

LA COLONNE ECHANGEUSE D'IONS : UN MODELE POUR LA GENESE DE CERTAINS GITES STRATIFORMES DE CUIVRE¹

par

André LAMBERT²

(4 figures et 1 tableau)

RESUME.- La zonalité chalcocite-bornite-chalcopryrite-pyrite est rencontrée très fréquemment dans les gîtes stratiformes de cuivre; elle reflète un échange progressif entre le cuivre et le fer des sulfures. Cet échange est mis en parallèle avec les échanges qui se produisent dans une résine organique. La constante de l'échange Cu/Fe dans la phase sulfurée varie avec le potentiel Redox et montre des valeurs très grandes qui garantissent : 1. une fixation quantitative de Cu, 2. une séparation Cu/Fe très nette. Deux expériences originales sur papier chromatographique sont proposées pour illustrer le processus. Le modèle géologique qui est élaboré ensuite, pourrait expliquer un gisement tout en respectant le principe des causes actuelles.

ABSTRACT.- Chalcopryrite-bornite-chalcocite zoning is common in banded copper deposits and reflects an ionic exchange in the sulphides between copper and iron. This is compared with the ionic exchange in an organic resin. The Cu/Fe exchange constant varies with Eh but always shows extremely high values causing : 1. the quantitative fixation of copper, 2. a sharp separation between copper and iron. Two new experiments on chromatographic paper are presented to illustrate the process involved. The geological model studied is a possible explanation for some deposits, it emphasizes the analogy with the chromatographic column and respects the principle of actualism.

I.- INTRODUCTION

La littérature décrit de nombreux dépôts de cuivre stratiforme à travers le monde et attribue généralement leur origine à la percolation d'eaux "riches en cuivre" dans des niveaux réducteurs :

- des saumures à Kamoto (Zaire) (BARTHOLOME, 1973, 1974);
- des saumures contenant 300 ppM de cuivre à White Pine (USA) (BROWN, 1971);
- des eaux issues d'autres dépôts en Bolivie (AHLFELD & SCHERBINA, 1964).

Or, de fortes teneurs en cuivre dans les eaux ne sont jamais observées dans la nature, les valeurs les plus anormales ne dépassent pas quelques ppM et les eaux issues de gisements ont un contenu qui tombe très rapidement en-dessous de 100 ppb (RICKARD, 1974).

Cet article propose le modèle géochimique d'un dépôt qu'engendrerait le flux d'une eau faiblement anormale (100 ppbCu).

Il sera basé sur les principes de la chromatographie.

Pour fixer les idées il faut en premier lieu mettre en évidence le comportement d'une colonne de type chromatographique remplie de matériaux pyriteux.

Une approche thermodynamique permettra ensuite d'apprécier l'ordre de grandeur des équilibres en question. Les conclusions seront vérifiées expérimentalement en utilisant des lanières de papier chromatographique imprégnées de FeS ou mises en contact avec des vapeurs sulfureuses. Un modèle géologique sera construit et discuté au vu de toutes ces données.

II.- ESSAI SUR UNE COLONNE : HYPOTHESE

1.- APPROCHE QUALITATIVE (fig. 1)

Une solution neutre et oxydante d'ion Cu^{++} s'écoule à travers une colonne en verre contenant du quartz, des feldspaths et de la pyrite finement dispersée.

Après quelques temps la pyrite se détruit au sommet de la colonne tandis que le cuivre donne des sulfures brillants sous cette zone.

Cette destruction est déjà un phénomène chromatographique : la solution oxyde la pyrite, emporte les ions

1 Communication présentée et manuscrit déposé le 6 juin 1978.

2 *Geologue/Natural Resources Consultants, 18 Square de Meeus, 1040 Bruxelles.*

Fe^{++} et SO_4^- , son Eh tombe et elle devient inerte pour les sections inférieures. Cette destruction évolue comme la fixation dans la colonne d'un ion ayant une affinité infinie pour la résine, la bloque et pousse devant lui les autres ions vers le bas.

L'enrichissement en cuivre est très net sous cette limite et le sulfure est rapidement "saturé" par le cuivre; le cuivre est d'abord présent en traces dans le sulfure de fer, la chalcopirite apparaît ensuite en équilibre avec la pyrite cuprifère ... les autres sulfures apparaissent lorsque l'écoulement continue.

La solution est oxydante au sommet de la colonne tandis qu'à la sortie (effluent) elle est en équilibre avec la pyrite et est réductrice. Il y a donc un gradient du potentiel oxydo-réducteur à l'intérieur de la colonne.

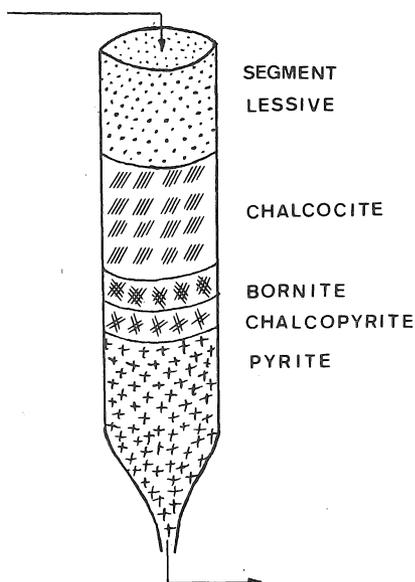
2.- EVALUATION DES EQUILIBRES

Les équilibres ont été calculés à partir des énergies libres standard de formation; les énergies libres de la bornite et de la chalcopirite ont été appréciées à partir des diagrammes de stabilité (GARRELS & CHRIST, 1965).

f° chalcopirite : - 42,4 Cal

f° bornite : - 84,8 Cal

Ces valeurs concordent avec celles de P. BARTHOLOME (1958). On suppose que l'écoulement dans la colonne est suffisamment lent pour que l'équilibre soit atteint.

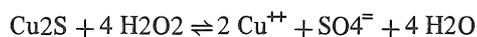


Conditions Eh-pH

BAAS et autres, 1960, ont montré que les eaux souterraines se distribuent entre pH et 7 et 8 et Eh + 0,4 - a - 0,3 à l'intérieur d'un diagramme Eh-pH. Le pH est tamponné par l'hydrolyse des constituants de la roche (feldspaths). Pour simplifier on supposera que le pH de la colonne est constant et égal à 7 tandis que le potentiel variera entre 0 et -0,26 V.

Dans la zone de destruction

L'eau aérée est neutre et oxydante, elle détruit les sulfures au sommet de la colonne. MOTOAKI SATO, 1969, a montré que la destruction des sulfures se faisait au détriment de l'oxygène dissous par l'intermédiaire du peroxyde plus réactionnel. La quantité moyenne de O_2 dissoute dans l'eau aérée est d'environ $2 \cdot 10^{-4}$ moles (CLARKE, 1924), elle sera consommée entièrement dans la réaction avec les sulfures. Chaque litre d'eau coulant dans la colonne détruira environ 10^{-4} moles de sulfure. Si la chalcocite est, par exemple, au sommet de la colonne, le contenu en cuivre de l'eau au sommet sera de $2 \cdot 10^{-4}$ moles :



Dans la zone de remplacement Cu/Fe

Le soufre est surtout présent sous les formes SO_4^- , H_2S et HS^- . Le rapport entre SO_4^- et H_2S peut être cal-

$[\text{Cu}/\text{S}]_r$	$[\text{Fe}/\text{S}]_r$	$[\text{Cu}]_s$	Eh
		10^{-7}	+ 0,4
2	0	$2 \cdot 10^{-4}$	0
5/4	1/4	$10^{-8,9}$	- 0,12
1/2	1/2	10^{-14}	- 0,18
0	1/2 - 1	10^{-22}	- 0,3

Figure 1.- Distribution des sulfures dans une colonne remplie de matériau pyriteux, en fonction du potentiel oxydo-réducteur Eh.

$(\text{Cu}/\text{S})_r$ = rapport Cuivre-soufre dans les sulfures

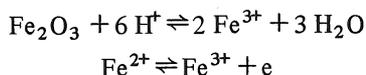
$(\text{Fe}/\text{S})_r$ = rapport fer-soufre dans les sulfures

$(\text{Cu})_s$ = concentration molaire des ions Cu dans la solution.

culé grâce à l'équilibre $H_2S + 4H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e$. MICHAIR & ALLEGRE, 1969, déconseillent de recourir à cet équilibre pour le calcul car l'équilibre n'est pas atteint lorsque la réaction va dans le sens de la réduction; il est utilisé ici cependant car le sens de la réaction dans la colonne va vers une oxydation.

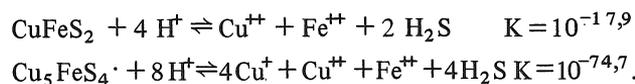
Le tableau 1 donne les concentrations en H₂S dissous à différents Eh (concentration totale des espèces dissoutes : 10⁻⁴ moles/litre).

Les concentrations de Fe²⁺ et Fe³⁺ sont contrôlées par les équilibres suivants :



Il donne aussi la concentration de Fe²⁺ à différents Eh.

Les équilibres entre les sulfures et leurs produits en solution sont calculés à partir d'équilibres du type suivant :



Les concentrations des différents ions en équilibre avec leurs sulfures est présentée à la table 1 en fonction de Eh.

3.- INTERPRETATION DES EQUILIBRES

Sulfures de cuivre

Grâce à la table 1 il est possible de prédire quel sulfure apparaîtra à un Eh donné : le plus stable est celui qui est en équilibre avec la plus basse concentration en ions Cu dans le liquide environnant.

De Eh - 0,02 à - 0,12 c'est la chalcocite qui se forme
 - 0,12 à - 0,18 c'est la bornite
 - 0,18 à - 0,26 la chalcocite apparaît

Pour faire apparaître la covellite il faudrait abaisser le potentiel Redox ou augmenter le pH. Les minéraux du type digénite qui sont plus probablement en déséquilibre et sont non-stoechiométriques, doivent se placer à proximité de la covellite (GARRELS & CHRIST, 1965, p. 132).

Il n'existe pas de donnée pour servir de base au calcul des équilibres complexes entre une solution et un mélange de sulfures : par exemple une pyrite cuprifère et une chalcopyrite déficitaire en Cu. On peut cependant apprécier la constante d'échange Cu/Fe à certains points de la colonne où la composition du sulfure est simple :



Si Eh = -0,16 V la bornite est présente et la constante d'échange vaut : $K_{ech} = 10^{5,15}$.

Eh = - 0,25 V la chalcopyrite apparaît, la constante d'échange vaut : $K_{ech} = 10^{15,1}$.

On voit donc que la constante de l'équilibre d'échange Cu/Fe augmente vers le bas et montre de très fortes valeurs qui traduisent la forte affinité des sulfures pour le cuivre.

La théorie des fronts de permutation (TREMIL-LON, 1956) montre que lorsque $K \geq 1$ le front de séparation entre deux ions est net et acquiert un profil stationnaire; lorsque $K \geq 2$ la teneur du constituant fixé tombe rapidement à zéro, à quelques centimètres en-dessous de la zone de saturation. La grande valeur de

Tableau 1.- Concentration de différents ions en équilibre avec leurs sulfures A pH = 7 et différents Eh. (logarithmes)
 Cpy = calcopyrite, Bn = bornite, Cc = chalcocite, Co = covellite

Eh	-0,02	-0,04	-0,06	-0,08	-0,1	-0,12	-0,14	-0,16	-0,18	-0,2	-0,22	-0,24	-0,26
Fe ⁺⁺	-11,8	-11,5	-11,1	-10,8	-10,4	-10,1	-9,8	-9,4	-9,2	-8,78	-8,4	-8,17	-7,7
H ₂ S	-30,6	-27,9	-25,2	-22,4	-19,8	-17,1	-14,4	-11,6	-8,9	-6,2	-4	-4	-4
Cu ⁺ Cpy	+27	+24,6	+19,1	+13,6	+8,2	+6,3	-2,4	-8	-13,4	-18,8	-23,2	-23,2	-22
Cu ⁺ En		-0,87	-3,04	-5,28	-9	-9,58	-11,7	-13,9	-16,1	-18,2	-20	-20	-16,8
Cu ⁺ Cc	-4,3	-5,6	-6,6	-7,8	-8,9	-10,2	-11,3	-12,5	-13,7	-14,9	-15,8	-15,5	-15,5
Cu ⁺ Co	4,3	1,9	-0,5	-2,9	-5,2	-7,6	-9,9	-12,3	-14,6	-17	-18,8	-18,5	-18,2
Ni ⁺⁺ NiS	17,6	14,4	11,7	8,91	6,31	3,56	0,92	-1,86	-4,5	-7,3	-9,5	-9,5	-9,5
Co ⁺⁺ CoS	16,2	13,5	10,8	8	5,46	2,71	0,06	-2,71	-5,4	-8,1	-10,3	-10,3	-10,3
Pb ⁺⁺ Gn	23,4	20,7	18	15,2	12,6	9,86	7,2	4,44	1,72	0,99	-3,19	-3,19	-3,19
Ag ⁺ Ag ₂ S	-6,53	-7,7	-9,05	-10,4	-11,7	-13,1	-14,4	-15,8	-17,2	-18,5	-19,6	-19	-19,6

la constante d'échange Cu/Fe provoque donc la fixation quantitative du cuivre : même s'il s'agit de quelques ppb.

Les autres sulfures

Le tableau 1 montre que les autres ions métalliques, sauf l'argent, ont une concentration appréciable d'ions en équilibre avec leur sulfures. Si leur concentration est plus basse que celle indiquée dans le tableau, ils ne seront pas retenus par la colonne.

III.- EXPERIMENTATION

Les expériences réalisées précédemment ont abordé le problème de la genèse des laies de sulfures par le biais des processus de diffusion ionique.

LAMBERT & BUBELA (1970) ont produit artificiellement des concentrations stratifiées, en faisant diffuser des ions métalliques et des ions sulfureux en sens inverse à travers des couches synthétiques de calcaire, de schistes ... SPAIN et autres (1954) font diffuser des ions métalliques dans un gel d'agar contenant du sulfure d'ammonium; les ions métalliques se distribuent comme suit à partir de la limite du gel vers le bas : Sn^{4+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , $\text{Sb}^{3+,5+}$, $\text{As}^{3+,5+}$, Zn^{2+} , Mo^{6+} .

Les expériences proposées ici se basent sur un écoulement chromatographique dans un milieu poreux et réducteur. Cette approche va permettre de faire intervenir un écoulement appréciable de liquide dans un intervalle de temps relativement court et par là un contenu en métal important.

1.- EXPERIENCE AVEC UN PAPIER ENROBE

DE FeS (fig. 2)

- Découper deux lanières de 30 x 3 cm dans du papier Wathman n° 1 pour chromatographie,
- tremper 20 cm de chaque papier dans une solution saturée de FeCl_2 , laisser sécher,
- exposer les papiers aux vapeurs de sulfure d'ammonium dans un vase clos, le papier noircit et le chlorure est transformé en sulfure,
- retirer les papiers et les placer immédiatement l'un contre l'autre entre deux plaques de verre de 20x4cm afin d'éviter leur oxydation à l'air; étanchéiser l'ensemble en laissant une ouverture de 3 cm à la partie inférieure,
- l'ensemble est amorcé avec de l'eau désionisée.



Figure 2.- Ecoulement à travers un papier chromatographique enrobé de sulfure de fer.

1. papier Whatman n° 1
2. plaques de verre protectrices pour éviter l'oxydation
3. zone de destruction des sulfures
4. sulfure noir mat (Chalcocite ?)
5. sulfures brillants ou irisés
6. papier pyriteux intact.

On trempe ensuite la partie non enrobée du papier dans un récipient surélevé qui contient de l'eau préparée avec 100 ppb de Cuivre. L'écoulement qui s'établit dans le papier est de l'ordre de 75cc par jour.

- Après plusieurs jours d'écoulement on peut constater les phénomènes suivants :
 - la zone de destruction prévue est de l'ordre de quelques mm, elle ne montre plus que des sulfures de cuivre gris noir diffus,
 - la zone saturée est large d'environ 1 cm 1/2, elle est occupée par un sulfure de cuivre gris-noir (chalcocite ?),
 - entre cette zone et la pyrite intacte existe une frange de quelques mm occupée par des sulfures à éclat métallique ou irisé (bornite, chalcopyrite?), c'est la zone d'échange,
 - la transition entre cette zone et la pyrite intacte est brutale.
- L'expérience peut être poursuivie plus longtemps.

2.- EXPERIENCE AVEC DU SULFURE D'AMONIUM (fig. 3)

- Déposer au fond d'un becher de 1 l, un cristalliseur de 20cc contenant 10cc de (NH₄)₂Sx concentré.
- Recouvrir le becher avec une feuille de plastique.
- Inciser un trait de 3 cm dans le plastique à 1 cm du bord du becher et introduire dans cette ouverture deux lanières de papier Whatman n° 1 de 30 x 3 cm.
- Lorsque l'on humecte les papiers, ils se collent l'un à l'autre, l'espace capillaire entre les deux va intervenir très fort dans le débit du système.
- Il suffit ensuite de déposer sur le plastique du becher un récipient contenant 100 cc d'une solution connue (ex. 100ppb de Cu, Pb, Zn, Ni. Co, Fe, U, V, Mo) et d'amorcer le système. Le liquide s'écoule dans le papier et abandonne les ions métalliques au niveau où il entre en contact avec les vapeurs du sulfure d'ammonium.
- Après 1 jour environ les papiers ont aspiré les 100cc de la solution dans le becher et on peut voir différentes taches au niveau du contact avec les vapeurs.

L'ordre de succession des "spots" vers le bas est le suivant :

- U + V : oxydes bruns noirs
- Mo : sulfure jaune
- Ni : oxydes (?) bleu
- Cu : sulfure gris brun
- Co : sulfure noir
- Fe : sulfure verdâtre disparaissant à l'air
- Pb : sulfure brun
- Zn : oxyde (?) ou sulfure incolore

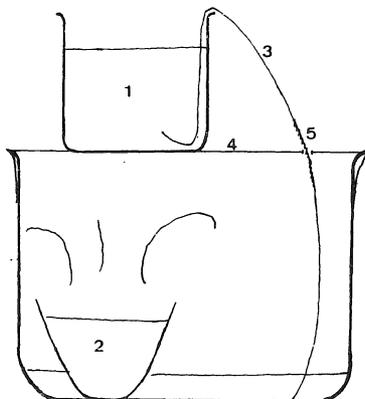


Figure 3.- Ecoulement dans un papier en contact avec les vapeurs de sulfure d'ammonium. 1. eau contenant 100ppb Cu; 2. sulfure d'ammonium; 3. lanières de papier; 4. plastique recouvrant le becher de 1 l; 5. zone de précipitation des divers sulfures.

- On peut contrôler la nature des ions par différents tests :

- U : ferrocyanure
- V : H₂SO₄ + H₂O₂
- Pb, Zn : Dithizone

IV.- MODELE GEOLOGIQUE (fig. 4)

Soit une couche de grès pyriteux et perméable, incluse dans une série imperméable. La couche affleure sous un plan d'eau et montre les caractéristiques suivantes :

- épaisseur 10 m.
- pendage 1 0/o
- perméabilité relative : 1m/h.

Elle contient 100 kg de pyrite au mètre cube et 45 ppm de cuivre extractible (à froid).

L'eau qui percole contient 100 ppb de cuivre et quelques ppb d'autres métaux tels Ni, Co, Ag, Pb, Zn ... L'environnement tectonique et géothermique est tel que le système hydraulique est ouvert : l'eau s'écoule en aval dans un autre réservoir ou retourne vers la surface par convection. En prenant de tels paramètres la vitesse de l'écoulement dans la couche sera de 1 cm par heure (1 mètre/ heure x 1 0/o).

Pendant un an

Le débit annuel dans une section transversale de 1 m² sera de 87,6 m³. Il a été estimé plus haut (II.3) qu'un litre d'eau atmosphérique détruit jusqu'à 10⁻⁴ moles de sulfure, soit 12 mg de pyrite. Dans un tube de 1 m² de section parallèle à l'écoulement 1.051 g de pyrite seront détruits par an.

La zone oxydée migrera donc de 1,051 cm par an.

Après 100.000 ans

La zone lessivée est large de 1.051 mètres. Le débit total dans chaque mètre carré de section transversale est de 8,76 10⁶ mètres cubes. La quantité de cuivre fixée dans le tube de section 1 m² provient :

- du cuivre contenu dans l'eau au départ
(8,76 10⁹ x 10⁻⁷) 876 kilos
- du cuivre lessivé en amont dans la couche
(1,051 x 10⁶ x 2,7 x 4,5 x 10⁻⁵) . 132 kilos

TOTAL 1.008 kilos

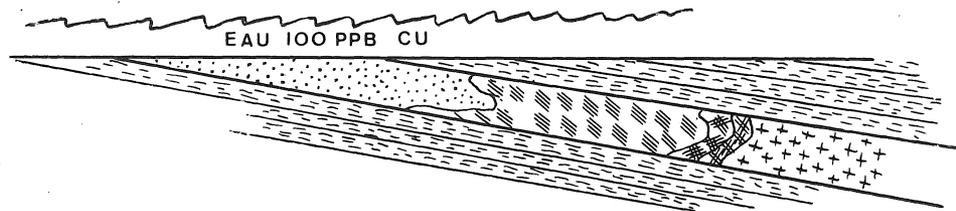


Figure 4.- Modèle géologique d'une couche perméable et pyriteuse immergée sous une eau contenant 100ppb de Cu.

Cette tonne de cuivre sera fixée sous forme de chalcocite, digénite, bornite et chalcopyrite.

Si les conditions citées plus haut se vérifient dans une extension longitudinale de 1.000 mètres, le gisement formé représenterait 10.080 tonnes de cuivre.

Dans la zone où toute la pyrite est remplacée par de la chalcocite la teneur pourra atteindre 7,5 % de Cu. L'argent sera concentré en amont de la couche et le cobalt en aval. En amont du gisement il y aura peut-être une anomalie géochimique provoquée par un des éléments suivants : U, V, Mo, Ni. En aval du gisement, si le potentiel redox est très réducteur, il y aura des anomalies PbZn.

V.- CONCLUSIONS

Le modèle proposé est en bon accord avec les données thermodynamiques disponibles; il s'appuie sur la théorie des fronts de permutation en chromatographie.

La simulation d'une couche au moyen de lanières de papier a donné les résultats prévus malgré la vitesse importante de l'écoulement (50 cm/heure), ce qui témoigne de la grande vitesse des réactions considérées.

Le processus est globalement analogue à celui de la cémentation du cuivre dans les zones oxydées des gisements (BLAIN & ANDREW, 1977). Le modèle met en évidence et explique la zonalité des sulfures de Cu à l'échelle du gisement et de la section polie (remplacements). Il respecte le principe des causes actuelles car tous les paramètres invoqués sont à la mesure de ceux de la nature actuelle.

Le contexte géologique choisi est fort proche de celui qui est susceptible d'engendrer les roll-fronts d'Uranium. On peut dégager quelques guides de prospection si l'on suppose que le modèle est transposable dans la nature :

- 1 chercher une couche réductrice, qui fut perméable durant la diagenèse dans une série imperméable;
- 2 rechercher les endroits où un écoulement aurait été possible, discordance, pénéc concordance, zone de faille ...
- 3 s'il y a des minéraux oxydés de Cu présents, des anomalies U, V, Mo, Ni, il faut évaluer la direction possible du flux et chercher en aval;
- 4 les fronts étant brusques il n'y aura pas de queue géochimique en cuivre en aval, il y aura peut-être des anomalies Pb-Zn;
- 5 la frange amont du gisement sera riche en argent et la frange aval en cobalt (dans les phases sulfurées).

BIBLIOGRAPHIE

- BAAS BECKING, I.G.M., KAPLAN, I.R. & MOORE, D., 1960. Limits of the natural environment in terms of pH and oxydo-reduction potentials. *Journ. Geol.* 68 : 243.
- BARTHOLOME, P., 1958. On the paragenesis of copper ores. Editions de l'université Léopoldville : *Studia Universitatis Lovanium.*
- BARTHOLOME, P., EVRARD, P., KATEKESHA, F., LOPEZ RUIZ, J. & NGONGO, M., 1972. Diagenetic ore forming processes at Kamoto, Katanga, Republic of the Congo. In : *ores in sediments* ed. by G.C. AMSTUTZ & A.J. BERNARD. Springer Verlag : 21-41.
- BARTHOLOME, P., 1974. On the diagenetic formation of ores in sedimentary beds with special reference to Kamoto, Shaba, Zaïre. *Centenaire de la Société Géologique de Belgique. Gisements stratiformes et provinces cuprifères.* Liège : 203-213.
- BLAIN, C.F. & ANDREW, R.L. Weathering and the evaluation of gossans in mineral exploration. *Minerals Sci. Engng.*, 9(3), July 1977.
- CLARKE, 1924. The data of Geochemistry. *U.S. Geol. Bull.* 770.
- GARRELS, F. & CHRIST, C., 1965. *Solutions, minerals and equilibria.* Freeman. San Francisco.

- LAMBERT, J.B. & BUBELA, B., 1970. Banded sulphides ores, the experimental production of monomineralic sulphide bands in sediments. *Mineral Deposita (Berl)* 5 : 97-102.
- MICHARD, G. & ALLEGRE, C.J., 1969. Comportement géochimique des éléments métalliques en milieu réducteur et diagrammes (log S, pH). *Mineral Deposita (Berl)* 4 : 1-17.
- MOTOAKI SATO, 1960. Oxidation of sulphide ore bodies I. Geochemical environment in terms of Eh and pH. *Econ. Geol.* 55 : 928.
- RICKARD, D.T., 1974. Copper geochemistry, geological aspects in Centenaire, op cit.
- TREMILLON, B., 1965. Les séparations sur les résines échangeuses d'ions. Gauthier Villars, Paris.

