de la zone d'oxydation des sulfures. Sinon il a peu de chance d'être remobilisé. Les complexes chlorurés ne sont pas stables en dehors de conditions de p_e élevé et de pH acide. Si le pH de la solution responsable du transport de l'or évolue rapidement vers un domaine plus proche de la neutralité, le complexe sera alors déstabilisé et l'or précipitera sur place. On peut donc s'attendre à une faible dispersion de l'or par un tel mode de transport par rapport à sa source d'origine.

Dans le cas où des carbonates sont présents, il est montré que la cinétique d'oxydation des thiosulfates est plus lente (SEVÈQUE, 1987). Ceux-ci deviennent une espèce dominante en solution. Ils sont donc susceptibles de former des complexes avec l'or libéré par l'oxydation des sulfures. La formation de tels complexes stabilisera aussi bien l'or que le thiosulfate et entraînera leur accumulation respective en solution. Dans un tel contexte, l'or pourra être transporté sur une plus grande distance que dans le cas précédent. Dans le cas de l'oxydation en milieu carbonaté, la quantité de soufre dissous est 3,5 fois plus importante (SEVÈQUE, 1987). On peut donc s'attendre à rencontrer des anomalies plus fortes encore dans les solutions de lessivage.

En conclusion, il faut s'attendre à observer une plus grande mobilité de l'or lors de l'oxydation de la pyrite en milieu carbonaté que lors de la même oxydation en l'absence de carbonate. L'anomalie hydrogéo-chimique sera plus importante dans le premier cas et sera associée à la présence de thiosulfate en solution. Ce comportement est à l'inverse de celui des autres éléments métalliques en solution (Fe, Zn, Pb) qui, eux, restent en solution en milieu acide et sont piégés par les minéraux néoformés en milieu basique.

2. Oxydation de monosulfures

Le cas des monosulfures est différent car ils ne développent pas une acidité importante lors de leur oxydation, contrairement à la pyrite. Le mécanisme d'oxydation de ces sulfures est différent de celui de la pyrite. Il peut être schématisé de la façon suivante (SEVÈQUE, 1987) :



La présence de carbonate lors de la dissolution n'a que peu d'influence sur les mécanismes de l'oxydation. Tout au plus les carbonates accélèrent, par effet basifiant de leur dissolution, l'oxydation des monosulfures par un phénomène d'action/réaction (SEVÈQUE, 1987). Les minéraux néoformés lors de l'oxydation provoquent une légère acidification du milieu. Les espèces dominantes du soufre sont le thiosulfate et le sulfite, qui ont tendance à s'accumuler en présence de carbonate. En l'absence de carbonate, le thiosulfate est une espèce mineure lors de l'oxydation de la galène. Ces conditions différentes de celles observées lors de la dissolution de la pyrite vont influencer le transport de l'or en milieu supergène lors de l'oxydation de gisements sulfurés aurifères riches en monosulfures. Comme dans le cas de la pyrite, la nature de l'or dans le sulfure n'est pas bien connue, et la forme libérée non plus. Toutefois, il n'existera pas en solution, comme pour la pyrite, une espèce oxydante telle que Fe^{3+} capable d'aider à l'oxydation de l'or en solution. Si dans l'environnement il n'y a pas un tel oxydant ou un substitut, il sera difficile d'oxyder l'or se trouvant à l'état natif. Donc, pour une quantité égale d'or dans la pyrite et dans un monosulfure non ferreux, la quantité d'or susceptible de se retrouver en solution pourrait être plus faible. De plus, lors de l'oxydation de la galène en l'absence de carbonate, les thiosulfates sont des espèces qui ne s'accumulent pas. Il ne se formera alors que peu de complexes du type $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^-$. Là encore la cinétique sera l'un des paramètres déterminants pour l'existence de ces complexes. Dans de telles conditions, des concentrations plus faibles d'or en solution devraient être observées. En présence de carbonate, le thiosulfate est l'espèce dominante et il est susceptible de s'accumuler en solution pour faciliter ainsi la complexation et le transport de l'or en solution sur de plus grandes distances.

En conclusion, lors de l'oxydation des monosulfures du type ZnS ou PbS, les conditions résultantes semblent moins favorables à la mobilité de l'or en milieu supergène en l'absence de carbonate que dans le cas de la pyrite. En milieu carbonaté les conditions résultantes sont à peu près semblables et la mobilité de l'or est contrôlée par le thiosulfate. De plus, les études montrent que généralement les cinétiques d'oxydation de ces sulfures sont plus lentes par rapport à celles de la pyrite. Donc, à concentration égale, il y aura moins d'or qui sera susceptible d'être solubilisé lors de l'oxydation des monosulfures.

III – PRÉSENTATION DE LA ZONE D'ÉTUDE ET ÉCHANTILLONNAGE

La zone étudiée a été sélectionnée pour son caractère aurifère (AHMADZADEH *et al.*, 1986) et son contexte favorable à l'oxydation des sulfures. Nous nous sommes intéressés au lessivage supergène de sulfures aurifères localisés dans le socle métamorphique de la région étudiée.

La zone étudiée est localisée au voisinage d'Alès (Cévennes), et plus précisément près de la Ganière qui se jette dans la Cèze et passe par la ville de Bessèges. Le ruisseau étudié (Maubert) lessive les filons de sulfures et les vestiges d'une ancienne mine d'antimoine (fig. 23).

Nous avons effectué des prélèvements tout le long de ce ruisseau, en nous éloignant de la zone de recharge de l'aquifère et de la source de l'or. Deux campagnes de prélèvements ont été effectuées sur le terrain à des époques différentes, pour intégrer les variations dues au climat. La première a eu lieu en avril 87 et la seconde en octobre 88. Lors des deux campagnes, des échantillons d'eaux pour le dosage de l'or et des éléments associés en solution ont été prélevés. Lors de la deuxième campagne, les débits des solutions et les teneurs en thiosulfates dissous ont été mesurés directement sur le terrain. La méthode de dosage des thiosulfates est donnée en annexe A. La localisation des prélèvements est donnée dans la figure 23.

- Echantillon n°1 : ruisseau Maubert avant son passage sur la zone aurifère.
- Echantillon n°2 : ruisseau Prat-Peillard (P.P.) qui arrive latéralement et se jette dans le ruisseau Maubert. Il lessive les filons de quartz à sulfures dans le socle métamorphique. Ces sulfures ont été échantillonnés. Il lessive en plus une partie de la zone correspondant à l'ancienne exploitation minière.
- Echantillon n°3 : ruisseau Maubert après son intersection avec le ruisseau Prat-Peillard. Il faut noter que, durant la mission en avril 1988, le ruisseau Prat-Peillard disparaissait avant son intersection avec le ruisseau Maubert qui lui-même disparaissait parfois en s'enfonçant dans les terrains conglomératiques, l'union des ruisseaux s'effectuant alors sous terre au sein de la nappe aquifère.

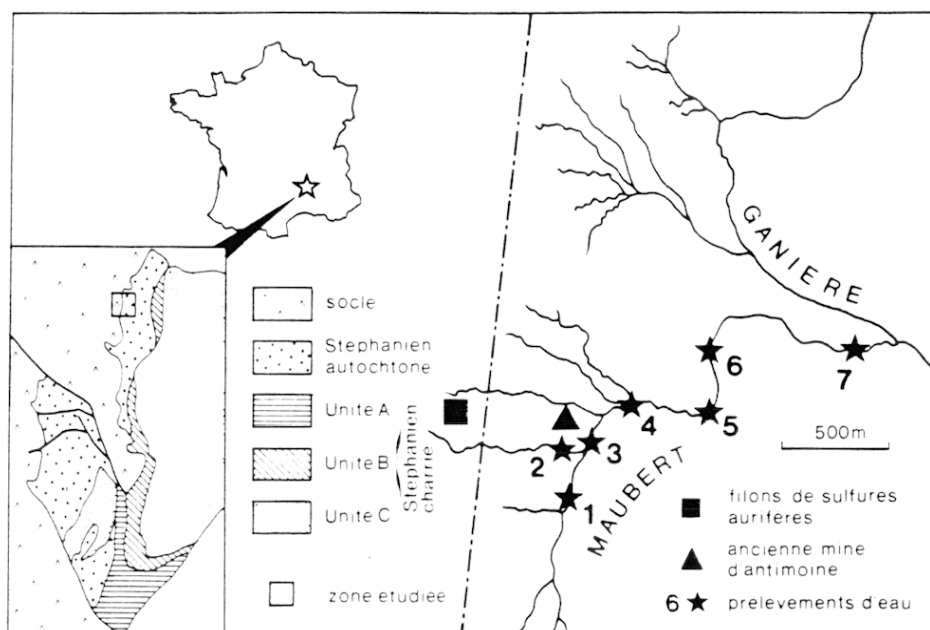


Fig.23 – Carte géologique et structurale simplifiée (d'après GRAS, 1970) et carte de localisation des prélèvements d'eau

- Echantillon n°4 : ruisseau Maubert prélevé au niveau d'un petit barrage. Ce prélèvement est effectué avant le barrage et avant l'intersection du ruisseau avec un autre ruisseau lessivant les conglomérats. Ce point est considéré comme la limite de la zone de recharge en or pour le ruisseau ; au-delà les terrains lessivés sont les conglomérats constitués d'éléments du socle métamorphique.
- Echantillon n°5 : ruisseau Maubert 400 m après le barrage. Ce point de prélèvement est situé près d'une habitation. Il a pu être l'objet de contamination anthropogénique.
- Echantillon n°6 : ruisseau Maubert 1000 m après le barrage. Il faut noter qu'en face de ce point de prélèvement se trouve une ancienne galerie de recherche d'or.
- Echantillon n°7 : 2500 m après le barrage et juste avant que le ruisseau ne se jette dans la rivière Ganière.

En plus des échantillons d'eau, nous avons prélevé des échantillons des filons de quartz à sulfures. Ceux-ci ont été analysés pour connaître la teneur en or de la roche oxydée. Les sulfures ont été analysés à la microsonde électronique pour éventuellement déterminer les phases porteuses d'or. Deux sédiments de rivière ont été prélevés : l'un en aval du point de prélèvement d'eau n°7 et l'autre dans les alluvions de la Ganière (fig. 23).

IV – RÉSULTATS

Les résultats des analyses sont présentés dans les tableaux 14, 15 et 16 a et b. Les résultats des analyses des sulfures présentées dans le tableau 14 montrent que les sulfures lessivés sont la blende (ZnS) et la stibine (Sb_2S_3). La teneur en or de la roche totale mesurée est de 0,1 ppm. La phase porteuse, sur la base de ces analyses, ne peut être clairement déterminée compte tenu des valeurs relativement peu élevées en or obtenues pour ces sulfures. D'après la modélisation présentée plus haut, l'anomalie hydrogéochimique de l'or devrait

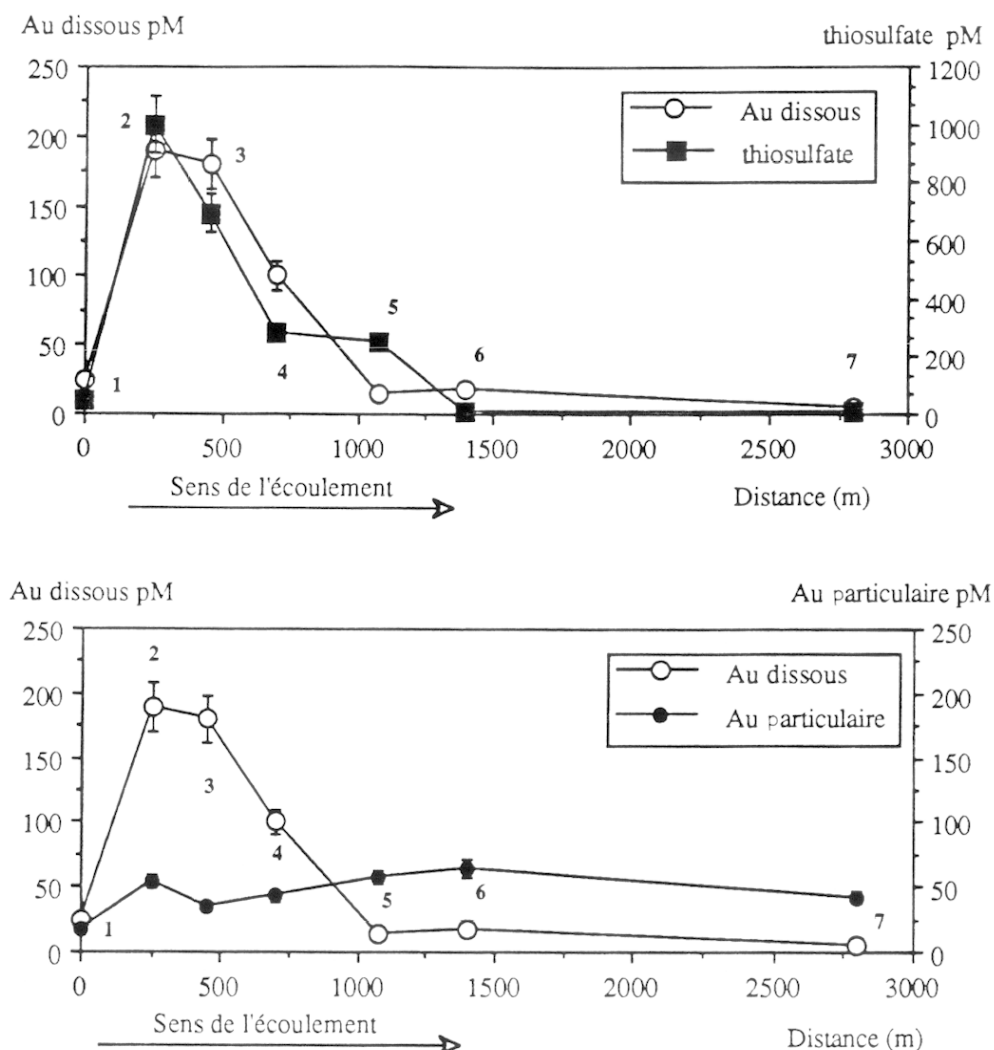


Fig.24 – Evolution de la concentration en or dissous, S_2O_3 et Au particulaire le long du ruisseau Maubert

être de faible intensité, compte tenu des faibles teneurs en or de la roche et de la présence de monosulfure de zinc comme une des éventuelles phases porteuses d'or.

La composition chimique partielle (anions) des eaux analysées est présentée dans le tableau 16a avec, en plus de la composition chimique des eaux des ruisseaux Maubert et Prat-Peillard, celle de l'eau de la rivière Ganière qui a été prélevée au cours de l'une des deux missions. Les teneurs en or mesurées pour les eaux lessivant les sulfures et les anciennes exploitations minières sont dix fois supérieures à celles mesurées pour la Ganière et quarante fois supérieures à la valeur mesurée pour le point (n°7) le plus en aval de la zone aurifère prélevé sur le ruisseau Maubert (tabl. 16b et fig. 24). Ces valeurs (190 pM) sont supérieures aux valeurs généralement rencontrées dans les eaux de surface les plus communes (MC HUGH, 1988). L'absence de nitrate, dans les échantillons prélevés au voisinage des sulfures et de l'ancienne mine, garantit qu'aucun des échantillons n'a été pollué par une action anthropogénique quelconque. Par contre, plus en aval où deux habitations sont présentes, des nitrates sont mesurés dans les échantillons.

Tous ces échantillons possèdent des teneurs en sulfate de 2 à 5 fois supérieures à celles mesurées dans l'eau de la Ganière. La présence des sulfates s'explique par le lessivage et l'oxydation des sulfures. Malgré la présence de ces sulfates, des thiosulfates ont pu être déterminés en solution. Seuls les échantillons proches de la zone de lessivage des sulfures possèdent des teneurs en thiosulfates mesurables. Neuf cents mètres après le

Tableau 14 – Résultats d'analyses par microsonde des sulfures (stibine et blende) de la mine du Martinet

Minéral		Au (ppm)	As (%)	Cu (ppm)	Ag (ppm)	Cd (ppm)	Fe (ppm)
Stibine	Min-Max	0-2700	1,05-1,51	0-1600	0-1600		
	Moyennne	200	1,24	400	200	-	-
Blende	Min-Max	0-1900	-	-	-	0-5000	0-6400
	Moyennne	700	-	-	-	1400	2500

Tableau 15 – Teneurs en or particulière mesurées sur les filtres (0,45 µm)

Au* en ng par fraction d'échantillon ; Au** en pM par fraction d'échantillon ; chaque filtre = 1 l d'eau filtrée

N°	Nom	Au*	Au**
1	Maubert Amont	3,6	18
2	Prat Peillard (PP)	10,6	54
3	Maubert X PP	6,8	34
4	Maubert	8,4	43
5	Maubert	11,2	57
6	Maubert	12,8	64
7	Maubert avant X Gan.	8,4	42

Tableau 16 – Composition chimique des eaux du ruisseau Maubert : a, teneurs en anions majeurs et traces ; b, teneurs en éléments traces

résultats en 0.1 mM : * résultats en pM : ** résultats en 10⁻⁷ M : *** résultats en 10⁻⁸ M : † résultats en nM

a) N°	Nom	Cl	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻ *	Alcalinité	pH	Débits l/s
	Pélèvement 1988							
1	Maubert Amont	1,07	-	1,24	50	-	-	0,7
2	Prat Peillard (PP)	0,92	-	4,77	1000	-	-	1,5
3	Maubert X PP	0,92	-	3,55	697	-	-	3
4	Maubert	1,01	1	4,03	1000	-	-	3
5	Maubert	1,18	0,57	3,98	250	-	-	6,3
6	Maubert	0,95	1,07	4,24	<10	-	-	10,7
7	Maubert avant X Gan.	1,14	0,25	3,81	<10	-	-	12
	Prelèvement 1987							
2	Prat Peillard (PP)	0,92	-	1,98	-	1,98		-
3	Maubert X PP	1,04	-	1,87	-	1,87	6,87	-
4	Maubert	1,04	-	1,44	-	1,44	6,55	-
	Ganière	1,12	0,28	0,775	-	2,77	6,61	-

b) N°	Nom	Au*	Zn**	Cd†	Sb***	Cu***	Mn**	Fe**
	Pélèvement 1988							
1	Maubert Amont	25	18	3,3	1,64	4	3,64	20,2
2	Prat Peillard (PP)	190	240	29,5	244	4	0,64	4,3
3	Maubert X PP	180	175	24,5	262	3,3	0,27	3,3
4	Maubert	100	90,5	33	325	18,5	3,3	2,1
5	Maubert	14	54,1	16	266	9,9	0,82	2,8
6	Maubert	18	33,2	9,5	276	2,72	3,4	7,4
7	Maubert avant X Gan.	5	28,2	7,2	244	4,4	0,84	3,8
	Prelèvement 1987							
2	Prat Peillard (PP)	96	196	20	158	0,63	0,534	-
3	Maubert X PP	94	97,6	10,6	90	0,33	0,013	-
4	Maubert	56	41,8	5,5	57	0,38	0,054	-
	Ganière	19	0,7	1,1	<2	1,2	0,058	-

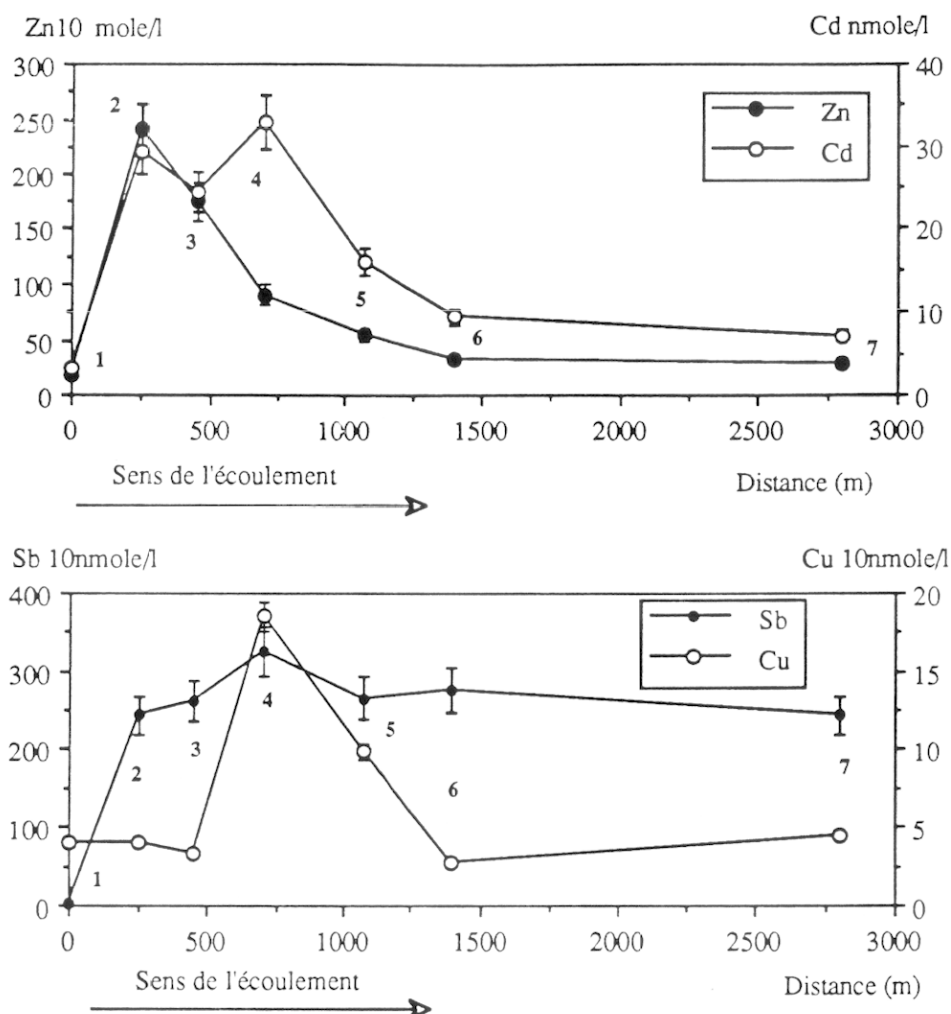


Fig.25 – Evolution de la concentration en éléments traces dissous le long du Maubert

barrage sur le Maubert. il n'y a plus de thiosulfates en solution (fig. 24). La présence de ces thiosulfates en solution confirme *a posteriori* les hypothèses faites dans la première partie lors de l'étude thermodynamique du système Au-S-H₂O (25°C) quant à leur éventuelle stabilité hors du domaine de pH et pe favorable à leur accumulation. Cette espèce du soufre oxydé possède toutefois une durée de vie relativement courte, puisqu'à mille mètres en aval de la zone de recharge elle a disparu de la phase aqueuse.

En plus de l'or en solution, nous avons déterminé les concentrations dans les eaux en éléments traces associés à l'or dans les minéralisations. Il s'agit du zinc, du cadmium, de l'antimoine, du cuivre, du fer et du manganèse en solution. Les concentrations en Fe, Cu, et Mn (fig. 25) ne semblent pas reliées à la présence de zones d'oxydation des sulfures. Aucun enrichissement particulier n'est observé pour ces éléments lors du passage à travers la zone de lessivage des sulfures. Par contre le cadmium, le zinc et l'antimoine montrent un très net enrichissement à partir de la zone de lessivage et d'oxydation des sulfures (fig. 25). Les teneurs en zinc et cadmium décroissent rapidement à mesure que les points de prélèvement s'éloignent de la zone de recharge, alors que les teneurs en antimoine restent constantes sur toute la longueur du ruisseau. Les prélèvements effectués à la fin de la période de pluie (avril 87) montrent un léger effet de dilution ; l'ensemble des concentrations mesurées pour les éléments traces est systématiquement inférieur à celles mesurées dans les échantillons prélevés à la fin de la saison "sèche" (octobre 88).

Les résultats obtenus pour le dosage de l'or dans les particules récupérées sur les filtres de traitement des eaux sont donnés dans le tableau 15 et dans la figure 24. Ces résultats montrent une augmentation de la quantité d'or transporté en suspension à mesure que l'on s'éloigne de la zone où le thiosulfate est trouvé. La quantité d'or en suspension augmente à mesure que la quantité d'or dissous diminue. Il est aussi important de remarquer que les quantités d'or transportées en solution sous forme dissoute sont du même ordre de grandeur que celles transportées sous forme particulaire en suspension dans les eaux.

V – DISCUSSION

1. Mécanismes de transport de l'or en solution

Dans la première partie de ce travail, nous avons constaté que la forme principale de l'or en solution en milieu supergène serait Au(I) (cf. étude thermodynamique). Nous nous proposons, dans un premier temps, de calculer la spéciation de l'or en solution pour les échantillons où des concentrations élevées ont été mesurées. Les espèces inorganiques susceptibles de former des complexes stables avec l'or en solution dans les conditions résultant du lessivage et de l'oxydation des sulfures sont, comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, les chlorures et les thiosulfates libres en solution. Les espèces principales formées seront AuCl_2^- et $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. Lors de notre dosage de l'or en solution, nous déterminons l'or total en solution ; nous pouvons donc écrire :

$$\sum \text{Au}_{\text{mes.}} = \text{Au}^+ + \text{AuCl}_2^- + \text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} \quad (\text{IV.1})$$

Les espèces de l'or Au(III) ne sont pas prises en compte de par les très faibles pH et les pe très élevés nécessaires pour que cette forme de l'or soit stable en solution. Si un composé chimique très oxydant était présent en solution, il faudrait alors tenir compte de ces espèces dans le calcul de spéciation de l'or. Pour calculer la spéciation de l'or, nous avons utilisé les données thermodynamiques obtenues par POURADIER et GADET (1965, 1969) et GADET et POURADIER (1972), tant pour les thiosulfates que pour les chlorures. L'équation (1) peut alors s'écrire :

$$\sum \text{Au}_{\text{mes.}} = \text{Au}^+ \cdot \{1 + \beta_2 \text{ Au thiosulfate } [(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}]^2 + \beta_2 \text{ AuCl } [(\text{Cl}^-)]^2\} \quad (\text{IV.2})$$

La concentration moyenne en chlorure de nos échantillons est de l'ordre de 0,1 mM. La concentration maximale en thiosulfate est de l'ordre de 1 nM. Nous pouvons donc calculer, dans les conditions correspondant à nos échantillons, les proportions relatives de chacune des différentes espèces présentes en solution. Les coefficients d'activité des espèces complexées ont été assimilés à ceux des ligands libres en solution. Les valeurs des constantes thermodynamiques sont données dans le premier chapitre de ce travail, lors de l'étude des divers systèmes Au-ligand-eau à 25°C et une atmosphère. Le résultat obtenu est le suivant :

$$\sum \text{Au}_{\text{mes.}} = [\text{Au}^+] \cdot \{1 + 10^{26} \cdot 0,54 \cdot 0,86 \cdot [10^{-9}]^2 + 10^{12,4} \cdot 0,862 [10^{-4}]^2\} \quad (\text{IV.3})$$

$$\sum \text{Au}_{\text{mes.}} = \text{Au}^+ \cdot \{1 + 10^{7,6} + 10^{4,3}\} \quad (\text{IV.4})$$

Il apparaît que le complexe thiosulfaté est l'espèce dominante en solution et assure le transport et la dispersion de l'or à partir de la zone d'oxydation des sulfures. Le même calcul effectué avec la valeur la plus basse de la concentration des thiosulfates (25 pM) montre que dans ce cas 50 % de l'or en solution est encore transporté sous la forme d'un complexe thiosulfaté. Ces résultats, acquis par la mesure directe de l'or en solution sur des échantillons naturels, viennent confirmer les hypothèses et le modèle de transport de l'or en milieu supergène proposé à la fin de l'étude thermodynamique et lors de la discussion des conditions résultant du lessivage et de l'oxydation des sulfures. Cependant il faut vérifier qu'aucun des autres éléments traces métalliques dans la solution ne contrôle les thiosulfates en solution par la formation d'un complexe

thiosulfaté à des concentrations plus élevées que celles mesurées pour l'or. Les principaux éléments traces en solution sont : le zinc, le cadmium, le cuivre, le fer et le manganèse. Le cuivre cuivrique forme un complexe stable avec le thiosulfate : $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$; $\log \beta_2 = 12,29$ (BOULÈGUE, 1978). Mais dans les eaux naturelles il forme aussi des complexes stables avec d'autres ligands inorganiques : $\text{Cu}(\text{OH})^+$; $\log K = 10,6$; $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$; $\log \beta_2 = 14,3$. Nous pouvons, comme dans le cas de l'or, calculer les proportions relatives des diverses espèces complexées en solution :

$$\sum \text{Cu}_{\text{mes.}} = \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)^{3-} + \text{Cu}(\text{OH})^+ + \text{Cu}(\text{OH})_2^0 \quad (\text{IV.5})$$

ou encore :

$$\sum \text{Cu}_{\text{mes.}} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [1 + (\text{OH})^- \cdot 10^{10,6} + [(\text{OH})^-]^2 \cdot 10^{14,3} + [(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}]^2 \cdot 10^{12,3}] \quad (\text{IV.6})$$

soit au pH de nos échantillons (pH = 7) :

$$\sum \text{Cu}_{\text{mes.}} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [1 + 10^{3,1} + 1 + 10^{-5,9}] \quad (\text{IV.7})$$

Dans nos eaux les thiosulfates n'interviennent pas dans la spéciation du cuivre en solution. Les espèces dominantes sont Cu^{2+} et $\text{Cu}(\text{OH})^+$.

Le zinc est présent en solution. Il forme dans les eaux naturelles des complexes thiosulfatés qui peuvent jouer un rôle dans sa dispersion : $\text{Zn}(\text{S}_2\text{O}_3)^0$; $\log K = 2,3$. Il forme aussi des complexes hydroxylés : $\text{Zn}(\text{OH})^+$; $\log K = 10,01$; $\text{Zn}(\text{OH})_2^0$; $\log \beta_2 = 12,89$. Sa spéciation dans les eaux qui nous concernent est la suivante :

$$\sum \text{Zn}_{\text{mes.}} = \text{Zn}^{2+} + \text{Zn}(\text{S}_2\text{O}_3)^0 + \text{Zn}(\text{OH})^+ + \text{Zn}(\text{OH})_2^0 \quad (\text{IV.8})$$

ou :

$$\sum \text{Zn}_{\text{mes.}} = [\text{Zn}] \cdot [1 + [(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}] \cdot 10^{2,3} + (\text{OH})^- \cdot 10^{10,1} + [(\text{OH})^-]^2 \cdot 10^{12,9}] \quad (\text{IV.9})$$

soit au pH de nos échantillons (pH = 7) :

$$\sum \text{Zn}_{\text{mes.}} = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [1 + 10^{-6,7} + 10^{3,1} + 10^{-1,1}] \quad (\text{IV.10})$$

Les espèces dominantes sont Zn^{2+} et $\text{Zn}(\text{OH})^+$.

Le cadmium forme des complexes hydroxylés très stables dans les eaux naturelles : $\text{Cd}(\text{OH})^+$; $\log K = 17,76$. Les complexes thiosulfatés du cadmium sont aussi assez stables puisque les constantes de formation ont des valeurs assez importantes : $\log K = 3,9$ pour $\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)^0$ et $\log \beta_2 = 6,3$ pour $\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$. Le calcul de spéciation nous donne :

$$\sum \text{Cd}_{\text{mes.}} = \text{Cd}^{2+} + \text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)^0 + \text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-} + \text{Cd}(\text{OH})^+ \quad (\text{IV.11})$$

ou :

$$\sum \text{Cd}_{\text{mes.}} = [\text{Cd}^{2+}] \cdot [1 + [(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}] \cdot 10^{3,9} + [(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}]^2 \cdot 10^{6,3} + (\text{OH})^- \cdot 10^{17,76}] \quad (\text{IV.12})$$

$$\sum \text{Cd}_{\text{mes.}} = [\text{Cd}^{2+}] \cdot [1 + 10^{-5,1} + 10^{-11,6} + 10^{10,76}] \quad (\text{IV.13})$$

Le cadmium est donc essentiellement sous la forme $\text{Cd}(\text{OH})^+$.

Le manganèse est lui aussi susceptible de former des complexes avec $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: $\text{Mn}(\text{S}_2\text{O}_3)^0$; $\log K = 2,10$. Dans les eaux naturelles moins réductrices, il formera aussi un complexe hydroxylé $\text{Mn}(\text{OH})^+$; $\log K = 3,4$. Il forme aussi des complexes avec les espèces du système carbonate en solution $\text{Mn}(\text{HCO}_3)^+$; $\log \beta = 1,7$. La spéciation du manganèse sera donc la suivante :

$$\sum \text{Mn}_{\text{mes.}} = \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}(\text{S}_2\text{O}_3)^0 + \text{Mn}(\text{OH})^+ + \text{Mn}(\text{HCO}_3)^+ \quad (\text{IV.14})$$

et :

$$\sum \text{Mn}_{\text{mes.}} = [\text{Mn}^{2+}] [1 + [(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}] \cdot 10^{2,1} + (\text{OH})^- \cdot 10^{3,4} + (\text{HCO}_3^-) \cdot 10^{1,7}] \quad (\text{IV.15})$$

$$\sum \text{Mn}_{\text{mes.}} = [\text{Mn}^{2+}] \cdot [1 + 10^{-6,9} + 10^{-3,4} + 10^{-2}] \quad (\text{IV.16})$$

Le manganèse est donc transporté sous la forme Mn^{2+} .

Le fer dans les environnements supergènes forme principalement des complexes hydroxylés $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$; $\log K = 11,8$; $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$; $\log K = 20,3$; $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$; $\log K = 34$. La spéciation du fer sera donc la suivante :

$$\sum \text{Zn}_{\text{mes.}} = \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{Fe}(\text{OH})_4^- \quad (\text{IV.17})$$

ou :

$$\sum \text{Fe}_{\text{mes.}} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [1 + 10^{11,8} \cdot (\text{OH}) + 10^{20,3} \cdot (\text{OH})_2 + 10^{34} \cdot (\text{OH})_4] \quad (\text{IV.18})$$

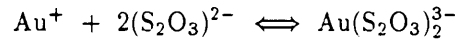
soit au pH de nos échantillons (pH = 7) :

$$\sum \text{Zn}_{\text{mes.}} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [1 + 10^{4,8} + 10^{6,3} + 10^6] \quad (\text{IV.19})$$

Le fer est donc transporté sous forme de deux complexes hydroxylés.

Les données concernant l'antimoine sont plus difficiles à interpréter, car il n'existe que très peu d'études concernant la spéciation de cet élément. Récemment, BROOKINS (1986) a proposé un diagramme Eh-pH à 25°C, 1 atm. La forme stable dominante de l'antimoine dans le domaine de Eh et pH de nos solutions serait un oxyde d'antimoine Sb_2O_4 . Aucun complexe thiosulfaté de l'antimoine n'a été jusqu'à maintenant rapporté. Il semble donc que l'or soit l'espèce principale qui est complexée par les thiosulfates en solution.

Nous proposons les mécanismes suivant pour expliquer les teneurs en or élevées mesurées dans nos échantillons. Dans un premier temps, il y a lessivage et oxydation des sulfures et formation de thiosulfates métastables en solution (BOULÈGUE, 1978) ; conjointement l'or est libéré en solution sous la forme Au^+ . Le complexe bithiosulfaté peut alors se former suivant la réaction :

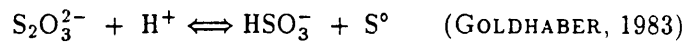


La cinétique d'oxydation du thiosulfate en l'absence de carbonate est très rapide (SEVÈQUE, 1987). L'existence du complexe $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ avec l'or en solution montre que la cinétique de formation de ce complexe est, elle aussi, très rapide, car sinon aucune anomalie d'or en solution n'aurait été détectée à cause de la destruction rapide du ligand capable d'assurer le transport.

Les résultats montrent aussi une nette décroissance de la teneur en or de la solution, associée à la chute de la concentration en thiosulfates dans les eaux analysées. Il est donc nécessaire de trouver un mécanisme expliquant la chute de la concentration de ces deux espèces en solution, ainsi que l'augmentation de la quantité d'or déterminée dans les particules sur les filtres.

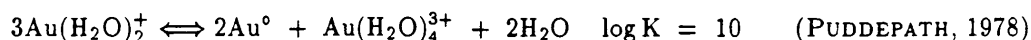
2. Mécanisme de dépôt de l'or

La chute des concentrations en or des solutions échantillonnées à des distances de plus en plus éloignées de la zone de recharge, en espèces provenant de la dissolution des sulfures, est associée à la disparition complète des thiosulfates en solution. En milieu acide à neutre, les thiosulfates métastables sont à l'origine de la formation du sulfite par dismutation :

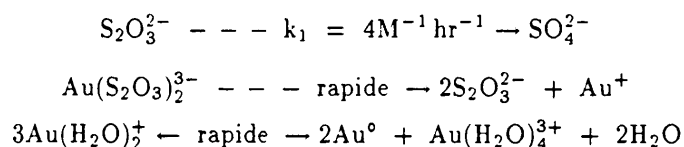


qui eux mêmes sont ensuite oxydés en sulfate. En reprenant le schéma général donné par BOULÈGUE et MICHARD (1973), nous constatons que le thiosulfate s'oxyde pour donner du sulfate. Le mécanisme suivant est proposé pour expliquer la chute conjointe des teneurs en or et des concentrations des thiosulfates. L'oxydation du thiosulfate libre en solution provoque la déstabilisation du complexe aurothiosulfaté. L'or est libéré à l'état $\text{Au}(\text{I})$ en solution, probablement sous une forme hydratée : $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$. Nous avons constaté, lors de l'étude thermodynamique, que cette espèce était instable en solution, en l'absence de ligand susceptible

de complexer l'or en solution dans les domaines de p_e et pH de nos échantillons. L'or hydraté aura alors tendance à se dismuter. La réaction proposée est la suivante :



La rapide décroissance de l'or en solution induite par la déstabilisation du thiosulfate causée par l'environnement oxydant montre que la présence d'or sous forme dissoute est contrôlée par la cinétique de la réaction de destruction du ligand libre en solution. Il n'existe malheureusement aucune donnée sur la cinétique de la dismutation de l'or $Au(I)$ en solution. Une estimation de la vitesse de destruction du complexe peut être donnée grâce à la connaissance de la vitesse de destruction du thiosulfate. Dans son étude sur la dissolution des sulfures, SEVÈQUE (1987) propose différentes vitesses d'oxydation des thiosulfates en fonction du pH et du sulfure oxydé. Il propose une valeur pour la vitesse d'oxydation des thiosulfates lors du lessivage de la sphalérite pour des pH compris entre 5,9 et 7,45 : $k_1 = 3,99 \text{ M}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$. Les conditions dans lesquelles est obtenue cette valeur sont tout à fait comparables à celles de notre système. Nous sommes en présence de sphalérite et le pH de nos échantillons est voisin de 7. Cette valeur de la constante donne l'ordre de grandeur pour la vitesse de destruction du complexe thiosulfaté de l'or et sa précipitation à l'état métallique. L'augmentation rapide de la quantité d'or en suspension récupérée sur les filtres vient soutenir les mécanismes proposés plus haut. Un schéma général des réactions est proposé :



Les concentrations en zinc et cadmium décroissent rapidement à mesure que l'on s'éloigne de la zone de recharge du ruisseau. Nous avons vu que ces éléments en solution n'étaient pas complexés par le thiosulfate. Il doit donc y avoir un autre mécanisme responsable de la disparition de ces éléments. Aucun des paramètres contrôlant les complexes en solution (pH , alcalinité) n'évolue de manière significative pour pouvoir expliquer la disparition des complexes en solution. Deux hypothèses sont envisagées pour expliquer la chute des concentrations de ces deux éléments : (i) ils sont complexés par une espèce chimique qui n'a pas été incluse dans les calculs de spéciation et il faut alors trouver laquelle ; (ii) la majeure partie des complexes responsables du transport en solution de ces deux éléments sont de charge positive. Il est possible que ces espèces soient adsorbées à la surface d'oxydes ou d'hydroxydes en suspension dans les eaux. Ceux-ci, aux pH de nos échantillons, sont chargés négativement en surface (STUMM et MORGAN, 1981). Ce mécanisme est bien connu dans le cas du cadmium (HEM, 1977).

Les concentrations en antimoine n'évoluent pas dans les échantillons prélevés en octobre 88, alors qu'une diminution est observée dans les prélèvements effectués en avril 87. Cette différence peut s'expliquer par des effets de dilution en avril 87. Des ruisseaux secs ne lessivant pas les zones riches en sulfures durant la mission de 88 pourraient, à la période des pluies, être responsables des dilutions envisagées. Par contre, pour les autres échantillons, nous proposons que l'antimoine déterminé en solution se trouve dans les solutions sous la forme de très fines suspensions d'oxyde d'antimoine. Il pourrait évidemment être complexé par un ligand qui n'est pas encore connu. Cette propriété de l'antimoine, si elle se vérifie, implique que cet élément, souvent associé à l'or dans les phases minérales, n'est pas un bon traceur des phénomènes chimiques pouvant affecter l'or en solution. Il est donc préférable de ne pas utiliser cet élément lors de prospections hydrogéochimiques comme un éventuel indicateur d'une source d'or proche.

3. Contrôle des mécanismes de transport et dépôt par le calcul de bilan

L'analyse de la fraction particulaire ainsi que la connaissance des débits aux divers points de prélèvement nous a permis de calculer les bilans de transport et de précipitation. De la même manière, ces bilans ont été calculés grâce aux concentrations d'or mesurées en solution. La méthode de calcul employée, tant pour la phase fluide que pour la phase solide, est la suivante.

La quantité transportée en or ou en thiosulfate par la solution en un point quelconque est donnée par la formule :

$$Q_i = \text{conc}_{i,x} \cdot \text{débit } x = \text{conc}_{i,z} \cdot \text{débit } z + \text{conc}_{i,y} \cdot \text{débit } y$$

où x correspond au point de prélèvement, i est l'espèce considérée, y correspond au dernier point de prélèvement avant x, et z correspond à un éventuel apport souterrain. Celui-ci est connu par l'équation reliant les débits des différents points entre eux : débit x = débit z + débit y. Si le débit entre x et y ne change pas, alors la composante z est nulle.

Un exemple d'application est donné. Nous nous proposons de calculer ainsi la composition du ruisseau Maubert juste après son mélange avec le Prat-Peillard. Nous avons donc x = Prat-Peillard (éch. n°2), y = point de mélange et z = le Maubert (éch. n°1). Le débit du ruisseau au point de mélange est donc égal à :

$$\text{débit } y = \text{débit } z + \text{débit } x \rightarrow \text{débit } y = 1,5 + 0,7 = 2,2 \text{ l/s}$$

Nous pouvons donc recalculer les concentrations respectives en or dissous et en thiosulfate avec la formule suivante :

$$\text{conc}_{i,y} = (\text{conc}_{i,z} \cdot \text{débit } z + \text{conc}_{i,x} \cdot \text{débit } x) / \text{débit } y$$

Le débit et la concentration respective de chacun des points sont donnés dans le tableau 16.

Après calcul, nous obtenons conc Au en y = 137 pM et conc $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en y = 700 pM. Le même calcul peut être fait pour déterminer la quantité d'or présente sous forme de particules : conc Au part = 42,5 pM. Nous avons ainsi pu recalculer les compositions des points de mélange et mettre en évidence des apports de nappe qui n'ont pas pu être échantillonnés. Les résultats de ces calculs sont présentés dans la figure 26. Il est donc possible de calculer les pourcentages d'or précipité au cours de la déstabilisation du complexe thiosulfaté à partir des concentrations en or des solutions. Ces pourcentages seront comparés aux valeurs obtenues par le même type de calcul à partir des données obtenues par le dosage de l'or dans les particules recueillies sur les filtres. Le pourcentage d'or précipitant entre deux point A et B (B étant en aval de A) est donné par la formule suivante, dans le cas du calcul basé sur les concentrations mesurées dans les solutions :

$$\% \text{Au précipité} = (1 - \text{quantité de Au en B} / \text{quantité de Au en A}) \times 100$$

avec :

$$\text{quantité de Au en A ou B} = \text{débit en A ou B} \times \text{conc Au en A ou B}$$

et dans le cas des calculs basés sur les quantité d'or mesuré dans les particules :

$$\% \text{ Au précipité} = (1 - \text{quantité de Au en A} / \text{quantité de Au en B}) \times 100$$

L'ensemble des résultats est présenté dans la figure 26 pour le calcul obtenu à partir des concentrations en solution et dans la figure 27 pour celui obtenu d'après les quantités d'or sur les filtres. Dans ces deux figures sont ajoutées les teneurs en or mesurées dans deux sédiments de rivière, l'un pris en aval du dernier échantillon d'eau prélevé dans le Maubert et le second correspondant au sédiment de rivière pris dans la Ganière.

Les résultats montrent qu'il y a un très bon accord entre le bilan d'or précipité calculé à partir des variations des teneurs en or de la solution (88%) et le bilan calculé à partir des variations des quantités d'or dans les particules analysés sur les filtres (81%). Ces bilans confirment le contrôle de la réaction de déstabilisation du complexe thiosulfaté et de la précipitation de l'or par la cinétique d'oxydation des thiosulfates. En 900 m, tous les thiosulfates ont disparu de la solution et 84 % de l'or en solution a précipité. Dans le même temps une augmentation de 72% de la quantité d'or particulaire a été mesurée.

Les calculs de bilan montrent que si l'or précipite à partir de la solution par la déstabilisation de son complexe, il continue à être transporté en solution, non plus sous forme dissoute mais à l'état de microparticules ou adsorbé sur des microparticules en suspension ($< 0,45 \mu\text{m}$) qui ont été récupérées sur les filtres. Le dépôt de ces particules a lieu bien en aval de la zone où l'or disparaît de la solution, comme le montre la teneur élevée en or du sédiment de rivière prélevé dans la partie basse du ruisseau Maubert, juste avant

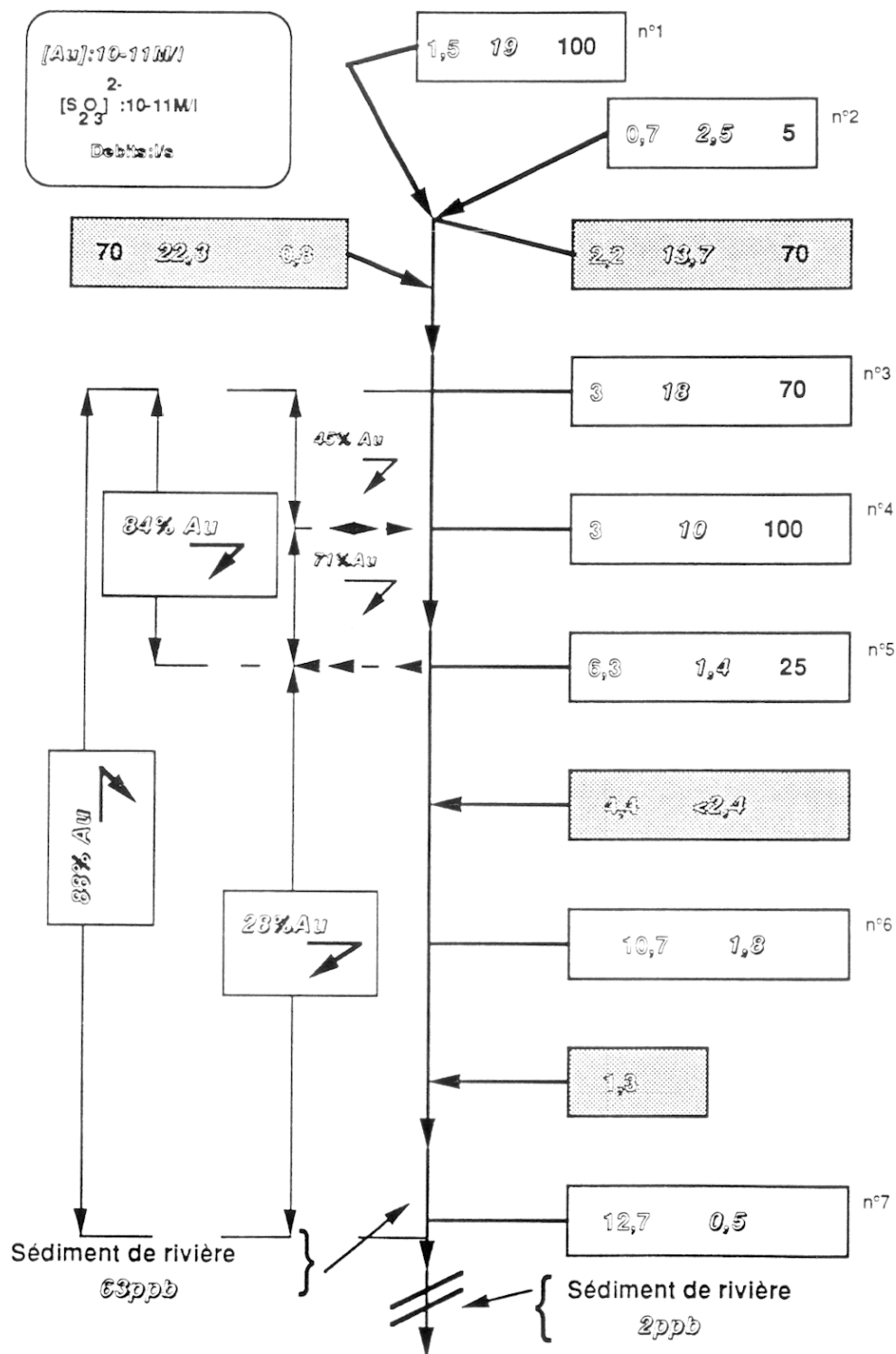


Fig.26 – Schéma synthétique des calculs de bilan pour l'or dissous et le thiosulfate
Les valeurs dans les cadres grisés sont calculées par la méthode décrite dans le texte. Au = or déposé

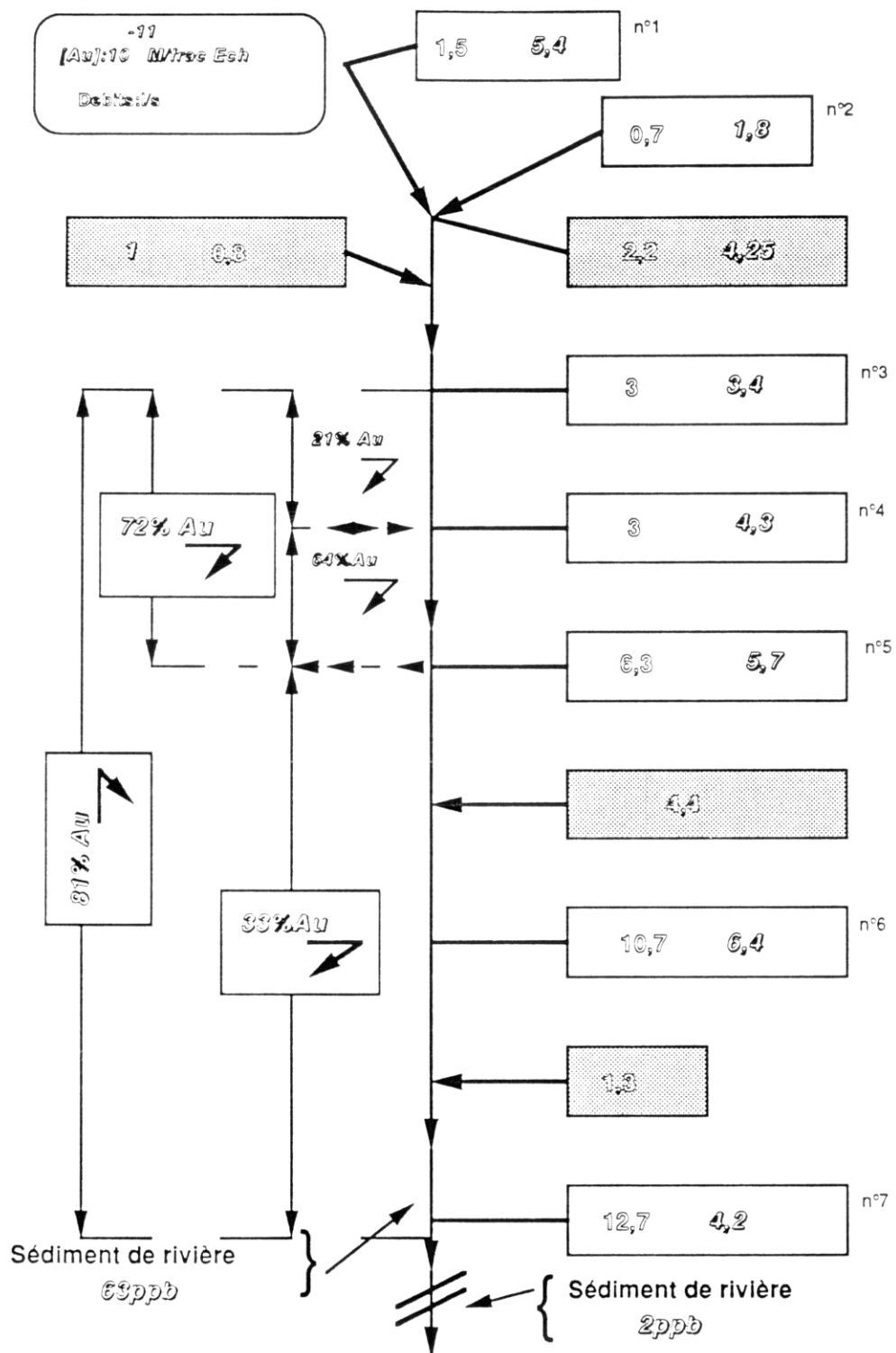


Fig.27 – Schéma synthétique des calculs de bilan pour l'or déterminé dans les particules récupérées sur les filtres

Les valeurs dans les cadres grisés sont calculées par la méthode décrite dans le texte. Au = or déposé

son intersection avec la Ganière, par rapport à celle obtenue pour les alluvions de la Ganière. La diminution de la quantité d'or recueilli sur le filtre du point de prélèvement le plus en aval (n°7) est aussi un argument en faveur du dépôt tardif de l'or en suspension. Ce résultat est important, car il montre que le transport de l'or en suspension sous forme de microparticules peut augmenter de manière significative la distance entre la zone source et la zone de dépôt. Le dépôt tardif de l'or en suspension est confirmé par l'observation de microparticules d'or néoformées dans les alluvions de la Ganière par AHMADZADEH *et al.* (1986).

La mesure du débit sur les 900 premiers mètres où 84 % de l'or précipite nous permet de calculer la quantité susceptible de se déposer chaque année : la masse d'or précipitant est de 2,8 g/an. En un million d'années le système aurait produit 2,8 tonnes d'or, soit 1/500 de la production mondiale de l'année 1986.

VI – CONCLUSION

Les mesures directes des teneurs en or et en thiosulfate des solutions résultant du lessivage et de l'oxydation de sulfure aurifère viennent confirmer le modèle de transport proposé à partir de l'étude des conditions résultant du lessivage des sulfures et à partir de l'étude thermodynamique du système Au-S-H₂O à 25°C. Les thiosulfates mesurés en solution sont les ligands qui vont assurer le transport de l'or sous forme chimique dissoute. L'espèce responsable du transport de l'or est un complexe de l'or aureux : $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. Cette espèce permet le transport de l'or dans des conditions rencontrées dans la plupart des environnements supergènes. Elle sera beaucoup plus efficace que les espèces chlorurées généralement envisagées pour le transport de l'or en solution si l'or lessivé est associé à des sulfures. L'oxydation du ligand thiosulfate libre en solution provoque la déstabilisation du complexe thiosulfaté de l'or. L'or ainsi libéré précipite à l'état métallique par dismutation dans les conditions relativement oxydantes des eaux supergènes. Sur la base des résultats acquis lors du dosage de l'or en solution et ceux obtenus sur les particules récupérées sur les filtres, nous proposons que la cinétique d'oxydation des thiosulfates contrôle la déstabilisation du complexe et donc la précipitation de l'or.

Les calculs de bilan effectués grâce à la connaissance des débits aux divers points de prélèvement et des quantités d'or mesurées en solution, et les bilans calculés à partir des données acquises sur les particules récupérées sur les filtres sont du même ordre de grandeur et viennent supporter les mécanismes proposés d'après les calculs de spéciation de l'or en solution.

L'analyse des particules montre que les quantités d'or transportées en suspension après déstabilisation du complexe assurant le transport sont du même ordre de grandeur que celles mesurées pour le transport chimique de l'or en solution. Elles peuvent ainsi augmenter la distance sur laquelle l'or est transporté à partir de la zone mère.

Chapitre V

L'OR EN ENVIRONNEMENT LATÉRITIQUE : LE CAS DE SALOBO (BRÉSIL). LES CONTRAINTES APPORTÉES PAR L'ÉTUDE DES FLUIDES

I – INTRODUCTION

La précipitation de l'or à partir de solutions oxydantes à basse température est considérée depuis un certain nombre d'années comme un facteur important d'enrichissement secondaire de l'or dans les environnements latéritiques. Mais la majeure partie des études a porté sur la phase minérale uniquement. Il s'agit principalement d'études morphoscopiques de particules prélevées dans les profils d'altération (FREYSINNET *et al.*, 1987, 1988 ; WEBSTER et MANN, 1984 ; WILSON, 1984 ; MANN, 1984). Sur la base de ces observations et de la composition chimique des particules d'or, les divers auteurs proposent des mécanismes de transport chimique en solution. Mais ces études sont soumises au problème de la distribution hétérogène de l'or et, par conséquent, la représentativité que peuvent avoir les observations pour l'ensemble du profil est parfois sujette à caution. Les modèles généralement proposés sont basés sur les propositions de KRAUSKOPF (1951) et de CLOKE et KELLY (1964) qui envisagent le transport de l'or en milieu oxydant sous la forme AuCl_4^- . D'autres, plus récents (WEBSTER et MANN, 1984 ; WEBSTER, 1986), proposent que dans certains cas le transport soit assuré par des complexes thiosulfatés de l'or.

Mais les modèles proposés sont purement conceptuels dans la mesure où aucun des auteurs cités, sauf MANN (1984), ne donne l'analyse de la composition chimique des fluides circulant dans les profils d'altération. De plus, aucune étude, jusqu'à maintenant, n'avait cherché à déterminer la concentration en or dissous des solutions lessivant les divers horizons du profil.

Dans ce contexte, afin de mieux cerner les mécanismes de transport de l'or dans les environnements latéritiques, nous avons envisagé l'étude des solutions percolant un profil d'altération se développant sur une roche mère aurifère, sous climat tropical humide. Ce travail a été entrepris en collaboration avec l'université de Belem (Brésil). La zone étudiée est localisée dans la province minérale de Carajas (Para, Brésil). En plus des échantillons d'eau circulant dans le profil d'altération, nous avons entrepris d'étudier la distribution de l'or dans des échantillons de roches représentatifs du profil d'altération. L'étude conjointe de la phase fluide et de la phase solide nous permettra de discuter les éventuelles remobilisations de l'or au sein du profil.

Dans le paragraphe suivant, nous présenterons dans un premier temps le contexte géologique de la région étudiée. Les divers prélèvements d'eau et de roche seront replacés par rapport aux différents horizons du profil d'altération. Après la présentation des résultats, nous discuterons les remobilisations de l'or et des autres éléments dissous.

II – CONTEXTE GÉOLOGIQUE

La zone étudiée est localisée dans région de Salobo, à 50 km au NW de la Serra dos Carajas (fig. 28). La séquence de Salobo est constituée d'un ensemble de roches métasédimentaires avec des roches métavolcaniques basiques d'âge Protérozoïque inférieur (FARIAS et SAUERESSIG, 1982). La direction des couches est N70°W. La tectonique active a provoqué une série de fractures selon les directions NNE et WNW. L'ensemble a été soumis à un métamorphisme de faciès amphibolitique et rétro-métamorphisé par un faciès de type schiste vert (MARTINS *et al.*, 1982).

La séquence peut se diviser en cinq unités principales, du sommet vers la base : (i) quartz ; (ii) gneiss supérieur ; (iii) formation ferrifère ; (iv) schiste ; (v) gneiss inférieur (fig. 28). La séquence est parfois recoupée par un corps intrusif volcanique de composition basique (diabase-microgabbro).

L'unité porteuse de la majeure partie de la minéralisation cuprifère et aurifère est le schiste. Son épaisseur varie de 200 à 500 m. Il existe une grande variété de types lithologiques basés sur l'abondance relative des différents minéraux. Les minéraux les plus fréquents sont : les amphiboles (cummingtonite, hornblende), l'almandin, la biotite, le quartz, le plagioclase, la chlorite. Parmi les minéraux opaques, la magnétite est la plus fréquente, suivie par les sulfures de cuivre. En quantité moindre, il est possible de rencontrer le zircon, l'hématite, l'apatite, l'illménite et le grenat. La plupart des roches présentes dans cette unité ont une origine sédimentaire. Une carte géologique succincte de la zone étudiée est donnée dans la figure 28.

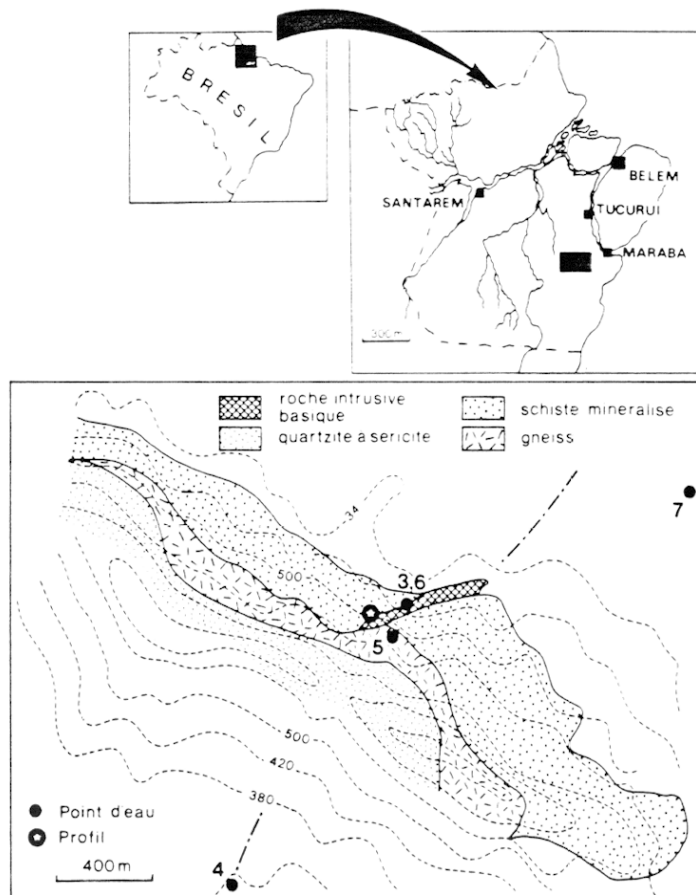


Fig.28 – Carte géologique simplifiée, localisation de la zone étudiée et points de prélèvement

Une coupe de la zone, d'après FARIAS FIGUEIRA et SAUERESSIG (1982), est donnée dans la figure 29. La couverture d'altération possède une épaisseur moyenne de 50 m. Le profil d'altération est principalement composé d'une couche de colluvions dans sa partie supérieure qui passe en profondeur à une zone saprolitique de composition chimique et minéralogique variée suivant la nature de la roche. Dans ce profil, la minéralisation primaire est associée aux formations ferrifères riches en magnétite. L'altération de cette roche mère donne naissance à un horizon saprolitique ferrugineux, où l'or se trouve enrichi conjointement aux oxydes fer (FARIAS FIGUEIRA et SAUERESSIG, 1982). Le cuivre est enrichi dans les vermiculites où il est localisé en position interfoliaire, et/ou dans les oxydes de manganèse (ILDEFONSE *et al.*, 1986).

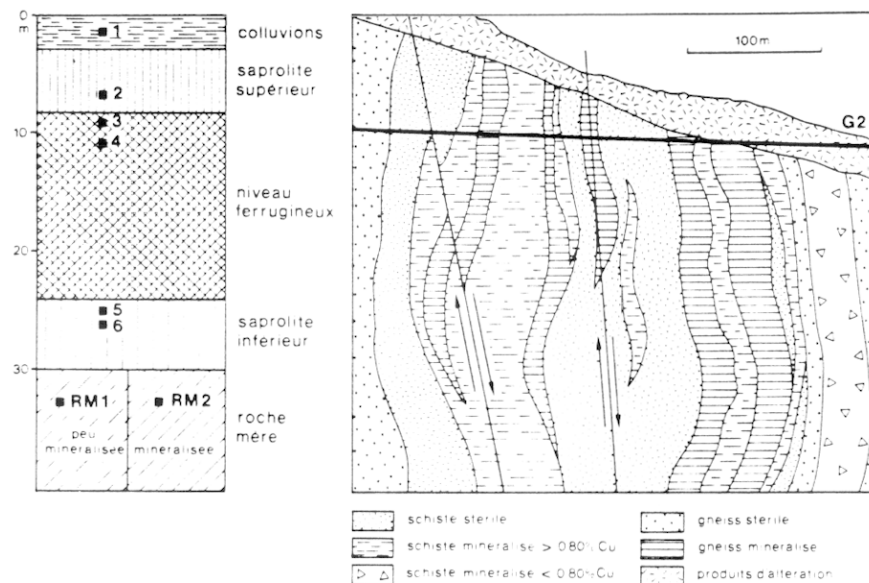


Fig.29 - Coupe du gisement de cuivre de Salobo le long de la galerie G2 (d'après FARIAS FIGUEIRA et SAUERESSIG, 1982). Schéma synthétique du profil et localisation des échantillons

En surface la structure subverticale de la roche mère est conservée. La zone saprolitique est caractérisée par une alternance de couches subverticales qui reflètent les différents types lithogiques de la roche mère. Dans ce contexte, la minéralisation aurifère est associée à des couches ou amas subverticaux provenant de l'altération de schistes fortement magnétiques porteurs primaires de l'or (PINTO DA SILVA, 1986).

III – LOCALISATION ET NATURE DES ÉCHANTILLONS

Les échantillons de roche ont été prélevés dans les déblais récupérés lors de la réalisation de deux trous voisins l'un de l'autre. La distance entre les deux orifices est inconnue. Ces trous s'enfoncent sur plusieurs mètres dans la saprolite. Tous les mètres, la portion creusée était stockée sur un périmètre bien déterminé. Les échantillons ont été prélevés sur ces déblais. L'ensemble des tas était recouvert d'une bâche lors des prélèvements. Six échantillons supposés représentatifs de l'ensemble du profil ont été prélevés. La profondeur correspondant aux points de prélèvement ainsi que la partie du profil à laquelle les échantillons appartiennent sont données dans la figure 29. Lors de l'échantillonnage, la roche mère sur laquelle s'est développée l'altération n'a pu être échantillonnée et, compte tenu des fortes hétérogénéités de celle-ci, il sera délicat d'interpréter les résultats obtenus lors de l'analyse de la phase solide. Deux échantillons de roche mère (RM1 et RM2) ont été prélevés par ailleurs dans une galerie de mine (G3, fig. 28). Cette étude n'étant que dans

une phase initiale. nous ne pourrions que proposer des hypothèses de travail quant aux phénomènes affectant le profil.

Huit prélèvements d'eau ont été effectués sur le plateau de Salobo et ses environs. Ces échantillons ont été prélevés aux mois de novembre-décembre. Cette période correspond à la fin de la saison sèche. L'échantillonnage est réparti sur deux années (1987-1988). La localisation des échantillons est donnée dans la figure 28.

Pour l'année 1987 :

- L'échantillon 1 a été prélevé dans la galerie de mine G3 (fig. 28). Il s'agit d'un suintement d'eau dans la roche mère. Cependant l'eau récupérée était de couleur rougeâtre. Cette couleur est peut-être le résultat du lessivage de la partie basse de la saprolite inférieure, conjointement à celui de la roche mère. Cet échantillon est considéré comme représentatif des processus affectant la limite roche mère-saprolite inférieure.
- L'échantillon 2, toujours prélevé dans la galerie G3, provient d'un petit trou de forage oblique partant du mur de la galerie principale. Cet orifice s'enfonce dans la roche mère. Ce trou était bouché avant le prélèvement. Lors de son ouverture pour la prise de l'échantillon, une eau claire et non colorée est apparue, contrairement à l'échantillon précédent. Le débit de cette eau était apparemment très supérieur à celui de l'échantillon précédent. Cet échantillon est considéré comme représentatif des circulations affectant la roche mère.
- L'échantillon 3, localisé dans la figure 28, est une source située au voisinage de la sortie de la galerie de mine G3. L'exutoire de cette source est localisé à la base des colluvions, à la limite colluvions-saprolite supérieure. Il faut noter la présence d'une station de pompage de l'eau de mine au voisinage de cet échantillon lors de son prélèvement. L'échantillon a donc pu subir une influence anthropique qu'il sera difficile d'évaluer. Cet échantillon est considéré comme représentatif des phénomènes affectant les colluvions et la partie supérieure de la saprolite.
- l'échantillon 4 a été prélevé à la source d'un petit ruisseau localisé au Sud du plateau de Salobo (fig. 28). Il peut être considéré comme un témoin représentant la somme du lessivage d'une partie du versant sud du plateau.

Pour l'année 1988 :

- L'échantillon 5, localisé dans la figure 28, a été prélevé 100 m au-dessus de la galerie de mine G3. Cet échantillon provient de l'eau circulant dans un trou de sondage. Ce trou était bouché avant le prélèvement. Lors de son ouverture l'eau jaillit avec force. Ce sondage artésien traverse la couche d'altérite et une partie de la roche mère. L'eau prélevée à partir de ce sondage est considérée comme représentative du lessivage de l'ensemble du profil.
- L'échantillon 6 a été prélevé au même point que l'échantillon n°3 de 1987. Mais cette année là, la station de pompage avait été supprimée. Cet échantillon n'a donc pas été perturbé.
- L'échantillon 7 provient d'une petite source localisée au Nord du plateau de Salobo. Elle peut être considérée comme représentative d'une partie du lessivage de la zone nord du plateau.
- L'échantillon 8 provient d'une rivière lessivant la partie Est du plateau, hors des limites de la figure 28.

IV – RÉSULTATS

La composition minéralogique obtenue par l'analyse RX des divers échantillons de roches est donnée dans le tableau 17. Les pourcentages des différentes fractions minérales dans le profil d'altération ont été calculées à partir de l'analyse de la composition chimique de la roche totale. Les résultats de ces analyses sont donnés dans le tableau 18. La goéthite est la phase minérale majeure ; les minéraux phylliteux, principalement la vermiculite et la kaolinite, sont en proportion plus faible.

Les analyses des sulfures de la roche mère montrent que les principaux sulfures sont CuFeS_2 (chalcopysite), Cu_2S (chalcocite) et Cu_5FeS_4 (bornite). La phase minérale la plus abondante est la bornite, d'après

Tableau 17 – Composition minéralogique des échantillons du profil de Salobo

Profondeur (m)	Echantillon	Minéraux	%
2	87-1	minéraux phyliteux vermiculite, kaolinite hématite gœthite quartz	23 5,8 53 10
8	87-2	minéraux phyliteux vermiculite, kaolinite hématite gœthite quartz	20 4,2 59 7
10	87-3	minéraux phyliteux vermiculite gœthite	4 93
11	87-4	minéraux phyliteux vermiculite, kaolinite hématite gœthite quartz MnO ₂	10 69 12 2 4,5
25	87-5	minéraux phyliteux smectite gœthite hématite magnétite quartz	9 56 20 10
26	87-6	minéraux phyliteux vermiculite gœthite hématite magnétite quartz	15 53 22 5
	roche mère	amphibolite, biotite, chlorite, magné- tite, bornite, chalcopryrite, chalcocite	

Tableau 18 – Composition chimique des échantillons du profil d'altération (éléments majeurs) (a) et teneurs en éléments traces des roches du profil d'altération (b)

a : résultats en %, b : résultats en ppm ; R.M., roche mère ; n.d., non détecté ; l.d., limite de détection ; Au moy., moyenne des valeurs Au F1, Au F1' et Au F2

a) N°	z (m)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	Fe tot	Mn	Cu
87-1	2	19,9	8,84	55,6	2,37	0,13	0,24	0,26	0,14	0,32	-	58,2	0,088	1,15
87-2	8	14,8	7,82	59,3	3,02	0,15	0,02	0,47	0,16	2,34	-	62,7	0,147	1,8
87-3	10	6,06	1,53	77,8	2,15	0,23	0,02	0,07	0,09	1,01	-	80,2	0,037	0,92
87-4	11	6,04	4,08	73,5	n.d.	0,2	0,1	0,1	0,08	1,73	-	73,5	2,95	1,7
87-5	25	15,9	3,36	67,5	2,15	0,18	0,1	0,25	0,07	0,81	-	69,8	1,25	1,05
87-6	26	11,4	5,89	64,5	4,6	0,18	0,02	0,1	0,1	0,64	-	69,7	1,12	0,52
R.M.1	?	31,8	8,78	5,67	35,7	0,1	0,02	4,27	0,08	1,81	3,03	45,2	0,13	0,3
R.M.2	?	6,4	1,72	47,8	33,4	0,12	n.d.	0,05	0,08	0,19	5	81,2	0,07	0,42

b) N°	z (m)	Cr	Co	Ni	Zn	Mo	Au moy.	Au F1	Au F1'	Au F2
87-1	2	455	79	52	43	37	0,789	0,691	0,675	1
87-2	8	625	87	152	46	80	0,752	0,765	0,691	0,8
87-3	10	47	31	56	67	124	1,896	1,656	1,632	2,4
87-4	11	70	1104	50	38	252	2,653	2,115	3,033	2,81
87-5	25	203	573	70	55	188	3,972	2,555	4,36	5
87-6	26	20	377	55	67	324	1,532	1,464	-	1,6
R.M.1	?	20	171	101	50	105	0,612	0,756	-	0,467
R.M.2	?	<l.d.	66	53	103	156	4,8	-	-	-

les résultats obtenus par diffraction des rayons X sur la poudre de l'échantillon. Les éléments traces associés à ces phases minérales sont le plomb (660 ppm) et le manganèse (300 ppm). L'or n'est jamais rencontré de manière significative dans ces sulfures.

L'analyse de la composition chimique des deux échantillons de roche mère fait ressortir les très fortes hétérogénéités rencontrées dans le contexte de l'étude. Suivant la provenance de l'échantillon (RM1 ou RM2), des variations de plus de 150 % sont observées pour certains éléments de la roche (Fe, Al, Zn, Ni, Co, Mo : fig. 30-32). Il faudra tenir compte de ces variations importantes de la concentration dans l'interprétation des profils concentration-profondeur.

Dans l'ensemble des profils concentration-profondeur on peut distinguer deux zones principales. La première va de la roche mère à la base de la saprolite supérieure. Dans cette partie, les éléments comme Mn, Co, Cu ont des concentrations qui sont croissantes de la base vers le sommet. Pour les autres éléments les concentrations sont à peu près constantes dans cette partie du profil. Dans la seconde partie allant de la base de la saprolite supérieure au sommet du profil, nous observons une très rapide décroissance de la concentration en Mn, Co, Ti, Fe, Mo. Dans le même temps, l'aluminium et la silice ont des concentrations qui augmentent.

Le dosage de l'or dans les divers échantillons du profil a été réalisé à trois reprises : deux fois sur la même fraction F1 de l'échantillon, de petit volume (250 g), et une fois sur la fraction F1' résultant du broyage sur place d'une plus grande fraction du même échantillon (1 kg). Les deux échantillons de roche mère se différencient par leur proportion respective en magnétite : RM2 contient beaucoup plus de magnétite que RM1. Le dosage de l'or a été effectué sur chacun des échantillons. Les résultats sont présentés dans le tableau 19 et la figure 33.

Les valeurs obtenues, tant pour la roche mère que pour les divers échantillons, font apparaître de très grandes variations lors du dosage d'un même échantillon. Cette dispersion, dans le cas des échantillons de la roche mère, était attendue dans la mesure où la phase porteuse de la minéralisation est la magnétite et que celle-ci est beaucoup plus abondante dans l'échantillon RM2 qui possède la concentration la plus élevée

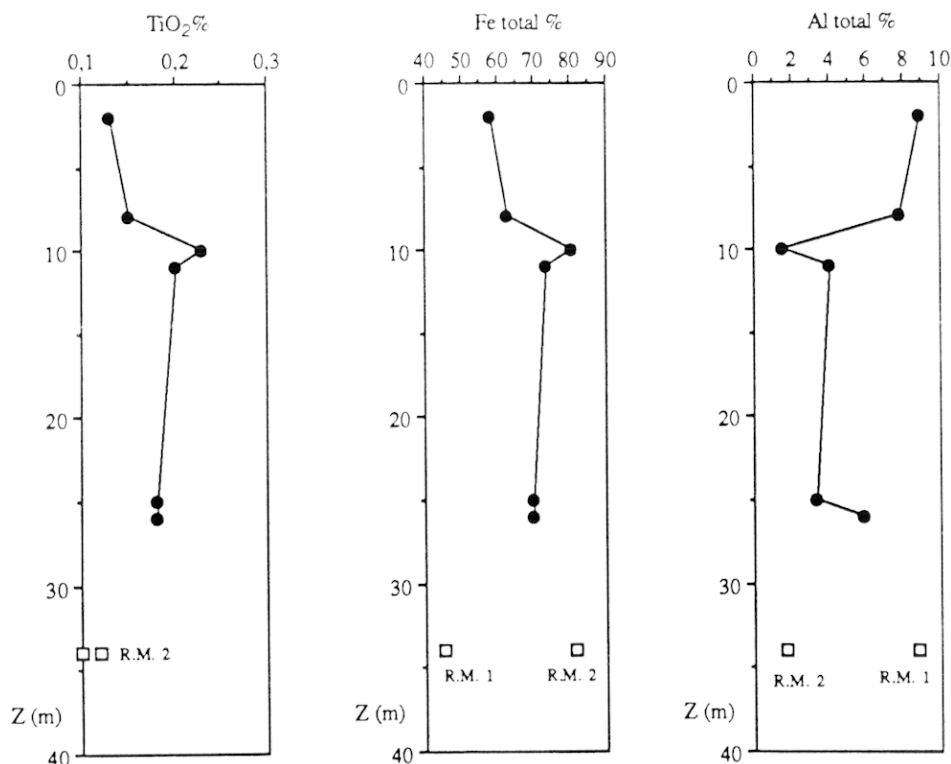


Fig.30 - Profil concentration-profondeur pour Ti, Fe et Al

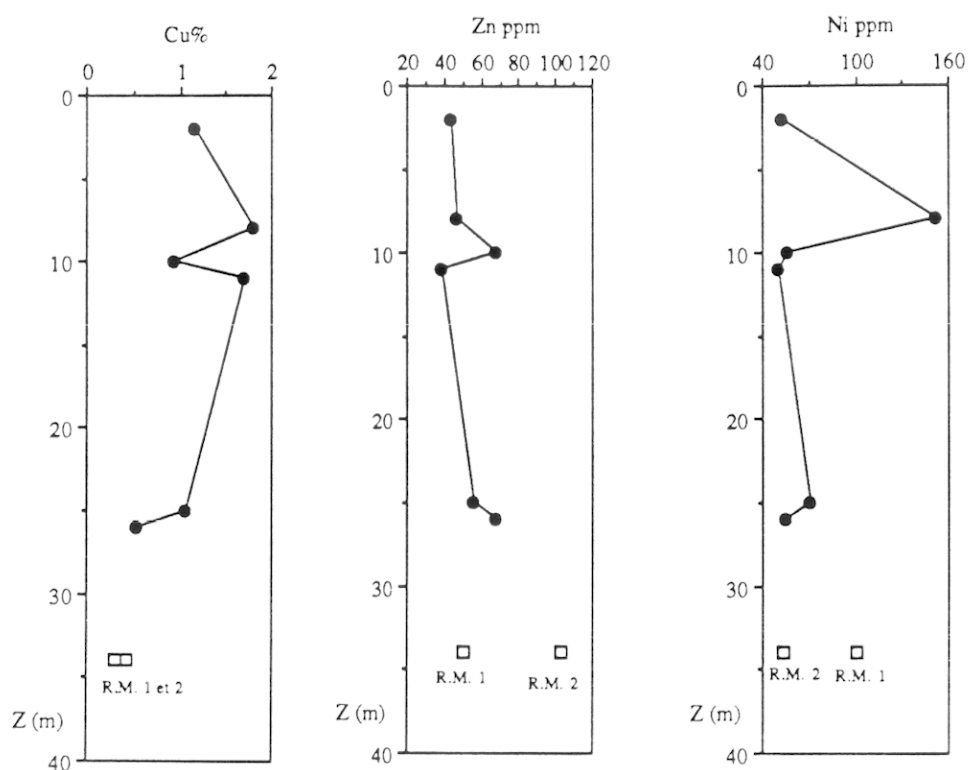


Fig.31 - Profil concentration-profondeur pour Cu, Zn et Ni

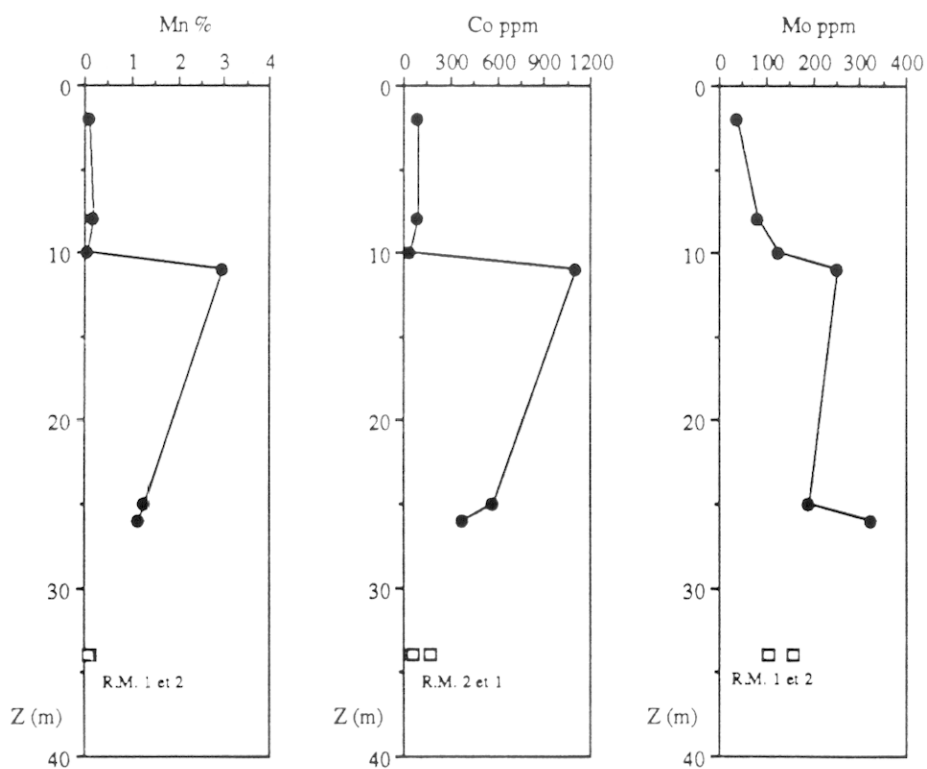


Fig.32 - Profil concentration-profondeur pour Mn, Co et Mo

Tableau 19 – Composition chimique des eaux circulant dans le profil (a : concentrations des espèces chimiques majeures ; b : concentrations en éléments trace)

a : résultats en mM ; b : résultats en μM sauf Au en pM ; l.d. : limite de détection

a) N°	Nom	T°	pH	RB	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na	K	Ca	Mg	H ₄ SiO ₄	$\Delta Z/Z\%$
1987												
1	Salobo mine 1	28	5,35	0,9	0,275	0,043	0,29	0,085	0,048	0,4	0,8	0,79
2	Salobo mine 2	28	5,66	1,1	0,27	0,028	0,46	0,09	0,053	0,4	0,67	2,08
3	colluvion	27,5	4,65	0,21	0,2	<l.d.	0,167	0,107	0,006	0,058	0,42	1,97
4	riv. Sud	26	5,81	0,6	0,385	<l.d.	0,123	0,035	0,008	0,4	0,82	1,12
1988												
5	Salobo mine	27	6,49	2,5	-	<l.d.	0,974	0,04	0,25	0,514	0,72	-
6	colluvion	27	4,91	0,25	-	<l.d.	0,224	0,064	0,015	0,104	0,43	-
7	riv. Nord	25	6,2	0,6	-	<l.d.	0,358	0,026	0,031	0,104	0,55	-
8	riv Est	25	6,3	0,3	-	-	0,153	0,007	0,021	0,1	0,33	-

b) N°	Nom	Au	Fe	Al	Mn	Ni	Co	Zn
1987								
1	Salobo mine 1	20	2,14	0,11	1,08	0,02	0,03	0,17
2	Salobo mine 2	6	87,5	0,11	1,08	0,02	0,08	0,07
3	colluvion	36	0,79	1,8	0,51	0,08	0,01	0,33
4	riv. Sud	18,6	1,64	2,84	0,22	0,03	0,015	0,2
1988								
5	Salobo mine	25	0,35	0,26	1,09	0,02	0,03	0,17
6	colluvion	94	0,17	0,81	,42	0,08	0,02	0,07
7	riv. Nord	28	-	0,16	1,07	0,05	0,07	0,05
8	riv Est	34	1,43	0,15	0,15	0,01	0,005	0,02

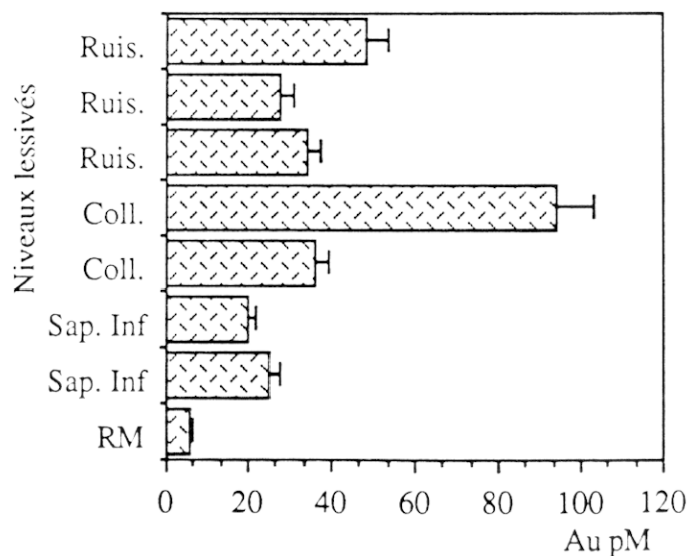
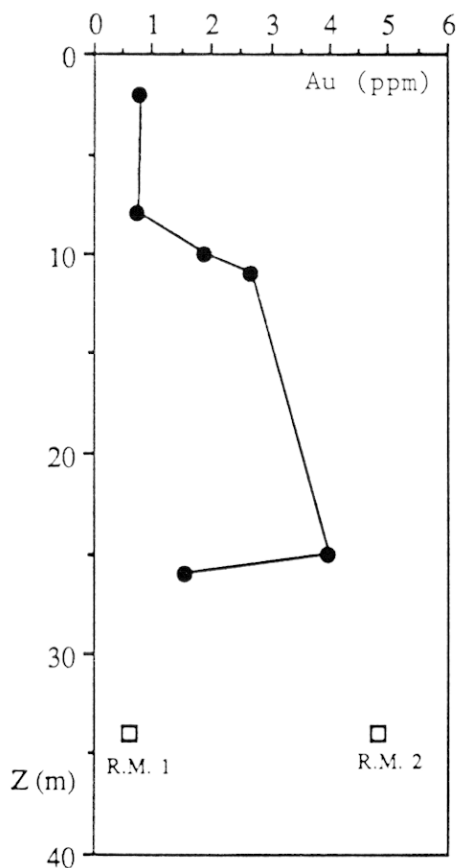


Fig.34 – Distribution de l'or dissous dans les différents échantillons

← Fig.33 – Distribution de Au dans le profil

en Au. Par contre, pour les échantillons provenant du profil d'altération, ces variations au sein d'un même échantillon peuvent provenir de la distribution hétérogène de l'or dans les roches. Il faudra donc tenir compte de ces très fortes variations lors de l'interprétation des variations de la concentration en or le long du profil. Cependant l'évolution de la concentration en or d'un échantillon à l'autre du profil est généralement la même. On rencontre des concentrations plus élevées en or dans la partie supérieure de la saprolite inférieure, dans le niveau ferrugineux par rapport à celles mesurées dans la saprolite supérieure et les colluvions (figure 34). Cependant ces variations pourraient être relatives dans la mesure où des changements de densité de la roche pourraient être la cause de ces variations.

L'analyse de la composition chimique des eaux prélevées dans la zone de Salobo est donnée dans le tableau 18 a. Les résultats montrent que les eaux sont très peu minéralisées (force ionique $I = 10^{-3} M$). Les solutions lessivant la zone correspondant à la roche mère sont enrichies en cations majeurs provenant du lessivage des minéraux tels que les amphiboles ou les biotites. Les concentrations en élément traces données dans le tableau 18 b et représentées dans la figure 35 montrent que les eaux lessivant la roche mère sont enrichies en fer par rapport aux autres eaux. Les concentrations en manganèse dissous sont relativement élevées pour les échantillons lessivant la roche mère et la saprolite inférieure. Les concentrations les plus élevées en aluminium dissous sont mesurées pour les échantillons provenant des colluvions et pour l'échantillon correspondant à la petite rivière localisée au Sud du plateau de Salobo. Le zinc est lui aussi enrichi dans les eaux lessivant les colluvions.

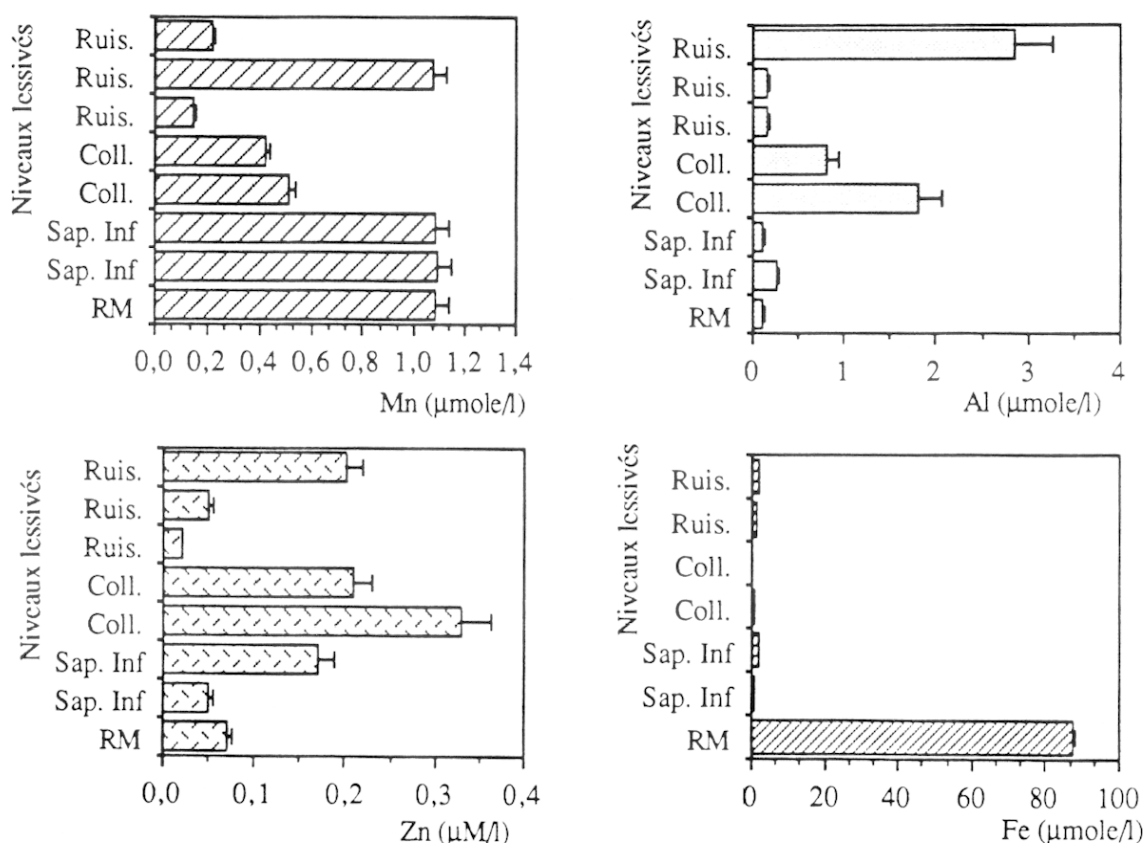


Fig.35 – Concentrations en éléments traces dissous

Le dosage de l'or dans les échantillons d'eaux prélevés dans le profil d'altération ne montre pas un enrichissement important pour l'ensemble des échantillons. L'anomalie la plus marquante est obtenue pour l'échantillon d'eau prélevé dans les colluvions (n°6). Il faut remarquer que, comparativement aux valeurs

trouvées lors du dosage de Au dans les eaux lessivant les filons de sulfures légèrement aurifères des Cévennes, les concentrations en or dissous mesurées sont faibles. L'un des résultats importants est que les échantillons d'eaux correspondant au lessivage de la roche mère ont systématiquement les valeurs en or dissous les plus faibles (fig. 34).

V – DISCUSSION

La très grande dispersion des données acquises lors du dosage de Au dans les échantillons de la roche mère rend délicate l'interprétation des données obtenues sur le profil d'altération. La méconnaissance de la nature de la roche mère associée aux échantillons du profil étudié rend encore plus difficile l'interprétation des variations des concentrations des divers éléments traces analysés. Cette interprétation est rendue difficile par les très grandes variations de faciès de la roche mère au sein d'une même unité lithologique. Nous pouvons toutefois proposer des hypothèses quant aux phénomènes qui peuvent affecter la roche au cours de son altération. L'analyse des fluides percolant le profil devrait nous permettre de mieux contraindre les hypothèses proposées à partir de l'étude du solide.

Nous chercherons d'abord à comprendre les variations constatées le long du profil pour les divers éléments déterminés dans les échantillons de roche. L'augmentation de la concentration en Mn, Co, Cu dans la partie basse du profil (saprolite inférieure et niveau ferrugineux) peut être due à une accumulation absolue et relative de ces éléments à partir de la roche mère. ILDEFONSE *et al.* (1986) ont observé des accumulations de Cu et Mn dans les échantillons provenant de la même zone. L'analyse de la phase fluide devrait nous permettre de contrôler selon quel mécanisme cela est possible.

Le fer et le titane ont des profils qui varient peu dans la partie comprise entre la roche mère et la saprolite supérieure. Les très fortes variations de faciès observées dans la roche mère pour le fer ne se retrouvent pas dans cette partie du profil. Nous proposons que, dans le profil, des accumulations de fer par des transferts en solution du métal ont masqué les éventuelles variations de faciès. La concentration en titane dans la roche mère varie peu. Ce résultat est peut-être dû à une distribution homogène de l'ilménite, phase porteuse du titane dans les roches mères sur lesquelles s'est développé le profil. Le cas de l'aluminium dans cette partie du profil est, lui, plus délicat. Nous observons de très fortes variations de la concentration en Al au sein d'un même horizon (figure 30). Ces variations existent dans la roche mère. Nous proposons donc que les différences observées dans cette partie du profil proviennent de variations de faciès au sein de la roche mère sur laquelle s'est développé le profil. Néanmoins la tendance générale du profil est à la diminution de la concentration en aluminium quand la profondeur augmente. Cette baisse est peut-être relative et due à des apports absolus de fer dans cette partie du profil, ou bien elle est peut-être provoquée par des transferts d'aluminium dissous. Les concentrations en zinc, molybdène et nickel varient peu dans cette partie du profil. Les variations observées au sein d'un même horizon peuvent provenir de la différence de concentration observée entre les deux échantillons de roche mère.

Dans la partie supérieure du profil (saprolite supérieure-colluvions), nous observons une décroissance simultanée de la concentration en Fe, Ti, Mn, Co, Mo et Zn. Dans la même zone, l'aluminium et la silice sont enrichis. Trois hypothèses sont envisageables pour expliquer ces brusques variations : soit il y a eu une circulation d'eau qui a provoqué le lessivage de ces éléments dans cette partie du profil. Soit la partie supérieure du profil correspond à une variation de faciès de la roche mère. Soit il y a eu fixation de Al et Si sous forme de phyllites néoformées. L'augmentation des proportions de phyllites observées par l'analyse aux RX doit être justifiée elle aussi. L'analyse de la concentration en Mn, Fe, Al, Zn et Si dans les eaux lessivant cette partie du profil devrait nous permettre de trancher entre ces trois hypothèses.

Le cas de l'or est lui aussi très délicat puisque, pour les prélèvements effectués dans la saprolite inférieure à un mètre d'écart, nous constatons une différence d'un facteur 3 pour la teneur en or des deux échantillons. Le problème est de savoir si cette variation est due à un enrichissement absolu ou/et relatif par rapport à la roche mère dans un intervalle de profondeur très faible, ou bien s'il s'agit d'un effet dû à la forte

hétérogénéité de la distribution de l'or au sein de la roche mère. Les concentrations en or mesurées dans la roche mère (tabl. 18) sont en accord avec les deux hypothèses proposées, suivant que l'on considère la valeur mesurée la plus forte ou la plus faible. Autrement dit, si l'on fait l'hypothèse que la roche mère sur laquelle s'est développé le profil d'altération possédait une concentration relativement peu élevée en or initialement (0,7 ppm), alors l'augmentation importante de la concentration en or dans la saprolite inférieure est due à un enrichissement absolu et/ou relatif. Au contraire, si la roche mère était riche en or (4,8 ppm), alors les variations importantes de la concentration de l'or mesurées peuvent provenir de la distribution hétérogène du métal dans la roche. Cependant, les hypothèses proposées plus haut impliquent qu'il y ait, dans cette partie basse du profil, conservation de la structure verticale, ce qui reste à démontrer. Les résultats obtenus sur la composition des solutions circulant à la limite roche mère-saprolite inférieure devraient nous permettre d'infirmer ou de confirmer certaines de ces hypothèses.

Dans les horizons supérieurs du profil, la concentration en or diminue pour retrouver une valeur proche de celle rencontrée dans la roche mère la moins riche (0,7 ppm). Deux hypothèses sont envisageables pour expliquer cette variation : soit il s'agit d'une baisse causée par la solubilisation du métal par les solutions circulant dans ces horizons, soit ces variations proviennent de la distribution hétérogène de l'or dans la roche mère. L'analyse de la phase fluide circulant dans le haut du profil nous permettra de discuter les différentes hypothèses.

L'analyse des concentrations des divers éléments traces dissous devrait nous permettre de mieux contraindre les hypothèses faites lors de la discussion sur la phase solide. Les variations des concentrations sont présentées dans la figure 35. Nous avons calculé la distribution des différentes espèces solubles du manganèse pour connaître la nature de l'espèce responsable du transfert dissous de cet élément. Les principales espèces envisagées sont Mn^{2+} , $Mn(OH)^+$ et $MnCl^+$. Les constantes de formation des deux complexes $Mn(OH)^+$ et $MnCl^+$ sont respectivement $\log K = 3,4$ et $\log K = 0,6$ d'après MOREL (1983). Le pH de nos échantillons est compris entre 4,5 et 6,5. Pour faire le calcul de spéciation, nous avons pris une valeur moyenne de 5,5 pour le pH. La distribution des différentes espèces est la suivante :

$$\sum Mn = Mn^{2+} + Mn(OH)^+ + MnCl^+ \quad (V.1)$$

$$\sum Mn = [Mn^{2+}] \cdot [1 + \gamma_{Mn^{2+}} 10^{3,4} \cdot (OH) + \gamma_{Mn^{2+}} 10^{0,6} \cdot (Cl^-)] \quad (V.2)$$

ou encore, au pH de nos échantillons :

$$\sum Mn = Mn^{2+} [1 + 10^{-5,1} + 10^{-2,97}] \quad (V.3)$$

Le manganèse est donc principalement transporté en solution sous la forme Mn^{2+} . La diminution de la concentration en Mn dissous dans les échantillons d'eaux prélevés dans les colluvions et les ruisseaux est probablement due à la modification des conditions redox du milieu. Ces eaux circulant dans des horizons plus proches de la surface ont un caractère oxydant peu favorable au transfert du manganèse dont l'espèce la plus soluble est Mn^{2+} . Dans de tels environnements le manganèse dissous pourrait précipiter sous forme d'oxyde. Cette précipitation expliquerait les concentrations croissantes en manganèse mesurées dans l'horizon ferrugineux riche en Mn. Dans cette partie, il y aurait donc une accumulation absolue du manganèse provoquée par la précipitation d'oxyde de manganèse à partir des solutions lessivant la roche mère. Cette précipitation serait due aux conditions plus oxydantes régnant dans les horizons supérieurs du profil. Dans l'échantillon n°4 qui possède 3 détecté par rayons X. Cet oxyde est probablement mal cristallisé, d'après l'aspect des pics de diffraction RX. La source du manganèse serait localisée dans les grenats des roches mères qui peuvent contenir jusqu'à 2,75 (ILDEFONSE *et al.*, 1986).

Le zinc dissous a un comportement inverse de celui du manganèse. Les eaux circulant dans les horizons supérieurs sont plus concentrées que celles circulant dans la partie basse du profil. Le zinc existe dans les eaux sous forme de complexes hydroxylés $Zn(OH)^+$ $\log K = 5$ et $Zn(OH)_2$ $\log K = 11,1$ (MOREL, 1983). Mais il forme des complexes très stables avec des ligands organiques. Les complexes Zn^{2+} -acide humique $\log K = 5,2$ et Zn^{2+} -acide fulvique $\log K = 2,34$ à pH = 5 (SCHNITZER et SKINNER, 1966) montrent l'importance des matériaux organiques en solution dans le transport du zinc. Des constantes de complexation sont aussi connues pour le citrate ($\log K = 6,3$), le glutamate ($\log K = 5,8$) (MOREL, 1983). Des complexes très stables

sont aussi formés avec les organosoufrés et particulièrement la cystéine $\log K_1 = 8,84$ et $\log \beta_2 = 18,2$ (ROSS-CARRÉ, 1983). Les conditions physico-chimiques du milieu, mis à part peut-être le potentiel (Eh) des solutions, varient peu entre les eaux lessivant la roche mère et celles circulant dans les niveaux supérieurs. Il faut donc expliquer la très nette augmentation de zinc dissous pour les eaux lessivant les colluvions. Nous pouvons envisager le calcul de la spéciation du zinc dans les eaux de la surface. Le pH des eaux est voisin de 4,8. Les espèces dominantes envisagées pour ces eaux sont $\text{Zn}(\text{OH})^+$, $\text{Zn}(\text{OH})_2^0$ et un complexe organique du type $\text{Zn}(\text{Y})$ où Y est un ligand organique du type acide humique ou fulvique. La concentration en carbone organique dissous (COD) n'est pas connue pour ces eaux. Les COD généralement rencontrés dans les eaux sont comprises entre 0,1 mM et 10 mM (MOREL, 1983). Nous prendrons pour les eaux lessivant les colluvions la valeur moyenne de 1 mM ($\sum \text{Y} = 1 \text{ mM}$). Les spéciations du zinc et du ligand peuvent alors s'écrire :

$$\sum \text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + \text{Zn}(\text{OH})^+ + \text{Zn}(\text{OH})_2^0 + \text{ZnY} \quad (\text{V.4})$$

et :

$$\sum \text{Y} = \text{Ylibre} + \text{HY} + \text{CaY} + \text{MgY} + \text{ZnY} \quad (\text{V.5})$$

Les constantes de formation des complexes du type HY, CaY et MgY utilisées sont celles d'un analogue de la matière organique simple, l'acide citrique, pour lequel les constantes sont connues et valent $\log K_H = 6,4$, $\log K_{Ca} = 4,7$ et $\log K_{Mg} = 4,7$ (MOREL, 1983) ; le système se résume à deux équations, au pH de nos échantillons :

$$\sum \text{Zn} = \text{Zn}^{2+} [1 + \gamma_{\text{Zn}^{2+}} 10^5 \cdot 10^{-9,2} + \gamma_{\text{Zn}^{2+}} 10^{11,1} \cdot 10^{-16,4} + \gamma_{\text{Zn}^{2+}} 10^{5,2} \cdot \text{Ylibre}] \quad (\text{V.6})$$

$$\sum \text{Y} = \text{Ylibre} \cdot [1 + 10^{6,4} \cdot 10^{-4,8} + 2 \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}} 10^{4,7} \cdot (8 \cdot 10^{-6} + 8 \cdot 10^{-5}) + \gamma_{\text{Zn}^{2+}} 10^{5,2} \cdot \text{Zn}^{2+}] \quad (\text{V.7})$$

$8 \cdot 10^{-6}$ et $8 \cdot 10^{-5}$ correspondent respectivement à la concentration en M de Ca et Mg dissous des eaux lessivant les colluvions. La concentration en zinc total utilisée pour le calcul est $3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ ($\sum \text{Zn} = 3 \cdot 10^{-7}$). Un calcul par itération permet de trouver la concentration en Zn^{2+} et Ylibre. Les valeurs trouvées respectivement pour Zn^{2+} et Ylibre sont $7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ et $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Ces concentrations connues, il est possible de calculer les proportions de chaque espèce du zinc : Zn^{2+} représente 23% de $\sum \text{Zn}$ et ZnY 77%. De ce calcul il ressort qu'un complexe organique du type Zn-acide humique pourrait contrôler la solubilité du zinc dans les horizons supérieurs du profil où la matière organique résultant de la dégradation de la litière végétale est une source potentielle de COD. Dans les horizons plus profonds où la matière organique est absente, l'espèce dominante sera Zn^{2+} .

Les données concernant le fer peuvent être représentées dans un diagramme du type $\log(\text{Fe}) = f(\text{pH})$ (fig. 36). Ce diagramme a été tracé pour la ferrihydrite avec les données de SCHWERTMANN et MURAD (1983). Nous avons pris en compte la ferrihydrite et non la goethite, dans la mesure où la ferrihydrite est le précurseur de la goethite ou de l'hématite (SYLVA et KNIGHT, 1974 ; SCHWERTMANN et MURAD, 1983). Les solutions lessivant la roche mère et les échantillons d'eau provenant des ruisseaux sont très sursaturés vis-à-vis de cette phase minérale. Par contre, la concentration en fer dissous des deux échantillons lessivant les colluvions semble contrôlée par la ferrihydrite. Les pH plus élevés de ces échantillons pourraient entraîner une sursaturation élevée qui inhiberait la formation de goethite à partir de la ferrihydrite et favoriserait la formation d'hématite (SCHWERTMANN et MURAD, 1983). Ces solutions enrichies en fer circulant à la base du profil peuvent être responsables d'une partie des accumulations absolues du métal observées dans les niveaux ferrugineux. Mais les données sur le fer sont toujours délicates à interpréter, compte tenu du grand nombre d'espèces polynucléaires ($\text{Fe}_p\text{O}_q(\text{OH})_{p+r}^{(2p-2q-r)}$) de très petite taille qui sont généralement prises en compte pour du fer dissous.

L'aluminium est plus concentré dans les eaux lessivant la partie supérieure du profil (colluvions). Nous avons replacé les points correspondant à nos échantillons dans un diagramme $\log(\text{Al}) + \log(\text{H}_4\text{SiO}_4) = f(\text{pH})$ (fig. 37) qui nous permet de contrôler l'équilibre des eaux avec la kaolinite. Cette phase minérale est observée dans la partie supérieure du profil. Les données utilisées pour tracer le diagramme sont celles de MICHARD *et al.* (1979) et COUTURIER *et al.* (1984). Dans la figure 37, nous constatons que les échantillons sont très sursaturés vis-à-vis de la kaolinite. Il est possible de recalculer une courbe d'équilibre avec les données de SARAZIN (1979), SARAZIN *et al.* (1982) qui correspondent à la formation d'une kaolinite hydratée (halloysite :

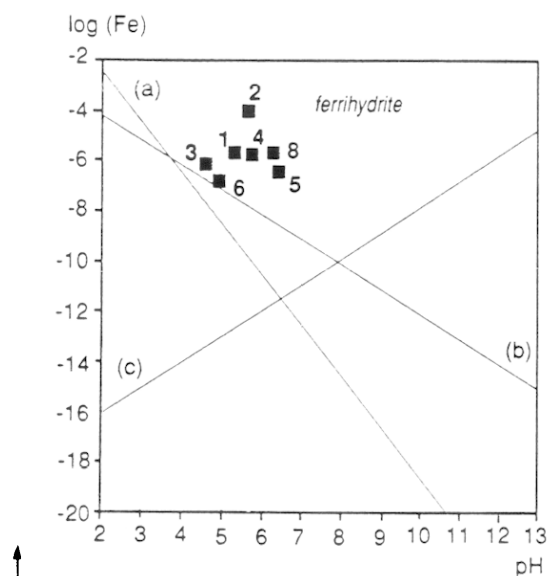


Fig.36 - Log Fe en fonction du pH. (a) ferrhydrite/ Fe^{3+} . (b) ferrhydrite/ $Fe(OH)_2^+$. (c) ferrhydrite/ $Fe(OH)_4^-$

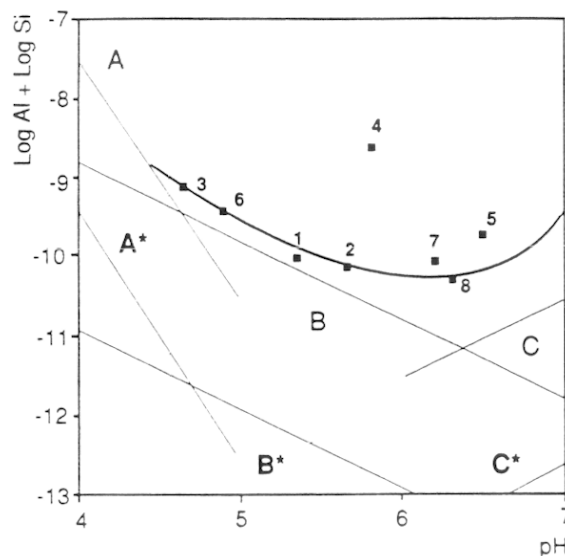


Fig.37 - Log Al + Log Si en fonction du pH. A halloysite/ Al^{3+} . B halloysite/ $Al(OH)_2^+$. C halloysite/ $Al(OH)_4^-$. A* kaolinite/ Al^{3+} . B* kaolinite/ $Al(OH)_2^+$. C* kaolinite/ $Al(OH)_4^-$

$\Delta G_f^\circ = -900$ kcal). D'après ces calculs, il semblerait que les eaux soient en équilibre dans les conditions actuelles avec ce minéral. Des données supplémentaires, surtout à une période différente de l'année, sont nécessaires pour confirmer cet équilibre. La sursaturation importante observée pour l'échantillon d'eau n°4 pourrait provenir d'un contrôle de l'aluminium dissous par des complexes organiques, comme pour le zinc. MARTELL et MOTEKRAITS (1987) montrent que, dans le domaine de pH de nos échantillons ($4 < \text{pH} < 7$), les complexes organiques du type Al-acide citrique peuvent représenter la totalité de l'aluminium dissous. D'autres espèces comme l'acide lactique ou l'acide gluconique peuvent jouer un rôle important dans la spéciation de l'aluminium dissous, de même que l'acide oxalique qui possède une affinité importante pour Al^{3+} : $\log \beta_3 = 15,60$ (SILLEN et MARTELL, 1971).

Ces résultats montrent que les concentrations en aluminium et en silice des solutions seraient contrôlées par la néoformation d'une kaolinite hydratée (halloysite). Ce résultat nous permet de trancher parmi les trois hypothèses proposées pour expliquer l'augmentation de la concentration en aluminium et en silice observée dans les niveaux supérieurs du profil d'altération. Nous pensons donc que cette augmentation est due à la néoformation de minéraux phylliteux à partir de solutions circulant dans cette partie du profil. Un tel phénomène a déjà été observé dans le cas du gisement de cuivre de Santa Blandina (Itapeva, Brésil) (CREACH, 1988). Dans ce contexte, les circulations *per descensum* induisent la néoformation de phyllites à la base du profil (CREACH, 1988). Pour Salobo, il peut s'agir de circulation *per ascensum* le long de fractures comme le laisse penser la présence d'un puits artésien où a été prélevé l'échantillon n°5. Il est aussi possible que des circulations latérales puissent affecter certains horizons du profil. Un plus grand nombre d'échantillons prélevés sur le plateau de Salobo est nécessaire pour contrôler cette hypothèse.

Les résultats obtenus pour l'or dissous font apparaître un comportement différent de l'élément suivant la zone du profil lessivé (fig. 34). Pour les échantillons correspondant au lessivage de la roche mère et de la saprolite inférieure, aucun transfert important d'or en solution n'est observé. Les concentrations les plus faibles sont systématiquement mesurées pour les échantillons associés à la zone correspondant à la limite roche mère-saprolite inférieure. Il semble donc que, dans le cas du gisement de Salobo, il n'y a pas actuelle-

ment de transfert d'or dissous dans la partie basse du profil d'altération. Les variations des concentrations en or des échantillons de roche discutées ne peuvent apparemment s'expliquer par un mécanisme d'apport absolu d'or par des solutions circulant dans les horizons les plus profonds. Toutefois, dans le passé, des conditions différentes de celles observées actuellement auraient pu provoquer une accumulation absolue du métal dans ces horizons. Sur la base des données actuelles, il est difficile de trancher entre les deux autres hypothèses proposées ci-dessus. Autrement dit, les variations de la concentration en or des horizons les plus proches de la roche mère sont soit causées par une accumulation relative de l'or due à des modifications de densité de la roche provoquées par les transferts importants de fer en solution, soit dues à l'hétérogénéité de la distribution de l'or dans la roche mère.

L'absence de solubilisation de l'or dans les eaux circulant dans la partie basse du profil peut s'expliquer de la manière suivante : le pH des solutions, voisin de la neutralité, et l'absence de ligand en solution avec une forte affinité pour l'or font que celui-ci n'est pas solubilisé par les solutions percolant dans le système. La présence de sulfures de cuivre dans la roche, qui en s'oxydant vont libérer des thiosulfates en solution, permettait d'envisager des transferts d'or en solution, compte tenu de la grande affinité que possède le métal pour ces ligands. Cependant, comme le montrent les analyses effectuées à l'aide de la microsonde électronique sur les sulfures, ceux-ci ne sont pas les porteurs de l'or. Il ne peut donc être libéré lors de l'oxydation des sulfures et complexé par les thiosulfates en solution, comme nous l'avons vu précédemment dans le chapitre IV. Les solutions ne possèdent probablement pas les caractères physico-chimiques nécessaires à la solubilisation de l'or localisé dans les oxydes de fer, ou bien la nature de l'or dans ces oxydes ne permet pas son passage en solution dans les conditions régnant actuellement dans la zone de Salobo.

Le cas des échantillons prélevés dans la partie supérieure du profil est quelque peu différent. On constate que les eaux circulant dans les niveaux de colluvions sont légèrement enrichies en or dissous, surtout pour les échantillons prélevés en 1988. Il nous semble évident que des données supplémentaires sont nécessaires pour pouvoir confirmer cette tendance. Nous pouvons cependant proposer un mécanisme pour expliquer cette remobilisation. Dans la partie supérieure du profil et principalement dans les colluvions, le profil se développe sous couvert forestier, les débris de plantes en décomposition peuvent libérer en solution des molécules organiques capables de complexer l'or présent dans les oxydes hydroxydes de fer, les minéraux argileux ou sous forme de microparticules d'or natif. Le pH plus acide de ces solutions est plus favorable à la solubilisation de l'or localisé dans les phases minérales. L'or ainsi libéré en solution doit être rapidement complexé pour éviter sa précipitation sur place. L'analyse de la composition chimique des solutions montre qu'elles sont pauvres en chlorures qui, s'ils sont présents en quantité suffisante ($\text{Cl} > 10^{-2} \text{ M}$), sont capables de complexer l'or. Le thiosulfate n'a pas été déterminé en solution, mais, compte tenu des très faibles valeurs de sulfate dissous et des conditions oxydantes rencontrées pour ce type d'environnement, nous proposons que les eaux circulant dans les colluvions en sont dépourvues. Sur la base des analyses et des résultats obtenus avec l'analogie de la matière organique présenté dans la première partie, nous pensons que les composés organiques résultant de la dégradation des plantes dans la partie supérieure du profil pourraient être responsables des transferts d'or observés dans cet horizon du profil. Les acides aminés soufrés présents dans tout organisme vivant ou bien des composés organiques avec des groupements sulfonates sont capables de piéger l'or en solution.

VI – CONCLUSION

Les nombreuses études effectuées jusqu'à maintenant sur les accumulations d'or dans les environnements latéritiques ne s'étaient attachées qu'à l'étude de la phase solide. Les divers chercheurs, se basant sur des observations morphoscopiques et des analyses chimiques de particules d'or récupérées dans les profils d'altération, proposaient que dans certaines conditions l'or était l'objet de remobilisations secondaires par des mécanismes impliquant un transport par voie chimique (dissous) au sein du profil d'altération. Nous présentons des données sur les concentrations en or dissous de solutions circulant dans un profil d'altération

se développant dans la région de Salobo (Serra dos Carajas, Brésil) en milieu tropical humide. Conjointement, nous avons déterminé la concentration en or d'échantillons de roche synthétisant l'ensemble du profil d'altération.

Les données acquises sur les échantillons solides des différents horizons du profil sont difficiles à interpréter, compte tenu des très grandes variations mesurées dans les divers échantillons. Des variations de faciès au sein de la roche mère peuvent expliquer les variations des concentrations des divers éléments en traces analysés dans les échantillons. Mais grâce aux données acquises sur la composition chimique des eaux circulant dans le profil, il est possible de mettre en évidence des enrichissements absolus en manganèse et fer dans les parties basses du profil. La détermination de l'or dissous dans les solutions percolant les divers horizons du profil nous permet de discuter les remobilisations. Actuellement, il n'y a pas d'accumulation absolue d'or due au transfert du métal sous forme dissoute dans les solutions percolant les niveaux de base du profil d'altération (limite roche mère-saprolite inférieure). L'augmentation de la teneur en or dans les échantillons de la saprolite inférieure est peut-être due à la distribution hétérogène de l'or dans la roche mère sur laquelle se développe l'altération. Il peut aussi s'agir d'une accumulation relative de l'or ou encore d'une accumulation absolue ayant eu lieu dans le passé lorsque des conditions physico-chimiques différentes auraient permis la solubilisation de l'or. L'absence d'or dissous peut s'expliquer par son association aux oxydes de fer de la roche mère et par les conditions physico-chimiques peu favorables à sa mise en solution et son transport (pH neutre et peu ou pas de ligand spécifique).

Par contre, dans les échantillons d'eaux prélevés dans la partie supérieure du profil (colluvions), des remobilisations secondaires d'or sous forme dissoute sont observées. La matière organique, résultant de la dégradation de la litière végétale, est probablement responsable de transferts d'or observés dans ces solutions.

Ces résultats montrent que, s'il n'existe pas, dans les solutions percolant les divers horizons d'un profil d'altération, des ligands (Cl^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, ligands organiques) capables de complexer l'or en solution, il n'y aura pas de transfert du métal par voie chimique. L'enrichissement dans le profil sera principalement dû à une accumulation relative du métal et non pas à une accumulation absolue qui implique un transport en solution sous forme dissoute. Il apparaît aussi que la localisation et la nature de l'or dans la roche sur laquelle se développe l'altération sont déterminantes. Si l'or se trouve à l'état natif ou bien associé à des oxydes et que les conditions de pH et Eh ne permettent pas sa solubilisation, il n'y aura pas de transfert en solution du métal. Par contre, en association avec des sulfures et grâce aux thiosulfates formés lors de l'oxydation des sulfures, il pourra migrer en solution.

Chapitre VI

TRANSFERT ET DÉPÔT D'OR DANS LE BASSIN VERSANT ÉQUATORIAL DU CONGO

I – INTRODUCTION

Dans le cadre du programme “Grands Bassins Fluviaux” (D.B.T.), il a été envisagé d'étudier le comportement de l'or à l'échelle d'un bassin versant d'extension planétaire. Cette étude devrait permettre d'expliquer et de quantifier les transferts actuels du métal jusqu'à l'océan sous un climat tropical et dans un environnement dominé par la forêt intertropicale.

Dans cet objectif, des échantillons d'eaux ont été prélevés sur les fleuves Oubangui, Congo et certains de leurs affluents en décembre 1988. L'or dissous a été déterminé dans chacun des échantillons. La concentration en or “particulaire” a été déterminée sur les particules récupérées par les filtres ayant servi au conditionnement des eaux.

Dans ce chapitre, après avoir présenté le contexte géographique et géologique du bassin versant du Congo, nous présentons les résultats obtenus après les déterminations faites sur les différents échantillons. Ces résultats sont discutés et nous proposons une quantification des transferts d'or dissous et particulaire pour le Congo et l'Oubangui. Les vitesses d'érosion spécifique pour chaque bassin versant sont calculées et discutées.

II – CONTEXTE GÉOGRAPHIQUE ET GÉOLOGIQUE DU BASSIN DU CONGO

1. Contexte géographique

Le fleuve Congo, d'une longueur de 4700 km, draine le second bassin mondial après celui de l'Amazone. La superficie de ce bassin est de $3,7.10^6 \text{ km}^2$. Il est localisé au centre du continent africain (fig. 38). Il s'étend de la région des grands lacs ($31^{\circ}10'E$) jusqu'à l'océan Atlantique ($11^{\circ}45'E$) et de la République Centra Africaine ($9^{\circ}15'N$) jusqu'à l'Angola et la Zambie ($13^{\circ}20'S$). La géomorphologie du bassin présente une partie centrale qui est une vaste cuvette marécageuse dont l'altitude moyenne ne dépasse pas 400 m. Les points les plus bas sont les lacs Tumba et Mayi Ndombé (ex Léopold II). Dans la partie supérieure de son cours, le Congo, nommé Lualaba, reçoit une contribution importante d'eaux provenant de la région des grands lacs par l'intermédiaire de la Lukuga. A la hauteur de Ponthierville (0°), le Congo possède déjà un débit moyen de $9000 \text{ m}^3/\text{s}$ (MARLIER, 1973). C'est seulement après avoir recoupé l'équateur pour la seconde fois que le Congo reçoit un de ses affluents le plus important : le fleuve Oubangi. Il possède un bassin versant de $480\,000 \text{ km}^2$. Il est formé par la confluence du Bomu et de l'Uele (fig. 38). Dans sa partie inférieure, juste avant l'intersection avec le Congo, l'Oubangui draine une zone de forêt marécageuse de

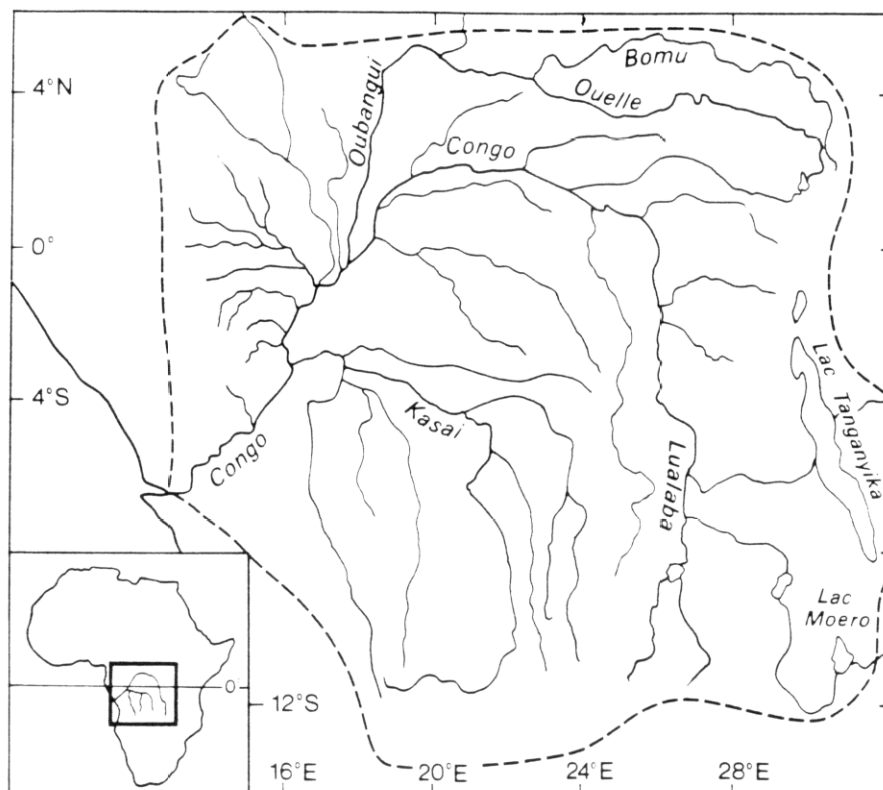


Fig.38 - Bassin versant du Congo et de ses principaux affluents

45 000 km², dont la plus grande partie est connue sous le nom de marécage du Giri (fig. 41). Le fleuve est ensuite canalisé dans un "couloir" entre les hautes falaises (300 m) des plateaux Batéké. C'est à ce niveau que le fleuve reçoit son affluent majeur de la rive gauche : le Kasai. Le Kasai est nourri par un réseau de nombreuses rivières qui drainent le Sud et le centre de la cuvette congolaise. Le bassin versant du Kasai a une superficie d'environ 900 000 km² et son débit moyen annuel est d'environ 12 000 m³/s (MARLIER, 1973). De très fortes variations sont observées suivant les saisons. Après avoir reçu le Kasai, le Congo s'étale dans la large expansion lacustre du Stanley-Pool. Puis, dans sa partie inférieure, il se transforme en véritable torrent et descend jusqu'à l'océan Atlantique.

Le bassin du Congo est couvert par deux principaux types de végétation : la forêt et la savane. La forêt couvre environ 50 % de la partie centrale du bassin. Elle est représentée par différents types de forêt qui sont liés à des zones climatiques différentes. Dans la partie centrale du bassin, on observe une forêt dense et humide ; cette forêt est souvent sur terre inondée (KINGA-MOUZEO, 1986). Sur les bordures nord et sud du bassin, la savane et la forêt galerie sont dominantes. La forêt galerie se rencontre généralement dans les vallées.

2. Hydrologie du Congo

Grâce aux données recueillies aux stations hydrologiques de Bangui et Brazzaville-Kinshasa, le module interannuel, le débit spécifique et le volume d'eau exporté par année sont connus. A Brazzaville-Kinshasa la station contrôle un bassin versant d'une superficie de $3,5 \cdot 10^6$ km². Le module interannuel calculé par OLIVRY *et al.* (1988) sur une période allant de 1902 à 1983 est de 40 900 m³/s, soit un débit spécifique de 11,7 l/s/km². Les variations interannuelles, à cette station, sont faibles. Les débits varient de 56 000 m³/s à 33 000 m³/s. Le volume total exporté par année moyenne serait de 1290 milliards de m³. Cet apport représente 3,4 %

de l'apport global continental aux océans et 38 % de celui du continent africain (NKOUNKOU et PROBST, 1987).

Au niveau des variations saisonnières, une grande régularité est observée (OLIVRY *et al.*, 1988). Elle est due principalement à la localisation du bassin de part et d'autre de l'équateur. Le régime du fleuve à la station de Brazzaville montre quatre périodes différentes provoquées par le mélange des affluents d'origine australe ou boréale :

- une période de basses eaux, de juin à septembre, correspondant aux basses eaux du régime équatorial et à la décrue du régime tropical austral ;
- une période de très hautes eaux, d'octobre à janvier, correspondant à l'apport du bassin de l'Oubangui ;
- une seconde période de basses eaux, vers février/mars, due aux basses eaux de l'hémisphère nord, tempérée par l'apport des hautes eaux du Kasai ;
- un second maximum en avril/mai, plus faible que le précédent, qui est dû aux hautes eaux de la partie méridionale du bassin (Kasai).

Pour l'Oubangui, à partir des données de la station hydrologique de Bangui (superficie contrôlée : 480 000 km²), il est possible de calculer le débit spécifique et le module interannuel, soit respectivement 8,5 l/s/km² et 4080 m³/s. Il faut cependant noter que les valeurs extrêmes du module interannuel peuvent aller de 315 à 16 300 m³/s.

3. Contexte géologique

La carte géologique simplifiée du bassin versant du Congo est donnée dans la figure 39. Les formations géologiques principales sont les suivantes :

- Les couches de Bushira déposées au Quaternaire dans les régions basses de la cuvette. Il s'agit de sédiments fluvio-lacustres constitués de sables argileux non consolidés dans les niveaux inférieurs. Toutes ces formations, généralement meubles ou peu cimentées, se sont déposées jusqu'à nos jours et correspondent à des sédimentations tour à tour lacustre, fluviale et éolienne.

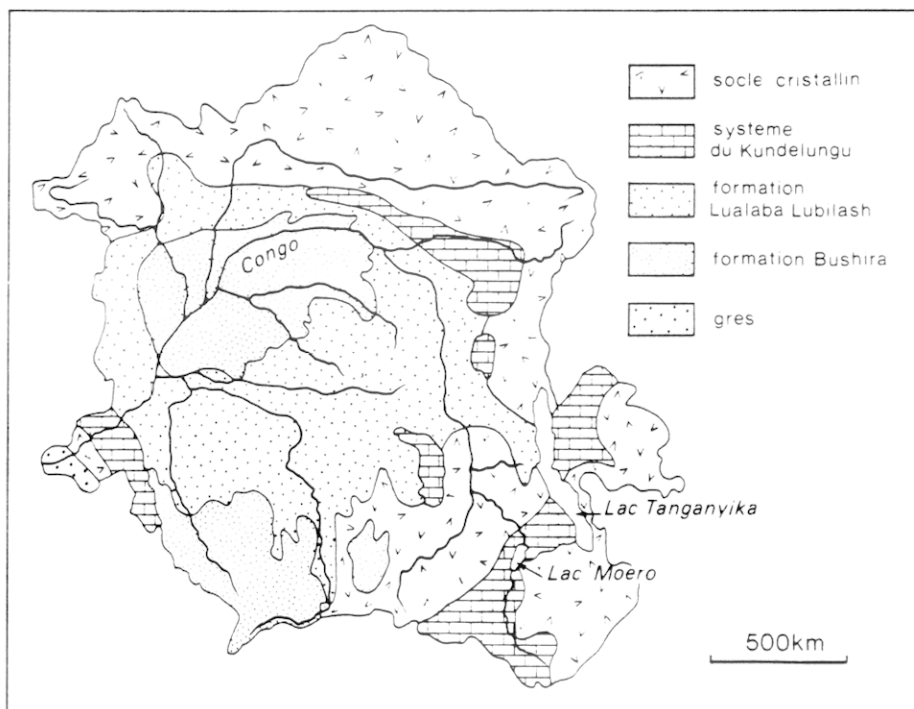


Fig.39 – Carte géologique simplifiée du bassin versant du Congo

- Les sables de la formation du Lualaba-Lubilash, qui sont les sites de podzolisation tropicale. Cet ensemble couvre une forte proportion des bassins versants des affluents du Congo situés au S de l'équateur. Il s'agit essentiellement de grès silicifiés, argileux ou kaoliniques. Ces formations ont colmaté la cuvette pendant la fin du Secondaire et le Tertiaire (GIRESE, 1982).
- Les terrains sédimentaires précambriens de nature gréseuse ou calcaire : système du Kundelungu et du schisto-dolomitique. Ils sont constitués de grès, d'arkose, de brèches, de calcaires en bancs ou plaquettes, de calcaires dolomitiques et de marnes.
- Le socle cristallophyllien, qui délimite la cuvette au Nord, à l'Est, au SE et au SW. Il est constitué de roches métamorphiques et éruptives. Il s'agit principalement de quartzites métamorphiques. Les affleurements de roches éruptives correspondent à des granites intrusifs et à des basaltes.

Du point de vue structural, la cuvette présente des fossés et des bassins d'effondrement, avec une série de horsts et grabens qui sont généralement orientés N-S mais aussi NW-SE ou NE-SW (fig. 40). Ces structures ont pu guider la sédimentation dans les différentes parties de la cuvette (EVRAD, 1957).

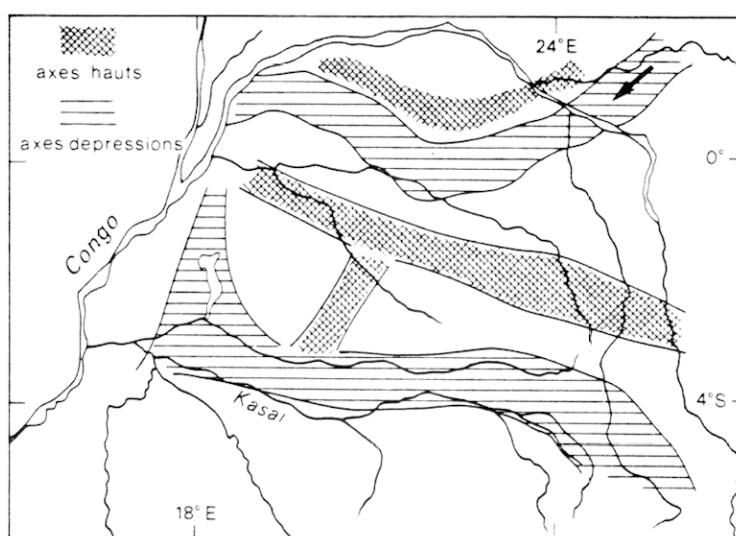


Fig.40 – Morphologie du soubassement de la cuvette congolaise (d'après EVRAD, 1957)

III – PRÉLÈVEMENTS ET ANALYSES

Dans le cadre du programme D.B.T., nous avons pu obtenir des échantillons d'eaux des fleuves Oubangui, Congo et de certains des affluents de l'Oubangui. Neuf échantillons au total ont été prélevés. La localisation des points de prélèvement est donnée dans la figure 41. Sur chaque litre d'eau acidifié et filtré, l'or dissous a été déterminé. En plus de l'or dissous, nous avons déterminé la concentration en or des particules récupérées sur les filtres.

Trois échantillons de sédiment de fleuve ont été prélevés. La localisation des prélèvements est donnée sur la carte de la figure 41. Il s'agit de sédiments prélevés sur les berges des fleuves. Ils ne sont donc pas forcément représentatifs du matériel transporté par les fleuves, dans la mesure où ils peuvent provenir pour partie du démantèlement des terrains constituant la berge des fleuves. La composition minéralogique des sédiments et des particules récupérées sur les filtres a été déterminée par diffraction des rayons X.

Afin de pouvoir calculer la concentration en or des particules, les filtres ont été pesés avant et après la filtration. Un poids moyen de la quantité de particules récupérée sur les filtres a été calculé pour déterminer la concentration en or de chacun des échantillons.

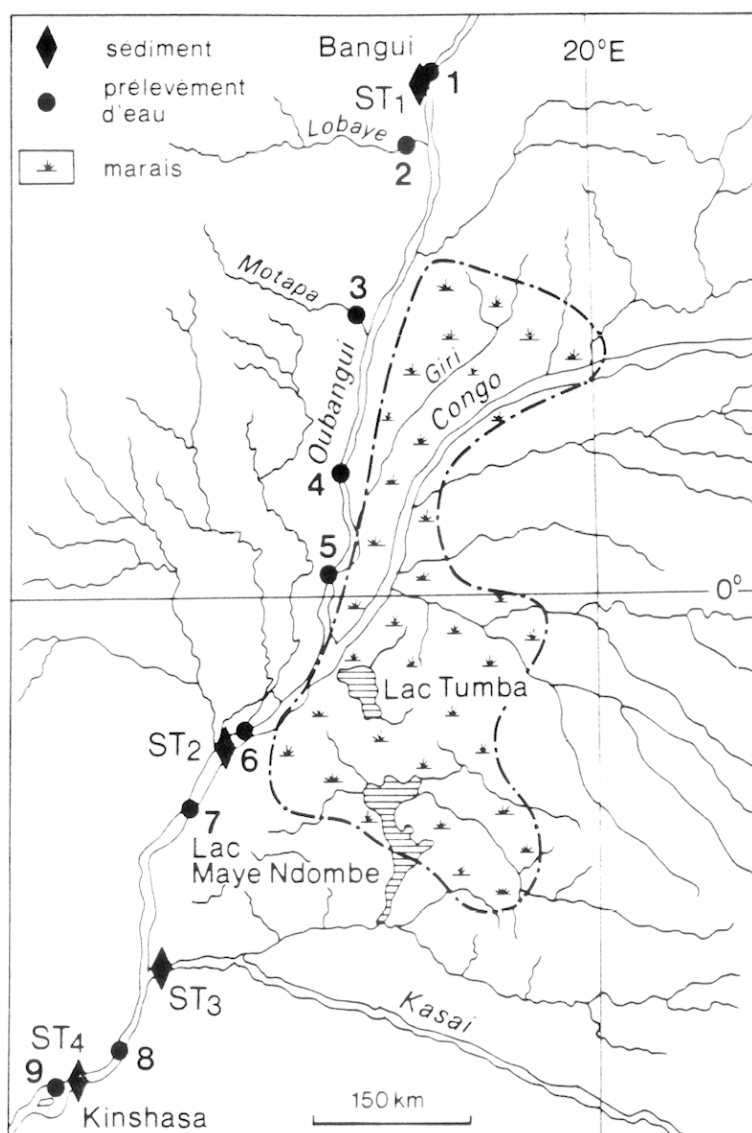


Fig.41 – Localisation des prélèvements d'eau et de sédiment effectués en décembre 1988

IV – RÉSULTATS

L'ensemble des résultats obtenus après l'analyse des eaux est donné dans le tableau 20. Les résultats obtenus pour les particules des filtres et les sédiments de rivière sont présentés dans le tableau 21. Les données sont aussi représentées dans la figure 42 où la concentration en or dissous et particulaire est exprimée en fonction de la distance du prélèvement par rapport à la ville de Bangui.

Les seules données existant sur l'or dans le fleuve Congo sont celles obtenues par MARTIN *et al.* (1978). Ces auteurs ont mesuré la concentration en or des matières en suspension de deux échantillons prélevés en surface à la hauteur de Brazzaville en juillet 69 et 70. Les valeurs respectives des deux échantillons sont 0,04 et 0,05 ppm. Ces mêmes auteurs mesurent la concentration en or des particules récupérées sur les filtres d'échantillons prélevés dans la zone de mélange du fleuve Congo avec l'océan Atlantique. Les valeurs obtenues, 0,13 ppm pour un échantillon situé en surface et 0,47 ppm pour un échantillon situé en profondeur sous l'halocline, sont très supérieures aux valeurs obtenues à la hauteur de Brazzaville. Il n'existe

Tableau 20 – Résultats des analyses effectuées sur les échantillons d'eau

Le pH, les chlorures et l'alcalinité ont été mesurés sur le lieu de prélèvement

N°	Nom	pH	Cl ⁻ (μM)	RB (meq/l)	Au (pM)
1	Oubangui (Bangui)	7,07	74,3	0,4	7
2	riv. Lobaye	6,56	71,4	0,3	12
3	riv. Motaba	4,84	-	<0,1	<5
4	Oubangui (300km B.)	-	-	-	9
5	Oubangui (450km B.)	7,05	85,7	0,3	760
6	Congo (Loukolela)	6,7	74,3	0,25	880
7	Congo (225km S.P.)	6,5	100	0,25	28
8	Congo (75km S.P.)	6,57	-	-	620
9	Congo (Stanley.Pool.)	6,47	-	-	11

Tableau 21 – Résultats du dosage de l'or sur les particules des filtres et dans les sédiments des fleuves

* en ng par fraction d'échantillon ; dét. : détermination ; ** moyenne des deux mesures en pM par fraction d'échantillon et † en ppm. Chaque filtre correspond à 250 ml d'eau filtrée

N°	Nom	Au* (1er det)	Au* (2ème det)	Au**	Au†
1	Oubangui (Bangui)	0,6	1	4	0,21
2	riv. Lobaye	0,8	1,4	5,5	0,29
3	riv. Motaba	2,4	-	12	0,63
4	Oubangui (300km B.)	0,8	-	4	0,21
5	Oubangui (450km B.)	5,8	0,8	16	0,86
6	Congo (Loukolela)	1	0,8	5,5	0,24
7	Congo (225km S.P.)	<0,2	0,2	1	0,05
8	Congo (75km S.P.)	0,4	-	2	0,10
9	Congo (Stanley.Pool.)	0,35	-	1,7	0,09
N°	Lieu	Au ppb			
ST1	Oubangui	5			
ST2	Congo-Sangha	11			
ST3	Kasaï	22,7			
ST4	Stanley-Pool	15,7			

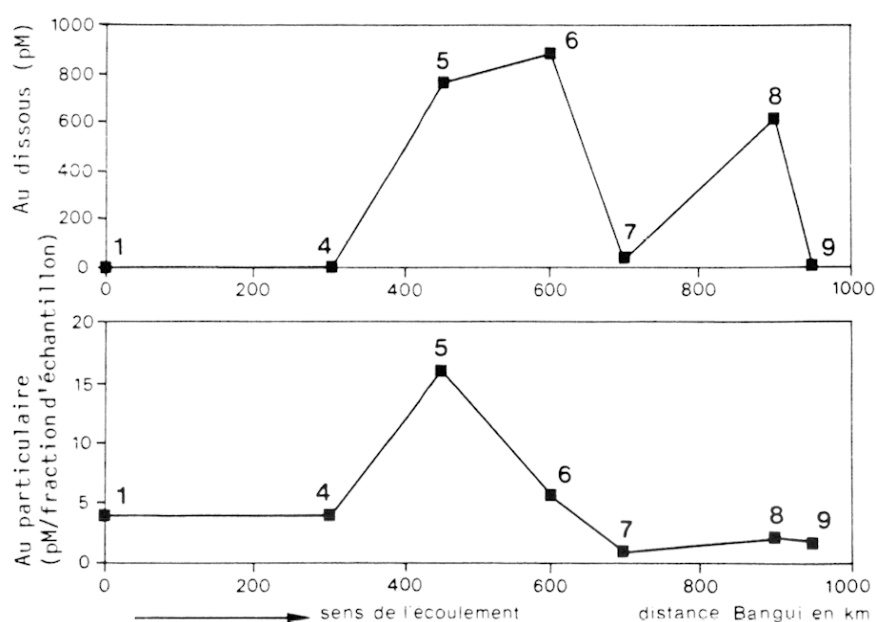


Fig.42 – Evolution de la concentration en or dissous et particulaire le long du Congo-Oubangui

actuellement aucune donnée sur la concentration en or dissous des eaux du fleuve.

Les données que nous avons acquises font apparaître deux enrichissements spectaculaires en or dissous le long du fleuve Congo, le premier pour les échantillons n°5 et n°6, juste après la confluence du Giri avec l'Oubangui et de l'Oubangui avec le Congo, le second pour l'échantillon n°8, localisé juste après la confluence du Congo avec le Kasai (fig. 42). Les valeurs mesurées pour ces échantillons sont 9 à 10 fois plus grandes que celles mesurées partout ailleurs dans le fleuve.

Les concentrations d'or particulaire sont systématiquement plus élevées que celles mesurées par MARTIN *et al.* (1978) à la hauteur de Brazzaville en surface. Par contre, elles sont dans la fourchette de celles obtenues par les mêmes auteurs pour les échantillons correspondant à la zone de mélange avec l'océan. Les valeurs les plus élevées sont mesurées pour l'échantillon n° 3 (rivière Motaba) et pour l'échantillon n° 5 (fig. 42). Ce dernier possède la concentration en or dissous la plus élevée.

Les concentrations en or des sédiments prélevés sur les berges des fleuves montrent un enrichissement en or pour les échantillons prélevés dans le Congo à la hauteur de la Sangha, dans le Kasai, juste avant le mélange avec le Congo et en amont du Stanley-Pool. La valeur la plus faible est déterminée pour le prélèvement effectué à Bangui.

Le quartz est le seul minéral détecté par rayons X pour les sédiments pris sur les berges. Les minéraux récupérés sur les filtres sont le quartz et la kaolinite en quantité moindre.

V – DISCUSSION

Pour expliquer les anomalies observées dans les échantillons tant pour les eaux que pour les particules, il est nécessaire de trouver une source capable d'apporter l'or détecté dans les eaux et les particules. Les gîtes détritiques aurifères sont très répandus dans le socle du Zaïre où l'orpaillage est pratiqué depuis longtemps (Notice de la carte des gîtes et minéraux du Zaïre, 1974). Dans le Sud du bassin versant (fig. 43), des gîtes aurifères ont été découverts au Kasai et dans la haute Lulua (Notice de la carte des gîtes et minéraux du Zaïre, 1974). Dans l'axe Zaïre-Nil, les gîtes détritiques sont connus pour les régions de Kilo et Moto dès 1903. Une exploitation d'or alluvionnaire démarre en 1905 à Kilo et en 1911 à Moto avec une production de 2413 kg. Des gîtes détritiques sont aussi connus dans les séries de couverture du Zaïre septentrional (Notice de la carte des gîtes et minéraux du Zaïre, 1974). Tous ces indices ont pour origine primaire des filons localisés dans le socle Kibalien métamorphique. Des gîtes primaires sont aussi connus dans la région du Kivu, dans les séries sédimentaires schisto-quartzitiques du Burundien.

Comme le montre la figure 43, toutes ces zones aurifères sont localisées assez loin des points de prélèvements où ont été observées les anomalies. Il est peu probable, compte tenu de la rapide décroissance de la concentration en or mesurée entre les échantillons n°6 et n°7 et n°8 et n°9, que la source des anomalies soit localisée dans des régions aussi éloignées des points de prélèvement. Si ces zones aurifères ne sont pas la source primaire de l'or observé en solution et dans les particules, on peut penser qu'un premier transfert a été effectué dans le passé, permettant la constitution d'un stock d'or dans une zone plus proche des points où sont mesurées les anomalies. Ce stock d'or serait actuellement l'objet de remobilisations. Les terrains lessivés actuellement, au voisinage des points de prélèvement, par les eaux de surface, sont constitués en majeure partie par les couches de Bushira et la formation du Lualaba-Lubilash décrites plus haut et qui se sont déposées du Tertiaire jusqu'à l'Actuel (GIRESSE, 1982).

Nous proposons donc que, lors de la mise en place de ces couches, une quantité importante d'or a été stockée préférentiellement dans les niveaux riches en matière organique dans le système fluvio-lacustre. Nous basons cette hypothèse sur les résultats obtenus dans le chapitre suivant de cette étude où nous montrons que, dans un contexte de cône alluvial ancien, l'or est stocké préférentiellement dans les niveaux riches en matière organique. Dans un deuxième temps, c'est-à-dire actuellement, l'or serait libéré des couches riches en matière organique ou des zones marécageuses reliques de l'ancien grand marécage qui occupait l'ensemble

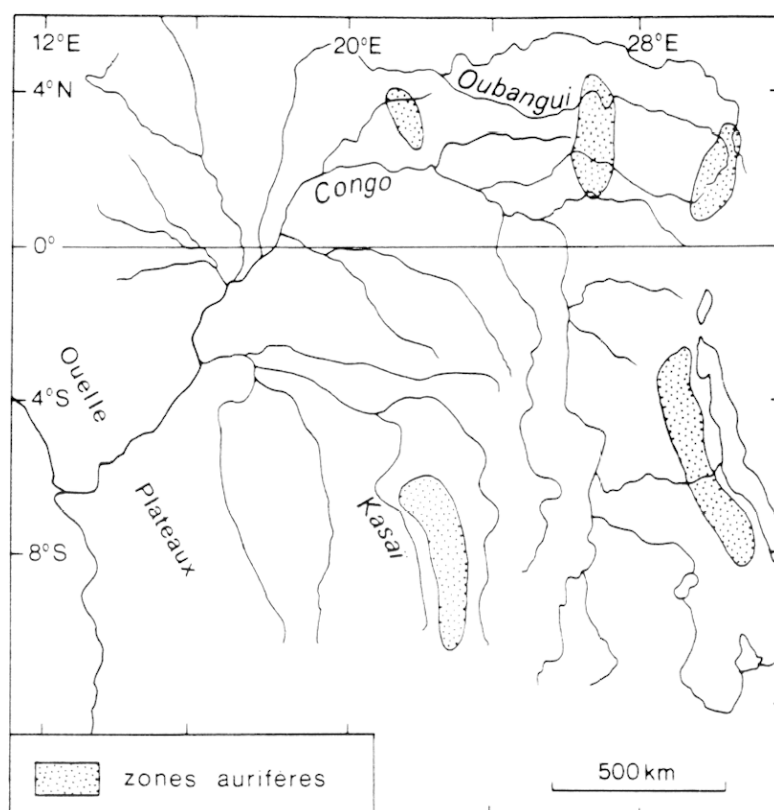


Fig.43 – Localisation des zones aurifères primaire et secondaire connues dans le bassin versant du Congo (d'après la carte des gîtes et minéraux du Zaïre, 1974)

de la cuvette (CAHEN, 1954). Le lessivage de l'or pourrait être dû aux pH acides rencontrés dans les eaux des marais et les rivières lessivant les terrains décrits plus haut. NKOUNKOU et PROBST (1987) rapportent des valeurs de pH obtenues par CLERFAYT (1955) comprises entre 4 et 5 pour des eaux de rivières circulant sur les terrains concernés. La podzolisation tropicale en cours dans certaines régions du bassin (Kasaï) pourrait aussi provoquer la solubilisation de l'or. Ces conditions acides, nous l'avons vu dans l'étude sur les tourbes des îles Crozet, ne sont pas favorables au piégeage de l'or par la matière organique. Par contre, il est possible que des composés organiques solubles soient libérés en solution et assurent le transport de l'or sous forme dissoute à partir de la zone mère. L'existence de ces molécules organiques dissoutes est justifiée par la concentration très élevée en carbone organique dissous (C.O.D.) mesurée dans les eaux du Congo à la hauteur de Stanley-Pool. KINGA MOUZE (1986) mesure une teneur en C.O.D. de 12 mg/l, très supérieure à celles habituellement mesurées dans les autres fleuves du globe où la concentration en C.O.D. est généralement de l'ordre de 5 mg/l. Cette matière organique dissoute représente 30 à 40 % de la charge dissoute totale du fleuve (OLIVRY *et al.*, 1988). Nos échantillons ont été prélevés durant la période de crue. KINGA MOUZE (1986) fait aussi remarquer que les eaux lessivant le bassin versant sont plus riches en C.O.D. en période de crue. Ce carbone organique pourrait provenir pour partie de l'intense podzolisation des terrains sous climat tropical et pour partie des zones marécageuses lessivées par les eaux de crue acides. Toutes ces données viennent supporter l'idée d'un transport de l'or dissous par la matière organique dissoute. Il peut s'agir d'un complexe organo-métallique ou bien d'un transfert par adsorption de l'or sur les molécules organiques en solution. Mais des données supplémentaires, comme la C.O.D. au point de prélèvement ou un suivi temporel des concentrations, sont nécessaires pour mieux caractériser cette éventuelle relation entre l'or et la matière organique dissoute. Sur la base des résultats obtenus jusqu'à maintenant il est difficile d'aller plus loin quant à l'origine des anomalies mesurées et la nature de l'association or-matière organique dans les différents échantillons.

Il est aussi difficile de discuter les causes de la rapide décroissance de la concentration en or dissous. La rapide déstabilisation du complexe organo-métallique pourrait être causée par la modification des paramètres physico-chimiques du fleuve qui provoquerait la déstabilisation de l'espèce responsable du transfert de l'or dissous. Il pourrait s'agir de la modification du pH ou bien de l'oxydation de la matière organique responsable du transfert de l'or. Il faut noter que la quantité d'or qui disparaît de la solution ne se retrouve pas dans les particules en suspension analysées pour les divers échantillons. Les concentrations les plus élevées en or particulaire sont mesurées pour un échantillon qui possède une concentration élevée en or dissous (n°5) et pour l'échantillon associé à la rivière Motaba. La valeur trouvée pour la rivière Motaba est surprenante dans la mesure où aucun indice aurifère n'est connu dans le bassin versant de cette rivière. Les concentrations croissantes mesurées pour les sédiments des fleuves (tableau 19) pourraient indiquer qu'une fois le complexe organique de l'or déstabilisé ou bien l'or désorbé des molécules organiques, le métal précipite très rapidement et se retrouve non pas dans les particules en suspension, mais dans les sédiments charriés sur le fond du fleuve. Il est difficile de discuter cette hypothèse, compte tenu de la faible représentativité des échantillons. Leur origine n'est pas clairement déterminée : soit ils proviennent du démantèlement des berges du fleuve, soit ils représentent une fraction de la matière charriée sur les bords du fleuve.

Les concentrations en or particulaire systématiquement plus élevées obtenues par rapport à celles acquises par MARTIN *et al.* (1978) sont peut-être dues à la nature différente des échantillons analysés. En effet, MARTIN *et al.* (1978) calcinent leurs échantillons à une température de 600°C avant d'effectuer leur analyse. Nous déterminons l'or sur l'échantillon brut non traité. Il est possible qu'une partie de l'or associé à la matière organique soit perdue au cours de l'étape de chauffage à 600°C. Cette hypothèse pourrait expliquer les valeurs plus faibles déterminées par ces auteurs. Les valeurs plus fortes mesurées par MARTIN *et al.* (1978), 0,13 ppm pour un échantillon prélevé près de la surface dans la zone de mélange et 0,47 ppm pour un échantillon localisé dans l'eau de mer, n'étaient pas expliquées par les auteurs dans leur communication. Nous proposons le modèle suivant, en accord avec l'hypothèse proposée plus haut : lors du mélange avec l'eau de mer, la très forte variation de la force ionique des solutions provoquerait la floculation et la désorption de l'or associé à la matière organique. Il pourrait précipiter en association avec des hydroxydes de fer se formant dans cette zone (KINGA MOUZE, 1986). Lors de l'étape de calcination il n'y aurait donc plus de perte d'or, celui-ci n'étant plus associé à la matière organique mais à la fraction minérale.

Grâce aux données sur des débits liquides et solides du fleuve acquises par OLIVRY *et al.* (1988) et d'autres auteurs avant eux, il nous est possible de calculer les quantités d'or transportées et déposées par le Congo et l'Oubangui. Dans un premier temps, nous avons calculé la quantité d'or dissous ($Q_{Au\ dis}$) transportée par le fleuve chaque année. Cette quantité peut être estimée à l'aide de la formule suivante :

$$Q_{Au\ dis} = C_{Au\ dis} \times D \times S \times \pi \cdot 10^7 \quad (VI.1)$$

Dans cette formule $C_{Au\ dis}$ est la concentration moyenne en or dissous du fleuve, S la surface du bassin versant et D le débit spécifique moyen, et $\pi \cdot 10^7$ correspond au temps de l'année exprimé en seconde. Compte tenu de la décroissance très rapide des valeurs anormales de la concentration en or dissous des échantillons 5, 6, 8 du fleuve, nous avons considéré que la concentration moyenne en or dissous du fleuve était équivalente à celle mesurée à la hauteur du Stanley-Pool, soit $C_{Au\ dis} = 11 \cdot 10^{-12}$ M. Nous avons aussi considéré que cette valeur intégrait les éventuelles variations de concentrations associées aux périodes de crue et de décrue. Cette hypothèse sera vérifiée par le prélèvement de nouveaux échantillons à une époque différente. Le débit spécifique interannuel utilisé pour le calcul est celui donné par OLIVRY *et al.* (1988) : 11,7 l/s/km² ; la surface du bassin versant est de $3,5 \cdot 10^6$ km². La quantité exportée chaque année en solution est donc égale à :

$$Q_{Au\ dis} = 2,79 \text{ t/an}$$

Si l'on considère qu'il n'y a pas de modification majeure du volume d'eau exporté chaque année entre le Stanley-Pool et l'embouchure du fleuve et que la concentration moyenne en or dissous ne change pas, alors $Q_{Au\ dis}$ représente le flux d'or dissous apporté chaque année par le Congo à l'océan Atlantique.

La surface du bassin versant est connue. Il est possible de calculer la vitesse d'érosion spécifique (t/km²/an) pour l'or. Cette vitesse correspond à la quantité d'or relâchée chaque année en solution par érosion chimique des divers terrains de couverture par les eaux de surface. On suppose dans le calcul suivant que la quantité

d'or apportée par les précipitations et le couvert végétal est négligeable. La vitesse d'érosion est donnée par la formule :

$$V_{Au\ dis.} = Q_{Au\ dis.}/S \quad (VI.2)$$

La valeur obtenue pour cette vitesse dans le cas du Congo est :

$$V_{Au\ dis.} = 0,8\ g/km^2/an$$

Il est possible de faire les mêmes calculs pour le fleuve Oubangui à la hauteur de Bangui. Le bassin versant de l'Oubangui a une superficie de 480 000 km². Le débit spécifique du fleuve est de 8,5 l/s/km² (OLIVRY *et al.*, 1988). La quantité d'or exportée en solution par l'Oubangui est donc égale à :

$$Q_{Au\ dis.} = 0,176\ t/an$$

et la vitesse d'érosion spécifique :

$$V_{Au\ dis.} = 0,37\ g/km^2/an$$

Les valeurs plus faibles obtenues pour l'Oubangui montrent qu'il existe dans le bassin du Congo, dans sa partie située entre les plateaux de l'Ouellé au Nord et l'Angola au Sud, un environnement plus favorable à la solubilisation de l'or et/ou une source d'or plus importante susceptible d'être solubilisée par les eaux lessivant l'ensemble du bassin.

Les mêmes types de calcul que ceux effectués pour la fraction d'or dissous peuvent être faits pour l'or particulaire. La quantité d'or exporté chaque année sous forme particulaire (matière organique comprise) est calculée grâce à la formule suivante :

$$Q_{Au\ part.} = C_{Au\ part.} \times V \times C_{part.}$$

où $C_{Au\ part.}$ est la concentration en or des particules analysées sur les filtres, V le volume d'eau exporté chaque année par le fleuve et $C_{part.}$ la charge solide du fleuve. La valeur de $C_{Au\ part.}$ utilisée est celle mesurée pour l'échantillon prélevé à la hauteur du Stanley-Pool, soit 0,09 ppm. La charge solide du fleuve et la quantité d'eau exportée chaque année par le Congo à la hauteur du Stanley-Pool sont respectivement égales à 25 mg/l et 1290 milliards de m³ (OLIVRY *et al.*, 1988). La quantité d'or exportée chaque année sous forme particulaire par le Congo est donc égale à :

$$Q_{Au\ part.} = 2,95\ t/an$$

La vitesse d'érosion spécifique due à l'altération mécanique est donc égale à :

$$V_{Au\ part.} = 0,83\ g/km^2/an$$

Ces valeurs sont comparables à celles obtenues pour le transport s'effectuant sous forme dissoute. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus pour l'ensemble de la matière (Q_{total}) transportée sous forme dissoute et sous forme solide. KINGA MOUZEZ calcule la valeur du rapport $R = Q_{total\ part.}/Q_{total\ dis.}$ pour le Congo et il trouve que la valeur du rapport est égale à 1,3. Cette valeur est faible comparativement à celle obtenue pour l'ensemble du globe et les autres fleuves du continent africain. Dans ce cas R est égal à 5,8. La valeur du rapport $Q_{Au\ part.}/Q_{Au\ dis.}$ est égale 1,04. Cette valeur est en bon accord avec celle trouvée pour l'ensemble de la matière transportée tant en solution que sous forme particulaire. Sur la base de ce résultat, il semble que l'or soit un bon traceur des phénomènes globaux affectant le bassin versant du Congo.

Pour l'Oubangui les mêmes calculs ne sont pas envisageables, dans la mesure où de très fortes variations de la charge solide sont observées ($3 < C_{part.} < 50\ mg/l$) par OLIVRY *et al.* (1988) en fonction de la période de prélèvement (crue ou décrue).

La quantité d'or exportée chaque année à l'océan par le Congo est égale à la somme des quantités transportées sous forme dissoute et sous forme particulaire, soit 5,68 t/an. Cette valeur est très supérieure à la quantité d'or introduit chaque année par l'hydrothermalisme sous-marin, que nous avons estimée dans la première partie de ce travail (0,63 t/an).

Au début de cette discussion, nous proposons que le stock d'or responsable des anomalies mesurées dans certains échantillons était localisé dans la partie centrale de la cuvette. Nous pouvons envisager de calculer la quantité d'or lessivé chaque année dans cette zone. Afin de simplifier les calculs, nous considérons que la zone lessivée où l'or est stocké est celle qui est principalement constituée de grès et de sable (formation Bushira et système Lualaba-Lubilash, fig. 41). Cette province "pétrographique" représente à elle seule 49 % de la superficie totale du bassin (1 713 522 km²). Il est possible de diviser cette zone en deux bassins : un bassin contrôlé par le Congo avant son mélange avec l'Oubangui, et un bassin contrôlé par le Kasai avant le mélange avec le Congo. Le bassin versant du Kasai a une superficie de 900 000 km². L'autre bassin a donc une superficie égale à 813 522 km². En utilisant le débit spécifique annuel (13,65 l/s/km²) correspondant à cette zone, donné par NKOUNKOU et PROBST (1987), il est possible de calculer la quantité d'or exportée chaque année à partir de ce bassin. La concentration en or dissous choisie pour le calcul est celle obtenue au point de prélèvement n°6 (fig. 42) où l'on observe la plus grosse anomalie en or dissous. En utilisant l'équation (1), nous obtenons la quantité d'or lessivé chaque année pour ce bassin, soit 60 t/an. Cette valeur correspond à une vitesse d'érosion spécifique de 74,3 g/km²/an.

Le même calcul a été effectué pour le prélèvement effectué juste après la confluence du Kasai. La superficie du bassin versant du Kasai est de 900 000 km² et son débit spécifique de 10 l/s/km². Le calcul donne la quantité d'or lessivé suivante : 34,5 t/an. La vitesse d'érosion spécifique est égale à 38,3 g/km²/an. La vitesse d'érosion spécifique plus faible pour le bassin du Kasai montre que l'environnement du bassin est moins favorable à la solubilisation de l'or que le bassin du Congo avant son mélange avec l'Oubangui.

Sur la base du même calcul, il est possible de déterminer la quantité d'or qui précipite entre deux points de prélèvement. Les valeurs obtenues respectivement pour les couples de points 6-7 et 8-9 sont 58,5 t/an et 33,9 t/an.

Deux solutions sont envisageables quant au devenir de l'or précipité. Soit il reste sur place et un gigantesque placier est en formation entre les points 6-7 et 8-9 où les prélèvements ont été effectués. Soit l'or est évacué mécaniquement sur le fond avec les galets de quartz par les courants très importants qui règnent au fond du fleuve. En effet, KINGA MOUZELO rapporte des courants de 1 m/s au fond de la lagune du Stanley-Pool, ce qui peut limiter fortement le piégeage dans cette cuvette. Des courants de 1 m/s ont aussi été mesurés au fond du fleuve lors des prélèvements. Dans un tel contexte, seules des particules piégées sur les bords du fleuve pourraient s'accumuler.

Le travail effectué sur le Congo est encore dans sa phase initiale. Des prélèvements plus nombreux et plus systématiques sont nécessaires sur le Congo et ses affluents majeurs tel le Kasai pour confirmer les hypothèses proposées.

VI - CONCLUSION

L'or a été déterminé dans neuf échantillons d'eaux prélevés sur les fleuves Oubangui, Congo et certains de leurs affluents. Les teneurs en or ont aussi été déterminées sur les particules récupérées sur les filtres ayant servi au traitement des eaux.

Des anomalies en or dissous sont rapportées pour le Congo en trois endroits. Des concentrations d'or anormales sont aussi mesurées pour certaines particules récupérées sur les filtres.

Nous proposons que le stock d'or lessivé actuellement soit localisé dans la partie centrale de la cuvette constituée de sédiments d'âge tertiaire à quaternaire déposés dans un environnement fluvio-lacustre. Ce stock aurait été formé par le démantèlement de gîtes primaire et secondaire situés plus à l'Est et au Sud du bassin versant du Congo. Le système fluvio-lacustre récepteur des éléments démantelés aurait joué le rôle de piège pour l'or. Sur la base de résultats obtenus dans une autre partie de cette étude, nous proposons que l'or aurait pu être piégé par la matière organique présente dans les marais qui constituaient une grande partie du bassin aux différentes époques et encore à l'époque actuelle. Les conditions de pH acide régnant dans

les eaux de lessivage pourraient provoquer la solubilisation d'une partie du stock d'or et d'une quantité non négligeable de la matière organique, comme le montrent les teneurs élevées en C.O.D. du Congo par rapport à celles des autres fleuves du globe. Ces composés organiques dissous seraient responsables du transport de l'or sous forme dissoute et des fortes concentrations mesurées (800 pM) en certains points du Congo. Une modification des conditions physico-chimiques du milieu de transport pourrait provoquer une rapide précipitation de l'or dissous.

Grâce à la connaissance des débits liquide et solide du fleuve Congo à la hauteur du Stanley-Pool, il est possible de calculer la quantité d'or apportée chaque année à l'océan sous forme dissoute et particulaire. Les valeurs respectives obtenues pour l'or dissous et particulaire sont 2,78 t/an et 2,95 t/an. La quantité d'or exportée chaque année sous forme dissoute pour l'Oubangui à la hauteur de Bangui est de 0,17 t/an. Nous avons aussi calculé les vitesses d'érosion spécifique, tant chimique que mécanique, de l'or pour le Congo à la hauteur du Stanley-Pool. Les valeurs obtenues sont respectivement, pour la vitesse d'érosion chimique et la vitesse d'érosion mécanique, 0,8 g/km²/an et 0,83 g/km²/an. Pour l'Oubangui la valeur de la vitesse d'érosion chimique est beaucoup plus faible puisque la valeur trouvée est égale à 0,37 g/km²/an. Ces différences importantes entre le Congo et l'Oubangui montrent qu'il existe dans une partie du bassin versant du Congo un environnement et/ou un stock d'or qui permettent la solubilisation d'une quantité plus importante d'or. Sur la base des anomalies d'or mesurées en solution, chaque année 60 t et 34 t d'or dissous sont apportées respectivement par le Congo à la hauteur de sa confluence avec l'Oubangui et par le Kasai à la hauteur de sa confluence avec le Congo. La quasi-totalité de cet or en solution précipite en moins de 100 km, comme le montrent les faibles concentrations en or dissous mesurées dans les échantillons localisés en aval des prélèvements où des concentrations anormales ont été observées. Le devenir de cet or n'est pas encore clairement compris. D'autres prélèvements sont nécessaires pour mieux modéliser les mécanismes de transport et de dépôt. Il est aussi important d'acquérir des échantillons correspondant à une période de décrue du fleuve pour pouvoir intégrer les effets saisonniers. La mesure du C.O.D. et du C.O.P. aux divers points de prélèvement ainsi que la caractérisation de la matière organique sont des données importantes pour mieux comprendre le rôle joué par la matière organique dans le transport et le dépôt de l'or.

Chapitre VII

ASSOCIATION OR-MATIÈRE ORGANIQUE DANS LES HORIZONS RÉDUCTEURS DE CONGLOMÉRATS HOUILLERS (ALÈS, CÉVENNES)

I – INTRODUCTION

Les études sur la biochimie de l'or ont montré la très grande affinité de cet élément vis-à-vis des groupements fonctionnels soufrés de la matière organique. Afin de contrôler un éventuel piégeage de l'or par la matière organique, nous nous sommes intéressés à la répartition de l'or au sein de conglomérats à faciès réducteur d'âge stéphanien. Ces conglomérats sont localisés dans la région de Bessèges au Nord d'Alès, dans les Cévennes. En plus des filons aurifères connus dans le socle (AHMADZADEH *et al.*, 1986), la région étudiée recèle de nombreux indices aurifères dans les conglomérats stéphanien bordant le socle anté-stéphanien (Notice carte géologique 1/80 000 Alès).

L'or a été exploité dans les alluvions des rivières circulant dans la région. Il s'agit des vallées de la Cèze et du Gardon au XVe et XVIe siècles. Plus près de nous dans le temps, les alluvions de la Ganière font actuellement l'objet d'une exploitation artisanale par des orpailleurs amateurs.

D'autre part, des travaux d'exploitation relativement importants furent entrepris au début du siècle dans les conglomérats de base du Houiller d'âge stéphanien. Des teneurs allant jusqu'à 12 g/t ont été rapportées (ROGER, 1971, citant les richesses minérales du Gard (1959)). Mais la représentativité des échantillons et la qualité des dosages sont discutables. Dans la plupart des études, les auteurs n'envisagent l'existence de l'or dans le conglomérat que sous la forme de pépites disséminées dans celui-ci ou bien sous forme de galets de quartz minéralisés. Nous pensons qu'à cause de la grande affinité de l'or pour les composés organiques une part importante du stock d'or, provenant du lessivage d'une zone mère, est localisée dans les niveaux les plus riches en matière organique. Nous avons donc, dans ce contexte aurifère, décidé d'échantillonner aussi les niveaux réducteurs et riches en matière organique du conglomérat de base du Houiller.

Dans chacun de ces échantillons, l'or a été déterminé et, pour les plus concentrés, des études morphoscopiques (MEB + analyseur) et des analyses chimiques ont été effectuées pour déterminer la phase porteuse de l'or dans les échantillons. Les groupements fonctionnels de la matière organique ont été étudiés par spectroscopie infra-rouge. Nous proposons, à partir de ces résultats, un modèle de piégeage de l'or par la matière organique. Les éventuelles remobilisations sont testées par l'analyse de l'or dissous dans des échantillons d'eaux prélevés dans les ruisseaux lessivant les conglomérats enrichis en or. Les implications pour la constitution de stock d'or et les remobilisations sont discutées.

II – CADRE GÉOGRAPHIQUE D'ENSEMBLE

La zone étudiée, dans la région d'Alès, est localisée au SE du Massif Central (fig. 44). Elle possède un relief accidenté composé de basses montagnes, de plateaux, de collines et de plaines alluviales. Leur altitude est comprise entre 120 et 700 m. La direction dominante du réseau hydrographique est orientée ENE-WSW. Les principales rivières sont la Cèze et le Gardon, avec leurs affluents respectifs : l'Auzonnet et la Ganière pour le premier et le Galeizon et l'Avène pour le second. Les principales agglomérations sont Alès, La Grand-Combe, Bessèges et St-Ambroix (fig. 44).

Dans ce secteur, plusieurs régions naturelles, liées à la structure géologique, sont disposées en bandes orientées SW-NE (fig. 44) :

- Les Cévennes cristallines (300-700 m) ou schisteuses sont une vaste étendue de schistes plus ou moins métamorphiques, limitée au Nord et au Sud par les plutons granitiques Lozère-Bore et Aigoual-St-Liron. L'âge des séries originelles est indéterminé ; cependant l'hypothèse d'un âge cambro-ordovicien est le plus souvent retenu. A cette zone sont également rattachées les séries carbonifères, schisto-gréseuses, d'âge stéphanien, qui reposent en discordance sur le socle.
- La bordure cévenole (500-200 m), en transgression sur les Cévennes cristallines, est composée de basses montagnes découpées par des vallées. Elle constitue la couverture postérieure au Houiller. Elle s'est déposée du Trias au Crétacé.
- La plaine d'Alès correspond à un fossé d'effondrement comblé par les sédiments lacustres tertiaires. Elle est limitée par la faille des Cévennes à l'Ouest et par la faille de Barjac à l'Est.
- Au SE se trouvent les plateaux des Garrigues (200-600 m) formés de calcaires et de marnes du Crétacé inférieur disposés en vastes synclinaux et anticlinaux orientés NW-SE.

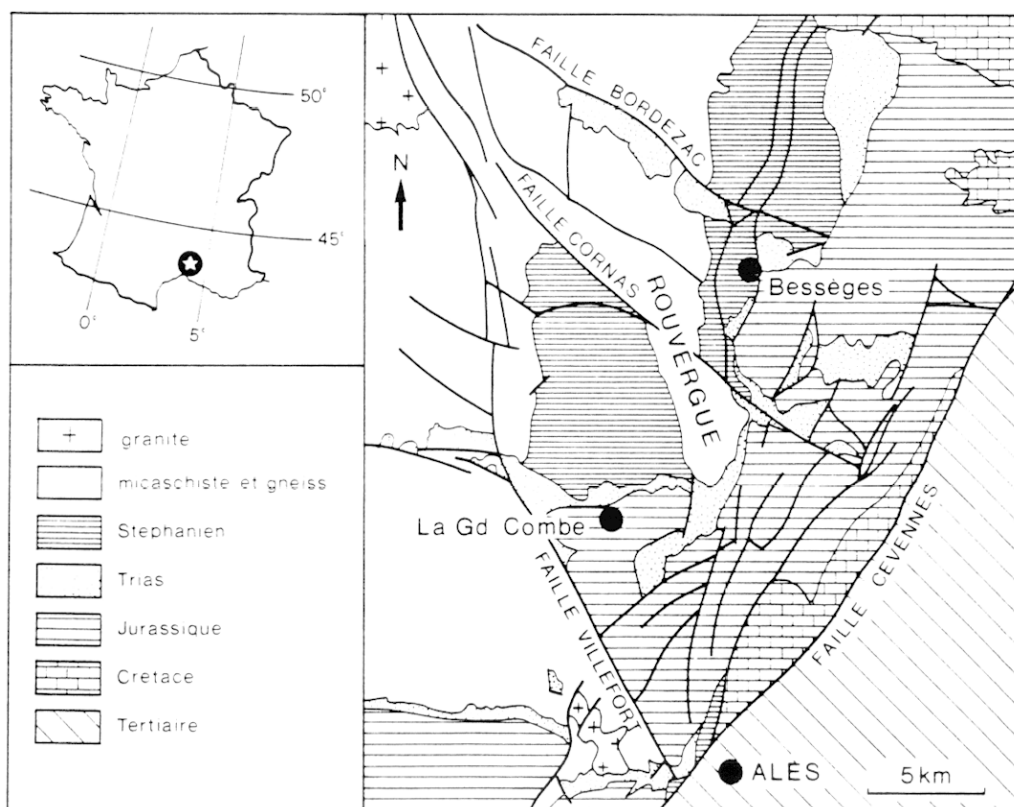


Fig.44 – Carte géologique simplifiée de la région d'Alès

III – CADRE GÉOLOGIQUE GÉNÉRAL DU BASSIN HOILLER

1. Situation

Le bassin houiller limnique des Cévennes est situé à la jonction de deux grands accidents : la faille des Cévennes N 30 et la faille de Villefort N 155 (fig. 44). Les affleurements du Stéphanien se répartissent en deux grandes cuvettes : la cuvette de la Grand-Combe au SW et la cuvette de Bessèges au Nord. Le Stéphanien moyen affleure directement en contact normal sur le socle dans la partie occidentale des deux cuvettes. Le Stéphanien inférieur reposerait sur le Stéphanien moyen par l'intermédiaire d'un charriage complexe. L'épaisseur totale de la série, en rétablissant la succession normale des terrains, serait de plus de 5000 m, avec environ 120 horizons charbonneux recensés (GRAS, 1970).

2. Cadre stratigraphique

La série lithostratigraphique est celle définie par BERTRAND (1920), puis précisée par LIVET (1943) et GRAS (1970). Sept "zones" représentant chacune une tranche de terrain carbonifère atteignant plusieurs centaines de mètres de puissance ont été définies. Ce sont, dans l'ordre chronologique des dépôts : les zones 1, 2, 3, 4 a et 4 b qui sont attribuées au Stéphanien inférieur. Les zones 5, 6 et 7 sont rattachées au Stéphanien moyen. La succession continue et complète n'existe en aucun point du bassin houiller (GRAS, 1971 a).

a) *Le Stéphanien inférieur : zones 1, 2, 3, 4 a et 4 b*

- Zone 1 ou stérile de Ganière. Elle est constituée de 980 m et plus de sédiment, sans couche ni filet de houille. Sa limite supérieure est fixée au mur de la première couche de charbon au-dessus de cette série. Son extension réelle vers le bas reste inconnue.
- Zone 2 ou faisceau des anthracites de Molières. Cette zone, d'une épaisseur de 300 m, comprend une douzaine de veines de charbon anthraciteux, généralement inférieures au mètre et séparées par des stamper de schistes et de grès fins.
- Zone 3 ou faisceau demi-gras Molières-St-Jean. La limite inférieure est la cinérite 206 et la limite supérieure est la cinérite 304 (GRAS, 1971a). Elle possède une épaisseur de 1000 m et comporte une trentaine de couches minces (< 1 m) de charbon. Les stériles sont des grès et des schistes relativement fins.
- Zone 4 a ou faisceau supérieur de St-Jean. Cette série ne dépasse pas 450 m d'épaisseur. Le sommet de la zone n'est pas connu. Elle contient 16 couches de charbon d'épaisseur inférieure au mètre. La lithologie du stérile est identique à celle de la zone 3.
- Zone 4 b. Elle possède une épaisseur d'environ 500 m et comprend une douzaine de couches de charbon ayant une épaisseur comprise entre 1 et 7 m. Cette zone est amputée de sa partie supérieure par les phénomènes de charriage.

b) *Le Stéphanien moyen : zones 5, 6 et 7*

- Zone 5. La plus grande partie des prélèvements de cette étude a été effectuée dans cette zone. Elle repose sur le socle et atteint une épaisseur de 1200 m. Elle comprend des formations conglomératiques de base à éléments de quartz, micaschistes et gneiss, un faisceau productif et un épais stérile de "Feljas Ricard" au sein duquel alternent grès micacés et conglomérats à éléments de quartz, gneiss et micaschistes. De nombreuses cinérites sont présentes dans cette couche.
- Zone 6. Cette zone débute avec la première veine de charbon coiffant le stérile "Feljas Ricard". La formation atteint une épaisseur de 400 m et comprend une vingtaine de couches de charbon ayant une épaisseur de 0,4 à 4 m. Les stériles sont des grès, grès micacés et conglomérats.
- Zone 7. Cette zone a pour limite inférieure la cinérite 614, sa limite supérieure est amputée par l'érosion. Son épaisseur est de 500 m. Elle comporte 10 couches de charbon. Les stériles de la partie inférieure sont des schistes. Dans la partie supérieure, ils sont principalement constitués de grès fins et de conglomérats.

L'ensemble est recouvert par les Poudingues du Mont Chatenet (50 m) : conglomérat à éléments arrondis de quartz, gneiss et micaschistes.

3. Le cadre structural

a) Les tectoniques anté-stéphanienne et stéphanienne : la structuration du bassin

La faille de Villefort (N 155) a été interprétée comme un grand décrochement sénestre (ARTHAUD et MATTE, 1975). Son fonctionnement aurait débuté avant le Stéphanien et se serait poursuivi au moins jusqu'au Stéphanien moyen. Le rejet horizontal est d'environ 12 km au Nord, au niveau du Mont Lozère ; il se réduit par l'intermédiaire de petits décrochements obliques par rapport à l'accident principal dans la région d'Alès.

La localisation et la structuration du bassin houiller ont été commandées par le jeu de ces accidents (GRAS, 1971 b). Ils ont permis son organisation en horsts et grabens, avec une orientation variant de N 10 à N 85.

b) La tectonique hercynienne tardive

Elle est responsable des grands chevauchements du Houiller (GRAS, 1971 b). Ces mouvements tardifs se sont traduits par quatre grandes unités tectoniques charriées d'ESE vers l'WNW (GRAS, 1971 b) :

- Unité A (zones 3, 4 b et 5), unité inférieure : elle repose sur les terrains autochtones par l'intermédiaire des failles de Redoussas et Arbousset.
- Unité B (zones 2 et 3) : les terrains reposent sur les terrains autochtones ou ceux de l'unité A par l'intermédiaire de la faille de l'Arbousset.
- Unité C (zones 3 et 4 a) : elle est réduite à 3 écaillés isolées par l'érosion permienne : montagne St-Laurent à l'Est du Rouvergue superficiel, montagne Ste-Barbe à l'Ouest de celui-ci, îlot du Carboussède au Sud. Elle est déterminée par le jeu de la faille de Malpertus.
- Unité D (zones 1, 2, 3 et 4 a) : elle est déterminée par le jeu de la faille de Bessèges et possède une succession stratigraphique normale chevauchant les unités autochtones.

c) La tectonique alpine

Elle semble responsable, vers l'Est, du rejet des terrains houillers en profondeur et du rejeu d'accidents anciens en failles normales (GRAS, 1971 b). D'après ARENE *et al.* (1978), quatre épisodes tectoniques se sont succédé :

- Fin Crétacé inférieur : failles normales de direction N 20 liées à un épisode de distention.
- Crétacé terminal-Paléocène : phase de compression pyrénéo-provençale, orientée S-N.
- Stampien-Oligocène : période de distention et formation du sillon d'Alès ; effondrement de direction N 30 à N 45.
- Post-Oligocène : dernière phase de compression créant des fractures inverses E-W.

4. Remise en cause récente de l'interprétation géologique de la région

Le cadre géologique général présenté plus haut était généralement admis jusqu'en 1988. Récemment DELÉNIN *et al.* (1988) remettent en cause le fondement de la synthèse de GRAS (1970) basée sur les superpositions anormales d'ensembles floristiques. Or il apparaît, sur la base d'études récentes de paléobotanistes et de sédimentologues, que la répartition verticale et horizontale des populations végétales dans les bassins limniques du Carbonifère est essentiellement contrôlée par les paléoenvironnements (DELÉNIN *et al.*, 1988). Un même paléoenvironnement peut se développer en des temps différents et des lieux distincts au cours du remplissage du bassin. Sur la base de ces nouvelles informations et de leurs données, DELÉNIN *et al.* (1988) redéfinissent cinq domaines paléogéographiques correspondant aux différents centres de dépôt (fig. 45).

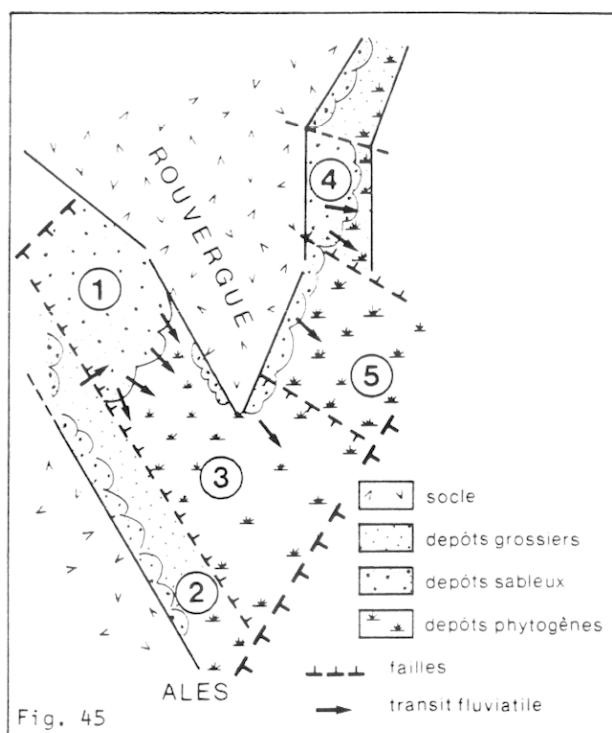


Fig. 45

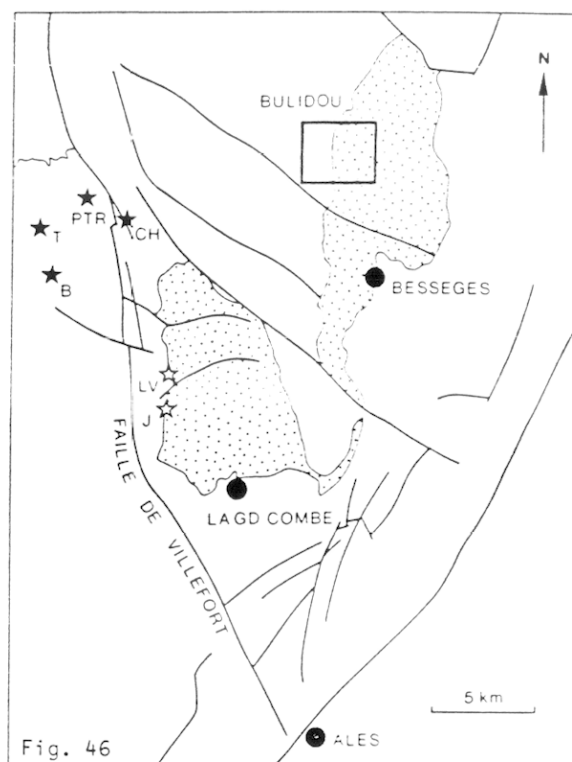


Fig. 46

Fig.45 - Carte de la répartition des unités sédimentaires (d'après DELÉNIN et al., 1988)

Fig.46 - Localisation des prélèvements de roche effectués dans le socle et dans le conglomérat houiller

PTR : Pont du Rastel. CH : Chamborigaud. T : Teron. B : Les Bories. LV : La Verdure. J : Jaumitre

Le domaine 1 correspond à une gouttière d'alimentation détritico-alluviale contrôlée par des failles bordières (environnement cône alluvial). Le domaine 2 est un cône alluvial plus circonscrit que le domaine 1. avec des dépôts phytogènes latéraux. Le domaine 3 correspond à la partie la plus productive du bassin. avec des apports phytogènes très importants. Le domaine 4, le conglomérat du Bulidou où ont été prélevés les échantillons. correspond au faciès proximal d'un cône alluvial, relayé en aval par des environnements fluviaux torrentiels puis phytogènes (FRÈRE, 1984). Dans le domaine 5 plus à l'Est, les formations sont caractérisées par des dépôts fins en milieu lacustre. Les domaines 4 et 5 sont en contact par le rejeu local de fractures présentes et limitant initialement les deux compartiments contigus.

5. Zone source de l'or rencontré dans le conglomérat du Bulidou

La zone échantillonnée (fig. 46) a été étudiée d'un point de vue sédimentologique par FRÈRE (1984) qui montre que l'unité conglomératique du Bulidou peut être interprétée comme un ancien cône alluvial. La direction générale du flux était de l'Ouest vers l'Est. La source de l'or rencontré dans l'unité conglomératique est située à l'Ouest de la limite actuelle entre les terrains métamorphiques et les conglomérats stéphaniens.

En tenant compte du décrochement de la faille de Villefort (fig. 46, rejet horizontal 10 km), l'or pourrait venir des structures filoniennes situées au Sud du mont Lozère (AHMADZADEH et al., 1986). Dans cette zone, les minéralisations aurifères du district de Chamborigaud sont connues (Notice carte géologique. Alès 1/80 000). La minéralisation (arsénopyrite) est d'âge westphalien (ROCHETTE, 1984 ; ROGER, 1971). Les minéralisations à antimoine et sphalérite étudiées dans le chapitre IV sont elles-aussi localisées dans le socle. Elles pourraient être responsables des indices d'or observés dans l'unité du Bulidou. D'après ROGER (1971) ces minéralisations sont encore anté-stéphaniennes. La source primaire de l'or est probablement localisée dans

le district de Chamborigaud. AHMADZADEH *et al.* (1986) analysent comparativement les galets aurifères du Bulidou avec des éléments des filons aurifères de Chamborigaud et ils confirment le lien de parenté.

IV – LOCALISATION ET NATURE DES DIFFÉRENTS ÉCHANTILLONS

1. Les échantillons prélevés dans le socle (fig. 46)

Quatre filons minéralisés ont été échantillonnés. Le filon de quartz aurifère du Pont du Rastel a été échantillonné (F1). Lors du prélèvement aucune trace de sulfure n'était visible à l'oeil nu. Lors de l'observation au microscope optique seul le quartz est déterminé. Pour les échantillons F2 et F3 provenant respectivement des zones du Teron et des filons des Bories, aucun échantillon porteur de sulfure n'a pu être prélevé lors de la campagne. Lors de l'observation au microscope optique de ces échantillons, seul le quartz et des petits minéraux de tourmaline ont pu être observés.

2. Les échantillons prélevés dans le conglomérat houiller (zone 5, système Feljas-Ricard)

Ces échantillons ont été prélevés en trois endroits différents. Les zones de prélèvement sont reportées dans la figure 46.

Le premier site de prélèvement est localisé au NW d'Alès (12 km), juste au contact entre les terrains houillers (zone 5) et le socle (gneiss), au lieu-dit Jaumitre. A cet endroit quatre échantillons ont été prélevés :

- Le premier (J1) est en grès très fin à faciès réducteur. Ce grès fin est constitué d'éléments millimétriques de quartz, de micas (lamelles de biotite et muscovite) et de quelques plagioclases altérés. Le ciment est peu abondant.
- Le second (J2) est un élément de conglomérat plus grossier. Cette roche est constituée de galets arrondis de quartz dominant et de débris de micaschistes liés par un ciment gréseux qui se désagrège assez facilement en surface. La teinte à l'affleurement est fortement "rouille".
- Le troisième (J3) échantillon est un grès moyen dont les éléments sont de taille millimétrique et parfois centimétrique. Les éléments constitutifs sont le quartz, les micas et un peu de feldspath. Ils sont très cimentés, ce qui donne une bonne cohésion à la roche.
- Le quatrième (J4) échantillon est un élément de conglomérat grossier. La roche est constituée de galets de quartz arrondis et d'éléments de micaschistes de taille centimétrique. La cohésion est faible et la teinte "rouille".

Ces échantillons sont prélevés en continuité à partir de la limite socle-conglomérat stéphanien et montrent les alternances rapides entre des phases de sédimentation plus ou moins forte.

Le second point de prélèvement est situé plus au Nord du premier, au lieu-dit La Verduze (fig. 46). Il s'agit d'un grès moyen, constitué de galets de quartz (0,5 cm) arrondis. Il existe un ciment gréseux. Les micaschistes sont peu abondants. La roche a une couleur claire, légèrement rouille à l'affleurement. Ce grès, prélevé au contact du gneiss du socle, provient d'un des nombreux blocs du conglomérat houiller démantelé que l'on peut observer au fond de la rivière passant au fond de la vallée. Un échantillon de sol (S3) de la couverture du socle cristallophyllien a été prélevé à cet endroit.

Le troisième site de prélèvement est situé au Nord de Bessèges (fig. 46), dans la zone 5 du terrain stéphanien, dans l'unité du Bulidou. Sur ce site l'échantillonnage est effectué principalement dans la vallée du Bulidou (fig. 47). Des échantillons ont été prélevés dans les deux galeries de mine localisées de chaque côté du lit du ruisseau le Bulidou.

La première galerie explorée (BG1, côté nord) s'enfonce sur une quinzaine de mètres dans le conglomérat. Deux échantillons ont été prélevés dans cette galerie. Le premier échantillon (BG1-1) est un grès charbonneux. Il est constitué de grains fins dont le litage sédimentaire conforme à la stratification permet un débit

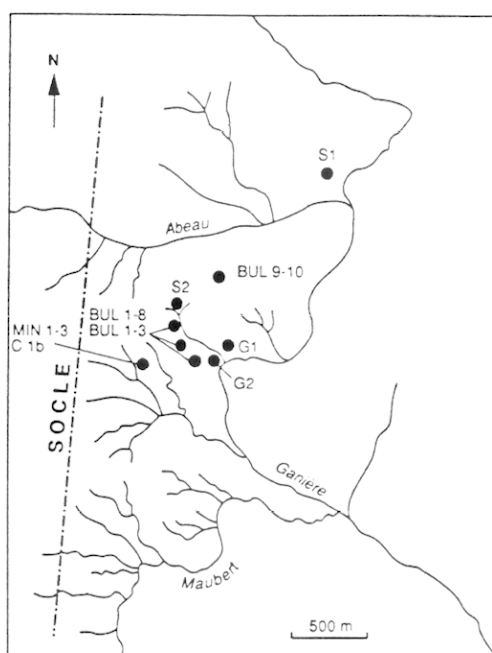


Fig.47 – Localisation des prélèvements de roche dans l'unité conglomératique du Bulidou

facile en plaquettes. Les petits lits sont essentiellement composés de quartz et de micas. La muscovite donne un aspect satiné à la roche. Intercalé dans le grès, on trouve un lit de charbon (épaisseur centimétrique). Le second (BG1-2) est lui aussi un échantillon de grès schisteux de même nature que le précédent, toujours à l'aspect très réducteur. Mais dans cet échantillon aucune couche de charbon n'est présente. Un troisième échantillon (BG1-3), correspondant à la même couche que BG1-1, a été prélevé en dehors de la galerie.

La deuxième galerie (BG2) est située dans le Sud du ruisseau. Elle possède une extension plus importante. La localisation des points de prélèvement dans cette galerie est présentée dans la figure 48. Dans cette galerie quatre échantillons ont pu être prélevés. L'échantillon BG2-1 est un mélange de minces filets de charbon (millimétriques) prélevés en trois endroits différents dans la galerie. Dans cet échantillon, lors du prélèvement, une partie importante de l'encaissant a été prélevée conjointement aux filets de charbon. L'échantillon BG2-2 est un grès fin de couleur très claire. Il est recoupé par un très fin filet de charbon (millimétrique). Dans ce grès, les grains de quartz sont dominants, le ciment est composé de minéraux micacés (principalement de muscovites) et de plus petits quartz. L'échantillon BG2-3 provient du toit de la galerie de mine. Il

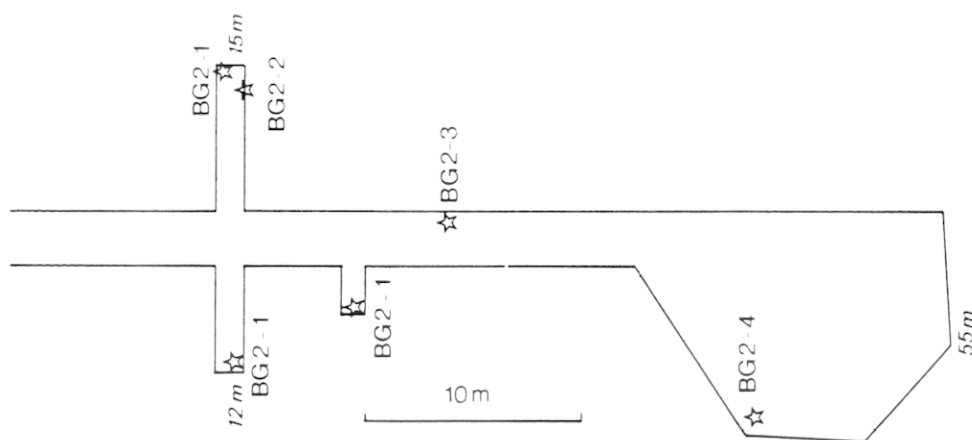


Fig.48 – Plan de la galerie de mine G2 et localisation des points de prélèvement

s'agit d'un grès schisteux très satiné constitué de grains très fin de quartz et de micas. Entre ces lits, il est possible d'observer de nombreuses traces de végétation fossile. L'échantillon BG2-4 est une partie d'un filet de charbon circulant sur plusieurs mètres de distance prélevé au fond de la galerie.

La vallée du Bulidou a été échantillonnée au cours de la remontée vers la source du ruisseau. Lors de cette remontée, plusieurs échantillons de l'unité conglomératique du Bulidou ont été prélevés. Le premier a été prélevé au-dessus du toit de la galerie la plus importante (BG2). Bul 1, grès graveleux, est une roche grossière aux grains de quartz de taille variable. On rencontre des petits galets de quartz roulés, quelques rares éléments de schistes remaniés, allant jusqu'à une taille de 2 cm. La couleur de la roche est claire et son aspect est sableux au toucher.

Dans la première vallée, orientée NE-SW, recoupant la vallée du Bulidou nous avons prélevé 6 échantillons du conglomérat avec des faciès réducteurs. Bul 2 est un grès fin à éléments de quartz et de mica. La couleur est gris foncé et légèrement "rouille" aux endroits oxydés. Le quartz est dominant. Bul 3 est un grès moins grossier que Bul 1 et les éléments ont une granulométrie plus homogène (millimétrique). Il est possible d'observer des quantités variables de feldspath et de mica. Les échantillons 4, 5, 6, 7 sont des grès schisteux d'aspect satiné où l'on observe de nombreuses traces de flore fossile. Ces grès sont formés de petits éléments de quartz et de mica qui donnent l'aspect satiné à la roche. L'ensemble se débite relativement facilement en plaquettes, comme dans le cas de BG1-1.

Dans cette vallée, et en de nombreux autres endroits de l'unité conglomératique, nous avons observé de nombreux filons et filonnets de barytine et sidérite recoupant les différents niveaux du conglomérat. Nous avons échantillonné un filonnet composé de deux phases minérales principales (F4). Le coeur est rouge et composé de sidérite, d'hématite et de goethite. Les parois au contact avec la roche encaissante sont composées principalement de barytine et de quartz. Deux sous-échantillons (BAR 1, BAR 2), principalement composés respectivement de sidérite et de barytine, ont été aussi prélevés.

Dans une vallée recoupant la vallée principale du Bulidou, un filon vertical (largeur 60 cm) recoupant les terrains a été échantillonné (BAR 3). Il est essentiellement composé de quartz et de barytine. En redescendant cette vallée, un niveau de grès schisteux a été échantillonné. Cet échantillon, Bul 8, est principalement composé de quartz et de mica. La couleur est légèrement "rouille", reflétant son oxydation.

Au sommet de la colline, au lieu-dit "Ancienne mine d'or", un prélèvement successif (vertical) d'un ensemble de niveaux de l'unité conglomératique a été réalisé. L'échantillon Min 1 est un niveau de charbon de taille centimétrique. Au-dessus et en dessous de ce niveau de charbon, trois échantillons de grès ont été prélevés. Il s'agit de Min 2 et C 2 prélevés au-dessus et Min 3 prélevé en dessous. Ces échantillons sont constitués de petits grains de quartz et de mica. Ils se débitent en plaquettes parallèlement à la stratification. On observe dans ces échantillons de nombreuses traces de flore fossile. De plus, il est possible dans certains cas (Min 2 et Min 3) de voir des petits filonnets de charbon intercalés entre les plaquettes de minéraux. Au-dessus de Min 2 et C 2 se trouve un grès grossier (C 1) dont la granulométrie est relativement homogène (1000 μ m). Les quartz plus ou moins anguleux sont dominants et l'on rencontre des quantités variables de feldspath, mica et parfois des débris végétaux. Ce grès est localisé sous un grès graveleux (C 1 bis) où l'on observe des galets de quartz roulés ayant une taille centimétrique. Les éléments de micaschistes remaniés sont rares et l'on n'observe aucune trace de flore fossile. Le ciment est constitué de petits quartz, de muscovites et de minéraux argileux.

Sur le sommet de cette même colline, juste au-dessus de la source du Bulidou, deux galets de quartz minéralisé ont été prélevés (Bul 9 et Bul 10). Il sont tous les deux constitués de quartz et de sulfures. Dans le galet Bul 9, les sulfures sont fortement altérés à certains endroits.

En plus de ces échantillons de roches, deux échantillons de sols ont été prélevés dans l'unité conglomératique. S 1 a été prélevé dans la plaine de l'Abeau dans une zone donnée comme étant un placer aurifère. S 2 a été prélevé dans la vallée du Bulidou à flanc de colline.

3. Localisation des prélèvements d'eaux

D'éventuelles remobilisations de l'or à partir des horizons porteurs d'anomalies ont été étudiées par l'analyse de l'or dissous. Deux campagnes de prélèvement ont eu lieu (1986-1987). A chaque fois sept échantillons représentatifs du lessivage de la zone où ont été effectués les prélèvements de roches et de charbons ont été analysés. La localisation des points de prélèvement est donnée dans la figure 49. Le point n°1, prélevé à la fin de l'été 1986, correspond au ruisseau Abeau avant son mélange avec la Ganière. Le point n°2 correspond à la rivière Ganière. Les points d'eaux n°3, 4, 5 correspondent au ruisseau le Bulidou qui lessive les conglomérats et les anciennes exploitations minières. De chaque côté de ce ruisseau, un peu en amont du point n°5, se trouvent les deux entrées de galeries de mines qui ont été échantillonnées. Le point n°6 est le ruisseau la Chamalle prélevé en amont du lieu-dit la Loubatière. Ce ruisseau lessive une grande partie des conglomérats où ont été prélevés les divers échantillons. Le point n°7 correspond à la Ganière après qu'elle ait reçu tous les ruisseaux lessivant le conglomérat houiller.

En 1987 les prélèvements ont été effectués à la fin du printemps. Le point n°1 correspond au ruisseau Abeau juste à sa sortie des terrains métamorphiques. Le point n°2 est équivalent au point n°1 de 1986. Les points 3, 4, 5 et 6 sont prélevés au même endroit en 87 qu'en 86. Le point n°7 correspond à un petit ruisseau lessivant la partie sud des conglomérats du Bulidou.

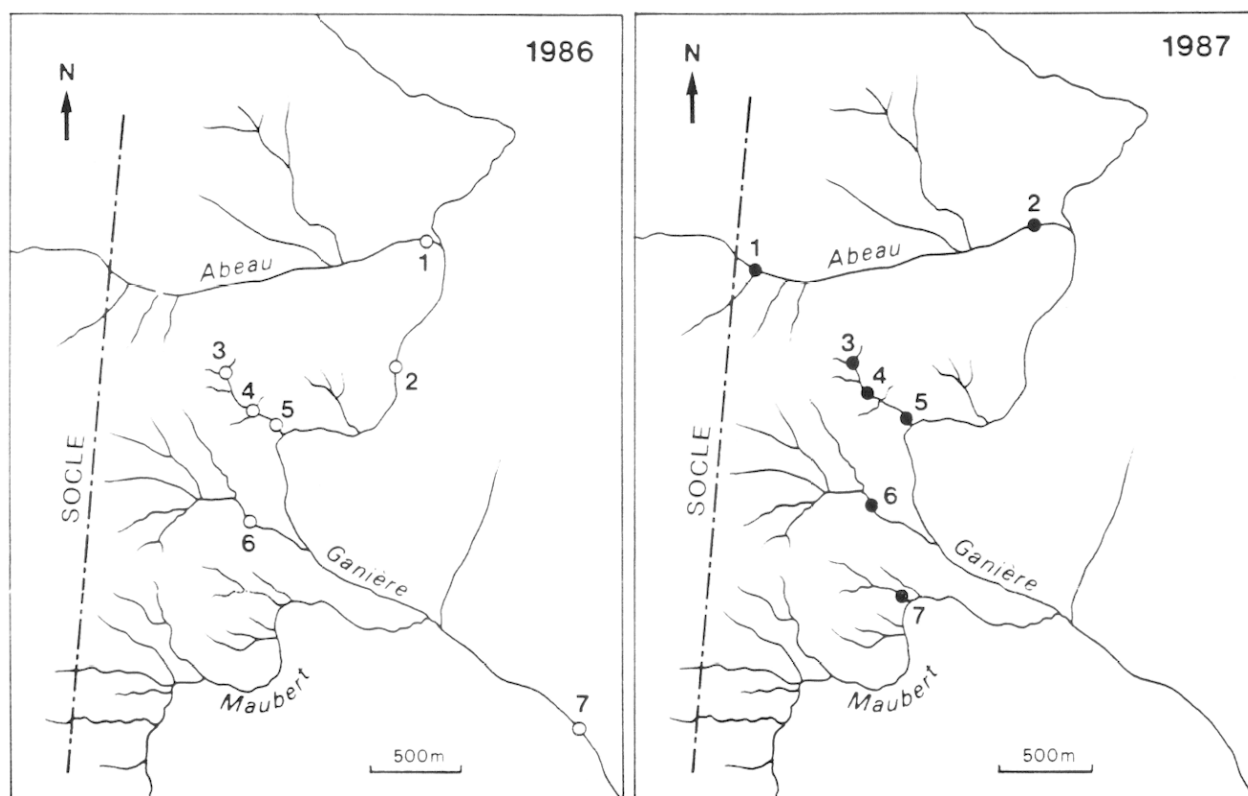


Fig.49 - Localisation des prélèvements d'eaux effectués en 1986 et 1987 dans l'unité conglomératique du Bulidou

V – ANALYSES ET RÉSULTATS

1. Composition minéralogique des échantillons

La composition minéralogique a été étudiée, en plus de l'observation en lame mince, par diffraction des rayons X sur les poudres d'échantillon. L'ensemble des résultats est synthétisé dans le tableau 22.

Tableau 22 – *Composition minéralogique des différentes familles d'échantillons de l'unité conglomératique du Bulidou et des échantillons de sol*

*** très abondant, ** abondant, * peu abondant

Echantillon	Quartz	Muscovite	Kaolinite	Illite	Plagioclase	Chlorite	Hématite
Grès	***	**	**		*	*	
Conglomérat	***	**	**		*	*	
Sol 1	***	***			*	*	
Sol 2	***	***	*		*		
Sol 3	***	***	*		*		*
Charbons	**		**	**			

2. L'or dans les divers échantillons de roches

L'or a été déterminé dans l'ensemble des échantillons décrits plus haut. Les valeurs présentées sont les moyennes de deux ou trois déterminations indépendantes. La méthode utilisée est décrite dans l'annexe A. Les résultats sont présentés dans le tableau 23.

a) L'or dans les filons

Aucune anomalie d'or n'a été détectée pour les échantillons F1, F2 et F3 prélevés dans le district aurifère de Chamborigaud. Dans cette zone, des teneurs s'élevant jusqu'à 12 g/t ont été rapportées (ROGER, 1971). Mais la concentration en or peut être très variable suivant le faciès. L'absence d'or dans ces échantillons pourrait être due à une telle hétérogénéité. L'absence de sulfures expliquerait l'absence d'or, en admettant que ceux-ci sont la phase porteuse.

Les résultats obtenus lors du dosage de l'or dans les filons de barytine, quartz et sidérite recoupant les conglomérats ne montrent pas d'enrichissement en or pour ces filons, puisqu'une teneur moyenne de 6 ppb est obtenue lorsque l'on analyse la totalité du filon. Toutefois des différences apparaissent entre les phases constituant le filon. Il semblerait que la phase carbonatée (sidérite) soit légèrement plus riche (23 ppb) que les phases barytine et quartz. Il n'existe pas de données dans la littérature quant au mode d'incorporation de l'or dans les carbonates et il est difficile de dire s'il s'agit d'un effet réel ou bien d'un artefact d'échantillonnage. La phase sidéritique prélevée n'est pas forcément représentative de l'ensemble du carbonate du filon.

b) L'or dans les grès et les charbons du conglomérat

L'or dans les grès schisteux et charbonneux

Deux types de familles d'échantillons sont susceptibles d'être distingués. La première famille comprend les échantillons Bul 1 à Bul 8, BG1-1, BG1-2, BG2-2, BG2-3, J 1 à J 4. Ces échantillons ont des teneurs en or variant de 2 à 22 ppb. La moyenne se situe autour de 12 ppb. On peut toutefois remarquer que l'ensemble

Tableau 23 – Concentrations en or des charbons, des grès, des sols et des filons échantillonnés dans le socle et les terrains du Houiller

Nom	Au (ppb)	Nom	Au (ppb)
Charbons		BG1-1	6
Min 1	101	BG1-2	7
BG2-4	55	Filons minéralisés	
BG2-1	35,5	Pont du Rastel F1	2
Sédiments associés aux charbons		Les Bories F2	6
Min 2	61	Le Téron F3	3,5
Min 3	73	Galet à quartz minéralisés	
C2	70	Bul 9	3720
C1	40	Bul 10	1362
C1bis	18	Filon à quartz-barytine	
Conglomérats		F4	5,5
Jaumitre		BAR 1	23
J1	2,0	BAR 2	0,9
J2	1,7	BAR 3	6,7
J3	2,5	Sols	
J4	0,6	Plaine d'Abeau	4,7
Conglomérat du Bulidou		Le Bulidou	3,6
Bul 1	15,7	La Verdure	2,3
Bul 2	10	Sédiments rivières	
Bul 3	7	N°1 Abeau	12
Bul 4	12	N°2 Abeau	12,2
Bul 5	20	N°3 Le Bulidou haut	9,2
Bul 6	14	N°4 Le Bulidou moyen	7
Bul 7	13	N°5 Le Bulidou bas	63
Bul 8	9,9	N° 6 La Loubatière	4,8
BG2-2	22,5	N°7 riv. Tourniel	7,4
BG2-3	15		

des échantillons prélevés au lieu-dit Jaumitre près du socle, toujours dans la zone 5 du Houiller stéphanien mais dans un bassin récepteur différent de celui des conglomérats du Bulidou (DELÉNIN *et al.*, 1988), ont une concentration moyenne en or plus faible que celle observée pour l'ensemble des échantillons prélevés dans le bassin du Bulidou. Pour ces derniers, la moyenne des concentrations est de 15 ppb. Cette valeur sera prise comme fond géochimique régional pour déterminer d'éventuelles anomalies en or pour les autres échantillons prélevés dans la zone du Bulidou. Il faut aussi noter que les variations observées pour les échantillons Bul 1 à Bul 8 ne sont en aucun cas reliées à la présence de traces de flore fossile dans ces échantillons. Autrement dit, les échantillons ayant des concentrations plus élevées ne sont pas forcément ceux qui possèdent des traces de flore fossile.

La seconde famille correspond aux échantillons Min 2, Min 3, C 2, C 1 et C 1bis. On note pour ces échantillons des teneurs supérieures à la valeur de 15 ppb prise comme référence pour le bassin du Bulidou. Les valeurs obtenues sont 2 à 6 fois plus fortes. Tous ces échantillons, sauf C 1 et C 1bis, sont des grès schisteux et charbonneux (voir description plus haut). Il faut noter que, plus l'échantillon semble riche en charbon, plus la concentration en or est élevée. Cette observation est purement qualitative. Le cas de l'échantillon BG1-3 est intéressant car il s'agit d'un grès prélevé en surface, qui provient du même niveau que l'échantillon BG1-1 prélevé dans la galerie de mine. La teneur de cet échantillon (BG1-3) est très supérieure à celle mesurée pour l'échantillon prélevé dans la mine. Cette valeur mesurée peut être le résultat, soit d'une hétérogénéité de la distribution de l'or dans la couche de charbon, soit d'un enrichissement relatif en or par lessivage du niveau lors de circulations d'eau supergène.

Les charbons

Des concentrations élevées en or sont mesurées pour ces échantillons. Min 1 possède la valeur la plus élevée obtenue pour les charbons (101 ppb). La valeur plus faible obtenue pour l'échantillon BG2-1 est peut-être due à l'incorporation, dans cet échantillon, d'une partie importante de la roche encaissante lors de l'échantillonnage. Les concentrations plus basses, comme celle déterminée dans BG2-4, peuvent résulter d'une distribution hétérogène de l'or au sein des filonnets de charbon.

Les galets minéralisés

Ce sont les deux échantillons qui possèdent les concentrations les plus élevées en or, respectivement 1.4 et 3.9 ppm pour Bul 10 et Bul 9. Nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par AHMADZADEH *et al.* (1986) qui trouvent des concentrations allant de 3 à 5 ppm pour des galets de quartz minéralisés prélevés dans la même région. La différence de concentration observée entre ces deux échantillons peut avoir plusieurs origines. Elle peut être due à une quantité plus grande de sulfure aurifère d'un galet à l'autre. Il peut aussi s'agir d'un enrichissement relatif en Au causé par la destruction du sulfure. L'origine de ces galets a été discutée plus haut dans le texte.

Ces résultats font apparaître deux localisations différentes pour l'or dans le contexte de l'étude : l'or associé aux galets de quartz minéralisés prélevés dans le conglomérat stéphanien et provenant du démantèlement de filons aurifères du socle métamorphique, et l'or associé avec les charbons et les grès riches en matière organique se trouvant dans l'unité conglomératique du Bulidou qui est interprétée comme un ancien cône alluvial.

3. Analyses par microsonde, par MEB, par spectroscopie infra-rouge et par des attaques chimiques des échantillons porteurs d'une anomalie d'or

Les problèmes posés quant à la nature de l'or dans les échantillons sont différents s'il s'agit de l'or dans les sulfures, dans les grès charbonneux ou les charbons. Dans le cas des sulfures, nous étions uniquement intéressés à savoir s'ils étaient la phase porteuse de l'or dans la roche. La nature de l'or dans ces sulfures, en inclusion à l'état natif ou bien en substitution dans le réseau des sulfures, est un sujet complexe qu'il n'y a pas lieu de développer ici. Une revue sur le sujet est disponible dans l'ouvrage de BOYLE (1979). Plus récemment, les travaux de BANCROFT et JEAN (1982), JEAN et BANCROFT (1985), BANCROFT (1988) sur les interactions entre l'or en solution et la surface des sulfures apportent des éléments de réponse.

Par contre pour les échantillons de charbon, la nature de l'or dans les phases porteuses est d'un intérêt majeur pour le développement d'un modèle géochimique de piégeage de l'or. Nous avons abordé cette étude avec deux types d'approches : l'une, morphoscopique, par l'observation au MEB couplé avec un analyseur (MEB JEOL et TRACOR) des échantillons de charbon Min 1 et BG2-4, l'autre, chimique, par l'analyse à la microsonde électronique (CAMEBAX) et par des attaques chimiques sélectives des échantillons de charbon. D'autre part, la nature des groupes fonctionnels de la matière organique des charbons a été étudiée par spectroscopie infra-rouge.

a) Analyses par microsonde des sulfures et des charbons

Les résultats des analyses des sulfures sont présentés dans le tableau 24. Les échantillons de charbon Min 1 et BG2-4 ont aussi été analysés par microsonde dans des conditions équivalentes à celles données par BOUDOU *et al.* (1987). Les résultats sont présentés conjointement à ceux obtenus sur les sulfures dans le tableau 24.

Tableau 24 – Concentrations en éléments traces des sulfures des galets de quartz minéralisés et du charbon (analyse à la microsonde)

Echantillon	Arsénopyrite	Au (ppm)	Pb (ppm)
Bul 10	min.-max. n = 25	0-2600 600	0-3400 700
Bul 9	partie saine		
	min.-max. n = 18	0-2600 600	0-3400 1400
	partie altérée		
	min.-max. n = 18	- -	0-3400 1400
Min 1 min.-max. n = 25	S (ppm) 1800-8000 5600	Fe (ppm) 100-10000 5920	Sb (ppm) 0-2600 1300

Ces résultats montrent que, pour les sulfures localisés dans les galets de quartz, l'arsénopyrite est une phase porteuse d'or (Au = 600 ppm). Le seul autre élément détecté en association avec l'or est le plomb (700 ppm). Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par AHMADZADEH *et al.* (1986) pour des galets prélevés dans la même zone du conglomérat. Lorsque les bordures des sulfures sont analysées, les résultats montrent que dans les zones altérées l'or n'est plus détecté systématiquement. La phase minérale bordant les sulfures en voie de dissolution a été analysée : il s'agit de la scorodite ($\text{Fe}_2\text{AsO}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), comme l'ont montré les analyses par diffraction des rayons X sur les poudres des échantillons. Aucune trace d'or n'a été détectée dans cette phase minérale.

Lors des analyses des charbons à la microsonde, aucune trace d'or n'a été détectée ; seules des traces de soufre, d'antimoine, de cuivre et de fer ont été mesurées (tableau 24). De plus, aucune trace de sulfure n'a été décelée dans ces charbons au cours de l'analyse par microsonde. Afin de confirmer cette absence d'or observée par l'analyse à la microsonde, une étude des échantillons de charbon par microscope électronique à balayage (MEB) couplé avec un analyseur a été entreprise.

b) Observation et analyse des charbons par MEB couplé à un analyseur (JEOL Superprobe)

Ces analyses ont été effectuées au laboratoire de Minéralogie de l'U.L.B. par le Professeur J. Jedwab. Deux échantillons de charbon ont été étudiés : Min 1 et BG2-4. Dans l'échantillon BG2-4, aucune particule d'or n'a été décelée au cours de l'observation. Compte tenu du grossissement utilisé, ce résultat signifie

que, si des particules d'or existent dans le charbon, elles sont de taille inférieure à $0,1 \mu\text{m}$. Des cristaux de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et de xénotime (YPO_4) ont été observés. En plus de ces minéraux, la jarosite ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) et un sulfate de Pb+Sr avec environ 10 % de SrO (% massique) ont été observés. Le rutile est présent partout dans cet échantillon.

Dans l'échantillon Min1 aucune trace d'or particulaire n'a été détectée. Des cristaux de barytine, de zircon et quelques rares phosphates de zinc ont été observés. Par contre, aucune trace de jarosite n'a été trouvée, mais un oxyde ou hydroxyde de Fe et Pb. Comme dans le cas de BG2-4, des cristaux de rutile sont observés dans tout l'échantillon. D'autre part, les échantillons ont été grillés et aucune inhomogénéité dans la répartition de l'or n'a été mise en évidence. L'or est réparti de façon homogène dans ces échantillons organiques. Cette observation fait penser à une complexation Au-matière organique.

c) Attaques chimiques des charbons et détermination des éléments associés à l'or

Deux séries d'attaques chimiques ont été effectuées pour essayer d'isoler l'or associé, dans les charbons, à la phase organique et à la phase minérale. Le détail des attaques chimiques est donné dans la figure 50. L'or a été déterminé sur le résidu solide obtenu après l'attaque HF-HCl. Cette fraction d'or mesurée est considérée comme associée à la phase organique non détruite par l'attaque chimique. Il est possible qu'une partie de l'or associé à la matière organique sous forme échangeable ait été éliminée lors de cette attaque. Donc une partie de l'or et des autres éléments traces considérés comme associés à la fraction minérale pourrait en fait provenir de la fraction organique. Les concentrations données pour la fraction organique sont donc des valeurs par défaut. Les concentrations effectives pourraient être légèrement supérieures à celles mesurées. Dans le cas de l'or, nous avons voulu contrôler que la fraction analysée dans le résidu est effectivement

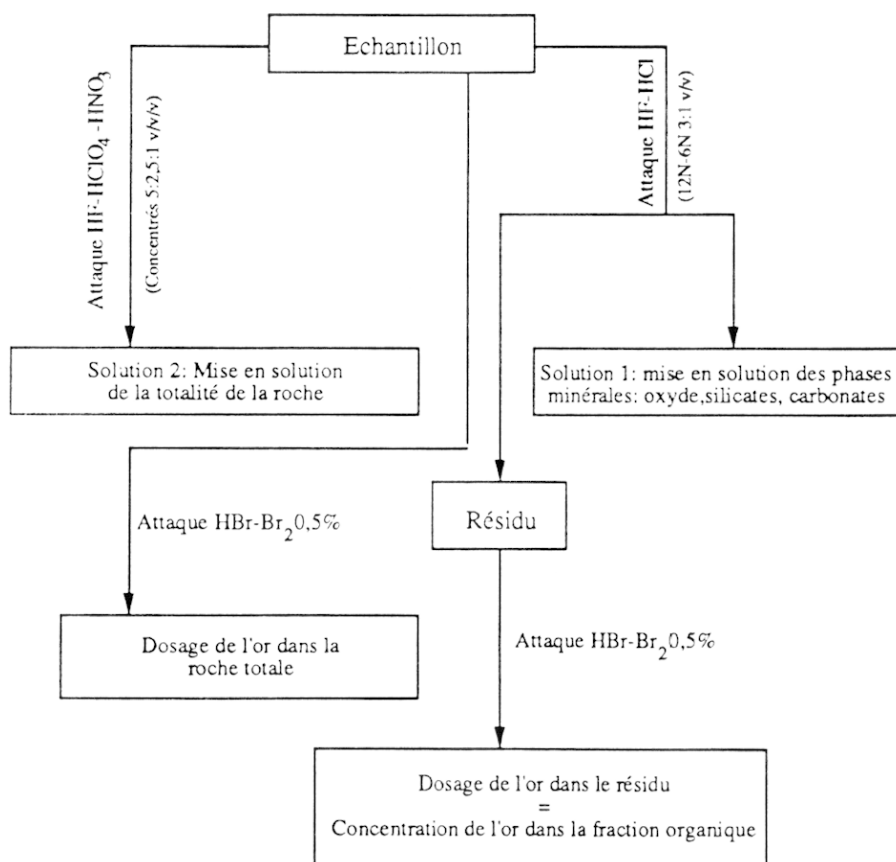


Fig.50 – Schéma synthétique des attaques chimiques réalisées sur les charbons et les grès

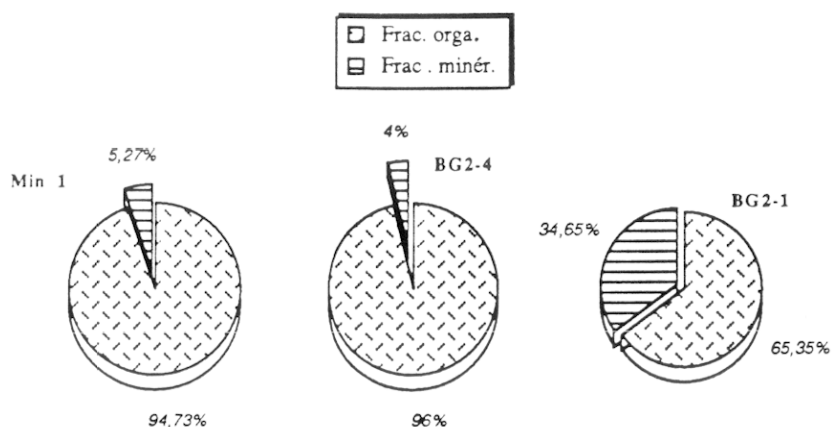


Fig.51 – Distribution de l'or dans les différentes fractions des charbons

Frac. orga.: fraction organique, Frac. min. : fraction minérale, % massique

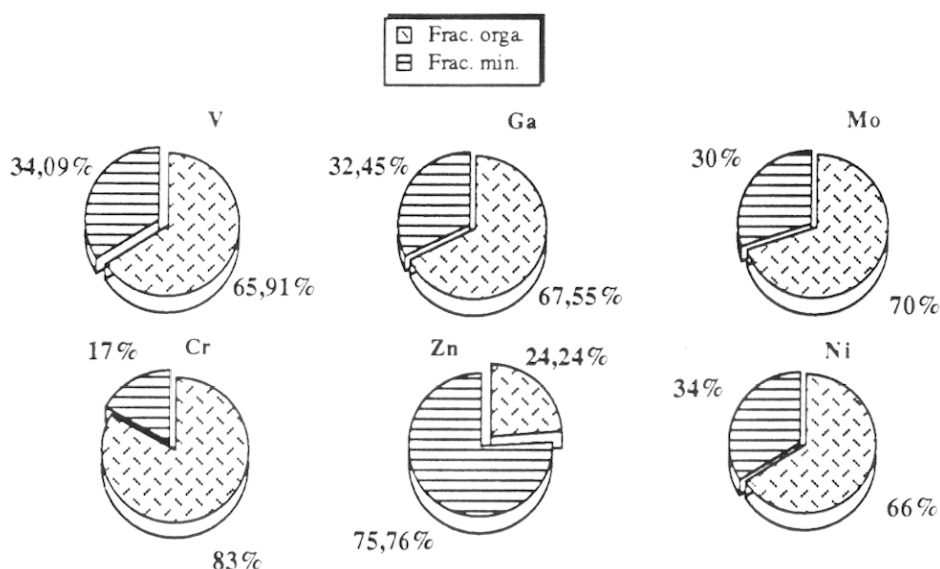


Fig.52 – Distribution des éléments traces dans l'échantillon Min 1

associée à la matière organique, autrement dit que la valeur trouvée n'est pas simplement un artefact dû à une mise en solution incomplète de l'or localisé dans la fraction minérale. Pour cela, nous avons attaqué une fraction d'un galet de quartz minéralisé de la même manière que les échantillons de charbon, et nous avons déterminé l'or dans la solution récupérée, et comparé la valeur obtenue à celle acquise par le dosage décrit en annexe A. Les résultats des différentes attaques chimiques sont donnés dans le tableau 24 et représentés dans la figure 51 pour l'or dans les charbons. Les résultats des attaques chimiques (fig. 52, 53, 54) montrent qu'en association à l'or dans la phase organique les éléments suivants se trouvent enrichis : V, Ni, Cr, Mo et Ga par rapport à la phase minérale. Les éléments tels que Pb, Ti, Mn, Fe, Sr, Cd sont principalement localisés dans la fraction minérale. Les phases porteuses de ces divers éléments sont les oxydes-hydroxydes de Fe et Pb, les sulfates et les oxydes déterminés par l'observation effectuée lors de l'étude par MEB. Les autres éléments, Cu, Zn, ont un comportement mixte ; ils ne sont pas clairement enrichis dans la phase organique ou minérale. Les deux attaques chimiques réalisées sur l'échantillon Bul 10 (fig. 55) montrent que, lors de l'attaque HF-HCl, 90 % de l'or associé à la phase minérale est récupéré. Les concentrations élevées d'or mesurées pour la fraction organique recueillie après cette attaque ne résultent donc pas d'une attaque incomplète de la phase minérale.

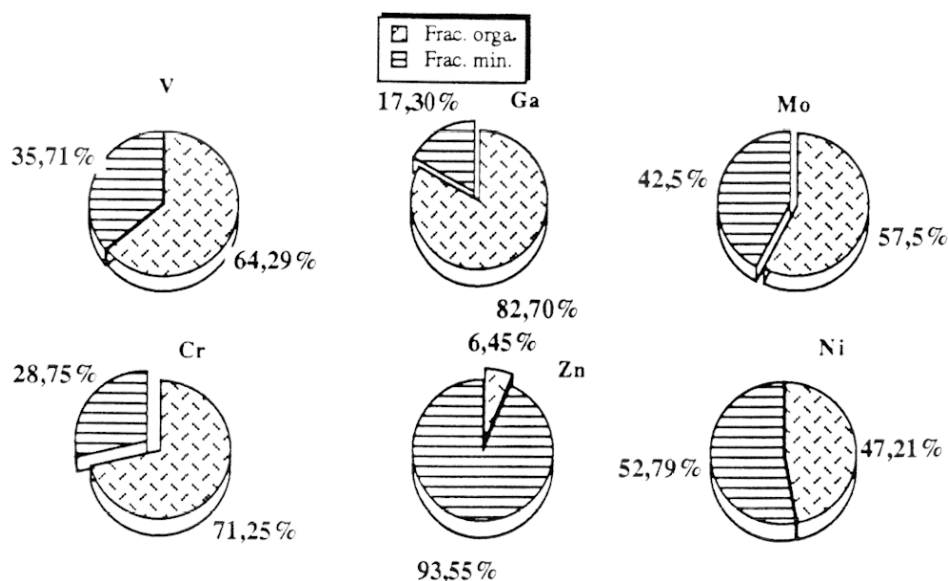


Fig.53 - Distribution des éléments traces dans l'échantillon BG2-4

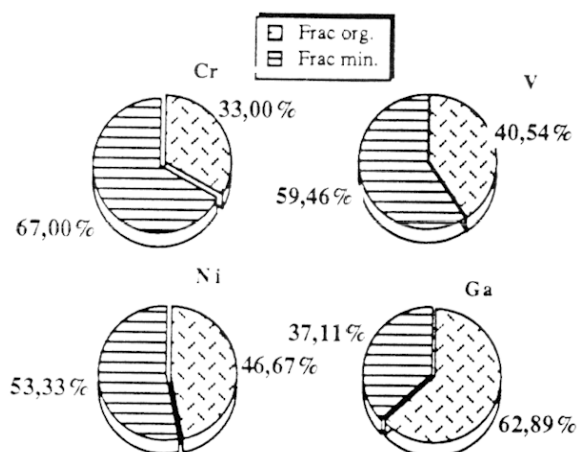


Fig.54 - Distribution des éléments traces dans l'échantillon BG2-1

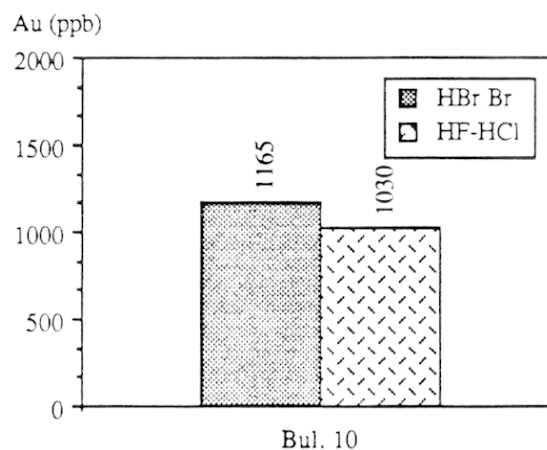


Fig.55 - Dosage de l'or dans le galet Bul10 après attaque HF-HCl et HBr-Br₂ 0,5 %

d) Investigations des groupements fonctionnels de la matière organique des charbons et des sédiments réducteurs riches en matière organique

Le degré d'évolution et la composition des matériaux organiques rencontrés dans les sédiments réducteurs de l'unité du Bulidou rendent compte de l'histoire physique et chimique du sédiment. La réactivité de la matière organique dépendra de son origine. Lorsqu'elle représente plus de 70 % du sédiment, elle devient une phase majeure et constitue un matériel d'étude important.

Pour caractériser la matière organique, nous avons utilisé la spectroscopie infra-rouge. Les interactions entre les radiations infra-rouges et la matière organique permettent de caractériser les groupements fonctionnels des différentes molécules organiques grâce aux bandes d'absorption résultantes dans le domaine infra-rouge (I.R.). Ces absorptions sont produites lorsque les énergies des radiations, correspondant aux fréquences les plus basses du domaine I.R. émises par l'appareil, sont du même ordre de grandeur que les énergies de rotation et de vibration propres des molécules. Des bandes d'absorption spécifiques sont attribuées à chaque groupe fonctionnel. Il est donc possible de les caractériser par cette technique. De nombreux

ouvrages sont consacrés à la connaissance des matériaux organiques grâce à la spectroscopie I.R. (VAN DER MAAS, 1969 ; BELLAMY, 1975 et VAN DER MAREL *et al.*, 1976 entre autres). D'autres auteurs se sont plus particulièrement intéressés à la caractérisation des kéroènes et des charbons par la spectroscopie I.R. (ROUXHET *et al.*, 1980 ; PAINTER *et al.*, 1981).

Quatre des échantillons prélevés dans l'unité du Bulidou ont été soumis à l'analyse par spectroscopie I.R. Il s'agit des deux charbons, BG2-4 et Min 1, constitués à 90 % de matière organique d'après le pourcentage de résidu obtenu après l'attaque HF-HCl, et de deux échantillons plus riches en matière minérale : BG2-1 avec 40 % de matière organique et Min 3 avec seulement 2 %. Les spectres infra-rouges sont donnés en annexe C et les principales bandes spectrales pour chaque échantillon dans le tableau 25. D'après ces données, il est possible de distinguer deux familles d'échantillons. Dans la première famille, des bandes importantes centrées à 1006 cm^{-1} , 522 cm^{-1} et 475 cm^{-1} sont observées, et la bande centrée à 1600 cm^{-1} tend à disparaître. Ils s'agit des échantillons Min 3 et BG2-1 qui contiennent la fraction minérale la plus importante. La seconde famille correspond aux échantillons Min 1 et BG2-4 qui possèdent une bande centrée vers 1600 cm^{-1} plus importante et où les bandes centrées vers 1006 cm^{-1} , 522 cm^{-1} et 475 cm^{-1} sont peu importantes. Il s'agit des échantillons les plus riches en matière organique.

Dans le cas de Min1 et BG2-4, l'attribution des bandes est la suivante : la faible bande à 3400 cm^{-1} est attribuée aux vibrations des groupements OH libre. Il peut aussi s'agir de groupement OH de la fonction carboxylique (COOH). Les faibles bandes à 2920 cm^{-1} et 2860 cm^{-1} sont respectivement attribuées aux vibrations d'étirement des liaisons C-H des groupements CH_2 et CH_3 . Le premier épaulement à 1700 cm^{-1} de la bande principale centrée en 1606 cm^{-1} peut correspondre aux vibrations de groupement C=O de carbonyles (aldéhydes, cétones) et/ou de carboxyles (acide ou ester). La bande d'absorption importante centrée à 1606 cm^{-1} et son épaulement à 1630 cm^{-1} peuvent être dus à trois types de groupements fonctionnels : aux vibrations de la liaison C=C dans un composé aromatique, à des vibrations de cétone conjuguée ou

Tableau 25 - Bandes d'absorption I.R. des divers échantillons en cm^{-1}

Min 1	BGG 4	BGG 1	Min 3
faible à 3400	faible à 3400	très faible à 3400	large à 3720
faibles à 2920 et 2860	faibles à 2920 et 2860		fine à 3700
épaulement à 1700	épaulement à 1700	épaulement à 1700	petite à 3650
épaulement à 1650	épaulement à 1650	épaulement à 1650	large à 3400
importante à 1606	importante à 1606	importante à 1606	petite à 1620
épaulement à 1557	épaulement à 1562	épaulement à 1560	
épaulement à 1542	épaulement à 1553	épaulement à 1540	
importante à 1440	importante à 1435	importante à 1444	épaulement à 1387
importante à 1377	importante à 1377	petite à 1377	
petite à 1267	petite à 1267	petite à 1267	
	petite à 1177	petite à 1166	épaulement à 1156
	épaulement à 1130	épaulement à 1117	épaulement à 1111
importante à 1095	importante à 1097	importante à 1085	
importante à 1033	importante à 1033	importante à 1033	
importante à 1006	importante à 1006	importante à 1006	
	petite à 940	petite à 940	
importante à 913	importante à 911	importante à 913	
importante à 911			
importante à 871	importante à 871	épaulement à 872	
importante à 815	importante à 815		
importante à 798	importante à 797		
		importante à 775	
importante à 750	importante à 750	importante à 750	importante à 755
importante à 700	importante à 700	importante à 694	importante à 696
importante à 667	importante à 667	importante à 667	importante à 667
		importante à 520	importante à 520
		importante à 470	importante à 470

pontée avec H du type $\text{-C=O-CH}_2\text{=CO-}$ ou $\text{CH}_2\text{-CO-CH=COH-}$, ou à des vibrations de valence C=O de la fonction quinonique. Les épaulements présents à 1557 cm^{-1} et 1542 cm^{-1} peuvent être attribués à des liaisons peptidiques (bande azotée). Il pourrait s'agir d'amine secondaire R-CO-NH-R . Ces bandes seraient dues à la déformation de la liaison NH. La bande relativement importante centrée vers 1440 cm^{-1} peut avoir plusieurs origines : déformation de la liaison CH de groupement C-CH_3 , $\text{-CH}_2\text{-}$, CH_3 , vibration de la liaison C-H dans un cycle aromatique ou CH=CH_2 , absorption de la liaison C=O d'un peptide (amide primaire) en relation avec le petit épaulement à 1650 cm^{-1} qui peut être attribué aussi à l'absorption de C=O . La petite bande localisée à 1377 cm^{-1} peut être attribuée à la fréquence de déformation de la liaison C-H de groupement du type C-CH_3 , $\text{C-(CH}_3)_2$, $\text{-C-(CH}_3)_3$ ou bien aux vibrations de déformation de OH ou des vibrations d'étirement de C-O d'alcool tertiaire. Le petit dôme observé à 1267 cm^{-1} peut être lié aux vibrations de liaison OH et CO des fonctions alcool primaire ou secondaire. La bande localisée à 1033 cm^{-1} peut, elle aussi, être associée aux mêmes vibrations de déformation ou d'étirement pour les alcools primaires. Le faible épaulement noté à 1130 cm^{-1} laisse penser qu'il existe aussi des groupements du type alcool tertiaire. La bande localisée à 1006 cm^{-1} est attribuée à la présence en faible quantité de silicate dans les échantillons de charbon (10 à 15 % de l'échantillon). La bande localisée à 915 cm^{-1} est, elle, due aux vibrations de la liaison C=C dans un composé du type $\text{CH}_2\text{=CH-}$. Les trois bandes suivantes, 871 cm^{-1} , 815 cm^{-1} et 750 cm^{-1} , sont toutes causées par des vibrations de déformation de la liaison C-H sur un cycle aromatique. Il est possible d'attribuer ces bandes à un nombre différent d'hydrogène substitué : 871 cm^{-1} et 815 cm^{-1} tri-substitution sur le cycle en position 1,2,4 ; 750 cm^{-1} et 700 cm^{-1} bi-substitution sur le cycle en position ortho plutôt que meta vu la faible taille de la bande à 700 cm^{-1} ; 700 cm^{-1} mono-substitution sur le cycle ; cette substitution est faible compte tenu de la petite taille de la bande.

Dans le cas de Min 3 et BG2-1, l'attribution des bandes est semblable à celle des échantillons Min 1 et BG2-4 lorsqu'elles sont localisées aux mêmes endroits. Il faut cependant noter, dans les spectres de ces échantillons, l'importance prise par les bandes localisées à 1030 cm^{-1} , 1006 cm^{-1} , 520 cm^{-1} et 470 cm^{-1} . Dans le cas de Min 3, des bandes d'absorption sont observées à 3720 cm^{-1} , 3700 cm^{-1} et 3650 cm^{-1} . Dans ces échantillons où la matière organique est présente en quantité moins importante (surtout Min 3), ce sont les espèces minérales qui vont être la cause de ces bandes d'absorption. Les bandes localisées à 3720 cm^{-1} , 3700 cm^{-1} et 3650 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations de valence OH de minéraux tels que la kaolinite ou d'autres minéraux argileux. La présence de kaolinite est confirmée par les bandes localisées à 1030 cm^{-1} et 1006 cm^{-1} qui sont dues aux vibrations de valence des tétraèdres des silicates ; de même que les bandes à 470 cm^{-1} et 520 cm^{-1} sont associées aux vibrations de réseau des silicates (kaolinite et illite).

Les spectres infra-rouges des charbons et des sédiments réducteurs de l'unité du Bulidou nous montrent, principalement, des matériaux organiques riches en cycles aromatiques avec de nombreuses substitutions. Les faibles intensités des groupements CH_2 et CH_3 en relation avec le caractère aliphatique de la matière organique soulignent le caractère évolué de cette matière organique par son apparente faible teneur en oléfines. Ceci est conforté par le déplacement des bandes spectrales à 1630 cm^{-1} vers 1600 cm^{-1} qui est considéré comme le témoignage d'une évolution importante du matériel (ROUXHET *et al.*, 1980). De la même manière, l'absence de bande importante vers 1700 cm^{-1} met en évidence la décarboxylation importante de ce matériel qui est la conséquence des réactions d'aromatisation des précurseurs de cette matière organique. Ces spectres sont en bon accord avec la structure générale des charbons. Notre étude n'a pas permis de révéler la présence de groupement organosoufré, de par leur faible absorption dans l'infra-rouge (BELLAMY, 1975). Il faut cependant noter la présence de nombreuses fonctions organiques (quinone, peptide, cycle aromatique) qui ont pu incorporer dans leur structure des groupements soufrés comme l'ont proposé BOULÈGUE et MICHARD (1974) et GLASSER (1980). Cette particularité laisse entrevoir des possibilités de fixation d'éléments métalliques dissous par la matière organique précurseur du charbon ou par le charbon lui-même.

4. Résultats de l'analyse des eaux

L'ensemble des résultats de l'analyse de la composition chimique des eaux est donné dans les tableaux 26 et 27. Les variations de la concentration en or dissous, présentées dans la figure 56, montrent qu'aucun des échantillons, sauf les trois échantillons du Bulidou prélevés en 1986, n'est enrichi en or comparativement aux résultats obtenus lors du lessivage des sulfures dans le ruisseau Maubert (chapitre IV). Les résultats

Tableau 26 – *Composition chimique des eaux lessivant les conglomérats stéphaniens*
(concentrations en mM, RB : alcalinité)

N°	Nom	pH	RB	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na	K	Ca	Mg	H ₄ SiO ₄	ΔZ/Z%
1986												
1	Abeau	6,3	0,11	0,024	0,140	0,198	0,288	0,053	0,075	0,095	0,092	0,42
2	Ganière	6,61	0,28	0,028	0,112	0,078	0,234	0,042	0,066	0,086	0,078	0,3
3	Bulidou	5,3	0,17	0,155	0,162	0,305	0,444	0,044	0,096	0,250	0,074	1,81
4	Bulidou	5,52	0,31	0,180	,128	0,235	0,346	0,042	0,088	0,168	0,069	4,76
5	Bulidou	5,42	0,31	0,183	0,120	0,180	0,292	0,061	0,084	0,134	0,066	5,29
6	Loubatière	5,7	0,39	0,144	0,175	0,080	0,336	0,061	0,092	0,139	0,166	0,19
7	Ganière	6,52	0,22	0,035	0,122	0,105	0,264	0,034	0,069	0,092	0,071	1,5
1987												
1	Abeau	6,5	0,10	n.d.	0,076	0,075	0,130	0,023	0,025	0,065	0,110	1,56
2	Ganière	6,45	0,11	n.d.	0,072	0,063	0,100	0,024	0,025	0,068	0,111	1,61
3	Bulidou	5,32	0,01	n.d.	0,100	0,140	0,120	0,019	0,034	0,090	0,063	1,03
4	Bulidou	6,19	0,05	n.d.	0,076	0,225	0,170	0,030	0,038	0,156	0,057	1,79
5	Bulidou	5,4	0,11	n.d.	0,084	0,152	0,160	0,026	0,038	0,109	0,054	3,76
6	Loubatière	6,66	0,16	0,026	0,114	0,110	0,160	0,037	0,034	0,124	0,133	2,96
7	Ganière	6,09	0,07	n.d.	0,087	0,113	0,140	0,018	0,028	0,078	0,108	2,66

Tableau 27 - *Concentrations en éléments traces des eaux lessivant les conglomérats aurifères*
(résultats en nM. sauf Au en pM)

N°	Nom	Au	Cu	Zn	Mn	Cd		Au	Cu	Zn	Mn	Cd
1986						1987						
1	Abeau	11	38	136	43	1,7	Abeau	12	11,8	140	3,6	1,8
2	Ganière	19	12	70	58	1,1	Abeau	11	6,3	150	11	0,9
3	Bulidou	180	24	1010	49	4	Bulidou	10	26,8	416	249	5,5
4	Bulidou	64	23	394	430	2,9	Bulidou	5	18,9	330	59	2,4
5	Bulidou	79	53	587	418	308	Bulidou	<5	34,6	238	156	2,3
6	Loubatière	15	13	676	36	2	Loubatière	14	1,6	46,6	5	0,9
7	Ganière	34	13	109	73	0,9	l'Habitarelle	<5	14,2	23,1	23	2,2

obtenus pour les sédiments de rivière, présentés dans le tableau 24, ne montrent pas d'enrichissement en or pour ces derniers sauf pour l'échantillon n°5 qui correspond au point de prélèvement localisé en aval des anciennes galeries de mine. La composition chimique des eaux en cations et anions majeurs fait apparaître un net enrichissement en sulfate pour les trois échantillons du ruisseau Bulidou pendant la période de prélèvement 1986. Les nitrates disparaissent complètement pour la période de prélèvement effectuée après la fin du printemps 1987. Cette disparition est due à l'apport récent d'eau de pluie non polluée en nitrates dans la nappe phréatique. Les eaux provenant du ruisseau Bulidou possèdent des anomalies en Zn, Cu, Mn par rapport aux autres échantillons prélevés dans les conglomérats. Ces anomalies sont observées aux deux époques de prélèvement.

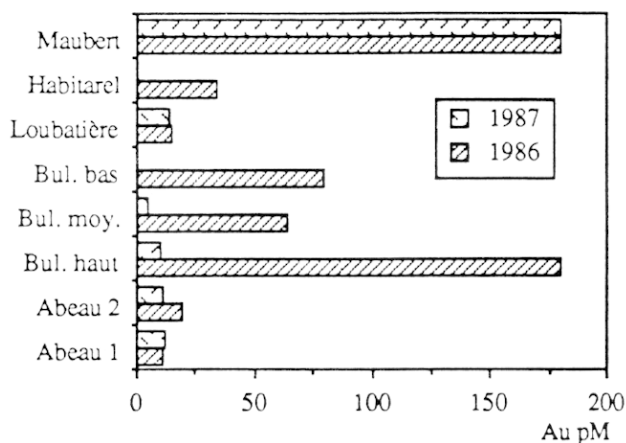


Fig.56 - Concentration en or dissous des rivières circulant dans le conglomérat du Bulidou

(Maubert, résultats obtenus au chapitre IV)

VI - DISCUSSION

Les résultats présentés soulèvent des interrogations sur la nature de la phase porteuse de l'or dans les échantillons de grès riche en matière organique et les charbons. Qui de la phase minérale ou organique est responsable des anomalies observées ? Si la matière organique est la phase porteuse de l'or la plus importante, quelle est alors la forme du métal dans la phase organique ?

L'or dans les échantillons de charbon et de grès riches en matière organique peut se présenter sous trois formes différentes : des microparticules d'or détritique, comme élément en trace dans les sulfures si ceux-ci sont présents, fixé par les groupements organiques soit sous forme de chélate, soit sous forme de complexe disséminé dans l'ensemble dans la matrice organique.

Au cours des observations effectuées à l'aide du MEB, aucune particule d'or n'a été observée. Si de telles particules existent, elles ont une taille inférieure à $0,1 \mu\text{m}$. Un moyen de contrôler un apport détritique pour un élément trace est de voir s'il existe une corrélation linéaire positive entre cet élément et le titane qui est considéré comme le paramètre représentatif de l'apport détritique. Nous avons représenté le diagramme $\text{Au} = f(\text{Ti})$ dans la figure 57. Dans ce diagramme il est possible de constater que la tendance générale est à la diminution de la teneur en or à mesure que les teneurs en titane augmentent. Si l'or était introduit dans le système par un apport de type détritique, il devrait être corrélé positivement avec Ti. Cela n'est pas le cas pour l'ensemble des échantillons de charbon et de grès riches en matière organique. Nous pensons donc que l'or n'est pas introduit dans les charbons et les grès sous forme détritique.

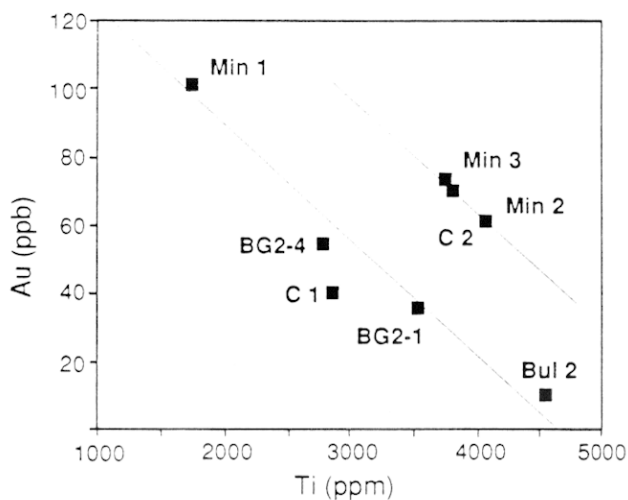


Fig.57 - Diagramme de distribution de l'or en fonction de la concentration en titane de l'échantillon

La seconde hypothèse est envisageable dans la mesure où des oxydes de fer et des sulfates de fer et plomb ont été détectés dans les échantillons de charbon. Ces minéraux sont connus pour résulter de l'oxydation de sulfures présents au sein des charbons. Une partie de l'or déterminé dans les échantillons pourrait venir de ces sulfures oxydés. La quantité d'or associée à ces minéraux ou d'autres peut être estimée grâce aux différentes attaques chimiques effectuées sur les échantillons. La teneur en or de la roche totale peut s'exprimer de la manière suivante :

$$Au_{\text{roche totale}} = Au_{\text{sulfure}} + Au_{\text{mat. organique}} + Au_{\text{détritique}}$$

En faisant l'hypothèse $Au_{\text{détritique}} = 0$, l'équation devient :

$$Au_{\text{sulfure}} = Au_{\text{roche totale}} - Au_{\text{mat. organique}}$$

ou encore :

$$\% \text{ sulfure . conc } Au_{\text{sulfur}} = \text{conc } Au_{\text{roche totale}} - \% \text{ mat organique . conc } Au_{\text{mat. organique}}$$

Cette dernière équation permet de calculer la concentration en or du pôle sulfure, connaissant la teneur en or de la partie organique et le pourcentage de la phase organique. Les valeurs respectivement trouvées, à partir des données du tableau 28 pour Min 1, BG2-4 et BG2-1, sont 66 ppb, 18 ppb et 29 ppb. Ces concentrations permettent de calculer la proportion d'or associée aux sulfures par rapport à la quantité d'or totale : soit respectivement pour Min 1, BG2-4 et BG2-1 5, 4 et 34 % (fig. 53). Pour les échantillons de grès (Min 2, Min 3, C 2) la fraction organique est très faible comparativement à celle des charbons, et la majeure partie de l'or doit être associée à des minéraux oxydés du type de ceux rencontrés dans les charbons.

Nous constatons donc que la fraction d'or associée aux sulfures, ou plutôt leur équivalent oxydé, est faible comparativement à celle déterminée dans la phase organique. Nous pensons donc qu'une faible partie de l'or est associée aux minéraux observés par MEB. L'origine de ces minéraux reste à déterminer. Ils peuvent avoir une origine détritique. Il peut s'agir de microparticules de sulfures provenant du démantèlement des filons de sulfures aurifères. Ces minéraux auraient pu se former conjointement à la mise en place des précurseurs organiques du charbon dans un environnement réducteur. Une analyse de la composition isotopique du soufre des minéraux pourrait permettre de déterminer l'origine de ces minéraux mais, compte tenu des très faibles quantités de matériel rencontré, cette analyse n'est pas réalisable.

D'après nos résultats, il apparaît que la majeure partie de l'or rencontré dans les échantillons de charbon est associée à la fraction organique. La nature de la fixation de l'or dans les charbons est mal connue. Nous envisageons, sur la base des observations faites dans la première partie de ce travail avec l'analogie de la matière organique, que l'or a été fixé dans le charbon sous forme de complexe ou de chélate organique. Les analyses par absorption dans l'infra-rouge ont montré l'existence de nombreux groupements capables d'incorporer le soufre dans leur structure et ainsi faciliter la fixation de l'or sur ces molécules. L'or pourrait être complexé par une porphyrine puisque celle-ci est un constituant majeur des plantes qui sont les précurseurs du charbon. Une porphyrine de l'or Au(III) a été synthétisée par FLEISCHER et LASZLO en 1965 (BOYLE, 1979). Mais l'absence ou les très faibles teneurs en porphyrine généralement rencontrées dans les charbons ne nous permettent pas d'envisager la fixation des métaux par ces composés (PALMER *et al.*, 1982 ; BONNET *et al.*, 1984). Nous avons constaté dans le chapitre sur la biochimie de l'or que celui-ci formait des chélates stables avec les thiol-organiques : les métallothionéines, la L cystéine, la cystine et la méthionine (voir références dans la partie biochimie de l'or). Il a été montré que la méthionine et/ou la cystéine étaient capable de réduire Au(III) à l'état Au(I) ou à l'état métallique Au⁰ (BORDIGNON *et al.*, 1973 ; SADLER, 1976). Toutes ces substances, sauf les métallothionéines, sont des constituants essentiels de la matière organique vivante (acide aminé). De plus, à partir de l'analyse isotopique du soufre, CASAGRANDE *et al.* (1979) et CASAGRANDE (1987) montrent que ces espèces organiques sont responsables de la majeure partie du soufre rencontré dans les charbons pauvres en soufre. Autrement dit, dans les charbons mis en place en bassin limnique, le soufre provient essentiellement des composés organiques résultant de la dégradation des plantes. Nous proposons donc que l'or associé à la phase organique dans le charbon a été piégé par les composés soufrés qui ont la capacité de former des complexes ou des chélates stables ou bien de réduire l'or à l'état

Tableau 28 – Concentrations des éléments en trace dans les charbons et les grès après diverses attaques chimiques

* concentration dans la roche totale ; ** concentration dans le résidu de l'attaque HF-HCl ; M.O. pourcentage massique de matière organique estimé après pesée du résidu de l'attaque HF-HCl

concentration dans la roche totale attaquée par HF-HClO ₄ -HNO ₃																	
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Sr	Mo	Cd	Pb	Au*	Au**	M.O.
Min 1	1763	440	50	6	5887	5	50	17	33	37,9	11	5	0,6	46	101	104	92
BG2-4	2800	182	40	10	4560	6	36	8	31	15,2	37	4	0,8	175	55	60	88
BG2-1	3554	148	45	43	6562	5	30	22	25	9,7	42	5	2,3	206	35,5	40	58
Min2	1090	108	53	22	6285	1	4	18	12	74	54	12	5,25	13	61	n.d.	6
Min3	3779	105	56	26	7280	1	4	27	14	82,5	41	15	5,67	18	73	n.d.	8
C2	3823	90	65	27	17660	1,3	7	25	15	73,5	47	8	5,35	44	70	n.d.	7
C1	2873	28	28	15	6300	0,7	3	4	7	45,32	26	8	3,33	25	40	n.d.	3
Bul 2	4575	60	42	19	4473	0,6	1,44	3	11	52	45	21	4,35	35	10	n.d.	2

Concentration dans la fraction minérale attaquée avec HF-HCl														
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Sr	Mo	Cd	Pb
Min 1	1271	150	8,5	7	5748	4,8	17	13	25	12,3	10	1,5	0,6	46
BG2-4	1842	65	11,3	9	4448	5,2	19	6	29	2,63	34	1,7	0,7	175
BG2-1	2914	88	30	45	6242	5,4	16	16	25	3,6	38	5,5	2,6	278

métallique. La spectroscopie infra-rouge ne nous a pas permis de détecter de tels composés à cause de leur très faible absorption dans l'infra-rouge. De plus, compte tenu du caractère oxydant de l'environnement dans lequel ont été prélevés les échantillons, il est possible que ces thiols aient été oxydés par des circulations supergènes.

Nous proposons donc le modèle suivant pour expliquer le stockage préférentiel de l'or dans les niveaux charbonneux du conglomérat. L'or est lessivé de la zone mère (dans notre cas des sulfures aurifères localisés dans le socle métamorphique). La forme du transport proposée, sur la base des résultats obtenus lors de l'étude effectuée sur le transport de l'or dans le ruisseau Maubert (chapitre IV), est un complexe thiosulfaté de l'or aureux $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. Ce complexe assurera le transport de l'or sur une assez grande distance comparativement à un complexe chloruré. Lors du passage de la solution vecteur de l'or dans les zones du système fluvial plus calmes où peuvent se développer des tourbières grâce à un apport phytogène dans le système récepteur, le complexe pourrait être déstabilisé dans cette zone plus réductrice. Des molécules organiques pourraient piéger l'or si la cinétique et la constante de formation du complexe organométallique sont supérieures à celles du thiosulfate. Le thiosulfate pourrait être déstabilisé et libérer le métal qui peut alors précipiter ou se fixer sur les composés organiques. Il est aussi possible que le vecteur soit une solution qui circule à l'intérieur des terrains, sans qu'elle soit jamais en contact avec l'atmosphère.

Ces conditions plus "réductrices" permettraient le transport sur une distance encore plus grande que dans le cas d'un transport en surface. Une fois arrivé dans la zone des tourbes, le thiosulfate pourrait être décomposé en S^0 et H_2S si l'environnement est suffisamment réducteur (BOULÈGUE, 1978). L'or, quant à lui, peut être piégé par les composés organiques des plantes en voie de destruction. Au cours de l'évolution de la tourbière, si des sulfures sont formés, ils peuvent alors eux aussi fixer une partie de l'or en solution, comme l'ont montré BANCROFT et JEAN (1982), JEAN et BANCROFT (1985) et BANCROFT (1988) dans leurs

expériences d'incorporation de l'or par les sulfures. L'or se déposerait à la surface des sulfures grâce à leurs propriétés de semi-conducteur (JEAN et BANCROFT, 1985 ; BANCROFT, 1988).

L'hétérogénéité de la distribution de l'or dans les niveaux charbonneux que nous avons observée peut être due à des variations dans l'intensité du lessivage de la zone mère aurifère. Autrement dit, il est possible qu'à un certain moment de l'histoire du système fluvial, les conditions physico-chimiques requises pour le transport de l'or en solution ne soient plus réunies. Il en résulte une chute de la quantité d'or apportée dans la zone de piégeage. L'ensemble des mécanismes est schématisé dans la figure 58.

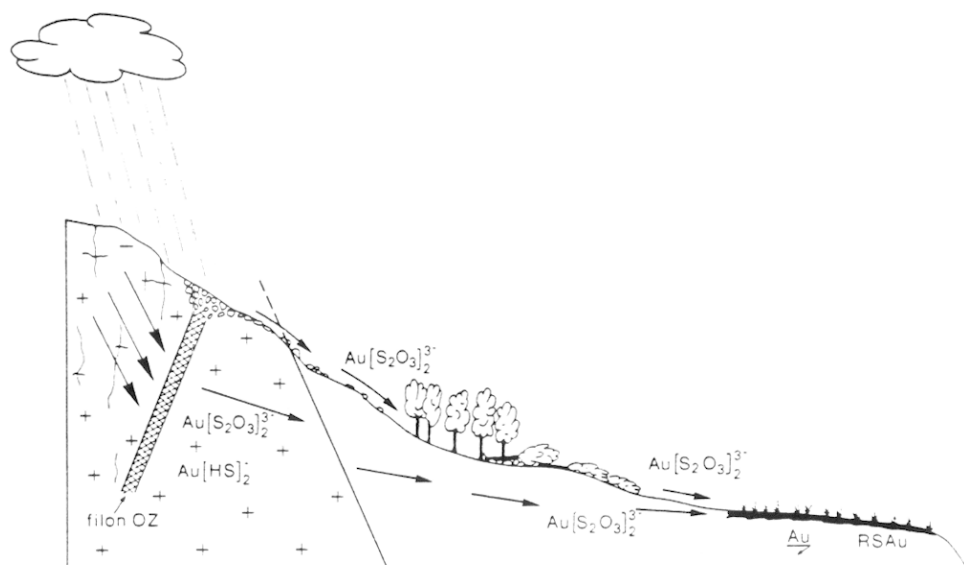


Fig.58 – Schéma synthétique des mécanismes de transport et de dépôt de l'or dans le contexte de cône alluvial

La présence d'éléments traces tels que V, Ni, Cr et Mo enrichis en association à l'or dans la matière organique doit être expliquée. Il faut trouver une source capable de fournir ces éléments. Les conglomérats sont formés, comme nous l'avons vu précédemment, d'éléments résultant du démantèlement du socle métamorphique. Ce conglomérat est principalement constitué d'éléments de schiste, de gneiss et de quartz qui ne possèdent pas des teneurs élevées vis-à-vis des éléments enrichis dans les charbons (voir C 1 ou Bul 2 dans le tableau 28).

Une caractéristique des terrains houillers stéphaniens est la présence de nombreuses couches de cendre volcanique (GRAS, 1970 ; FRÈRE, 1984). Le matériel volcanoclastique a la composition chimique d'une lave dacitique à rhyolitique similaire à celle du volcanisme qui est à son origine. Un tel matériel est enrichi en V, Ni, Cr, Co, Mo. L'enrichissement avec l'or dans le charbon proviendrait alors du lessivage supergène des niveaux de cendre volcanique. Les éléments V et Ni sont classiquement ceux qui viennent remplacer Mg au niveau du noyau tétrapyrrolique de la chlorophylle lors de la diagenèse de la matière organique. Donc la situation est en faveur d'une possibilité de complexation. La fixation de ces espèces, surtout pour le vanadium et le molybdène, dépendra des conditions de pH dans l'environnement. DISNARD (1982) montre que les vanadates et molybdates sont fixés préférentiellement par la matière organique en milieu acide ($pH < 5$), alors que les espèces cationiques sont piégées par les groupements ROH, RO^- , RNH_2 , NH_3 en milieu faiblement acide ($pH = 5-6$) et peu oxydant ($Eh = 0,2$ mV).

L'étude réalisée dans le chapitre III sur les tourbières acides de la vallée des Branloires aux îles Crozet a montré que l'or en solution n'était pas fixé par la matière organique en milieu acide. Sur la base de ce résultat, nous proposons que le pH de l'environnement où l'or a été piégé par la matière organique était relativement peu acide ($pH = 5-6$) pour permettre la fixation de l'or dissous. Dans ces conditions, le vanadium sous sa forme vanadyle, VO_2^+ , acide dur, a pu être fixé par les groupements organiques du type

base dure cités plus haut. Certains de ces groupements ont été observés lors de l'analyse de charbon par spectroscopie infra-rouge (ROH , RO^- , RNH_2 , NH_3). Le molybdène pourrait dans ces conditions aussi se fixer. Cependant l'enrichissement en Mo est faible comparativement au vanadium. Il est possible que, le milieu devenant plus réducteur, le molybdène soit complexé par d'autres anions et participe à la formation de phases minérales comme MoS_2 par exemple. Ce mécanisme pourrait expliquer son association avec la phase minérale. L'enrichissement en Ni peut s'expliquer par la formation de complexe avec la cystéine (des constantes de formation élevées sont connues ($\log K_1 = 10,48$; $\log \beta_2 = 19,3$; SILLEN et MARTELL, 1964, 1971)), ou par les groupes tétrapyrroliques. Le gallium et le chrome sont tous les deux des acides durs (PEARSON, 1973). Ils sont donc susceptibles d'être piégés par les groupements organiques avec un caractère de base dur comme ceux que nous avons observés par spectroscopie infra-rouge.

A partir des données obtenues, il est difficile d'aller plus loin dans l'interprétation des mécanismes de transport et piégeage de l'or par la matière organique, compte tenu de l'histoire géochimique complexe des conglomérats de l'unité du Bulidou. Des circulations hydrothermales ont affecté l'unité conglomératique postérieurement à sa mise en place, comme le montrent la présence des nombreux filons de barytine et sidérite et la mise en place de filons de sulfures dans le socle au voisinage de la zone échantillonnée (ROCHETTE, 1984). Ces circulations ont pu modifier la répartition de l'or tant dans la phase organique que dans la phase minérale. Mais, compte tenu des données disponibles, il est difficile de discuter cette éventualité.

Les hypothèses discutées plus haut font cependant ressortir le rôle déterminant des groupements organiques pour piéger les métaux et aider ainsi à la constitution de stock dans les horizons riches en matière organique des sédiments réducteurs. Un des autres points intéressants est de connaître le devenir de ces stocks de métaux lorsque ceux-ci sont soumis à l'altération supergène.

L'influence de l'altération supergène sur le stock aurifère des niveaux de charbon et des grès riches en matière organique a pu être estimée par l'analyse de l'or dissous dans divers ruisseaux percolant le conglomérat houiller et plus particulièrement ceux lessivant les horizons riches en matière organique. Les résultats présentés dans le tableau 28 ne montrent aucune anomalie d'or en solution dans les ruisseaux lessivant les niveaux riches en or, sauf pour trois échantillons prélevés dans le ruisseau Bulidou à la fin de l'été 1986. De plus, cette anomalie n'a pas été dupliquée lors de la campagne de prélèvement effectuée à la fin du printemps 1987. Aucune augmentation significative de la teneur en or dissous n'est observée pour le point de prélèvement en aval des galeries de mines (n°5) où des niveaux riches en or ont été caractérisés (BG2-4, BG2-1, BG1-3). Nous pensons donc que cette anomalie n'est pas liée au lessivage de l'or localisé dans les niveaux riches en matière organique.

Une fois piégé par la matière organique, l'or n'est pas remobilisé dans les conditions rencontrées dans notre système. L'absence, en solution, de ligand capable de complexer l'or et d'assurer son transport fait que celui-ci n'est pas remobilisé par l'altération supergène sous climat tempéré. Cependant, dans un système différent, s'il existe en solution des ligands potentiels ayant des constantes et des cinétiques de formation plus favorables que celles de l'or avec les groupements de la matière organique responsable de sa fixation dans les horizons réducteurs, l'or pourra alors être remobilisé. Les seules espèces chimiques ayant les qualités requises sont soit des ions tels que CN^- , I^- qui ne se trouvent que dans des environnements extrêmes, soit des molécules organiques dissoutes qui peuvent être produites lors du lessivage des horizons enrichis en composés organiques. Des mécanismes similaires ont déjà été observés pour le cuivre et le cadmium (BOULÈGUE *et al.*, 1982 ; ROSS-CARRÉ, 1983).

Les valeurs anormales d'or mesurées pour les échantillons du Bulidou sont interprétées comme étant le résultat du lessivage de sulfures disséminés dans les conglomérats ; les galets minéralisés du type de ceux analysés pourraient en être la source. Cette hypothèse se justifie par la forte teneur en sulfate dissous mesurée pour ces échantillons d'eau. De la même manière, le pH est plus bas comparativement aux autres échantillons d'eau lessivant la même unité (Loubatière, Habitairelle). Le mode de transport proposé est comparable à celui exposé dans le deuxième chapitre. L'or serait libéré conjointement au thiosulfate. L'absence d'or dans les bordures altérées des minéraux d'arsénopyrite analysés en microsonde vient confirmer cette hypothèse.

Les carbonates présents sous forme de sidérite (en filons disséminés dans les conglomérats) vont réguler le pH lors de l'oxydation des galets d'arsénopyrite et permettre la formation des thiosulfates. Les fortes teneurs en Zn, Mn, qui sont des éléments susceptibles d'être incorporés dans les réseaux des carbonates, peuvent

s'interpréter comme résultant de la dissolution de ces carbonates. Une fois la zone de recharge en thiosulfate dépassée, les complexes de l'or sont déstabilisés rapidement et l'or peut alors précipiter, comme dans le cas du ruisseau Maubert. La chute des concentrations mesurées le long du ruisseau Bulidou, si elle ne résulte pas d'un effet de dilution toujours possible par des apports latéraux dépourvu d'or dissous, pourrait s'expliquer par la précipitation de l'or à partir de la solution. La concentration élevée mesurée pour le sédiment de rivière prélevé dans la partie en aval du ruisseau vient conforter cette hypothèse.

L'absence d'or dissous dans les échantillons 3, 4, 5 en 1987 peut provenir de la modification de la zone lessivée par l'aquifère qui a été prélevé beaucoup plus en amont dans la vallée en 1987 et avec un débit apparemment plus important. La quantité d'eau circulant sur la zone aurifère est plus importante et le temps de résidence est plus faible en 1987 qu'en 1986. Il en résulte une dilution très importante du signal pouvant provenir du lessivage de sulfure. Cette dilution est confirmée par les teneurs en éléments majeurs des solutions qui sont systématiquement plus faibles en 1987 par rapport celles obtenues en 1986. De plus, l'absence totale de nitrate lors des prélèvements effectués en 1987 nous indique un temps de résidence très court des solutions dans le système hydrologique. Ces eaux, contrairement à celles de 1986, n'ont pas encore été polluées par des nitrates d'origine anthropogénique.

VII - CONCLUSION

L'analyse de l'or dans les échantillons du conglomérat aurifère a montré que celui-ci est enrichi préférentiellement dans les niveaux du conglomérat les plus riches en matière organique, et plus précisément les niveaux de charbon intercalés entre des niveaux de grès fin plus ou moins riches en matière organique. Le dosage de l'or dans les différentes fractions composant les échantillons montre que celui-ci est présent dans la phase organique de ces échantillons. La plus grande partie de l'or (> 90 %) est intimement associée à la matière organique, soit sous forme de complexe ou de chélate, soit sous forme de microparticule, de taille inférieure à 0,1 μm , résultant de la précipitation de l'or à partir des solutions percolant les précurseurs organiques du charbon. L'investigation spectroscopique des groupements organiques des charbons et des grès riches en matière organique montre le caractère évolué de cette matière organique. Ces molécules organiques sont capables d'incorporer ou d'avoir incorporé dans leur structure des fonctions thiol pour lequel l'or possède une très grande affinité. Il est possible que l'or dissous des solutions percolant dans les zones de tourbière précurseurs des niveaux charbonneux actuels ait été piégé par le matériel originel principalement constitué de débris de plantes, grâce à des thiols présents dans toutes les espèces vivantes (acides aminés soufrés). Ces groupements, de par leur faible absorbance dans le domaine infra-rouge, n'ont pu être déterminés. Il est aussi possible qu'au cours de l'évolution du matériel organique, ils aient été éliminés de la matrice organique (oxydation). Un modèle de transport par les thiosulfates et de piégeage de l'or par la matière organique est proposé.

Un résultat important obtenu dans cette étude est la mise en évidence, dans un contexte d'altération supergène sous un climat tempéré, de l'absence de toute remobilisation supergène de l'or à partir des niveaux de charbon ou grès riches en matière organique enrichis en or. Ce résultat, s'il se confirme sur une plus grande échelle, est important, car il montre qu'une fois le stock d'or constitué grâce au piégeage par les groupements organiques, l'or n'est pas susceptible d'être remobilisé par des circulations secondaires, contrairement à d'autres éléments métalliques. Cette propriété permet de penser que, dans des conditions favorables, des quantités très importantes d'or sont localisées dans les niveaux réducteurs riches en matière organique et ne sont pas affectées par des remobilisations secondaires qui pourraient diminuer la quantité initiale exploitable.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'ensemble des résultats acquis au cours de cette étude nous permet de préciser certains points du cycle géo- et biogéochimique de l'or et notamment sur les conditions et les mécanismes de transfert et de dépôt de l'or en solution. Sur la base des données thermodynamiques présentées dans la première partie de notre travail, nous avons proposé que la chimie de l'or aureux (Au(I)) pouvait être dominante dans un grand nombre d'environnements. Cette hypothèse basée sur les données expérimentales est confirmée par les résultats que nous avons acquis par l'analyse d'échantillons naturels.

Dans les environnements hydrothermaux, les complexes bisulfurés $\text{Au}(\text{SH})_2^{2-}$ seront dominants en présence d' H_2S et HS^- en quantité importante ($> 10^{-3}$ M). Les conditions rencontrées dans l'hydrothermalisme sous-marin comme dans la zone de la D.E.P. à 13°N sont favorables au contrôle de la solubilité de l'or par ces espèces soufrées. La concentration mesurée en or dissous pour le pôle hydrothermal le plus pur ($9 \cdot 10^{-10}$ M) est en accord avec la solubilité thermodynamique calculée pour ces espèces du soufre. Lorsque le milieu est plus acide, la température plus élevée et/ou la concentration en chlorure plus importante (> 1 M), l'espèce AuCl_2^- devient dominante et contrôle la solubilité de l'or dans ce type d'environnement, comme le montrent les résultats acquis lors de l'analyse de l'échantillon provenant du système géothermique de Milos. Dans les deux types d'environnements hydrothermaux, les complexes de l'or aurique (Au(III)) ont un rôle négligeable. Dans des environnements plus acides et plus oxydants, il est possible que ces espèces puissent contrôler la solubilité de l'or.

En milieu supergène les résultats obtenus sur le lessivage des sulfures aurifères montrent que la présence d'or en solution est contrôlée par la formation d'un complexe bithiosulfaté de Au(I) ($\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$). Ces résultats viennent confirmer *a posteriori* les hypothèses faites sur la présence d'espèces métastables du soufre dans les milieux supergènes oxydants. En milieu supergène plus acide, en l'absence d'espèces du soufre en solution, les complexes chlorurés peuvent alors jouer un rôle dans le transport de l'or.

Ces résultats, acquis dans les milieux hydrothermal et supergène, sont en accord avec ceux obtenus par d'autres chercheurs qui soulignent le rôle déterminant de Au(I), notamment lors d'interactions entre le métal et des composés organiques.

Les études réalisées tant dans le domaine hydrothermal que dans les environnements supergènes font aussi ressortir le rôle important des composés soufrés dans les transferts et les dépôts d'or. Par conséquent, tout modèle qui ne prendrait pas en compte les différentes espèces du soufre serait peu réaliste.

Si les données thermodynamiques permettent de prévoir l'existence thermodynamique de réactions, il ressort des résultats acquis dans l'étude du lessivage des sulfures aurifères et de l'interaction entre l'or dissous et l'analogue de la matière organique, que la cinétique des réactions est un facteur déterminant pour l'existence en solution des réactions. Nos résultats montrent que, lors du lessivage des sulfures, l'or est présent en solution grâce à la vitesse de formation du complexe thiosulfaté, supérieure à celle de destruction du ligand thiosulfate. D'autre part, les liaisons covalentes généralement établies entre l'or et ses ligands sont favorables à l'existence des complexes en dehors des conditions d'équilibre. L'expérience réalisée avec la résine échangeuse d'ions souligne aussi l'importance de la cinétique. Dans cette expérience, la vitesse de fixation de l'or dissous sur la résine est lente et ne peut empêcher la précipitation d'or colloïdal.

Nos études nous permettent aussi de préciser les mécanismes de précipitation de l'or dissous. Les études faites dans les environnements hydrothermaux montrent que la rapide variation d'un ou plusieurs paramètres physico-chimiques provoque la précipitation de l'or dissous. Lorsque la solubilité de l'or est contrôlée, comme

à 13°N, par les espèces du soufre en solution, leur disparition par oxydation ou par formation de sulfures va provoquer la précipitation de l'or dissous. La baisse de la fugacité en oxygène dissous, de la température ou bien la séparation d'une phase vapeur à partir de la solution où se trouve l'or dissous sont les autres processus qui peuvent contrôler la précipitation de l'or dissous lorsque celui-ci, comme dans le cas de Milos, est complexé par les chlorures.

En milieu supergène la réduction de l'or pourrait avoir lieu suivant deux mécanismes. Dans le premier, comme le montrent les résultats acquis lors de l'étude du lessivage des sulfures aurifères, le complexe est déstabilisé par la destruction du ligand libre en solution. Cette destruction peut être due à des modifications des conditions physico-chimiques du milieu où transitent les solutions. La déstabilisation du complexe libère l'or sous la forme Au^+ en solution ; l'or précipite rapidement s'il n'existe pas dans le milieu d'autres espèces susceptibles d'assurer son transport. Dans le second mécanisme, la réduction de l'or serait provoquée par la matière organique. Nous basons cette hypothèse sur les résultats acquis lors de l'étude de la distribution de l'or dans les sédiments réducteurs riches en matière organique. Nos résultats montrent que l'or est enrichi préférentiellement dans les horizons riches en matière organique. Sa distribution est homogène et aucune trace de particule d'or de taille $> 0,1 \mu\text{m}$ n'est observée. Sur la base de ces observations, nous proposons que les groupements organiques sont responsables de la réduction de l'or présent dans les solutions ayant été en contact avec la matière organique.

Dans ce travail nous avons pu aussi, grâce à la connaissance des débits solides et liquides, quantifier certaines composantes de cycle géochimique global de l'or. Les données acquises sur l'or dissous et l'or particulaire à 13°N nous permettent de calculer la valeur de la composante hydrothermale dans le cycle global de l'or. La valeur proposée à partir de nos résultats est $0,63 \cdot 10^6 \text{ g/an}$. Nous avons aussi calculé que seulement 20 % de cette quantité d'or expulsé chaque année aux dorsales retombait par sédimentation au voisinage des dorsales.

Une fraction de la quantité d'or exporté chaque année à l'océan par les fleuves de la planète a été calculée. Pour cela nous avons utilisé les données acquises lors du dosage de l'or particulaire et de l'or dissous dans le système fluvial Oubangui-Congo. Nous calculons que chaque année l'altération supergène du bassin versant équatorial du Congo apporte à l'océan $2,8 \cdot 10^6 \text{ g}$ d'Au dissous et $2,9 \cdot 10^6 \text{ g}$ d'Au particulaire, soit un total de $6 \cdot 10^6 \text{ g/an}$. Cette valeur, cinq fois plus grande que la composante hydrothermale pour le seul bassin du Congo, laisse penser que des quantités importantes d'or sont recyclées dans les zones de subduction. Cependant, cette étude n'est qu'à sa phase initiale et des données supplémentaires prises sur une plus grande période de temps et d'autres bassins versants de taille équivalente sont nécessaires.

Les calculs de bilan à plus petite échelle sont aussi intéressants car ils permettent, comme dans le cas de l'étude de l'oxydation des sulfures, de contrôler la validité des mécanismes proposés à partir de l'étude des fluides. Dans cette partie de notre travail, nous avons pu contrôler par ces calculs que les mécanismes proposés pour le transfert et le dépôt de l'or en milieu supergène sous climat tempéré étaient fondés. Les bilans calculés à partir des déterminations indépendantes de l'or dissous et de l'or particulaire sont cohérents et justifient les mécanismes proposés.

Le rôle important que semble devoir jouer la matière organique dans le cycle géochimique de l'or nous fait penser que nos travaux futurs devront s'orienter vers l'obtention de données sur la thermodynamique et la cinétique des réactions entre l'or et les groupements organiques. Des études cinétiques sont aussi nécessaires pour mieux comprendre les mécanismes de dissolution et précipitation de l'or. Enfin, le travail réalisé sur les environnements latéritiques fait ressortir le besoin d'études plus détaillées sur les interactions entre les solutions et les oxydes et hydroxydes qui sont les phases minérales majeures de ces environnements.

BIBLIOGRAPHIE

- AHMADZADEH H., PICOT P., LEGENDRE O. et MARCOUX E. (1986) - Caractérisation des minéralisations aurifères des Cévennes (Massif Central, France) dans leur environnement géologique. Colloque PIRSEM-CNRS "Facteurs de concentrations des matières premières minérales", Montpellier, p. 18.
- ANVARHUSEIN A.I. et SADLER P.J. (1982) - A carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance study of thiol-exchange reactions of golg(I) thiomalate including applications to cysteine derivatives. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, p. 135-141.
- ARENE J., BERGER G.M., GRAS H., POIDEVIN J.L. et SAUVEL C. (1978) - Notice carte géologique 1/50 000 Alès XXVIII-40, 58 p.
- ARTHAUD F. et MATTE P. (1975) - Les décrochements tardi-hercyniens du Sud-Ouest de l'Europe. *Tectonophysics*, 25, p. 139-171.
- AUBERT DE LA RÛE P. (1932) - Etude géologique et géographique de l'archipel de Kerguelen. *Rev. Géogr. Phys. Géol. Dynam.*, V, 1-2, 226 p.
- BAKER E.W. et LOUDA J.W. (1981) - Thermal aspect in chlorophyll geochemistry. In "Advances in organic geochemistry", P.A. Schenck & J.W. Leeuw (Ed.), *Organic Geochemistry*, J. Wiley, N.Y., 3, p. 404-421.
- BAKER W.E. (1978) - The role of humic acid in the transport of gold. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, p. 645-649.
- BANCROFT M.G. (1988) - High resolution XPS and XANES studies of metal ion reactions on sulphide surfaces. Preprints of papers presented at the 196th ACS Nat. Meeting, Sept. 1988, p. 25-30.
- BANCROFT M.G. et JEAN G. (1982) - Gold deposition at low temperature on sulphide minerals. *Nature*, 298, p. 730-731.
- BARANOVA N.N., BARSUKOV V.L., DAR'YINA T.G. et BANNYKH L.N. (1977) - Reactions of gold and aqueous alkaline solutions at 25°C and 250°C. *Geochem. Internat.*, 14, p. 127-132.
- BARTLET N. et LEARY K. (1972) - Gold(V) fluoride salts. *Rev. Chim. Miner.*, 13, p. 82.
- BELEVANTSEV V.I., PESCHEVITSKY B.I. et SHAMOVSKAYA G.I. (1981) - Sulphide compounds of Au(I) in aqueous solutions. *Isvest. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 2, p. 81-86.
- BELEVANTSEV V.I., PESCHEVITSKY B.I., SHAMOVSKAYA G.I., KOLONIN G.R., VASILYEVA N.G. et SHIRONOSOVA G.P. (1982) - Probable forms and solubility of gold in ore-forming solutions. "Hydrothermal low temperature ore formation and metasomatism", *Akad. Nauk SSSR*, 505, p. 83-117.
- BELLAMY L.J. (1975) - The infrared spectra of complex molecules, 1. Chapman and Hall, London, 433 p.
- BERTHOIS *et al.* (1979) - Compte rendu de mission, p. 37.
- BERTRAND P. (1920) - Succession normale des flores houillères dans le bassin houiller du Gard. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 170, p. 331-333.
- BEVERIDGE T.J. et MURRAY R.G.E (1976) - Uptake and retention of metals by cell walls of *Bacillus subtilis*. *J. Bacteriology*, 127, p. 1502-1518.
- BEVERIDGE T.J. et MURRAY R.G.E (1980) - Sites of metal deposition in the cell walls of *Bacillus subtilis*. *J. Bacteriology*, 141, p. 876-887.
- BJERRUM J. (1948) - Gold hydroxy-chloride complexes. *Bull. Soc. chim. belge*, 57, p. 432.
- BJERRUM N. et KIRSCHNER A. (1918) - Stability of gold chloride complexes. *Klg. Danske Videnskab Natutvidens Math. Afdel.*, 1, 5, p. 69.
- BONNET R., BURKE R.J., CZECHOWSKI F. et REZZKA A. (1984) - Porphyrins and metalloporphyrins in coal. In "Advances in organic geochemistry", P.A. Schenck & J.W. Leeuw (Ed.), *Organic Geochemistry*, J. Wiley, N.Y., 6, p. 177-182.
- BORDIGNON E., CATTALINI L., NATILE G. et SCATTURIN A. (1973) - Stereospecific oxidation of methionine

- to methionine sulfoxide by tetrachloroauric(III) acid. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, p. 878-879.
- BOUDOU J.P., BOULÈGUE J., MALECHAUX R., NIP M., DE LEEUW J.W. et BOON J.J. (1987) - Identification of some sulfur species in a high organic sulfur coal. *Fuel*, 66, p. 1558-1569.
- BOULÈGUE J. (1978) - Géochimie du soufre dans les milieux réducteurs. Thèse Sci., Univ. Paris VII, 288 p.
- BOULÈGUE J. et JEDWAB J. (1985) - Conditions profondes de l'hydrothermalisme de la dorsale Pacifique Est à 13°N. *C. R. Acad. Sci. Paris*, II, 300, 7, p. 273-276.
- BOULÈGUE J. et MICHARD G. (1973) - Etude expérimentale de l'oxydation de l'hydrogène sulfuré dans l'eau de mer. Application à l'évolution des milieux réducteurs. 2e Réunion Annuelle des Sciences de la Terre, Paris, Société Géologique de France, p. 74.
- BOULÈGUE J. et MICHARD G. (1974) - Interactions entre le système sulfure-polysulfure et la matière organique dans les milieux réducteurs. *C. R. Acad. Sci. Paris*, D, 279, p. 3-15.
- BOULÈGUE J., LAFITTE M. et MAURY R. (1983) - Etude des sédiments métallifères collectés à proximité de l'axe de la dorsale Est-Pacifique (12°45'N). *C. R. Acad. Sci. Paris*, II, 296, p. 1729-1732.
- BOULÈGUE J., LORDII C.J. et CHURCH T.M. (1982) - Sulfur speciation and associated trace metals (Fe, Cu) in the pore waters of Great Marsh, Delaware. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, p. 453-464.
- BOWERS T.S., JACKSON M.L. et HELGESON H.C. (1984) - Equilibrium activity diagrams for coexisting minerals and aqueous solutions at pressures and temperatures to 5 kb and 600°C. Springer Verlag, 397 p.
- BOWERS T.S., VON DAMM K.L. et EDMOND J.M. (1985) - Chemical evolution of mid-ocean ridge hot springs. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, p. 2239-2252.
- BOYLE R.W. (1979) - The geochemistry of gold and its deposits. *Geol. Surv. Canada Bull.*, 280, 379 p.
- BROOKINS D.G. (1986) - Geochemical behavior of antimony, arsenic, cadmium and thallium : Eh-pH diagrams for 25°C, 1 bar pressure. *Chem. Geol.*, 54, p. 271-278.
- BURSAK D. et CHOW A. (1972) - Stability of gold solutions. II. *Talanta*, 19, p. 96-97.
- CAHEN L. (1954) - Géologie du Congo belge. Masson, Paris, 577 p.
- CASAGRANDE D.J. (1987) - Sulfur in peat and coal. In "Coal and Coal-Bearing Strata : Recent Advances", *U.S. Geol. Soc. Spec. Publ.*, 32, p. 87-105.
- CASAGRANDE D.J., GRONLI K. et SUTON N. (1979) - The distribution of sulfur and organic matter in various fractions of peat : origins of sulfur in coal. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, p. 25-32.
- CHATEAU H., POURADIER J. et GADET M.C. (1966) - Electrochimie des sels d'or. I-Acide auro et aurichlorhydrique et sels correspondants. *J. Chimie Phys.*, 62, p. 203-216.
- CHOUKROUNE P., FRANCHETEAU J. et HEKINIAN R. (1985) - Carte géologique de la ride Est-Pacifique à 12°50'N. *Bull. Soc. géol. France*, (8), I, 1, p. 145-148.
- CHOW A. (1971) - Stability of gold solutions I. *Talanta*, 18, p. 1483-1484.
- CLERFAYT A. (1955) - Composition des eaux de rivières au Congo. Influence des facteurs géologiques et climatiques. *Centre Belge de Documentation des Eaux*, 31, p. 26-31.
- CLOKE P.L. et KELLY W.C. (1964) - Solubility of gold under inorganic supergene conditions. *Econ. Geol.*, 52, p. 828-836.
- COUTURIER Y., MICHARD G. et SARAZIN G. (1984) - Constantes de formation de complexes hydroxylés de l'aluminium en solution aqueuse de 20°C à 70°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, p. 649-660.
- CREACH M. (1988) - Accumulation supergène de cuivre en milieu latéritique : étude pétrographique, cristallographique et géochimique de l'altération du skarn de Santa Blandina (Itapeva, Brésil). Thèse Doct. Univ. Poitiers, 128 p.
- CROCKET J.H. et KUO H. (1979) - Sources for gold, palladium and iridium in deep sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, p. 831-842.
- DELÉNIN P., CERMONTÉ J., COUREL L., DUMAIN M. et LAVERSANNE J. (1988) - Remise en cause des charriages dans le bassin houiller stéphanien des Cévennes (Gard, France). *C. R. Acad. Sci. Paris*, II, 307, p. 1237-1243.
- DISNARD J.R. (1982) - Etude expérimentale de la fixation de divers métaux sur une matière organique sédimentaire d'origine algale. Thèse Sci., Univ. Orléans, 283 p.
- DRUMMOND S.E. et OHMOTO H. (1985) - Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems. *Econ. Geol.*, 80, p. 126-147.
- EVARD P. (1957) - Les recherches géophysiques et géologiques et les travaux de sondage dans la cuvette congolaise. *Acad. Roy. Sci. coloniales*, VII, 726 p.

- FARIAS FIGUEIRA N. et SAUERESSIG R. (1982) - Jazida de cobre Salobo 3A. Anexo aos Anais do I Simposio de Geologia da Amazonia (Belem). Ed Sociedade Brasileira de Geologia Núcleo Norte, 17 p.
- FRÈRE I. (1984) - Le bassin stéphanien des Cévennes (Gard). Dynamique du remplissage. Place du charbon, cinérites. Thèse 3e Cycle, Univ. Dijon, 172 p.
- FREYSSINET P., ZEEGERS H. et TARDY Y. (1987) - Néoformation d'or dans les cuirasses latéritiques : dissolution, migration, précipitation. *C. R. Acad. Sci. Paris*, II, 305, p. 867-874.
- FREYSSINET P., ZEEGERS H. et TARDY Y. (1989) - Morphology and geochemistry of gold grains in lateritic profiles of south Mali. *J. Geochem. Exploration*, 32, p. 99-116.
- GADET M.C. et POURADIER J. (1972) - Hydrolyse des complexes de l'or(I). *C. R. Acad. Sci. Paris*, C, 275, p. 1061-1064.
- GATELLIER J.P. et DISNARD J.R. (1988) - Mécanismes et aspects cinétiques de la réduction de l'or(III) par la matière organique sédimentaire. Importance métallogénique. *C. R. Acad. Sci. Paris*, II, 306, p. 979-984.
- GIRESSE P. (1982) - La succession des sédimentations dans les bassins marins et continentaux du Congo depuis le début du Mésozoïque. *Sci. Géol., Bull.*, 35, 4, p. 183-206.
- GLASSER W.G. (1980) - Lignin. "Pulp and paper chemistry and chemical technology", J. Wiley, N.Y., 356 p.
- GOLDHABER M.B. (1983) - Experimental study of metastable sulfur oxianion formation during pyrite oxidation at pH 6-9 and 30°C. *Amer. J. Sci.*, 283, p. 193-217.
- GOLEVA G.A., KRIVENKOU V.A. et GUTZ Z.G. (1970) - Geochemical trends in the occurrence and migration forms of gold in natural water. *Geochem. Internat.*, 6, p. 518-529.
- GRAN G. (1952) - Alkalinity titration. *Analyst*, 77, p. 661-671.
- GRAS H. (1970) - Etude géologique détaillée du bassin houiller des Cévennes (Massif central français). Thèse Sci., Univ. Clermont-Ferrand, 541 p.
- GRAS H. (1971a) - Synthèse stratigraphique du terrain houiller des Cévennes. *C. R. Acad. Sci. Paris*, D, 272, p. 2416-2419.
- GRAS H. (1971b) - Synthèse tectonique du bassin houiller des Cévennes. *C. R. Acad. Sci. Paris*, D, 272, p. 3005-3008.
- GREENNE B., DARNALL D.W., HENZI M.T., HOSEA J.M., MCPHERSON R.A. et ALEXANDER M.D. (1986a) - Interaction of gold(I) and gold(III) complexes with algal biomass. *Environmental Sciences and Technology*, 20, p. 627-632.
- GREENNE B., DARNALL D.W., HENZI M.T., HOSEA J.M., MCPHERSON R.A. et ALEXANDER M.D. (1986b) - Selective recovery of gold and other metal ions from an algal biomass. *Environmental Sciences and Technology*, 20, p. 206-208.
- GUNN B.M., ABRANSON E.C., WATKINS N.D. et NOUGIER J. (1970) - Pétrologie et géochimie des îles Crozet : un résumé. Communication II^e Symposium de géologie antarctique, Ed. CNFRA, p. 60.
- HALL G.E.M., VOU KAIVE J., HANNINGTON M.D., MCCONACHY T.F. et SCOTT S.D. (1988) - Gold and associated trace elements in vent waters and suspended particules from Southern Explorer Ridge. *EOS*, 69, 44, p. 1501.
- HALLBAUER D.K. (1975) - The plant origin of the Witwatersrand "carbon". *Miner. Sci. Eng.*, 7, 2, p. 11-131.
- HALLBAUER D.K. et VAN WARMELO K.T. (1974) - Fossilized plants in thucholite from precambrian rocks of the Witwatersrand, South Africa. *Precambrian Res.*, 1, p. 199-212.
- HANNINGTON M.D., PETER J.M. et SCOTT S.D. (1986) - Gold in sea-floor polymetallic sulfide deposits. *Econ. Geol.*, 81, p. 1867-1883.
- HEKINIAN R., FEVRIER M., AVEDIK F., CAMBON P., CHARLOU J., NEEDHAM H., RAILLARD J., BOULÈGUE J., MERLIVAT L. et MOINET A. (1983) - East Pacific Rise near 13°N : Geology of new hydrothermal fields. *Science*, 219, p. 1321-1324.
- HELGESON H.C. (1969) - Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.*, 267, p. 729-804.
- HEM J.D. (1977) - Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, p. 527-538.
- HENLEY (1973) - Solubility of gold in hydrothermal chloride solutions. *Chem. Geol.*, 11, p. 73-87.
- HENLEY R.W., TRUSDELL A.H. et BARTON Jr. P.B. (1984) - Fluid-mineral equilibria in hydrothermal

- systems. "Reviews in Economic Geology", tome 1, J.M. Roberston (Ed.), Lancaster Press, Lancaster, 267 p.
- HUANG C.P. et LIN Y.T. (1981) - Specific adsorption of Co(II) and [Co(III)EDTA]- complexes on hydrous oxide surfaces. In "Adsorption from aqueous solutions", P.H. Tewari (Ed.), J. Wiley, N.Y., 248 p.
- ILDEFONSE P., MANCEAU A., PROST D. et TOLEDO GROKE M.C. (1986) - Hydroxy-Cu-vermiculite formed by the weathering of Fe-biotites at Salobo, Carajas, Brazil. *Clays and Clay Minerals*, 34, 3, p. 338-345.
- JEAN G. et BANCROFT M.G. (1985) - An XPS and SEM study of gold deposition at low temperatures on sulphide mineral surfaces : Concentration of gold by adsorption/reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 4, p. 979-989.
- JEDWAB J. et BOULÈGUE J. (1984) - Graphite crystals in hydrothermal vents. *Nature*, 310, 5972, p. 41-43.
- JEDWAB J. et BOULÈGUE J. (1986) - Les spinelles de fer et de fer-zinc trouvés dans les trappes à sédiments amarrées près d'évents hydrothermaux océaniques. *Bull. Minéral.*, 109, p. 635-642.
- JENKINS W.J., EDMOND J.M. et CORLISS J.B. (1978) - Excess He³ and He⁴ in Galapagos submarine hydrothermal waters. *Nature*, 272, p. 156-159.
- KINGA MOUZE (1986) - Transport particulaire actuel du fleuve Congo et de quelques affluents ; enregistrement quaternaire dans l'éventail détritique profond. Thèse Doct. Univ. Perpignan, 273 p.
- KOROBUSHKINA E.D., CHERNYAK A.S. et MINEEV I.V. (1974) - Gold dissolution by *Bacillus megaterium*. *Microbiologiya*, 43, p. 535.
- KRAUSKOPF K.B. (1951) - The solubility of gold. *Econ. Geol.*, 46, p. 858-870.
- LAIB J.E., FRANK SHAW III C., PETERING D.H., EIDNESS M.K., ELDER R.C. et GARVEY J.S. (1985) - Formation and characterization of aurothioneins : Au, Zn, Cd-thionein, Au, Cd-thionein and (thiomalato-Au)x-thionein. *Biochemistry*, 24, p. 1977-1986.
- LATIMER W.M. (1952) - Oxidation Potentials. Prentice Hall, New Jersey, 263 p.
- LIAKOPOULOS A. (1987) - Hydrothermalisme et mineralisations métallifères de l'île de Milos (Cyclades, Grèce). Thèse Doct. Univ. Paris VII, 276 p.
- LINGANE J.J. (1962) - Standard potentials of half-reactions involving +1 and +3 gold in chloride medium. *J. Electroanalytical Chem.*, 4, p. 332-341.
- LIVET G. (1943) - Sur le terrain houiller du Gard. *Bull. Industrie minière franç.*, p. 472-479.
- LOWSON R.T. (1982) - Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Chem. Reviews*, 82, p. 461-497.
- MANN A.W. (1984) - Mobility of gold and silver in lateritic weathering profiles : Some observations from Western Australia. *Econ. Geol.*, 79, 1, p. 38-50.
- MARLIER G. (1973) - Limnology of the Congo and Amazon Rivers. In "Tropical forest ecosystems in Africa and South America : a comparative review", B.J. Meggers, E.S. Ayensu & W.D. Duckworth (Eds), Smithsonian Inst. Press, Washington, p. 223-238.
- MARTELL A.E. et MOTEKAITIS R.J. (1987) - Coordination chemistry and speciation of Al(III) in aqueous solution. Résumé 194th Nat. Meeting Amer. Chem. Soc., 27, 2, p. 139.
- MARTIN J.M., THOMAS A.J. et VAN GRIEKEN R. (1978) - Trace element composition of Zaïre suspended sediments. *Netherl. J. Sea Res.*, 12, 3/4, p. 414-420.
- MCHUGH J.B. (1988) - Concentration of gold in natural waters. *J. Geochem. Explor.*, 30, p. 85-94.
- MICHARD G. (1979) - Géothermomètres chimiques. *Bull. Bur. Rech. géol. min.*, (2), III, 2, p. 183-189.
- MICHARD G., ALBARÈDE F., MICHARD A., MINSTER J.F., CHARLOU J.L. et TAN N. (1984) - Chemistry of solutions from the 13°N East Pacific Rise hydrothermal site. *Earth Planet. Sci. Letters*, 67, p. 297-307.
- MICHARD G., OUZOUNIAN G., FOUILLAC C. et SARAZIN G. (1979) - Contrôle des concentrations d'aluminium dissous dans les eaux de sources thermales. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, p. 147-156.
- MOREL F.M.M. (1983) - Principles of aquatic chemistry. J. Wiley, N.Y., 446 p.
- NKOUNKOU R.R. et PROBST J.L. (1987) - Hydrology and geochemistry of the Congo river system. *Mitt. Geol. Paläont. Inst. Univ. Hamburg*, 64, p. 483-508.
- OLIVRY J.C., BRICQUET J.P., THIEBAUX J.P. et SIGHA N. (1988) - Transport de matière sur les grands fleuves des régions intertropicales : les premiers résultats des mesures de flux particulières sur le Congo. In "Sediment Budgets", Proc. of the Porto Alegre Symposium, p. 509-521.
- ONG H.L. et SWANSON V.E. (1969) - Natural organic acids in the transportation, deposition and concentration of gold. *Quart. Colorado School of Mines*, 64, p. 395-425.
- OUVRAGE COLLECTIF (1967) - Notice Carte géologique d'Alès 1/80 000e.

- OUVRAGE COLLECTIF (1975) - Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements. IV. A.J. Bard (Ed.), J. Wiley, N.Y., 465 p.
- OUVRAGE COLLECTIF (1976) - Carte des gites minéraux du Zaïre à l'échelle du 2 000 000e. Ed. Département des mines Direction du Service Géologique, 2 feuilles.
- PAINTER P.C., SNYDER R.W., STARSINIC M., COLEMAN M.M., KVEHN D.J. et DAVIS A. (1981) - Concerning the application of FTIR to the study of coal. A critical assessment of band assignments and the application of spectral analysis programs. *Applied Spectroscopy*, 35, p. 475-501.
- PALMER S.E., BAKER E.W., CHARNEY L.S. et LOUDA J.N. (1982) - Tetrapyrrole pigments in United States humic coals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, p. 1233-1241.
- PEARSON R.G. (1973) - Hard and soft acids and bases. Benchmark papers in inorganic chemistry, J. Wiley, N.Y., 480 p.
- PINTO DA SILVA E.R. (1986) - Comentarios sobre o perfil 25NE do salobo 3A. Relatorio interno. DOCEGEO, 4 p.
- POURADIER J. et GADET M.C. (1965) - Electrochimie des sels d'or. II. Aurichlorures. *J. Chimie Physique*, 62, p. 1181-1185.
- POURADIER J. et GADET M.C. (1969) - Electrochimie des sels d'or. VII. Aurothiosulfates. *J. Chimie Physique*, 66, p. 109-112.
- POURBAIX M. (1963) - Atlas d'équilibres électrochimiques. Gauthier-Villars Cie, Paris, 753 p.
- PUDDEPHATH R.J. (1978) - The chemistry of gold. R.J. Clark (Ed.), Monograph 16, Elsevier, Amsterdam, 274 p.
- RENDERS J.P. et SEWARD T.M. (1989) - The stability of hydrosulphido- and sulphido-complexes of Au(I) and Ag(I) at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 2, p. 245-255.
- RICH R.L. et TAUBE H. (1954a) - The uncatalyzed exchange of Cl^- and AuCl_4^- . *J. Phys. Chem.*, 58, 1, p. 1-5.
- RICH R.L. et TAUBE H. (1954b) - The induced exchange of Cl^- and AuCl_4^- evidence for Au(II). *J. Phys. Chem.*, 58, 1, p. 6-11.
- ROCHETTE J.M. (1984) - Niveaux volcaniques et minéralisations antimonifères en Cévennes. Thèse 3e Cycle, Univ. P. et M. Curie-ENSTIMA, 153 p.
- ROGER G. (1971) - Relations entre quelques gisements filoniens et leurs terrains encaissants ; contrôle et sources de la minéralisation. Thèse Sci., Univ. Paris VI, 374 p.
- RONA P.A. (1984) - Hydrothermal mineralization at sea-floor spreading centers. *Earth Sci. Reviews*, 20, p. 1-104.
- ROSS-CARRÉ H. (1983) - Les relations soufre-matière organique-métaux dans les sédiments réducteurs actuels. Applications à la formation de gites uranifères. Thèse 3e Cycle, Univ. Paris VI, 235 p.
- ROUXHET P.G., ROBIN P.L. et NICAISE G. (1980) - Characterization of kerogens and of their evolution by IR. In "Kerogen insoluble organic matter from sedimentary rock", Technip, Paris, 156-171 p.
- RYTUBA J.J. et DICKSON F.W. (1977) - Reaction of pyrite + pyrrhotite + quartz + gold with $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ solutions, 300°-500°C, 500 to 1500 bars and genetic implications. In "Problems of ore deposition", 4th IAGOD Symposium, Varna, 1974, Bulgarian Acad. Sci., Sofia, II, p. 320-326.
- SADLER P.J. (1976) - The biological chemistry of gold : A metallo-drug and heavy-atom label with variable valency. *J. Structural Bonding*, 29, p. 171-219.
- SARAZIN G. (1979) - Géochimie de l'aluminium au cours de l'altération des granites et des basaltes sous climat tempéré. Thèse Sci., Univ. Paris VII, 377 p.
- SARAZIN G., ILDEFONSE P. et MULLER J.P. (1982) - Contrôle de la solubilité du fer et de l'aluminium en milieu ferrallitique. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, p. 1267-1279.
- SAUERESSIG R., MARTINS L.P. et MELO VIEIRA M.A. (1982) - Aspectos petrographicos das principais litologias da sequencia Salobo. Anais Do I Symposio de Geologia da Amazonia, Belem, p. 253-262.
- SCHNITZER M. et SKINNER S.I. (1966) - Organo-metallic interactions in soils. 5 : Stability constants of Cu, Fe, Zn-fulvic complexes. *Soil Sci.*, 102, 6, p. 361-365.
- SCHWERTMANN U. et MURRAD E. (1983) - Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, 31, 4, p. 277-284.
- SEVÈQUE J.L. (1987) - Etude expérimentale de la dissolution des minéraux sulfurés en milieu oxydant : Application à la prospection minière. Thèse Doct. Univ. P. et M. Curie, 499 p.

- SEWARD T.M. (1973) – Thio complexes of gold and the transport of gold in hydrothermal ore solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, p. 379-399.
- SEWARD T.M. (1984) – The transport and deposition of gold in hydrothermal systems. In "GOLD'82 : the geology, geochemistry and genesis of gold deposits" R.P. Foster (Ed.), AA-Balkema Press., p. 165-181.
- SHAW III F.C., SCHAEFFER N.A., ELDER R.C., EIDSNESS M.K., TROOSTER J.M. et CALIS G.H.M. (1984) – Bovine serum albumin-gold thiomalate complexe : ^{197}Au Mössbauer, EXAFS and XANES, electrophoresis, ^{35}S -radiotracer. *J. Amer. Chem. Soc.*, 106, p. 3511-3521.
- SHENBERGER D.M. et BARNES H.L. (1989) – Solubility of gold in aqueous sulfide solutions at 25 to 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 9, p. 269-279.
- SILLEN L.G. et MARTELL A.E. (1964) – Stability constants of metal-ion complexes. *Chem. Soc. London. Spec. Publ.*, 17, 754 p.
- SILLEN L.G. et MARTELL A.E. (1971) – Stability constants of metal-ion complexes. *Chem. Soc. London. Spec. Publ.*, 25, 865 p.
- SKIBSTED L.H. et BJERRUM J. (1974) – Studies on gold complexes II. The equilibrium between gold(I) and gold(III) in the ammonia system. *Acta Chem. Scand.*, A 28, 7, p. 764-770.
- STUMM W. et MORGAN J.J. (1981) – Aquatic chemistry : an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. 2nd ed., J. Wiley, N.Y., 780 p.
- SYLVA R.N. et KNIGHT R.J. (1974) – Precipitation in hydrolised iron (III) solutions. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, p. 591-597.
- TYURIN N.G. (1965) – The time of deposition of gold from metal-bearing solutions. *Izv. An SSSR, Ser. Geol.*, 8, p. 40-44.
- VAN DER MAREL H.W. et BEUTELSPACHER H. (1976) – Atlas of Infrared Spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Elsevier, 396 p.
- VAN DER MAAS J.E. (1969) – Basic Infrared Spectroscopy. Heyen/Sadtler, N.Y., 109 p.
- VON DAMM K.L., EDMOND S.M., GRANT B. et MEASURES C.S. (1985) – Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21° N. EPR. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, p. 2197-2120.
- WEBSTER J.G. (1986) – The solubility of gold and silver in the system Au-Ag-S-O₂-H₂O at 25°C and 1 atm. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 9, p. 245-255.
- WEBSTER J.G. et MANN A.W. (1984) – The influence of climate, geomorphology and primary geology on the supergene migration of gold and silver. *J. Geochem. Explor.*, 22, p. 21-42.
- WEISSBERG B.G. (1970) – Solubility of gold in hydrothermal alkaline sulfide solutions. *Econ. Geol.*, 65, p. 551-556.
- WILSON A.F. (1984) – Origin of quartz-free gold nuggets and supergene gold found in laterites and soils. A review and some new observations. *Austr. J. Earth Sci.*, 31, p. 303-316.
- WOOD S.A., CRERAR D.A. et BORCSIK M.P. (1967) – Solubility of the assemblage py.-pyrr.-magn.-sphal.-gal.-gold-stibinite-argentite-molybdenite in H₂O-NaCl-CO₂ solutions from 250°C to 350°C. *Econ. Geol.*, 82, p. 1864-1887.
- ZUMBERGE J.E., SIGLEO A.C. et NAGY B. (1978) – Molecular and elemental analyses of the carbonaceous matter in the gold and uranium bearing Vaal reef carbon seams, Witwatersrand sequence. *Miner. Sci. Eng.*, 10, 4, p. 223-246.

ANNEXE A

I – ANALYSES DES EAUX

1. Mesures sur le terrain et préparations des échantillons d'eaux

a) Mesures sur le terrain

- Mesure du pH
- Mesure de la réserve alcaline : RB.

La réserve alcaline d'une solution est sa capacité à neutraliser des protons lorsque le point final de la titration est le point d'équivalence de CO_2 . Il s'agit ici de la définition expérimentale de l'alcalinité ou réserve alcaline. Il est possible de l'écrire en première approximation :

$$\text{RB} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] + \sum[\text{Soufre}] - [\text{H}^+]$$

ou $\sum[\text{Soufre}] = [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + 2\sum[\text{SnS}^{2-}] + \sum[\text{HSn}^-] + 2[\text{SO}_3^{2-}]$

Lors de la titration acide, l'égalité suivante est vérifiée en chaque point de la courbe de titration :

$$(V^0 + v) \cdot (H^+ - \text{RB}) = (v - v_1) \cdot \text{NA} \quad (\text{A.1})$$

avec : NA = normalité de l'acide fort
 RB = réserve alcaline
 v₁ = volume au point d'équivalence
 v = volume d'acide fort ajouté
 V⁰ = volume initial de la solution à titrer

Lorsque $v \gg v_1$, il est possible de négliger RB par rapport à $[H^+]$ dans l'équation (1). Il est donc possible d'écrire :

$$(V^0 + v) \cdot (H^+) = (v - v_1) \cdot \text{NA} \quad (\text{A.2})$$

Ainsi il est possible de connaître le point d'équivalence correspondant au volume v_1 en traçant $(V^0 + v) \cdot (H^+)$ en fonction de v . Avec $F1 = (V^0 + v) \cdot 10 - \text{pH}$ (F1 fonction de GRAN, 1952) v_1 est donné lorsque $F1 = 0$, car on a alors $v = v_1$, et donc au point d'équivalence :

$$V^0 \cdot \text{RB} = v_1 \cdot \text{NA} \quad (\text{A.3})$$

D'où il est possible de tirer la valeur de RB :

$$\text{RB} = v_1 \cdot \text{NA} / V^0 \quad (\text{A.4})$$

La figure A1 donne une illustration de la détermination de la réserve alcaline.

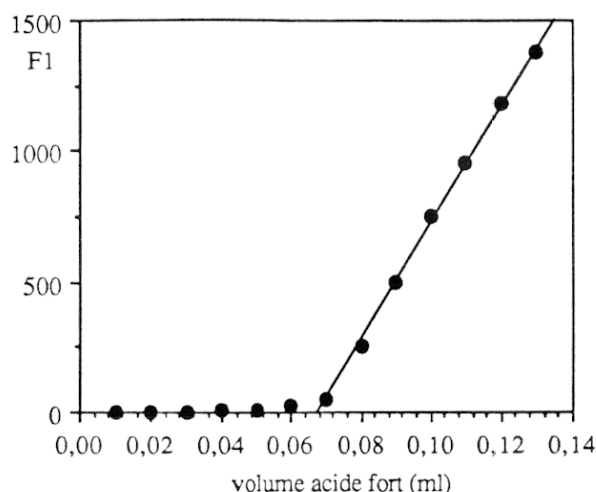


Fig.1 – Exemple de mesure de l'alcalinité

b) Conditionnement des échantillons d'eaux

Quatre types de prélèvements ont été effectués sur le terrain :

- 1 flacon d'eau non acidifiée et non filtrée a été prélevé pour le dosage des anions en solution par chromatographie ionique (HPLC) au laboratoire.
- 1 flacon d'eau filtrée 0.45 μm (filtre membrane Sartorius) et acidifiée pH ≈ 1 avec de l'acide nitrique concentré supra-pur (Merck) pour le dosage des cations majeurs en solution et pour le dosage de la silice dissoute.
- 1 flacon d'eau filtrée à 0.1 μm (Sartorius) et acidifiée pH ≈ 1 avec de l'acide nitrique supra-pur (Merck) pour le dosage des éléments en trace dans la solution
- 1 flacon de 1 litre d'eau a été filtrée avec un filtre membrane (Sartorius 0.1 μm) et acidifiée avec de l'acide chlorhydrique concentré supra-pur pour le dosage de l'or en solution par spectrométrie d'absorption atomique.
- Stockage des filtres dans des boîtes de Pétri pour l'analyse de l'or particulaire.

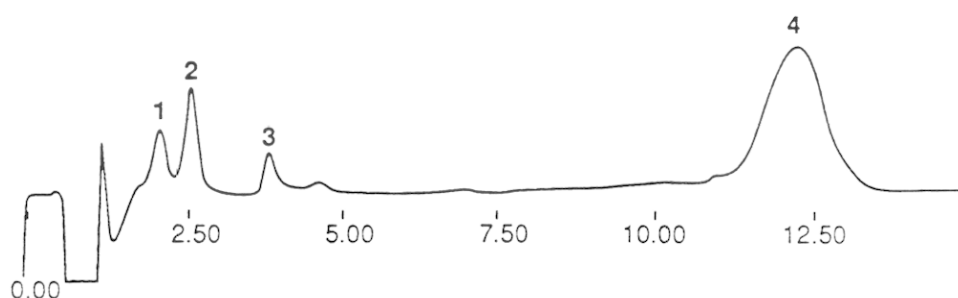
2. Analyses effectuées au laboratoire

a) Dosage des anions majeurs (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) par chromatographie liquide de haute pression (HPLC)

Cette technique permet la séparation des différentes espèces ioniques ; cette séparation est obtenue par un échange d'espèces ioniques entre la phase mobile (éluant) et les ions de la solution fixés sur la colonne échangeuse d'ions. Une fois les ions séparés, ceux-ci sont détectés par conductimétrie. Dans notre cas l'éluant utilisé est le borate lithium gluconate à 74 % (pH = 8,5). Des chromatogrammes du type de celui présenté dans la figure A2 sont obtenus. Les concentrations en anions sont calculées à partir de chromatogrammes obtenus avec des solutions synthétiques de référence. La précision est de 2 %.

b) Dosage des cations majeurs de la silice dissoute et des thiosulfates dans les eaux

Les cations majeurs Na, K, Ca, Mg sont déterminés par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme. Les conditions expérimentales sont présentées dans le tableau A1. La silice dissoute est déterminée par réduction du complexe silico-molybdique. L'absorbance de la solution, de couleur bleue, est mesurée à 830 nm. La limite de détection de la méthode est de $5 \cdot 10^{-5}$ M, la précision de 2 %. Les thiosulfates ont été



n pic	temps de rétention	espèces
1	2,083	HCO ₃ ⁻
2	2,586	Cl ⁻
3	3,853	NO ₃ ⁻
4	12,212	SO ₄ ²⁻

Fig.2 – Chromatogramme de l'échantillon n° 4-88 de l'étude du Maubert

Temps de rétention en minutes, concentration, voir tableau 16

Tableau 1 – Paramètres expérimentaux pour la détermination des cations majeurs en solution

λ, longueur d'onde en nm ; l.d., limite de détection en mol/l ; gamme étalon et précision en mol/l

Eléments	λ	flamme	tampon	gamme étalon	l.d.	précision
Na	589,0	air-C ₂ H ₂	-	2.10 ⁻⁶ - 4,4.10 ⁻⁶	4.10 ⁻⁷	1 %
K	769,9	air-C ₂ H ₂	-	1,3.10 ⁻⁵ - 1,3.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁶	2 %
Ca	422,7	air-C ₂ H ₂	La 0,1 %	1,2.10 ⁻⁵ - 2,5.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁶	1 %
Mg	285,2	air-C ₂ H ₂	La 0,1 %	8.10 ⁻⁷ - 2.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁷	2 %

dosés par potentiométrie avec une électrode Ag/Ag₂S. L'électrode a été étalonnée à partir d'une solution synthétique de thiosulfate. Les valeurs sont corrigées des effets dus aux cations et aux anions.

c) Dosage des éléments en trace dans les solutions

La technique utilisée est la spectrométrie d'absorption atomique avec four et effet Zeeman. Les déterminations sont effectuées sur les échantillons d'eaux acidifiées et filtrées 0,1 μm. Les programmes thermiques et les conditions opératoires sont présentées dans le tableau A2 pour les différents éléments. Compte tenu des concentrations relativement élevées en Zn et Fe de nos échantillons d'eau, ces deux éléments ont été déterminés par spectrométrie d'émission ICP. Le principe du plasma induit par un champ haute fréquence est décrit plus en avant dans l'annexe au paragraphe détermination des éléments en trace dans les roches. Les raies utilisées pour la détermination du fer et du zinc sont données dans le tableau A4.

Tableau 2 – Paramètres expérimentaux pour la détermination des éléments en trace en solution

λ ; prog. therm., programmation thermique en °C ; l.d., limite de détection en mol/l ; gamme étalon en mol/l ; précision en % ; S, séchage ; D, décomposition ; A, atomisation

Eléments	λ	prog. therm.	gamme étalon	l.d.	précision
Mn	279,6	S. 20° - 120° 10s D. 120° - 700° 30s A. 2600° - 2600 5s	9.10^{-8} - $7,3.10^{-7}$	3.10^{-9}	10 %
Cu	324,8	S. 20° - 120° 10s D. 120° - 900° 10s A. 2600° - 2600 5s	4.10^{-8} - $3,2.10^{-7}$	2.10^{-8}	10 %
Cd	288,8	S. 20° - 120° 10s D. 120° - 300° 30s A. 1500° - 1500 4s	$1,1.10^{-8}$ - $4,4.10^{-8}$	5.10^{-9}	15 %
Sb	217,6	S. 20° - 120° 10s D. 120° - 700° 20s A. 2800° - 2800 5s	2.10^{-7} - 8.10^{-7}	4.10^{-8}	12 %

II – DÉTERMINATION DE L'OR DANS LES ROCHES ET LES EAUX

1. Détermination de l'or dans les roches

Afin de mener cette étude, une méthode de détermination rapide et précise de l'or était nécessaire. La méthode développée est présentée dans la publication intitulée : *Determination of gold, in "Twenty geochemical reference samples by flameless atomic absorption spectrometry"*, par M.F. BENEDETTI *et al.* (1987). *Geostandards Newsletter*, vol. 11, p. 127-129.

2. Détermination de l'or dans les eaux

La simplicité de la méthode décrite plus haut a permis son adaptation rapide au dosage de l'or en solution. Le protocole suivant a été adopté pour le dosage de l'or dans les eaux.

- Evaporation de l'échantillon qui a été préalablement filtré et acidifié. Celle-ci se fait sous hotte et dans un bécher recouvert d'un verre de montre pour éviter toute contamination par des particules susceptibles de polluer la solution.
- Une fois l'évaporation achevée, les béchers sont retirés de la plaque chauffante. Après refroidissement, on ajoute 2 ml de la solution d'attaque HBr-BR2 (0,5 %) pour la mise en solution de l'or.
- Laisser agir 30 minutes puis chauffer légèrement la solution sans porter à ébullition. La solution refroidie est transférée dans un tube à essai avec bouchon téflon. Le bécher est rincé avec 2 ml d'eau bidistillée M.Q. qui sont ajoutés à la solution dans le tube à essai.
- Ajouter ensuite 2 ml de MIBK pour l'extraction de l'or complexé. Agiter l'ensemble 5 minutes. Les différentes phases sont séparées par centrifugation.
- La phase organique est transférée dans un autre tube à essai où l'on ajoute 8 ml d'acide bromhydrique 0,1 N saturé en MIBK. L'ensemble est de nouveau agité et les phases sont séparées par centrifugation.
- L'or est déterminé dans la fraction organique (MIBK) par spectrométrie d'absorption atomique avec four et effet Zeeman. Une gamme étalon est préparée dans les mêmes conditions pour pouvoir calculer la concentration en or de nos différentes solutions.

Lors de chaque série d'analyse, un litre d'eau bidistillée (M.Q.) et acidifiée est traité dans les mêmes conditions que les échantillons ; il est considéré comme le blanc de la méthode. Les résultats obtenus pour une gamme type et pour le blanc de la méthode, ainsi que la limite de détermination de la méthode, sont présentés dans le tableau A3. La figure A3 montre la droite d'étalonnage calculée à partir des points du tableau A3.

Tableau 3 – Valeur d'absorbance d'une gamme type

haut, absorbance mesurée sur la hauteur de pic ; limite de détection en mol/l

Conc. (mol/l)	0	$1,03 \cdot 10^{-8}$	$2,06 \cdot 10^{-8}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$	$10,24 \cdot 10^{-8}$
Absorbance haut	0,0019	0,0246	0,0546	0,1180	0,1990
Limite de détection dans l'échantillon : $5 \cdot 10^{-12}$; pourcentage de récupération de la méthode : 87%					

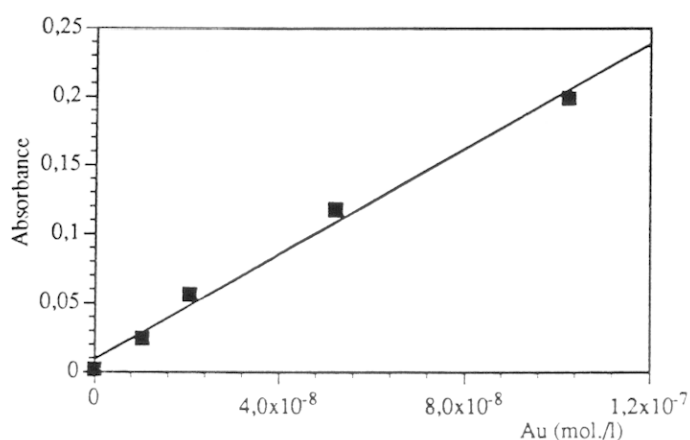


Fig.3 – Courbe d'étalonnage

L'un des problèmes majeurs rencontrés lors de la mise au point de la méthode est la qualité et la reproductibilité du blanc de la méthode. Afin d'éviter toute trace de contamination externe à nos échantillons, les béchers et les verres de montre utilisés lors de l'évaporation ont été nettoyés de la manière suivante :

- Une nuit dans l'eau régale à chaud pour éliminer toutes traces de pollution sur les parois du bécher et sur les verres de montre.
- Rincage avec de l'eau Milli Q. pendant 48 heures.
- Rincage avec une solution de MIBK.

Le même type de nettoyage a été effectué pour les flacons en polypropylène utilisés pour le prélèvement des eaux :

- 24 heures dans eau régale à température ambiante.
- Rincage avec de l'eau Milli Q. pendant 48 heures.
- Rincage avec une solution de MIBK.

Les particules ont été au préalable remises en suspension dans de l'eau M.Q., au moyen d'un bain à ultra-son. Puis elles ont été traitées comme les échantillons d'eau.

III – DOSAGES DES ÉLÉMENTS EN TRACE DANS LES ROCHES

(Spectrométrie d'émission par plasma induit par haute fréquence : ICP.ES)

Après un bref rappel des principes théoriques de l'émission et des plasmas, les différents paramètres du programme d'analyse sont présentés. Les résultats obtenus sur cinq échantillons de référence (CRPG-Nancy) sont présentés comparativement aux valeurs recommandées et celles données par d'autres utilisateurs de plasma.

1. Principes de spectrométrie d'émission et définition des plasmas

a) *Principes de spectrométrie*

L'échange d'énergie entre la matière et le rayonnement se fait de façon discontinue ; les énergies mises en jeu lors de ces échanges sont appelées quanta d'énergie. La valeur du quantum est donnée par $h.\nu$. Chaque système élémentaire, soit un noyau, soit un atome, soit une molécule, possède quand il est isolé un certain nombre de niveaux d'énergie discontinus. Pour passer d'un niveau à l'autre, le système doit être soumis à un rayonnement ou à un bombardement de particules dont l'énergie est au moins égale à la différence d'énergie qui existe entre les niveaux : $\Delta E = h.\nu$.

On peut obtenir l'excitation de n'importe quelle substance M en la portant à une température suffisamment élevée. Il faut simplement un moyen pour transformer l'énergie cinétique des molécules et des atomes rapides en énergie d'excitation des autres constituants de la substance. Chaque collision ayant l'énergie nécessaire peut produire ce transfert. Il existe différents mécanismes pour effectuer la transformation de l'énergie libérée lors d'un choc en énergie d'excitation.

Les atomes isolés, tels que ceux des vapeurs métalliques, peuvent absorber l'énergie en faisant passer un de leurs électrons à un niveau supérieur. Les ensembles plus complexes, tels les radicaux et les molécules, peuvent subir une augmentation de leur vibration interatomique et de leur rotation globale, en plus des excitations électroniques.

Le système est toujours instable ; si au bout de 10^{-14} à 10^{-7} secondes il n'a pas perdu son énergie par choc ou réaction chimique, cette énergie est émise sous forme de rayonnement électromagnétique. Comme il existe un grand nombre de niveaux énergétiques pour chaque système, on obtiendra un grand nombre de radiations de fréquences différentes. L'ensemble des rayonnements émis par un type d'atome ou de molécule est appelé spectre d'émission. Chaque fréquence observée correspond à un ensemble AB composé d'un niveau supérieur et d'un niveau inférieur. L'intensité de cette émission dépend du nombre de particules qui passent de A en B.

De ces principes fondamentaux il apparaît que trois groupes de composants sont essentiels au dosage d'éléments par spectrométrie d'émission.

- Une source spectroscopique où l'échantillon est injecté afin d'exciter les spectres de ces différents constituants.
- Un dispositif dispersif destiné à analyser les spectres des éléments dosés.
- Un dispositif photométrique destiné à mesurer l'intensité des rayonnements observés.

Sur l'appareil utilisé la source spectroscopique est un plasma induit par haute fréquence.

b) *Définition d'un plasma*

Un plasma est défini comme un gaz lumineux au sein duquel une fraction importante ($> 1\%$) de ses atomes ou molécules est ionisée. Les plasmas sont considérés comme des conducteurs gazeux. Ils se forment et s'entretiennent par apport d'une très forte quantité d'énergie au gaz. Le gaz généralement utilisé est l'argon, car il s'ionise très facilement. Dans le cas du plasma induit par un champ haute fréquence, le champ magnétique produit par le courant passant au travers du solénoïde qui entoure la torche accélère les électrons

et ionise le gaz (fig. A4). Le courant induit chauffe le plasma par effet Joule. L'énergie absorbée par le plasma est restituée sous forme de chaleur et de lumière quand les molécules dissociées se recombinent. Un plasma se présente comme une flamme et constitue une zone rayonnante au niveau de la source qui lui apporte l'énergie nécessaire. Dans ce type de plasma, il est possible d'atteindre des températures de 6000° à 9000°K.

Le plasma est isolé thermiquement pour empêcher la fusion de la torche de quartz. Ce refroidissement est effectué par une injection tangentielle d'argon avec un débit d'environ 15 l/minute. A l'aide d'un gaz vecteur, centré sur le coeur du plasma, l'aérosol contenant l'échantillon passe au milieu du plasma annulaire ainsi formé et subit des températures de l'ordre de 6000° à 8000°K. L'échantillon est alors dissocié, excité, ionisé et retourne à l'état désexcité en l'espace de quelques millisecondes.

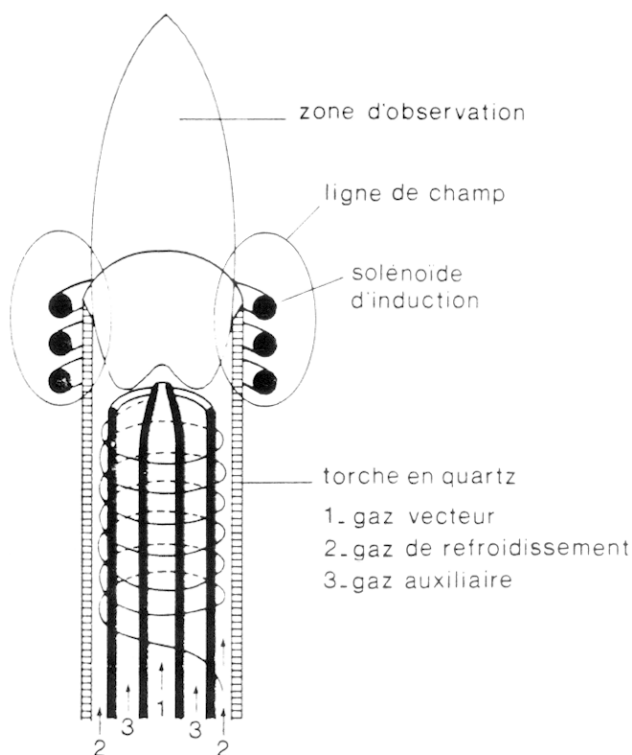


Fig.4 - Coupe d'une torche à plasma

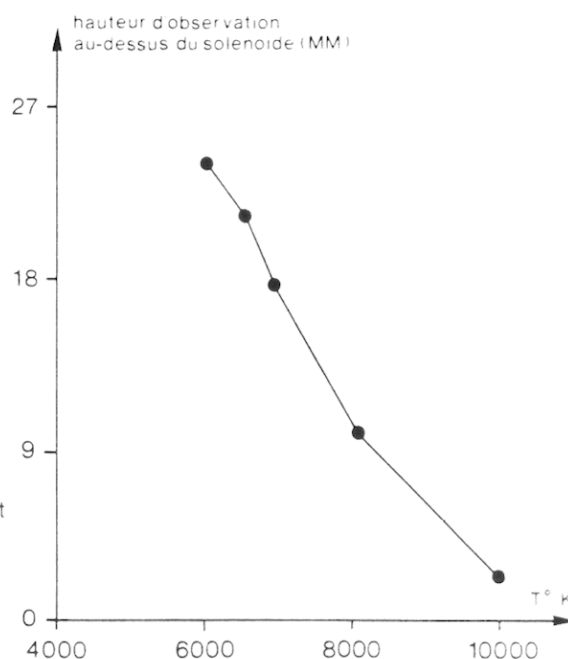


Fig.5 - Distribution de la température dans la torche à plasma

2. Mise au point du programme analytique

L'appareil utilisé est un spectromètre d'émission Jobin Yvon (JY70 type II) comportant une partie permettant la détermination séquentielle (monochromateur) des éléments en solution et une partie permettant la détermination simultanée (polychromateur) des éléments en solution. Au cours de l'élaboration du programme, nous avons optimisé deux types de paramètres : les paramètres communs à tous les éléments du programme et les paramètres spécifiques à chaque élément du programme analytique. Les paramètres communs sont la puissance de la torche, la hauteur d'observation et le débit de la pompe péristaltique couplé avec le débit du gaz vecteur permettant l'injection de l'échantillon. Les paramètres spécifiques sont la longueur d'onde d'analyse, la correction de fond et la correction inter-élément si celle-ci se révèle nécessaire.

a) Optimisation des paramètres communs

Le réglage de la puissance de la torche est le résultat d'un compromis entre l'intensité du signal dû à l'élément à déterminer et l'intensité du bruit de fond. Il a été constaté lors de la mise au point que l'intensité

du bruit de fond due à la matrice augmentait plus rapidement que l'intensité du signal des éléments à déterminer. Les solutions injectées dans le plasma sont obtenues par des attaques chimiques réalisées en bombe avec des mélanges d'acides fluorhydrique et chlorhydrique ou d'acides fluorhydrique, nitrique et perchlorique sur 1 g d'échantillon. La reprise est effectuée en milieu nitrique ou chlorhydrique 0,5 N. Nous obtenons ainsi une solution finale qui possède une charge totale d'environ 8 à 9 g/l. Lorsque des puissances élevées (1,2 kW) sont utilisées dans un tel cas, le rapport signal sur bruit est défavorable. Une puissance d'un kilowatt (1kW) a donc été sélectionnée.

Le débit de la pompe et celui du gaz vecteur sont des paramètres importants, car ils contrôlent la vitesse de passage de l'échantillon dans le plasma. Les éléments dont les énergies d'excitation sont élevées demandent un temps de résidence assez important afin d'être totalement excités. Une grande partie des éléments déterminés par notre programme rentre dans cette catégorie. Un débit de 1 ml/m a été sélectionné tant pour la pompe que pour le gaz vecteur.

Comme le montre la figure A5, la distribution verticale de la température dans le plasma va dicter la zone d'observation pour l'analyse des échantillons. Les régions de hautes températures donnent une meilleure excitation des atomes, mais aussi un bruit de fond plus fort dû à la matrice et au plasmagène. Il faut donc sélectionner une hauteur d'observation qui donnera le meilleur signal sur bruit pour l'ensemble des éléments. Une hauteur de 14 mm au-dessus des spires a donc été sélectionnée (fig. A5).

b) Optimisation des paramètres spécifiques

La longueur d'onde d'analyse doit être suffisamment sensible pour assurer la détection de l'élément. Elle ne doit pas subir d'interférence spectrale due à des éléments de la matrice de l'échantillon, et doit permettre d'obtenir le meilleur rapport signal sur bruit. Les longueurs d'ondes choisies sont données dans le tableau A4. Des interférences avec des éléments de la matrice et des rapports signal sur bruit trop élevés ne nous ont pas permis d'utiliser les raies les plus sensibles pour Cr, Co, V, Mn. La correction de fond a été utilisée lors du dosage des éléments à cause du bruit de fond important dû à la matrice complexe de nos échantillons. La correction inter-élément n'a jamais été utilisée ; nous avons préféré utiliser une raie différente lorsque celle-ci permettait d'éviter l'utilisation de la correction inter-élément.

Tableau 4 – Longueur d'onde d'analyse des différents éléments du programme analytique

Fe	Ti	Zn	Ni	V	Cu	Sb	Cd	Mo	Co	Cr	Mn	Sr	Pb
261,172	323,416	213,848	231,596	292,374	327,356	217,566	214,422	203,840	230,776	283,540	293,276	346,398	220,338

3. Résultats obtenus sur cinq échantillons de référence

Les résultats sont présentés dans la figure A6 avec ceux obtenus par d'autres laboratoires utilisateurs de plasma induit par haute fréquence. Les résultats sont en bon accord avec les valeurs généralement citées dans la littérature (10 %). Avec un tel programme il est donc possible de déterminer les éléments traces dans différents matériaux à partir d'une même solution, dans une gamme de concentration allant de 1 à 2000 ppm dans l'échantillon.

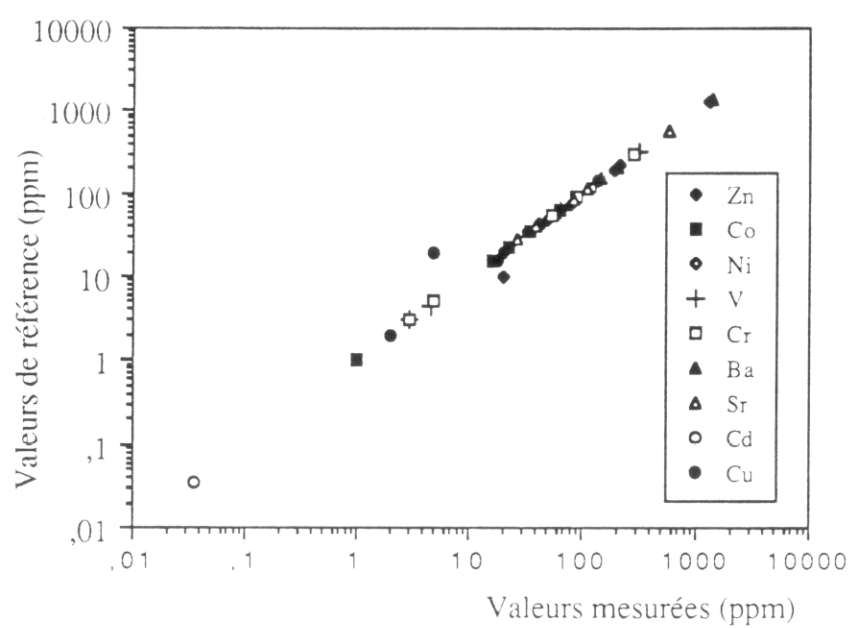


Fig.6 - Résultats des analyses effectuées sur les étalons de référence

Etalons analysés : GS-N, MA-N, BX-N, FK-N, mica-Fe

ANNEXE B

1. Géothermomètres : calcul de la température de l'échantillon 26G2 et BR2

Géothermomètres

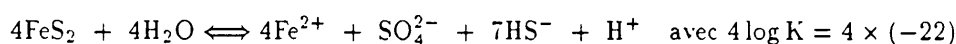
Quartz :	$t^{\circ}\text{C} = (1309 / (5,19 - \log \text{SiO}_2)) - 273,15$	HENLEY <i>et al.</i> (1984)
Calcédoine :	$t^{\circ}\text{C} = (1032 / (4,69 - \log \text{SiO}_2)) - 273,15$	HENLEY <i>et al.</i> (1984)
Na/K :	$t^{\circ}\text{C} = (1217 / (\log (\text{Na}/\text{K}) + 1,483)) - 273,15$	HENLEY <i>et al.</i> (1984)
Na/Li :	$t^{\circ}\text{C} = (1195 / (\log (\text{Na}/\text{Li}) + 0,13)) - 273,15$	MICHARD (1979)

Concentrations en Na, SiO₂, K et Li

	Na	K	Li	SiO ₂	
26G2	553	20,4	0,408	12,1	résultats en mM/kg d'après MICHARD <i>et al.</i> (1984)
BR2	2,96	0,37	0,0025	1,293	résultats en mM/kg

2. Calcul de la concentration des différentes espèces du soufre (H₂S, HS⁻) dans le réservoir profond de Milos

Pour ce calcul nous avons considéré que le fluide était en équilibre avec la pyrite. L'équation utilisée pour cet équilibre est celle donnée par BOWERS *et al.* (1984) :



La concentration en Fe²⁺ a été calculée en tenant compte des espèces suivantes :

$$\sum \text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + \text{FeCl}_2^0 + \text{FeCl}^+$$

ou :

$$\sum \text{Fe} = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [1 + 10^{2,3} \cdot \gamma_{\text{Fe}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Cl}}[\text{Cl}^-] + 10^{2,6} \cdot \gamma_{\text{Cl}}^2[\text{Cl}]^2 \cdot \gamma_{\text{Fe}^{2+}}]$$

ou :

$$[\text{Fe}^{2+}] = \sum \text{Fe} / [1 + 10^{2,3} \cdot \gamma_{\text{Fe}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Cl}}[\text{Cl}^-] + 10^{2,6} \cdot \gamma_{\text{Cl}}^2[\text{Cl}]^2 \cdot \gamma_{\text{Fe}^{2+}}]$$

La concentration en HS⁻ est donnée par l'équation suivante :

$$4 \log K = 4 \log (\text{Fe}^{2+}) + \log (\text{SO}_4^{2-}) + 7 \log (\text{HS}^-) - \text{pH}$$

ou encore :

$$-\log (\text{HS}^-) = 1/7 [4 \log (\text{Fe}^{2+}) + \log (\text{SO}_4^{2-}) - 4 \log K - \text{pH}]$$

La concentration en H₂S est donnée par l'équation résultant de l'équilibre H₂S/HS⁻. La constante de la réaction, à la température des échantillons, est tirée de HENLEY *et al.* (1984).

La composition chimique du réservoir profond (RP) et de l'eau hydrothermale (EH) sont les suivantes :

EH : pH = 4,55 ; $[\text{Cl}^-] = 2,4$; $\sum \text{Fe} = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ M/kg}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,04 \cdot 10^{-5} \text{ M/kg}$
 RP : pH = 4,55 ; $[\text{Cl}^-] = 1,6$; $\sum \text{Fe} = 9,97 \cdot 10^{-4} \text{ M/kg}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,82 \cdot 10^{-4} \text{ M/kg}$

Les résultats obtenus en M/kg pour $[\text{Fe}^{2+}]$ $[\text{H}_2\text{S}]$ et $[\text{HS}^-]$ sont les suivants :

	$[\text{Fe}^{2+}]$	$[\text{HS}^-]$	$[\text{H}_2\text{S}]$
EH	$1,24 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,41 \cdot 10^{-4}$
RP	$9 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-8}$	$41 \cdot 10^{-5}$

3. Données thermodynamiques utilisées pour le calcul de solubilité de l'or sous les formes AuCl_2^- , AuCl_4^- , $\text{Au}(\text{HS})_2^-$

a) *Données d'après SEWARD (1973) (A) RENDERS et SEWARD (1989) (B) et BELEVANTSEV (1981) (C) pour l'espèce $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ et SHENBERGER et BARNES (1989) (D)*

T°C	pK $\text{Au}(\text{HS})_2^- (\pm 0,2)$	$p\beta_{1,2} (\pm 1,5)$	Référence
25	+ 6,1 ; + 5,54	-32,8	C ; B
150	+2,4	-	D
175	+1,29	-23,1	A
200	+1,28 ; +1,89	-21,1	A ; D
225	+1,22	-20,3	A
250	+1,19 ; + 1,56	-19,5	A ; D
300	+ 1,35	-	D
350	+ 1,22	-	D

b) *Données d'après HELGESON (1969) pour les espèces AuCl_4^- , AuCl_2^-*

- 1 $\text{AuCl}_2^- \rightleftharpoons \text{Au}^+ + 2\text{Cl}^- \quad \beta_2$
- 2 $\text{AuCl}_4^- \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 4\text{Cl}^- \quad \beta_4$
- 3 $\text{Au}_c + 3/4 \text{O}_2(\text{g}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3/2\text{H}_2\text{O} \quad K_3$
- 4 $\text{Au}_c + 1/4 \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Au}^+ + 1/2\text{H}_2\text{O} \quad K_1$

T°C	$\log(\beta_2)$	$\log(\beta_4)$	$\log(K_1)$	$\log(K_3)$
350	-6,2	-21,1	-	-
300	-6,2	-21,1	-2,97	-12,02
250	-6,2	-20,2	-3,52	-12,17
200	-6,4	-20,2	-4,17	-12,35
150	-6,9	-21,0	-4,94	-12,59
100	-7,5	-22,4	-5,89	-12,91
50	-8,4	-24,5	-7,08	-13,34
25	-9	-26	-7,81	-13,61

4. Fugacité de l'oxygène en fonction de la température et de la $\sum S$ lors du mélange eau de mer-eau hydrothermale

La fugacité en oxygène dissous est donnée par BOWERS *et al.* (1985). L'évolution de la $\sum S$ résulte de la précipitation des sulfures et du mélange de l'eau hydrothermale avec l'eau de mer :

T°C	2log(H ₂ S)	- log(fO ₂)
350	- 4,6	28
300	- 4,6	32
250	- 4,86	37
200	- 5,09	43
150	- 5,84	49
100	- 6,80	57
50	- 7,40	66
25	- 9	70

5. Calcul de la solubilité thermodynamique de l'or sous la forme AuCl₄⁻ et AuCl₂⁻

La solubilité est calculée à partir des équations données en 3-2. Les équations donnant la solubilité sont les suivantes :

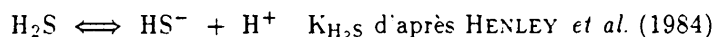
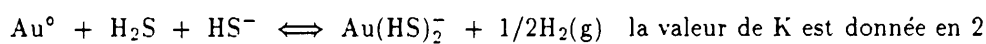
$$-\log(\text{AuCl}_2^-) = 1/4 \log f\text{O}_2 - \text{pH} + 2\log(\text{Cl}^-) + \log K_1 - \log \beta_2$$

et :

$$-\log(\text{AuCl}_4^-) = 3/4 \log f\text{O}_2 - 3\text{pH} + 4\log(\text{Cl}^-) + 3\log K_3 - \log \beta_4$$

6. Calcul de la solubilité thermodynamique de l'or sous la forme Au(HS)₂⁻ lors du mélange entre l'eau de mer et l'eau hydrothermale

La solubilité est calculée à partir des équations suivantes :



Ces trois équations nous permettent d'obtenir la formule suivante de la solubilité :

$$-\log(\text{Au}(\text{HS})_2^-) = 1/4[-\log(f\text{O}_2) - 4\log K - 4\log K_{\text{H}_2\text{S}} - 2\log K_{\text{H}_2\text{O}} - 4\text{pH} - 8\log(\text{H}_2\text{S})]$$

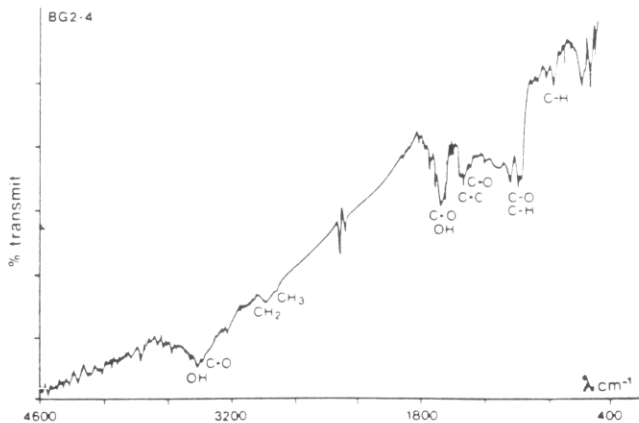
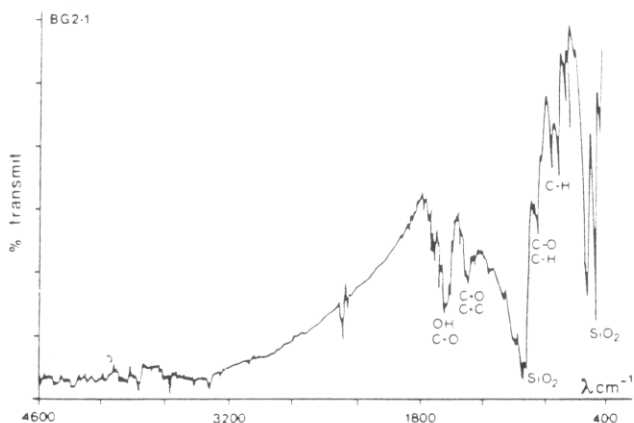
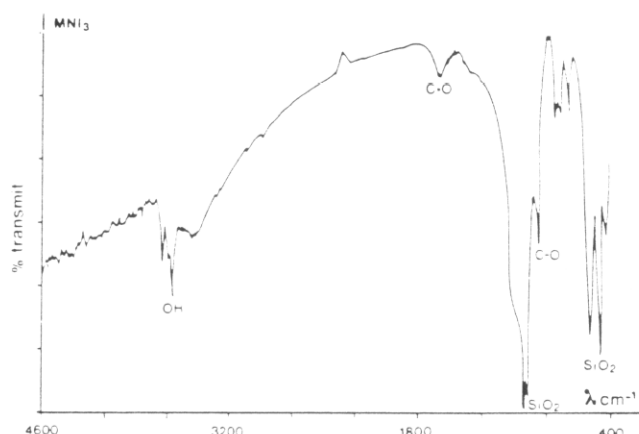
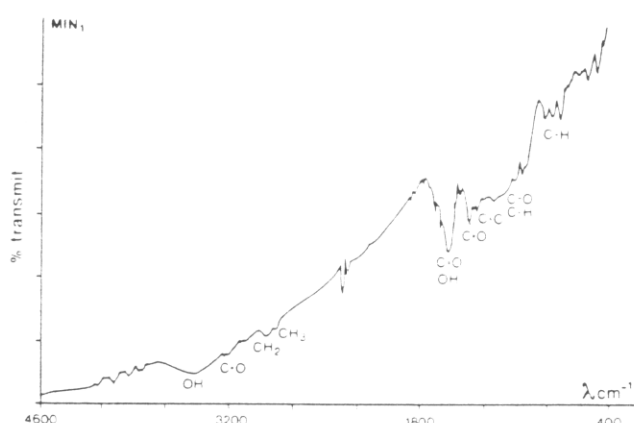
Les résultats des calculs sont donnés ci-après.

T°C	pH	log(KAu(HS) ₂ ⁻)	2log(H ₂ S)	-log(fO ₂)	solubilité (M)
350	4	-1,22	- 4,6	26	1,05.10 ⁻⁹
300	4	-1,35	- 4,6	32	8,03.10 ⁻¹⁰
250	4	-1,56	- 4,86	37	7.10 ⁻¹⁰
200	4	-1,89	- 5,09	43	5.10 ⁻¹⁰
150	4,2	-2,4	- 5,84	49	2,1.10 ⁻¹⁰
100	5,6	-3,35*	- 6,80	57	2,3.10 ⁻¹⁰
50	6,7	-4,7*	- 7,4	66	1,7.10 ⁻¹¹
25	7	-5,54	- 9	70	5.10 ⁻¹²

* valeur extrapolée d'après les données de SHENBERGER et BARNES (1989)

ANNEXE C

Principales bandes d'absorption



On attribue à des groupements particuliers les principales bandes d'absorption :

- 3400 cm^{-1} : vibration de valence OH et C=O (hydroxyle ou carboxyles COOH)
- $2940\text{--}2860\text{ cm}^{-1}$: vibration de liaison C-H des groupements CH_2 et CH_3 en relation avec le caractère aliphatique des acides humiques
- 1710 cm^{-1} : vibration de valence C=O (carbonyle et carboxyle)
- $1680\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$: liaison C=O des amides (bande azotée)
- $1630\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$: (i) vibration de déformation de l'eau, libre ou liée par ponts hydrogène à des groupements hydrophiles ; (ii) vibration de valence C=O de fonction quinonique portée avec des hydroxyles phénoliques ou tout autre acide ; (iii) vibration C=C des oléfines et/ou des cycles aromatiques
- $1550\text{--}1510\text{ cm}^{-1}$: liaison peptidiques (bande azotée)

- 1455 cm^{-1} : déformation asymétrique de CH_2 et CH_3
- $1400\text{--}1370\text{ cm}^{-1}$: (i) déformation de groupement OH et/ou étirement de la liaison C-O sur des groupements phénoliques ; (ii) déformation symétrique de C-H des groupements CH_3
- 1200 cm^{-1} : liée directement à la bande 1720 cm^{-1} due à l'étirement des liaisons C-O et à la déformation des OH de groupement COOH
- $871\text{--}815$ et 750 cm^{-1} : vibrations de déformation de la liaison C-H sur un cycle aromatique.

Liste des figures

1	Diagrammes Eh-pH d'après POURBAIX (1963)	5
2	Système Au-H ₂ O à 25°C	5
3	Système Au-H ₂ O-Cl à 25°C et 1 atm ($\sum Au = 10 \mu M$)	8
4	Système Au-H ₂ O-Cl à 25°C et 1 atm ($\sum Au = 100 pM$)	8
5	Système Au-H ₂ O-S à 25°C et 1 atm ($\sum Au = 1 \mu M$; $\sum S = 0,1 M$)	9
6	Système Au-H ₂ O-S à 25°C et 1 atm ($\sum Au = 100 pM$)	11
7	Système Au-H ₂ O-S à 300°C et 500 bars	13
8	Complexes organiques de l'or utilisés en médecine	14
9	Fixation d'acides aminés soufrés sur les quinones	16
10	Substitution en bout de chaîne de polysaccharides de constitution du soufre à l'oxygène : formation de CH ₃ SH : incorporation du soufre dans les unités simples de la lignine	16
11	Classification des acides et bases durs et doux	22
12	Schéma de la structure moléculaire de la résine échangeuse d'ions AG50W	22
13	Schéma synthétique du mode opératoire	24
14	Cinétique de fixation de l'or	25
15	Localisation de la zone étudiée à 13°N : position des pièges à sédiments et des zones de prélèvement d'eau	35
16	Manifestation de l'activité géothermique sur l'île de Milos	36
17	Localisation des îles Crozet et carte bathymétrique du plateau des îles Crozet	37
18	Concentration en or dissous en fonction de la concentration en Mg dissous des eaux	39
19	Pourcentage des différentes espèces minérales	41
20	Système Au-H ₂ O-Cl-S à 300°C et 500 bars	44
21	Evolution du pH et de la fugacité en oxygène ; évolution de la solubilité thermodynamique de l'or en fonction de la température	46
22	Evolution de la concentration en H ₂ S et du rapport Au/Fe	47
23	Carte géologique et structurale simplifiée et carte de localisation des prélèvements d'eaux	54
24	Evolution de la concentration en or dissous, S ₂ O ₃ et Au particulière le long du ruisseau Maubert	55
25	Evolution de la concentration en éléments traces dissous le long du Maubert	57
26	Schéma synthétique des calculs de bilan pour l'or dissous et le thiosulfate	63

27	Schéma synthétique des calculs de bilan pour l'or déterminé dans les particules récupérées sur les filtres	64
28	Carte géologique simplifiée, localisation de la zone étudiée et points de prélèvement	68
29	Coupe du gisement de cuivre de Salobo le long de la galerie G2. Schéma synthétique du profil et localisation des échantillons	69
30	Profil concentration-profondeur pour Ti, Fe et Al	72
31	Profil concentration-profondeur pour Cu, Zn et Ni	73
32	Profil concentration-profondeur pour Mn, Co et Mo	73
33	Distribution de Au dans le profil	74
34	Distribution de l'or dissous dans les différents échantillons	74
35	Concentrations en éléments traces dissous	75
36	Log Fe en fonction du pH	79
37	Log Al + Log Si en fonction du pH	79
38	Bassin versant du Congo et de ses principaux affluents	84
39	Carte géologique simplifiée du bassin versant du Congo	85
40	Morphologie du soubassement de la cuvette congolaise	86
41	Localisation des prélèvements d'eau et de sédiment effectués en décembre 1988	87
42	Evolution de la concentration en or dissous et particulaire le long du Congo-Oubangui	88
43	Localisation des zones aurifères primaire et secondaire connues dans le bassin versant du Congo	90
44	Carte géologique simplifiée de la région d'Alès	96
45	Carte de la répartition des unités sédimentaires	99
46	Localisation des prélèvements de roche effectués dans le socle et dans le conglomérat houiller	99
47	Localisation des prélèvements de roche dans l'unité conglomératique du Bulidou	101
48	Plan de la galerie de mine G2 et localisation des points de prélèvement	101
49	Localisation des prélèvements d'eaux effectués en 1986 et 1987 dans l'unité conglomératique du Bulidou	103
50	Schéma synthétique des attaques chimiques réalisées sur les charbons et les grès	108
51	Distribution de l'or dans les différentes fractions des charbons	109
52	Distribution des éléments traces dans l'échantillon Min 1	109
53	Distribution des éléments traces dans l'échantillon BG2-4	110
54	Distribution des éléments traces dans l'échantillon BG2-1	110
55	Dosage de l'or dans le galet Bul 10 après attaque HF-HCl et HBr-Br ₂ 0,5 %	110
56	Concentration en or dissous des rivières circulant dans le conglomérat du Bulidou	114
57	Diagramme de distribution de l'or en fonction de la concentration en titane de l'échantillon	114
58	Schéma synthétique des mécanismes de transport et de dépôt de l'or dans le contexte de cône alluvial	117
A1	Exemple de mesure de l'alcalinité	130
A2	Chromatogramme de l'échantillon n°4-88 de l'étude du Maubert	131

A3	Courbe d'étalonnage	133
A4	Coupe d'une torche à plasma	135
A5	Distribution de la température dans la torche à plasma	135
A6	Résultats des analyses effectuées sur les étalons de référence	137
C1	Principales bandes d'absorption	141

Liste des tableaux

1	Equations utilisées pour construire le diagramme du système Au-H ₂ O à 25°C	6
2	Equations utilisées pour construire le diagramme du système Au-H ₂ O-Cl à 25°C	7
3	Equations du système Au-S-eau à 25°C, 1 atm	10
4	Equations utilisées pour construire le diagramme Au-H ₂ O-S à 25°C	11
5	Concentrations en or des roches ignées et des roches sédimentaires	18
6	Résultats expérimentaux de la fixation de l'or Au(III) sur l'analogue de la matière organique	24
7	Calcul de spéciation de l'or dans les solutions n'ayant pas réagi avec la résine	26
8	Composition chimique des eaux	37
9	Résultats d'analyse des particules par activation neutronique	38
10	Concentrations de l'or dans les matériaux océaniques	40
11	Composition chimique des produits gélatineux précipités à la sortie du séparateur de Milos 2 et concentration en or des tourbes des îles Crozet	40
12	Pourcentage des différentes fractions minérales dans le matériel récupéré sur les filtres et sur les pièges à sédiment	41
13	Solubilité thermodynamique en M de l'or et spéciation dans les échantillons	44
14	Résultats d'analyses par microsonde des sulfures (stibine et blende) de la mine du Martinet	56
15	Teneurs en or particulaire mesurées sur les filtres (0,45 µm)	56
16	Composition chimique des eaux du ruisseau Maubert	56
17	Composition minéralogique des échantillons du profil de Salobo	71
18	Composition chimique des échantillons du profil d'altération (éléments majeurs) et teneurs en éléments traces des roches du profil d'altération	71
19	Composition chimique des eaux circulant dans le profil	74
20	Résultats des analyses effectuées sur les échantillons d'eau	88
21	Résultats du dosage de l'or sur les particules des filtres et dans les sédiments des fleuves . .	88
22	Composition minéralogique des différentes familles d'échantillons de l'unité conglomératique du Bulidou et des échantillons de sol	104
23	Concentrations en or des charbons, des grès, des sols et des filons échantillonnés dans le socle et les terrains du Houiller	105
24	Concentrations en éléments traces des sulfures des galets de quartz minéralisés et du charbon (analyse à la microsonde)	107

25	Bandes d'absorption I.R. des divers échantillons en cm^{-1}	111
26	Composition chimique des eaux lessivant les conglomérats stéphaniens	113
27	Concentrations en éléments traces des eaux lessivant les conglomérats aurifères	113
28	Concentrations des éléments en trace dans les charbons et les grès après diverses attaques chimiques	116
A1	Paramètres expérimentaux pour la détermination des cations majeurs en solution	131
A2	Paramètres expérimentaux pour la détermination des éléments en trace en solution	132
A3	Valeur d'absorbance d'une gamme type	133
A4	Longueur d'onde d'analyse des différents éléments du programme analytique	136

SCIENCES GÉOLOGIQUES

BULLETIN ET MÉMOIRES

Directeur de la Publication : Bertrand FRITZ
Editeur : Institut de Géologie, Université Louis Pasteur de Strasbourg
et Centre de Géochimie de la Surface (CNRS)

DERNIERS MÉMOIRES PARUS

- N° 67 — **Flicoteaux R.** (1982) — Genèse des phosphates alumineux du Sénégal occidental. Etapes et guides de l'altération.
- N° 68 — **Triat J.M.** (1982) — Paléaltération dans le Crétacé supérieur de Provence rhodanienne.
- N° 69 — **Vieillard P.** (1982) — Modèle de calcul des énergies de formation des minéraux, bâti sur la connaissance affinée des structures cristallines.
- N° 70 — **Vigier G.** (1983) — Contribution à l'analyse du comportement des roches et des bancs en conditions minières. Le cas des formations salifères.
- N° 71, 72, 73 — **Nahon D. et Noack Y.** (1983) — Colloque international CNRS, Paris, 4-7 juillet 1983. Pétrologie des altérations et des sols. Volume I (n° 71) : Pétrologie expérimentale. Volume II (n° 72) : Pétrologie des séquences naturelles. Volume III (n° 73) : Pédologie - Pétrologie appliquée aux substances utiles (ore deposits).
- N° 74 — **Decarreau A.** (1983) — Etude expérimentale de la cristallogenèse des smectites. Mesures des coefficients de partage smectite trioctaédrique - solution aqueuse pour les métaux M^{2+} de la première série de transition.
- N° 75 — **Schaaf A.** (1984) — Les Radiolaires du Crétacé inférieur et moyen : biologie et systématique.
- N° 76 — **Gueddari M.** (1984) — Géochimie et thermodynamique des évaporites continentales. Etude du Lac Natron en Tanzanie et du Chott el Jerid en Tunisie.
- N° 77 — **Lucas J. et Prévôt L.** (1985) — Phosphorites. Sixth international field-workshop and seminar on phosphorites. I.G.C.P. 156, oct.-nov. 1983.
- N° 78 — **Gauthier-Lafaye F.** (1986) — Les gisements d'uranium du Gabon et les réacteurs d'Oklo. Modèle métallogénique de gîtes à fortes teneurs du Protérozoïque inférieur.
- N° 79 — **Vallès V.** (1987) — Modélisation des transferts d'eau et de sels dans un sol argileux. Application au calcul des doses d'irrigation.
- N° 80 — **Kam M.** (1988) — Simulation physico-chimique de l'évolution hydrothermale des milieux poreux ou fissurés.
- N° 81 — **Trolard F.** (1988) — Physico-chimie des cuirasses latéritiques. Domaines de stabilité des oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium.
- N° 82 — **Duplay J.** (1989) — Géochimie des argiles et géothermométrie des populations minérales de particules.
- N° 83 et 84 — **Gélard J.P. et Beauchamp J.** (éd.) (1989) — Colloque franco-marocain de Géologie. Strasbourg, 24-26 mai 1989. Volume I : Cycles précambriens et cycle hercynien. Cycle alpin (début). Volume II : Cycle alpin (fin). Quaternaire.
- N° 85 à 89 — **Farmer V.C. and Tardy Y.** (éd.) (1990) — Proceedings of the 9th International Clay Conference, Strasbourg, 1989. Volume I (n° 85) : Clay-organic interactions. Clay minerals in soils. Volume II (n° 86) : Surface chemistry. Structure and mixed layering of clays. Volume III (n° 87) : Geochemistry of clays. Nuclear waste disposal. Volume IV (n° 88) : Clays in sediments. Diagenesis and hydrothermalism. Volume V (n° 89) : Industrial applications of clays. Analytical techniques and teaching of clay mineralogy.
- N° 90 — **Mertz J.D.** (1991) — Rôle des structures de porosité dans des propriétés de transport. Application aux grès du Buntsandstein et du Brent (Alwyn, Mer du Nord).
- N° 91 — **Benedetti M.** (1991) — Géochimie de l'or : mécanismes de transport et de dépôt.

La revue SCIENCES GÉOLOGIQUES (Bulletin et Mémoires) remplace et continue sans changement de format ni de numérotation le BULLETIN et les MÉMOIRES DU SERVICE DE LA CARTE GÉOLOGIQUE D'ALSACE ET DE LORRAINE, échangés avec 400 périodiques scientifiques du monde.

Editions de l'Institut de Géologie
1, rue Blessig, 67084 STRASBOURG Cedex (France)

Dépôt légal :
1^{er} semestre 1992

Equipe de réalisation technique : MM. J.M. Bock (impression, photographie), A. Wendling et J.P. Schuster (assemblage, reliure)
