Mobilité de l'arsenic, liaisons arsenic-fer et spéciation de l'arsenic dans les haldes d'anciennes mines du Massif Central français

Alexandra Courtin-Nomade

▶ **To cite this version:**

Alexandra Courtin-Nomade. Mobilité de l'arsenic, liaisons arsenic-fer et spéciation de l'arsenic dans les haldes d'anciennes mines du Massif Central français. Minéralogie. Université de Limoges, 2001. Français. NNT : . tel-03351813

HAL Id: tel-03351813
https://hal.science/tel-03351813

Submitted on 22 Sep 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre: 42-2001

E.D. 158

UNIVERSITE DE LIMOGES

THESE

présentée
à l'Université de Limoges
Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Discipline : Matériaux-minéraux

par

Alexandra Courtin-Nomade

sur le sujet:

Mobilité de l'arsenic, liaisons arsenic-fer et spéciation de l'arsenic dans les haldes d'anciennes mines du Massif Central français

- Directeurs de thèse –

Pr. Hubert Bril, Géologie (L.A.S.E.H.)
Pr. Jean-Claude Bollinger, Chimie de l'eau (L.S.E.E)

Soutenue publiquement le 23 octobre 2001

- **Membres du Jury** -

M. Georges Calas	Professeur, Paris VII	Rapporteur
M. Marc Leblanc	Directeur de Recherche, CNRS, Montpellier II	Rapporteur
M. Alain Decarreau	Professeur, Poitiers	Président du jury
Mme. Béatrice Ledésert	Maître de Conférence, Lille I	Examinateur
M. Yves Moelo	Chargé de Recherche, CNRS, IMN, Nantes	Examinateur
M. Jean-Claude Bollinger	Professeur, Limoges	Co-directeur de thèse
M. Hubert Bril	Professeur, Limoges	Co-directeur de thèse

N° d'ordre: 42-2001

E.D. 158

UNIVERSITE DE LIMOGES

THESE

présentée
à l'Université de Limoges
Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Discipline : Matériaux-minéraux

par

Alexandra Courtin-Nomade

sur le sujet:

Mobilité de l'arsenic, liaisons arsenic-fer et spéciation de l'arsenic dans les haldes d'anciennes mines du Massif Central français

- Directeurs de thèse –

Pr. Hubert Bril, Géologie (L.A.S.E.H.)
Pr. Jean-Claude Bollinger, Chimie de l'eau (L.S.E.E)

Soutenue publiquement le 23 octobre 2001

- **Membres du Jury** -

M. Georges Calas	Professeur, Paris VII	Rapporteur
M. Marc Leblanc	Directeur de Recherche, CNRS, Montpellier II	Rapporteur
M. Alain Decarreau	Professeur, Poitiers	Président du jury
Mme. Béatrice Ledésert	Maître de Conférence, Lille I	Examinateur
M. Yves Moelo	Chargé de Recherche, CNRS, IMN, Nantes	Examinateur
M. Jean-Claude Bollinger	Professeur, Limoges	Co-directeur de thèse
M. Hubert Bril	Professeur, Limoges	Co-directeur de thèse

«It is uncanny thought that this lurking poison (arsenic) is everywhere about us, ready to gain unsuspected entrance to our bodies from the food we eat, the water we drink and the air we breathe »
Karl Vogel , 1928

AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé à l'Université de Limoges, au laboratoire de géologie - UMR 6532 HydrAsa-CNRS, et a bénéficié du financement PDZR (Plan au Développement des Zones Rurales) alloué par la Communauté européenne.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude à Mrs Calas, Leblanc, Moelo, Decarreau et Mme Ledésert d'avoir accepter de juger ce travail.

Après bien des pérégrinations, concours de circonstances et hasard des rencontres me firent arriver au laboratoire de géologie de Limoges. Travailler sur du minier, j'y pensais depuis longtemps ; je remercie donc très sincèrement mes deux directeurs de thèse, Hubert Bril et Jean-Claude Bollinger, de m'avoir fait confiance en m'offrant l'opportunité de réaliser mes rêves et mes ambitions par le biais de cette thèse. Merci pour votre disponibilité, votre savoir et votre simplicité.

Bien sûr, comment ne pas remercier les très nombreuses personnes qui ont partagé leurs connaissances et m'ont aidé dans la réalisation de ce travail : M. Bény : mais que serais-je devenu sans le micro-Raman, vos compétences et votre disponibilité? Gilles Trolliard : merci de m'avoir consacré de ton temps, si rare, et de m'avoir fait partager ton savoir-faire pour la novice que je suis ; merci aussi à M. Al-Shukry, Mme Casteigneau, M. Lortholary, Mrs Fialin et Rémy, M. Laval…pour leurs compétences. Une mention particulière aux personnes de l'ISTO pour leurs dépannages providentiels, toujours *in extremis*, et leur réelle gentillesse : Gilles, la démétallisation et les soirées barbecue, M Panis et les RX de dernières minutes, Mme Simone Casseault et Patricia, mes deux collaboratrices préférées de l'ICP et de l'attaque totale.

Evidemment, il y a toute l'équipe du labo que je n'oublie pas : Michel, toujours prêt à faire des belles lames même pour des échantillons aussi terribles que les miens ! Les deux J.P. : l'esprit scientifique du labo c'est çà : mélanger les genres, les compétences et les disciplines pour être performant. Merci pour votre gentillesse et vos connaissances. Milles merci aussi à Eric, Cathy, Marc…les accros de l'escalade, tannés sous le soleil mais toujours prêts pour une bière fraîche. Une pensée pour Antoine, toujours souriant, tu trouves toujours la juste expression pour les circonstances ! Si je ne te revois pas à Poitiers, peut être que cela sera à San Francisco! Mention spéciale aussi à un autre accro des falaises, Jeff, merci pour tout ce que tu sais, ta bonne humeur et pardon pour mes étourderies…je crois que je suis incorrigible ! Evidemment, Juju, compagne des mêmes galères de fin de thèse, merci pour tes petits plats et ton extrême gentillesse…Enfin, une pensée affectueuse pour Christophe, les veillées au coin de l'ordinateur (à défaut du feu !) à travailler…pour la science ? Merci d'avoir toujours été là pour mes questions bêtes, ta bonne humeur, imperturbable! Tu nous manques. Enfin je n'oublie pas Sophie et Mélanie, toujours prêtes pour mes questions en chimie, Virginie Matera, Manu (on ne dirait pas mais je crois que tu pourrais être déménageur !) et toute l'équipe d'ECO-Save pour leur moral à toute épreuve ! Bon vent et courage à vous quatre.

Tant de personnes chères à mon cœur que je veux aussi remercier : Alain (le coup d'œil du métallogéniste je ne l'oublierais pas !), sa petite famille et les soirées si sympas… ; Jérôme, Nat. et Tom, vous êtes adorables, que du bonheur à vous trois ; Encore une famille à trois, Pierre, Anne Claire et Guillaume, merci pour vos petits mails, c'est une vraie joie de vous savoir présents; Carine et Dom, vous savez bien combien vous m'êtes chers ! merci pour tous ces WE (et de nombreux autres j'espère) et soirées ; votre gentillesse est un vrai réconfort.

Enfin, mes parents si précieux, mes mots sont vains ; je tiens quand même à vous remercier plus particulièrement pour m'avoir laissé l'opportunité de voguer un peu partout en France…pour moi, la géologie c'est aussi ne pas hésiter à se déplacer…j'espère que le résultat ne vous décevra pas même si ce n'est pas *Summa perfectionis*. Un petit mot tendre pour Valou malgré les distances quelles qu'elles soient. Comment ne pas remercier aussi mes beaux-parents, ces êtres si charmants et une affectueuse pensée aux deux talentueux agrégés Jérôme et Corinne.

Bien sûr, merci à Bastien, ces trois années à te partager avec la science ont été si dures à vivre (et je ne parle pas de celle qui s'annonce !) Merci d'avoir su trouver les mots. J'espère que notre avenir sera le reflet de nos sacrifices, il ne peut être fait que de bonheur en le partageant à tes côtés.

SOMMAIRE

SOMMAIRE I – V

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

CHAPITRE I : SYNTHÈSES BIBLIOGRAPHIQUES : DRAINAGES ACIDES DE MINES (AMD), GÉOCHIMIE DE L'ARSENIC, COMPLEXATION AVEC LES OXYHYDROXYDES DE FER -

I – Oxydation des sulfures et Drainages Acides de Mines (AMD) 5

II - Géochimie de l'arsenic 7

II.1 - Distribution de As en milieu naturel – Equilibre solide/solution 7

II.2 - Concentration et spéciation de l'arsenic en solution aqueuse 9

II.3 - Comportement de l'arsenic dans les sols et les sédiments 10

III - Relations arsenic – fer 11

III.1 Les oxydes de fer 11

III.1.1 – Solubilité des « oxydes » de fer 13

III.1.2 – Oxydation/réduction des oxydes de fer en milieu naturel 14

III.1.3 – Chimie de surface des oxydes de fer 15

III.2 Adsorption de l'arsenic sur des « oxydes » de fer 16

III.2.1 – Adsorption sur des oxydes de fer amorphes 18

III.2.2 – Adsorption sur des oxydes de fer cristallisés 18

III.2.3 – Formation de complexes de surface As(III) ou As(V)/ Fe(III) 19

IV – Conclusion 20

CHAPITRE II : DESCRIPTION DES SITES ET DES MATÉRIAUX ÉTUDIÉS

I – Site de Cheni 21

I.1 - Configuration des haldes 21

I.2 – Nature des stériles 22

I.3 – Présence d'encroûtements ferro-arséniés 25

II- Site d'Enguialès 30

II.1 - Configuration des haldes 32

II.2 – Nature des stériles 34

II.3 - Les alios 36

II.3.1 - Nature et origine d'un alios 36

II.3.2 - Chimie et minéralogie des alios 37

II.3.3 - Agencement des alios au sein des haldes 42

III – Site de La Petite Faye 45

III.1 - Configuration des haldes 45

III.2 – Nature des stériles 47

IV – Conclusion 50

CHAPITRE III : ALTÉRATION SUPERGÈNE DES SULFURES – PREMIERS STADES D'EVOLUTION DES HALDES DE MINE

I – Caractérisation des sulfures et rétrospective sur l'étude de leur altération 53

I.1 – Caractérisation des sulfures au sein des trois sites 53

I.2 - Travaux antérieurs sur l'altération des sulfures 54

II - Observations morphologiques : microscopie et MEB 55

III - Caractérisation des phases secondaires : microscopie (MEB), microspectrométrie Raman et analyses microsonde (EPMA) 58

III.1 - Phase grise 59

III.2 – Phase résineuse 61

III.3 – Phase floconneuse 66

III.4 – Phase brun-rouge 68

IV – Discussion et conclusion 73

CHAPITRE IV : CARACTERISATION DU PIEGEAGE DE As ET Fe AU SEIN DE PHASES SECONDAIRES - STADES AVANCES D'EVOLUTION DES SYSTEMES

I – Nomenclature utilisée 79

II – Caractérisation des phases et minéraux porteurs d'arsenic 80

II.1 – Cheni 80

II.2 – Enguialès 83

II.2.1 – Description morphologique et cristallographique 83

II.2.2 – Etude cristallographique de la phase résineuse : phase amorphe ou cristallisée? 100

II.2.3 Traitement statistique des données EPMA 104

II.2.4 – L'arsenic associé aux phases bismuthées 122

II.3 – La Petite Faye 125

II.3.1 – Cas général du piégeage de As au sein des principales phases 125

II.3.2 – Cas particulier de phases fixant As : les « flocons » 136

II.4 - Synthèse sur la minéralogie et la chimie des différentes phases 139

III – Discussion et conclusion 142

Evolution of Arsenic Ironpan Developed within Tailings of a Former Metallic Mine – Enguialès, Aveyron, France - (Soumis: *Applied Geochemistry*) 147 à 174

CHAPITRE V : DOMAINE DE STABILITÉ DES PORTEURS DE As - CAS DE LA PETITE FAYE ET D'ENGUIALES –

I - Stabilité des minéraux porteurs d'arsenic 175

I.1 – Le site d'Enguialès 175

I.2 – Le site de la Petite Faye 178

II – Etude hydrogéochimique des eaux de la Petite Faye – Zone 1 180

III - pHpznc des alios d'Enguialès 181

III.1 Définition du pHpznc 181

III.2 – Titrations potentiométriques de surface des alios 184

IV – Étude de solubilité de As et Fe au sein des alios – Essais de lixiviation 187

V – Conclusion 190

Comparaison du piégeage et relargage d'Eléments Traces Métalliques (ETM) dans d'anciennes haldes de mines – Effets des conditions de milieu - (Soumis : *Bulletin de la Société Géologique de France)* 193 à 212

CHAPITRE VI : ÉTUDE DU SYSTÈME HYDROGRAPHIQUE EN AVAL DES HALDES D'ENGUIALÈS - CAS D'UN DRAINAGE ACIDE DE MINE À FORTES CONCENTRATIONS EN As - RÉACTIONS À L'INTERFACE SOLIDE/SOLUTION -

I – Le réseau hydrographique en aval des haldes d'Enguialès 213

I.1 – Configuration générale et chimie de l'eau 213

I.2 – Chimie et minéralogie du dépôt ocre 214

I.3 – Synthèse des processus mis en jeu à l'Interface solide/solution 218

I.3.1 – Contrôle des concentrations en métaux en solution 218

I.3.2 – Equilibre à l'interface solide/solution 219

II – Solubilité du dépôt ocre – expérimentation en réacteurs fermés 221

III – Conclusion 226

Acid Mine Drainage and the Chemical Attenuation Efficiency of Neo-formed As-Fe-Bearing Materials - (Soumis : *Journal of Environmental Quality*) 227 à 246

CONCLUSION GÉNÉRALE 247

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 255

ANNEXE I – OUTILS & MÉTHODES 269

Préparation des échantillons 269
Préparation des lames minces 269
Séparations granulométriques 269
Séparations électromagnétiques basse densité 269
Caractérisation chimique et minéralogique des échantillons 270
Composition chimique des échantillons 270
Détermination du pH dans les solides 270
Détermination du pHpznc (potentiel de charge nulle) 271
Diffraction des rayons X (DRX) 272
Microscopie optique 273
Expériences thermomagnétiques 273
Micro-analyse et micro-imagerie électroniques (microsonde électronique, MEB et MET) 273
Spectrométrie et microspectrométrie (IRTF et microspectrométrie Raman) 275
Extractions chimiques 276
Expériences de lixiviation 276
Analyses statistiques des données de composition 277

ANNEXE II – DONNÉES EPMA, MICRO-RAMAN ET THERMODYNAMIQUES 283
Données de composition EPMA - Chapitre III 283
Données micro-Raman 295
Données de composition EPMA - Chapitre III (suite) & IV 300
Résultats des extractions séquentielles 369
Données thermodynamiques 370

- INTRODUCTION GÉNÉRALE –

L'arsenic est un métalloïde dont l'abondance dans la croûte terrestre est de l'ordre de 1,7 $mg.kg^{-1}$ (Wedepohl, 1995). Il possède des propriétés chimiques métalliques ou non-métalliques suivant son environnement et donc son degré d'oxydation : les espèces les plus fréquentes dans la nature sont +5 (arséniate), +3 (arsénite et MMAA), +1 (acide diméthylarsinique ou acide cacodylique DMAA). La toxicité de ces formes de As dépend de leur spéciation ; ainsi les arsénites sont beaucoup plus toxiques que les arséniates (Webb, 1966; Apte *et al.*, 1986). La contamination des eaux ou des sols par l'arsenic est devenu un problème important dans de nombreux pays. Cette pollution est souvent le résultat de la lixiviation des stériles miniers (*e.g.* USA, Canada, Japon, Australie…), et plus récemment, elle a été mise en évidence dans les aquifères utilisés pour l'eau potable (*e.g.* USA, Bangladesh, Nouvelle Zélande…) dont l'origine peut être naturelle (fond géochimique élevé) ou attribuée à l'utilisation intensive de pesticides (environ 20 000 tonnes/an aux USA).

Les concentrations d'As en solution supérieures à 0,05 mg/L engendrent des risques de cancers du poumon et de la vessie. Alors que la norme de sécurité fixée par l'OMS en 1993 est de 0,01 mg/L d'As, certains pays comme les USA refusent encore de l'appliquer et restent à l'ancienne norme de 1963 fixée à 0,05 mg/L. Pourtant, l'arsenic tue : environ 250 000 décès entre 1998 et 2000, dus notamment à la recrudescence d'affections par intoxication à cet élément (*e.g.* Bangladesh, USA, Chine, Inde). En France, ces problèmes sont moindres mais des concentrations en As très supérieures aux normes de l'OMS sont encore mesurées (*e.g.* puits à 3 mg/L de As à Nantes – Juin 2001).

L'activité minière, principale source de contamination par As en France, a été très développée à la fin du 19ème et au début du 20ème siècle, notamment dans le Massif Central. Elle a quasiment disparu de nos jours mais les travaux de réhabilitation de sites qui devraient systématiquement suivre, sont encore trop rarement entrepris. Les haldes de mines qui résultent de l'extraction du minerai, quelqu'il soit (W, Au, Sn, U…), sont généralement très riches en sulfures (arsénopyrite, pyrite, chalcopyrite, pyrrhotite…). Parce qu'ils sont composés d'éléments souvent toxiques (As, Pb, S…), il est important de comprendre comment leur altération conduit à la re-mobilisation de ces éléments. En effet, la mise en conditions atmosphériques des sulfures peut entraîner des pollutions multiformes caractérisées par les drainages acides de mines (AMD) (Ritchie, 1994), une remobilisation des éléments toxiques (As, S, Pb...) (Webster *et al.*, 1994), une pollution potentielle due à la présence de ces éléments immobilisés dans les sédiments, les sols, par piégeage plus ou moins stable (Hudson-Edwards *et al.*, 1999). Les activités minières et connexes posent donc le problème du relargage des éléments traces métalliques (ETM) dans l'environnement, *i.e.* dans

les eaux superficielles ou souterraines et dans la biosphère. Selon la position des sites concernés par rapport à leur environnement (topographie, climat, perméabilité, nature de la roche-mère, végétation, type de percolation de l'eau, mais aussi nature des travaux, mode d'exploitation…), selon la nature des activités connexes, c'est l'un ou l'autre de ces cas qui dominera (H. Bril et J.P. Floc'h, *comm. pers.*)

L'un des aspects majeurs de leur immobilisation est la formation de nouvelles phases solides stables thermodynamiquement dans des conditions oxydantes (Webster *et al.*, 1994).

Le but de ce travail est d'étudier plusieurs sites miniers présentant des caractéristiques distinctes (géochimie, configuration des haldes…), de déterminer quelles sont les phases secondaires générées par l'altération des sulfures à tous les stades de leur évolution jusqu'à leur totale oxydation, et surtout de connaître toutes les étapes de remobilisation - relargage/piégeage – de As qui en résultent. Pour cela nous avons étudier des systèmes dans leur globalité mais aussi en nous focalisant sur des micro-domaines ; ces travaux ont été menés en observant les stériles de l'échelle macroscopique à nanoscopique, en privilégiant l'étude des relations entre les phases solides, afin de proposer un modèle global du comportement de As au cours de l'évolution des haldes de mines.

Les affinités de liaison *fer-arsenic* sont bien connues et ont été très largement étudiées par le passé (Pierce et Moore, 1982 ; Waychunas *et al.*, 1993 ; Sun et Doner, 1996); il en résulte une littérature très abondante permettant d'obtenir une vision d'ensemble des phénomènes à l'origine de ces affinités. Ainsi, dans un premier temps, une synthèse de ces travaux, qui ne peut être exhaustive, est présentée afin de mieux situer notre problématique d'étude par rapport aux autres travaux abordant la même thématique (Chap. I).

Dans un second temps, nous présenterons les différents sites étudiés et nous expliciterons nos choix (Chap. II). Pour cela les résultats d'une étude globale des trois haldes, à l'échelle macroscopique, seront exposés : caractéristiques géochimiques (*e.g.* conditions pH/Eh, composition chimique en analyses roche totale), minéralogiques (*e.g.* DRX, MEB), paramètres physiques (*e.g.* configuration des haldes, granulométrie)…

Les données issues de ces travaux seront suivies de deux parties consacrées à l'étude des systèmes à l'échelle microscopique, en considérant les différents étapes dans l'évolution des stériles :

- Tout d'abord, les premiers degrés d'altération auxquels sont soumis les stériles, et plus particulièrement l'altération des sulfures, sont présentés (Chap. III). Par l'étude du comportement de As au cours de cette altération, et en examinant les différents stades de remobilisation/reprécipitation de cet élément, nous proposons un schéma général de l'oxydation des sulfures et des produits de néo-formation qu'elle génère. Ce travail se base sur des études de caractérisation complémentaires (microscopie électronique à balayage – MEB - couplé à un système d'analyse chimique ponctuelle – EDS -, microsonde électronique – EPMA -, micro-Raman…).
- Une seconde partie est consacrée aux épisodes plus évolués d'altération des haldes au niveau lesquelles les sulfures ont été largement oxydés (Chap. IV) ; il s'agit d'étudier des environnements dépourvus de sulfures et de déterminer quelles sont les phases secondaires qui en résultent, comment est réparti As au sein de ces phases et quel rôle joue Fe dans le piégeage de As. Pour cela les phases sont caractérisées par DRX, MEB + EDS, MET + analyses chimiques, micro-Raman, analyses EPMA + WDS testées par des méthodes statistiques (ACP/AFD + tests de probabilité).

Après avoir caractérisé les phases néo-formées qui piègent As, une étude sur la stabilité de cette immobilisation est proposée (Chap. V). Elle se base à la fois sur les résultats de travaux antérieurs complétés par un suivi hydrologique ou par des études prospectives que nous avons réalisées en laboratoire au moyen de tests de lixiviation statiques (« batch ») menés sur les stériles (tests de lixiviation précédés de la détermination des charges de surface et des pHpznc des matériaux étudiés).

Enfin, les haldes étudiées n'étant pas circonscrites à un milieu clos et isolé, une étude de la dispersion des « ETM » dans le milieu environnant est présentée. Elle concerne le système le plus ouvert et comprend un suivi hydrologique, l'étude de solides et celle des processus à l'interface solide/solution (Chap. VI). Des tests de lixiviation sur les solides sont également entrepris selon des paramètres les plus proches des conditions actuelles du site.

De ces résultats complémentaires, nous proposons en conclusion générale un modèle original d'altération des stériles riches en sulfures, dans un environnement non carbonaté, applicable quel que soit le site minier considéré.

Enfin, les divers outils et méthodes utilisés pour la réalisation de ce travail, ainsi que l'ensemble des analyses EPMA sont proposés en annexes (I et II respectivement).

CHAPITRE I

- SYNTHÈSES BIBLIOGRAPHIQUES : DRAINAGES ACIDES DE MINES (AMD), GÉOCHIMIE DE L'ARSENIC, COMPLEXATION AVEC LES OXYHYDROXYDES DE FER -

Les exploitations minières et les déchets polluants qu'elles génèrent sont un problème majeur pour l'environnement. Les haldes de mines constituent les réservoirs de dépôt des stériles, résidus de minerais sans intérêt économique, et ont un impact paysager très négatif. Sous l'action des conditions oxydantes ou réductrices du milieu naturel, les composés qui constituent ces haldes vont répondre à ces nouvelles conditions géochimiques de façons diverses. Les stériles sont souvent très riches en sulfures (pyrite, pyrrothite, chalcopyrite, arsénopyrite…). Ces minéraux, géochimiquement déstabilisés par rapport à leur milieu de formation, vont s'altérer. Les produits d'oxydation, qui résultent de ce processus, intéressent directement l'environnement, surtout quand il s'agit d'acides sulfurés ou arséniés pouvant conduire à un drainage acide des sites miniers.

L'arsenic est un de ces éléments potentiellement toxiques qui peut être remobilisé lors de l'altération des sulfures et être re-distribué dans les sédiments, les sols, l'eau… La toxicité de l'arsenic est donc une préoccupation majeure dans la surveillance des bassins de décantation et des haldes de mines, et doit être également prise en considération lors de la réhabilitation de ces sites.

I – Oxydation des sulfures et Drainages Acides de Mines (AMD) :

Le drainage acide de mines est devenu une préoccupation croissante dans le dernier quart du 20ème siècle, après que l'on ait constaté et compris les effets néfastes qu'engendre ce phénomène. L'AMD (Acid Mine Drainage) est couramment défini comme des effluents de pH acides compris entre 4 et –4 (Ritchie, 1994; Nordstrom *et al.*, 2000) provenant de la lixiviation des galeries et des haldes de mines. Cet AMD est le résultat de l'oxydation en conditions atmosphériques (*i.e.* par l'eau, l'oxygène, le dioxyde de carbone et les concentrations en Fe(III)) des sulfures, telles la pyrite (FeS_2) et la pyrrhotite (FeS) et d'autres produits, générés par ces réactions d'oxydation, et contenus dans les stériles (Shaw *et al.*, 1998). Cette oxydation des sulfures peut être catalysée par la présence de bactéries (*e.g. Thiobacillus ferrooxidans*). Lors de ces réactions, des composés riches en métaux lourds, souvent toxiques, sont mis en solution et exportés.

Les réactions chimiques décrivant l'oxydation de la pyrite et la formation de contaminants générant l'AMD peuvent être écrites selon:

$FeS_2 + 7/2\ O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2\ SO_4^{2-} + 2\ H^+$

$FeS_2 + 14\ Fe^{3+} + 8\ H_2O \rightarrow 15\ Fe^{2+} + 2\ SO_4^{2-} + 16\ H^+$

L'oxydation de la pyrite donne donc de l'acide sulfurique. L'oxydation de Fe(II) en Fe(III) peut également maintenir l'oxydation de la pyrite et augmenter l'acidification des eaux par la précipitation d'hydroxyde de fer ferrique selon les équations suivantes :

$4\ Fe^{2+} + O_2 + 4\ H^+ \rightarrow 4\ Fe^{3+} + 2\ H_2O$

$Fe^{3+} + 3\ H_2O \rightarrow Fe(OH)_{3(s)} + 3\ H^+$

Ainsi le fer apparaît d'abord comme un produit d'oxydation (Fe^{2+}) puis, après avoir été oxydé, comme un oxydant (Fe^{3+}).

Si en plus de la pyrite, des minéraux métalliques comme la galène (PbS), la chalcopyrite (FeS.CuS) ou encore l'arsénopyrite (FeAsS) sont présents, il peut y avoir un effet secondaire par oxydation de ces minéraux riches en S et Fe par production d'acide sulfurique et fer ferrique. Les ions Fe^{3+} sont alors capables de provoquer la remobilisation de nombreux métaux lourds et métalloïdes (Pb, Cu, As) contenus dans ces sulfures selon :

$MS + n\ Fe^{3+} \rightarrow M^{n+} + S + n\ Fe^{2+}$

où MS = sulfures riches en métaux lourds et M^{n+} = métaux lourds en solution.

C'est par ce processus que de grandes quantités d'éléments métalliques sont solubilisées par l'AMD. Une fois mobilisés, ces ions métalliques peuvent alors former des hydroxydes qui précipitent selon :

$M^{n+} + n\ OH^- \rightarrow M(OH)_{n(s)}$

La précipitation de tels hydroxydes dépend des concentrations en métaux en solution, du pH et du potentiel d'oxydo-réduction (Eh) de la solution ainsi que des concentrations en autres ions.

Le drainage acide généré par l'oxydation des sulfures est fortement limité par la présence de roches carbonatées. A l'heure actuelle, les travaux qui visent à contrôler et limiter les effets de l'AMD trouvent différentes alternatives comme isoler et mélanger les stériles en y ajoutant des matériaux basiques (*e.g.* chaux, calcaire...) (Jambor *et al.,* 2000). Les stériles peuvent également être recouverts par des membranes synthétiques (Blowes *et al.,* 1994) ou ennoyés dans des bassins (Catalan *et al.*, 2000). Enfin, on peut introduire des produits chimiques visant à éliminer les bactéries catalyseurs du drainage acide (bactéricides), récolter les effluents de l'AMD afin de les traiter ou encore utiliser des micro-organismes pour ôter les métaux du drainage minier (bio-remédiation) (Durkin et Herrmann, 1994).

I I - Géochimie de l'arsenic :

La longue histoire de l'arsenic au «service» des sciences et techniques est depuis toujours occultée par sa notoriété en tant que poison. Après avoir été utilisé dans les pesticides et les armes chimiques, l'arsenic n'occupe de nos jours qu'une petite place dans la médecine et l'industrie des semi-conducteurs. Cet élément est inexploité lors du traitement des minerais des métaux d'intérêt économique au sein desquels il est présent en concentrations importantes. En effet, As est très souvent associé à diverses minéralisations exploitées comme le tungstène, l'antimoine ou encore le nickel…et très fréquemment aux minéralisations d'or dont l'exploitation a généré de nombreux déchets contenant des éléments naturels potentiellement toxiques ainsi que des composés toxiques dont la présence est due à l'extraction même du minerai et à son traitement. De ce fait, les principales aires d'exploitation de l'or, à l'heure actuelle, comportent des concentrations élevées en arsenic.

Les propriétés chimiques de l'arsenic lui confèrent un comportement versatile dans la nature, formant arséniures et arséniates en milieu superficiel oxydant. Les espèces connues pour participer au cycle de l'arsenic sont le trioxyde arsénique, les arsénites, arséniates, méthylarsines, arsénocholines, arsénobetaïnes, etc...(Irgolic et Stockton, 1987). Elles ne sont pas toutes toxiques et leur toxicité va dépendre de leur spéciation. En effet les arsénites sont plus toxiques que les arséniates car l'électronégativité élevée de As fait qu'il a tendance à former des liaisons covalentes avec les composés dans lesquels il se trouve. Cependant, d'autres formes d'arsenic sont inoffensives comme c'est le cas pour l'arsénobétaïne et l'arsénocholine (Irgolic et Stockton, 1987).

I I.1 - Distribution de As en milieu naturel – Equilibre solide/solution:

La concentration moyenne de l'arsenic dans la croûte continentale est de 1,7 ppm (Wedepohl, 1995) (Tabl. I.1) et ne varie pas beaucoup entre les différents types de roches magmatiques.

Les fortes concentrations en arsenic dans les sites miniers en font un élément exposé à l'altération superficielle. Celle-ci entraîne l'oxydation des sulfures d'arsenic, essentiellement l'arsénopyrite (FeAsS), l'orpiment (As_2S_3), le réalgar (AsS), la niccolite (NiAs), la cobaltite (CoAsS), la tennantite ($(Cu,Fe)_{12}As_4S_{13}$) et l'énargite (Cu_3AsS_4), et la formation de nombreux arséniates de Fe, Pb, Ca, Ba, Zn, Cu comme la scorodite ($FeAsO_4.2H_2O$), la schultenite ($PbHAsO_4$), l'olivénite ($Cu_2AsO_4(OH)$)...

	Teneur moyenne (ppm)	Variation (ppm)
Roches magmatiques	1,5	
Ultrabasiques et basiques	1,5	0,1-10
Intermédiaires	2,1	0,5-6
Granitiques	1,5	0-9
Roches métamorphiques	---	0-70
Roches sédimentaires		
Schistes	13	0-1000
argiles marines pélagiques	11	
grès	1	
carbonates	1	
phosphates	21	0,4-188
charbons	---	0-10000
Moyenne de la croûte continentale	1,7	

Tableau I.1. : Teneurs en arsenic dans les roches (Wedepohl, 1995 ; Pokrovski, 1996)

La solubilité et la stabilité des arséniates artificiels ou naturels ont été très étudiées en raison des problèmes de stockage des déchets d'arsenic (Brannon et Patrick, 1987; Azcue *et al.*, 1994; Nesbitt *et al.*, 1995; Welham *et al.*, 2000). Il a été démontré que dans les systèmes bien oxygénés l'ordre de stabilité décroissante des minéraux arséniates, était (Yan-Chu, 1994) :

$$Cd_3(AsO_4)_2 \rangle Pb_3(AsO_4)_2 \rangle Cu_3(AsO_4)_2 \rangle AlAsO_4 \rangle FeAsO_4 \rangle Zn_3(AsO_4)_2 \rangle Ni_3(AsO_4)_2$$

D'un point de vue géochimique, l'arsenic peut former des précipités insolubles avec le calcium, les sulfures, l'aluminium, le baryum et le fer dans les eaux naturelles. Ces précipités se forment et croissent lentement. D'une façon plus générale ce sont les complexes sulfurés et hydroxylés de l'arsenic(III) (arsénites) et les complexes hydroxylés de l'arsenic(V) (arséniates) qui dominent la spéciation de l'arsenic. Les propriétés complexantes et adsorptives différentes des espèces aqueuses de As(III) et As(V) font que cet élément a un comportement dépendant du Eh, du pH, de la disponibilité en matière organique, de la présence de micro-organismes et de phases solides capables de l'adsorber (argiles, hydroxydes de fer, d'aluminium...) (Masscheleyn *et al.*, 1991; Pokrovski, 1996).

I.2 - Concentration et spéciation de l'arsenic en solution aqueuse :

Les concentrations moyennes en arsenic dans les différents compartiments de l'hydrosphère sont reportées dans le tableau I.2.

	Hydrosphère				
	Eaux de pluie	Eau de mer	Eaux souterraines	Rivières	Lacs
[As] ppb	1-5	1-5	1-25	1-25	1-50

Tableau I.2. - Concentrations moyennes en arsenic dans les différents compartiments de l'hydrosphère (Bowen, 1979 ; Baur et Onishi, 1978 ; Fergusson, 1991)

L'arsenic est présent sous sa forme As(V) dans les eaux bien oxygénées mais la forme trivalente, moins commune dans les conditions de surface, existe néanmoins dans les eaux de rivières. Ainsi pour les pH des eaux naturelles, ce sont les formes $H_2AsO_4^-$ et H_3AsO_3 (selon $H_3AsO_3 + H_2O \Leftrightarrow H_2AsO_4^- + 3\,H^+ + 2e^-$ qui prédominent (Fig I.1.).

D'après le diagramme Eh-pH de l'arsenic (Fig I.1), l'arsenic(V) est stable pour des valeurs de pH basses et élevées sous conditions oxydantes en solution. Pour des valeurs de Eh élevées (Eh ≥ 200 mV) et des pH de 3 à 8, les espèces protonées de As(V) ($H_2AsO_4^-$, $H_3AsO_4^\circ$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-}) sont thermodynamiquement plus stables que les espèces de l'acide arsénieux ($H_3AsO_3^\circ$, $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$), ces dernières étant stables sous conditions réductrices (Ferguson et Gavis, 1972; Sun et Doner, 1998). Les concentrations en arsenic observées dans les solutions interstitielles de sols bien aérés (Eh = 200 à 500 mV) sont faibles et contrôlées par le pouvoir d'adsorption des oxyhydroxydes de fer (Pierce et Moore, 1982 ; Belzile et Tessier, 1990 ; Daus *et al.*, 1998; Sun et Doner, 1998), d'aluminium (Goldberg, 1986) ou de manganèse (Oscarson *et al.*, 1981). Ces oxydes hydratés de Fe, Al et Mn vont influer sur les réactions de surface avec l'arsenic selon (Hingston *et al.*, 1974) :

$$Me\text{-}OH + H_2O \Leftrightarrow Me\text{-}OH_2^+ + OH^-$$
$$Me\text{-}OH_2^+ + H_2AsO_4^- \Leftrightarrow Me\text{-}OH_2^+ \ldots H_2AsO_4^-$$
$$\text{ou } Me\text{-}OH + H_2AsO_4^- \Leftrightarrow Me\text{-}HAsO_4 + H_2O$$

En conditions plus réductrices (Eh = -100 mV), les concentrations en arsenic augmentent de plus d'un ordre de grandeur en raison de la réduction des arséniates en arsénites ($H_3AsO_3^\circ$) (Masscheleyn *et al.*, 1991). Cependant, l'oxydation de l'arsenic(III) répondant à des cinétiques très lentes, ainsi que l'activité bactérienne, font que As(III), sous sa forme $H_3AsO_3^\circ$ - produit en général par la dissolution de As_2S_3 et de As_2O_3 en milieux acides ou proches de la neutralité (Webster, 1990) - ou encore sous forme de complexes méthylés ($CH_3AsO(OH)_2$ et

$(CH_3)_2AsOOH$), peut encore contrôler la spéciation de l'arsenic en conditions oxydantes (Ferguson et Gavis, 1972; Holm *et al.*, 1979; Masscheleyn *et al.*, 1991; Pokrovski, 1996).

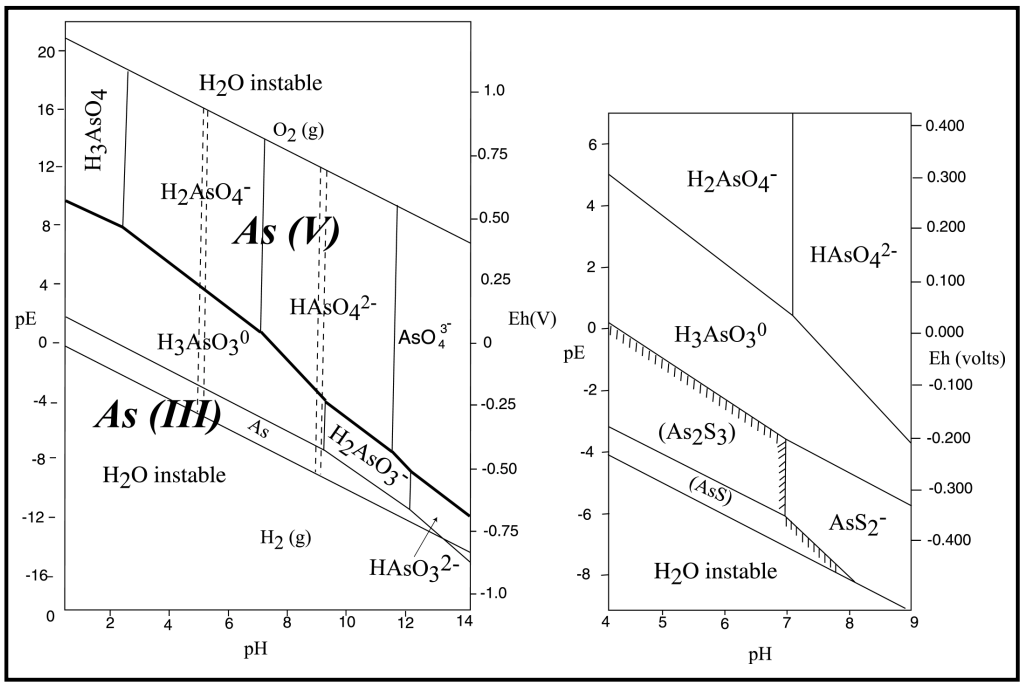


Figure I.1 - Diagramme pE-pH pour les systèmes As-H_2O et As-S-H_2O à 25°C. Les concentrations en espèces dissoutes sont de 50 ppb pour As et 32 ppm pour S (d'après Cherry *et al.*, 1979).
(a) Les lignes verticales en pointillés représentent le domaine usuel pE-pH dans les eaux naturelles. La ligne en gras sépare les domaines de As(V) et As(III).
(b) La zone délimitée par les traits en hachurés souligne que les phases solides sont dominantes (*i.e.*, concentrations en As dissout < 5 ppb).

I.3 - Comportement de l'arsenic dans les sols et les sédiments :

Conformément aux concentrations en arsenic observées en solution aqueuse, sous conditions réductrices, les arsénites sont trop solubles pour persister dans des sols, excepté sous forme stable de sulfates d'arsenic (Sadiq *et al.*, 1983 ; Masscheleyn *et al.*, 1991).

Des expériences de lixiviation (eau distillée-désionisée, lixiviation pendant 6 mois en conditions aérobies) ont été réalisées par Brannon et Patrick (1987). Elles ont été mises en œuvre sur dix sédiments de caractéristiques physiques et chimiques différentes et comprenant des concentrations variables en As. Il a été observé que dans la plupart des sédiments le relargage d'As(III) s'effectuait très tôt, suivi par celui d'As(V) et des formes organiques. Ainsi, les formes réduites de l'arsenic dans les sols contaminés peuvent être oxydées en arséniates puis précipitées sous formes insolubles; elles seront alors immobilisées sous leurs formes les moins toxiques.

D'une façon générale, la solubilité de l'arsenic est faible pour des potentiels redox élevés (As(V) est la forme prédominante) alors que des conditions alcalines et/ou la réduction de As(V) en As(III) conduit à une «mobilisation » de l'arsenic (Masscheleyn *et al.,* 1991). La solubilité et la mobilité sont deux composantes très dépendantes des phases auxquelles l'arsenic est associé.

Afin d'avoir un aperçu de la répartition de l'arsenic dans différents types de sols à travers le monde, Boyle et Jonasson (1973) ont étudié 327 sols et ont indiqué une moyenne de 7,2 mg d'As/kg. Ces concentrations en arsenic vont aussi varier selon la profondeur. L'arsenic présent dans les sols, résultant entre autres de l'altération superficielle des composés pyriteux, est lixivié en surface et accumulé à faible profondeur dans les sols. Dans les horizons B et C, des concentrations en arsenic ont été trouvées jusqu'à 10 fois supérieures aux teneurs couramment constatées dans les sols. L'accumulation d'arsenic dans ces horizons est le fait de l'adsorption de As par les oxydes de fer secondaires formés par l'altération de la pyrite (Dudas, 1984; Bhumbla et Keefer, 1994). De plus les concentrations en arsenic augmentent avec la diminution de la taille des particules.

Ainsi les mécanismes les plus importants pour l'accumulation de l'arsenic dans les sédiments pendant les interactions eau-sédiment sont l'adsorption sur les oxydes de fer hydratés et la co-précipitation avec eux (Aggett et O'Brien, 1985; Aggett et Roberts, 1986).

III - Relations arsenic - fer :

Après un bref rappel des principales caractéristiques des oxydes de fer, nous présenterons les réactions qui régissent les relations fer-arsenic. Parmi celles-ci l'adsorption est un phénomène prépondérant pour l'étude de la mobilité et de la biodisponibilité de l'arsenic dans les sols.

III.1 Les oxydes de fer :

On compte 16 "oxydes" de fer qui sont plus précisément des oxydes, des hydroxydes et des oxyhydroxydes. Une représentation schématique de leur formation et transformation est donnée figure I.2.

Les formes hydroxylées de Fe : goethite (α-FeOOH), lépidocrocite (γ-FeOOH), akaganéite (β-FeOOH), schwertmannite ($Fe_{16}O_{16}(OH)_y(SO_4)_z.nH_2O$), ferrihydrite ($Fe_5HO_8.4H_2O$), sont les plus abondants dans les conditions de surface et ont un rôle important dans la géochimie aqueuse.

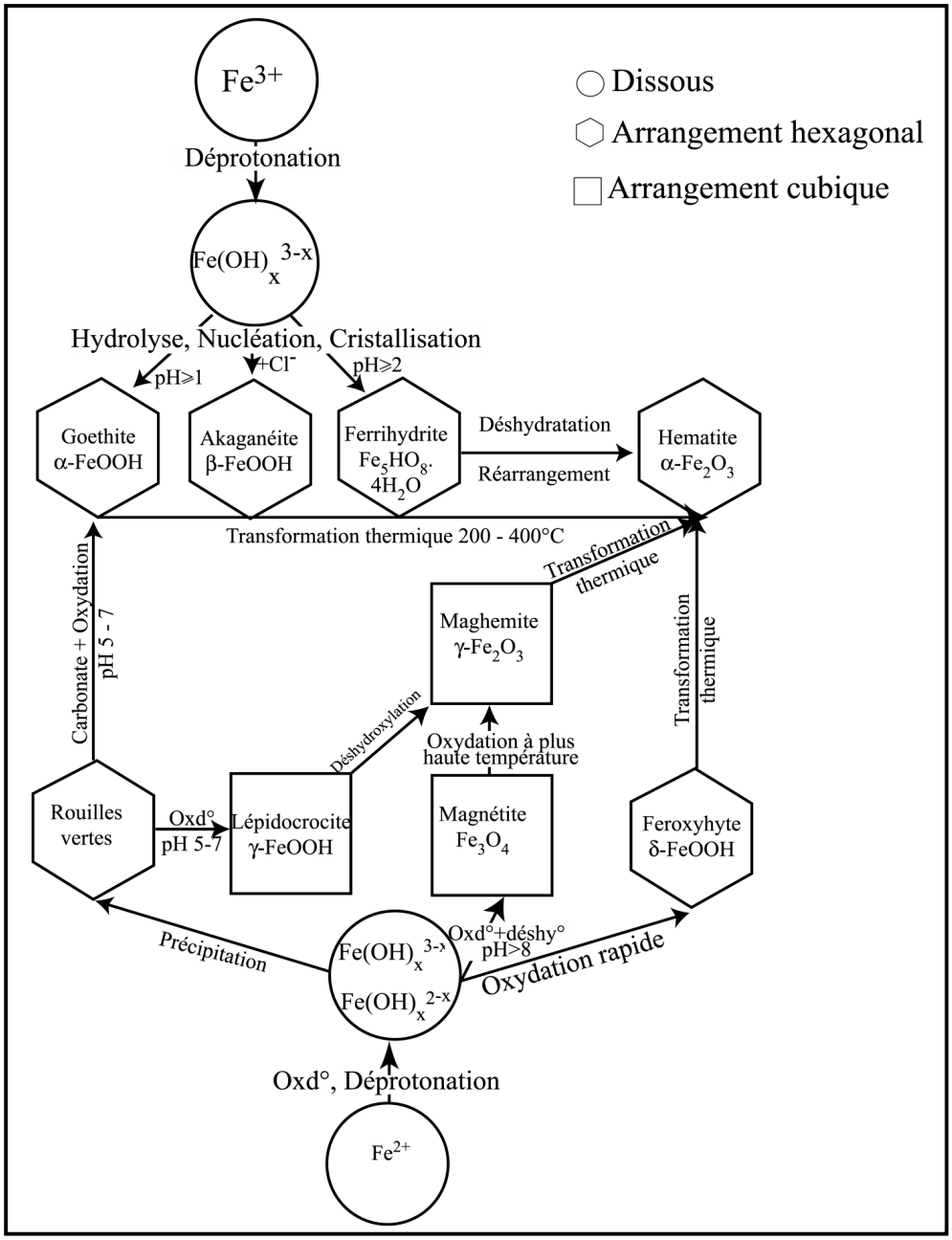


Figure I.2. – Formation et transformation des oxydes de fer dans la nature, d'après Cornell et Schwertmann (1996).

Parce que la taille de leurs particules est en général petite, ils ont tendance à avoir une forte réactivité dans les processus d'adsorption et de complexation (Waychunas, 1991). Par ailleurs l'oxyde de fer le plus fréquent qu'est l'hématite (α-Fe_2O_3), est un minéral très stable comme la goethite et il est parfois l'expression finale de la transformation d'autres oxydes. Des relations structurales existent entre certains plans dans la structure de l'hématite et ceux d'autres oxydes de fer comme la magnétite ou la goethite. Par exemple des croissances épitaxiales de goethite sur de l'hématite peuvent avoir lieu, résultant de la compétition structurale entre les plans (002) de la goethite et les plans (300) de l'hématite (Cornell et Schwertmann, 1996).

III.1.1 – Solubilité des « oxydes » de fer :

Les diagrammes de solubilité indiquent que pour toutes les espèces « d'oxydes » de fer considérées, il existe une région de solubilité minimale aux alentours de pH 7-8 *i.e.* aux environs du point de charge nulle (pznc) (cf. chapitre V). Comme les « oxydes » de fer sont amphotères, ils se dissolvent en milieu acide pour former des espèces cationiques hydroxylées et en milieu basique pour former des espèces anioniques hydroxylées. La solubilité des oxydes de fer est également influencée par la force ionique, la température, la taille des particules et par les imperfections cristallographiques dans ces oxydes. Trois processus importants peuvent aussi influer sur la dissolution: la protonation, la complexation et la réduction. Toutefois, il n'existe pas de vitesse de dissolution fixe pour chaque structure minérale spécifique. Cependant ces cinétiques de dissolution sont généralement lentes et ce sur une large gamme de pH. Ce qui explique que pour des pH de 4 à 10 et en l'absence d'agents complexants ou réducteurs, $Fe_T < 10^{-6}$M. Malgré tout, on peut comparer les réactions de dissolution des oxydes entre eux et un ordre de grandeur a été observé, de la vitesse de dissolution la plus lente à la plus rapide :

goethite < hématite < maghémite < akaganéite < magnétite < lépidocrocite et

goethite < hématite << ferrihydrite (Sidhu *et al.*, 1981; Cornell et Schwertmann, 1996)

Dans les systèmes naturels, le fer est majoritairement sous forme d'oxydes de Fe(III). L'ion Fe^{3+} aqueux, $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$, est l'espèce prédominante uniquement à très bas pH. Quand le pH augmente, il y a hydrolyses de façon successive. Les différentes espèces hydroxylées augmentent la concentration en ions dissous en solution, en équilibre avec le solide, à tous les pH. L'équilibre entre les oxydes solides et ces différentes espèces hydroxylées en solution est représenté selon

$$Fe(OH)_z^{3-z} + n\ H^+ \Leftrightarrow Fe(OH)_{z-n}^{3-z+n} + n\ H_2O$$

La concentration totale en fer dissout (Fe_T) à n'importe quel pH est donnée par la somme des concentrations des ions métalliques libres et toutes les espèces hydroxylées solubles *i.e.* :

$$Fe_T = (Fe^{3+}) + (FeOH^{2+}) + (Fe(OH)_2^{+}) + 2\ (Fe_2(OH)_2^{4+}) + (Fe(OH)_3^{0}) + (Fe(OH)_4^{-})$$
$$= (Fe^{3+}) + \sum (Fe(OH)_n^{(3-n)+})$$

III.1.2 – Oxydation / réduction des oxydes de fer en milieu naturel :

Le fer contenu dans différents minéraux est lixivié en conditions météoriques (pH>2) induisant la formation de nouveaux minéraux riches en fer. Il va être soumis à un cycle dépendant essentiellement des changements de conditions pH/Eh du milieu. Par exemple, la goethite peut être formée par oxydation et hydrolyse de la pyrite selon:

$4\ FeS_2 + 15\ O_2 + 10\ H_2O \rightarrow 4\ FeOOH + 8\ H_2SO_4$

Ici, l'oxygène agit comme un accepteur d'électrons.

Fe(II) en circulation est oxydé en Fe(III), qui à son tour est immédiatement hydrolysé pour former des oxydes et des oxyhydroxydes de Fe(III). Plus le pH de la solution est élevé, plus les ions Fe^{2+} dissous sont rapidement oxydés. Des conditions très acides (pH<3) permettent l'oxydation et la formation de minéraux de Fe(III), favorisées par l'action de micro-organismes (Ferris *et al.*, 1989; Bigham *et al.*, 1990; Toniazzo, 1998). Ces « oxydes » de Fe(III) une fois formés ont une grande stabilité thermodynamique (et notamment tant que les conditions aérobies du milieu naturel persistent) (Tab. I.3).

Solide	ΔH^0_f[kJmol^{-1}]	S^0_f[Jmol^{-1}K^{-1}]	ΔG^0_f[kJmol^{-1}]	C^0_p [Jmol^{-1}.K^{-1}]	Source
Goethite	-562,9±1,5	60,38±0,03	-492,1±1,5	74,48±0,22	(1)
Lépidocrocite	-558,0±3,5 (2)	62,5±5 (2)	-476,98±0,42 (9)	76,2 à 95,8 (2)	(2) (9)
Akaganéite	----	----	-752,7	----	(3)
Ferrihydrite $Fe_5HO_8.4H_2O$	----	----	-699	----	(4)
$Fe(OH)_2$	-569	87,9	-486	----	(5)
Hématite	-826,2	87,4	-744,3	----	(6)
Magnétite	-1115,7	146,1	-1012,6	----	(6)
Maghémite MO	-805,8±5,7	87,4±10	-723,9±6,4	110,3±4,0	(7)
MD	-805,8±5,7	91,4±10	-725,1±6,4	104,0±2,5	
FeO	-272	59,8	-251	----	(8)

MO : maghémite ordonnée ; MD : maghémite désordonnée.

(1) Diakonov & al., 1994; (2) Diakonov, 1998b; (3) Calc. de Murray, 1979 par Cornell et Schwertmann, 1996; (4) Langmuir, 1969; (5) Wagman *et al.*, 1982; (6) Hemingway, 1990; (7) Diakonov, 1998a; (8) Robie *et al.*, 1978; (9) Mohr *et al.*, 1972.

Tableau I.3. - Propriétés thermodynamiques des « oxydes » de fer d'après Cornell et Schwertmann (1996).

Cependant ils peuvent être redissous sous l'effet de complexation avec des composés organiques ou inorganiques mais aussi par l'intermédiaire des mécanismes de réduction. Les ions Fe^{2+} ainsi formés sont mobiles et transférés avec l'eau contenue dans le sol jusqu'à ce qu'ils atteignent un environnement aérobie où ils seront de nouveau oxydés et précipités, généralement pour former des oxydes de Fe(III). De tels processus donnent au sol une couleur caractéristique (rédoxomorphose) qui reflète les processus de mobilisation/remobilisation (Cornell et Schwertmann, 1996).

III.1.3 – Chimie de surface des oxydes de fer :

Les oxydes de fer existent en général sous forme de particules colloïdales, *i.e.* avec des dimensions maximales inférieures à un micron. De telles particules ont de grandes surfaces spécifiques par rapport au volume, sachant qu'une proportion significative des atomes est localisée à la surface des particules. C'est l'enthalpie libre de surface (une dizaine de $kJ.mol^{-1}$) qui gouverne plus particulièrement le comportement des systèmes colloïdaux. Les réactions à l'interface « oxydes » de fer/solution influencent la cristallisation et la dissolution de ces composés, leur stabilité et leur rhéologie ainsi que leurs interactions avec les espèces adsorbées.

Parce qu'ils portent des orbitales atomiques inoccupées (plus particulièrement en milieu sec), la surface des atomes de fer est considérée comme des acides de Lewis et réagit avec des bases de Lewis [La notion d'acidité de Lewis s'exprime en terme d'échanges de paires d'électrons. Une réaction acide-base au sens de Lewis décrit la formation de ***complexes neutres*** à partir de deux entités (ion, groupe d'ions au sein d'une molécule, molécule...) de ***charges opposées***. Dans le cas des argiles les cations sont considérés comme des acides de Lewis, accepteurs d'électrons et les anions vus comme des bases de Lewis].

Dans les systèmes aqueux, ces atomes se coordinent avec des ions hydroxydes ou des molécules d'eau qui partagent leur seule paire d'électrons avec le fer. Quand il y a adsorption, en général les molécules se dissocient, ce qui conduit à une surface couverte de groupes hydroxyles coordinés avec la couche sous-jacente d'atomes de fer. L'hydroxylation des "oxydes" de fer est une réaction rapide (quelques minutes). Elle est suivie par l'adsorption des molécules d'eau liées à l'hydrogène à la surface des groupes OH. Les groupes hydroxyles de surface sont les groupes fonctionnels des "oxydes" de fer *i.e.* qu'ils sont des entités chimiquement réactives à la surface d'un solide dans un environnement aqueux. Ils possèdent une double paire d'électrons et un atome d'hydrogène dissociable qui leur permet de réagir à la fois avec les bases et les acides (les « oxydes » de fer sont amphotères cf. § III.1.1). D'un point de vue cristallographique les groupes hydroxyles peuvent être une, deux ou trois fois coordinés avec la couche sous-jacente d'atomes de fer. Ces trois groupes fonctionnels les plus répandus sont aussi désignés par la terminologie groupe de type-A, type-B et type-C liés respectivement à un, trois et deux Fe (Spadini *et al.*, 1994). Les groupes OH de type-B n'ont pas de propriétés acide-base et ne peuvent être liés à un ion métallique. Au contraire les groupes insaturés de type-A et type-C possèdent des sites de surfaces réactifs et ont tendance à créer des liaisons avec les protons ou des ions métalliques (Spadini *et al.*, 1994). Un quatrième type de groupe est le groupe « géminal » *i.e.* que deux groupes OH sont « attachés » à un atome de fer (Fig I.3). Les oxydes de fer vont donc être très importants dans les processus d'adsorption de l'arsenic, ce

qui est lié à leur réactivité vis à vis de l'hydrolyse et leur configuration très hydratée. Cela permet à d'autres ions hydratés de diffuser librement à travers la structure sans être restreints aux sites de surface externes comme pour la plupart des solides cristallisés (Bhumbla et Keefer, 1994). Les oxyanions d'arsenic vont pouvoir s'adsorber sur les phases d'hydroxydes ferriques, celles-ci étant souvent présentes sous forme de précipités colloïdaux dans les eaux de drainage de mines (Manceau, 1995; Waychunas *et al.*, 1993, 1995 et 1996 ; Foster *et al.*, 1998).

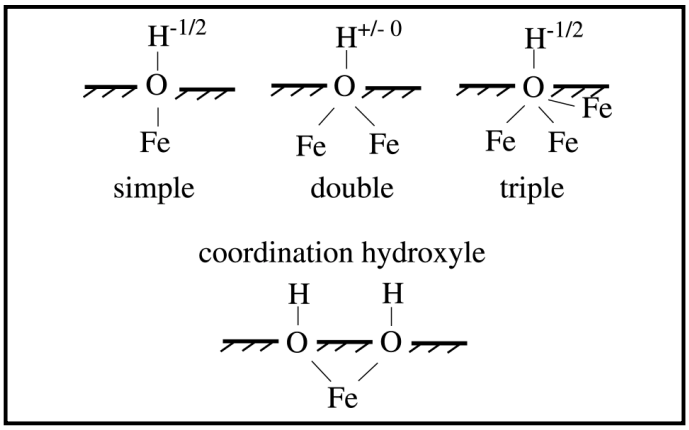


Figure I.3: Groupes hydroxyles de surface sur les « oxydes » de fer, coordination simple, double, triple et géminale (d'après Cornell et Schwertmann, 1996).

Cependant il faut noter que la présence d'oxyhydroxydes de Fe(III) (ainsi que de Mn(IV)), outre son importance au niveau de l'adsorption de l'arsenic, peut favoriser l'oxydation de As(III) et donc sa rétention à la surface des solides sous forme d'arséniates (Oscarson *et al.*, 1980; Lemmo *et al.*, 1983). Fe(III) va agir comme un accepteur d'électrons pour l'oxydation des arsénites. Malgré tout, l'oxydation de As(III) par Fe(III) est très lente; elle est seulement discernable après une semaine à pH = 4 (Cherry *et al.*, 1979; Hunt et Howard, 1994). Enfin cette oxydation est plus favorable pour des valeurs faibles de pH (Oscarson *et al.*, 1980; Sun et Doner, 1998).

III.2 Adsorption de l'arsenic sur des « oxydes » de fer :

L'adsorption est le précurseur essentiel pour la substitution de métaux, les réactions de dissolution et de nombreuses autres interactions (Stumm, 1992; Sheidegger et Sparks, 1996). Dans l'industrie, l'adsorption sur des « oxydes » de fer est utilisée dans les processus de flottation, contrôle de la pollution (*e.g.* sous forme sulfochloroferrique) et les traitements des déchets et de l'anticorrosion. Les processus d'adsorption impliquent les interactions entre les espèces adsorbées et les groupes hydroxyles de surface des « oxydes » de fer, les adsorbants.

Les atomes d'oxygène donneurs des groupes hydroxyles peuvent interagir avec les protons, alors que les ions métalliques des couches sous-jacentes agissent comme des acides de Lewis et échangent les groupes OH pour d'autres ligands (cf. § III.1.3). De simples ligands peuvent s'adsorber sur des « oxydes » de fer pour former diverses espèces de surface incluant des monodentates mononucléaires, bidentates mononucléaires (chelates) et des complexes binucléaires (Waychunas *et al.,* 1993, 1996; Manceau, 1995) (Fig. I.4). Par exemple les séléniates, sulfates, phosphates ou arséniates peuvent former entre autres des complexes de surface bidentates binucléaires avec deux hydroxyles contigus coordonnés de façon unique sur la goethite. Ces derniers ions s'adsorbent de façon similaire sur l'akaganéite, la lépidocrocite, l'hématite et la ferrihydrite (Fuller et Davis, 1993; Waychunas *et al.,* 1993; Manceau et Charlet, 1994; Waychunas *et al.*, 1995; Cornell et Schwertmann, 1996).

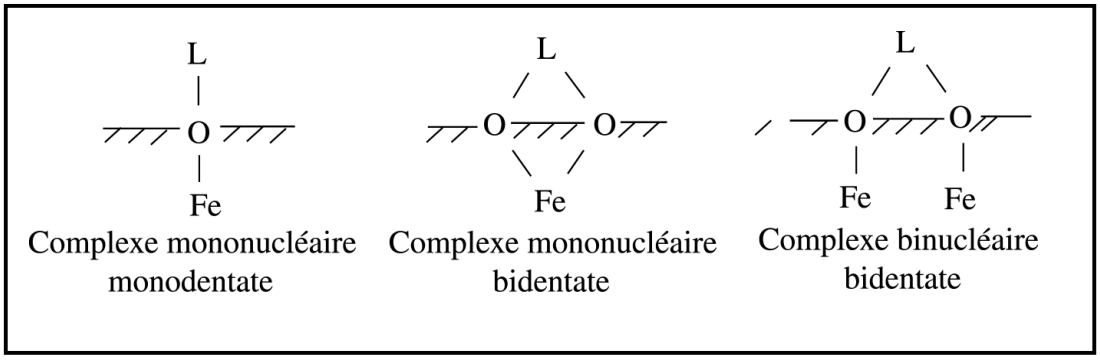


Figure I.4 **:** Modes de coordination des ligands à la surface des « oxydes » de fer (d'après Cornell et Schwertmann, 1996).

L'arsenic, en milieu naturel, se retrouve très impliqué dans les réactions redox, les échanges de ligands, la précipitation ou l'adsorption à la surface d'autres phases. Lorsque les différentes formes d'arsenic sont présentes ensemble, il peut alors exister une compétition entre elles pour les mêmes sites d'adsorption. Ces caractéristiques de compétitivité d'adsorption des espèces peuvent influencer de façon décisive les concentrations de chaque espèce. De même la présence d'anions, notamment les phosphates ($H_2PO_4^-$), peut entraîner une compétition effective avec l'arsenic pour les sites d'adsorption, particulièrement à la surface des oxydes de fer et d'aluminium (Pierce et Moore, 1982). L'adsorption va donc être un phénomène majeur qui peut affecter, entre autres, les cinétiques apparentes de transformation des espèces (Holm *et al.*, 1979). La précipitation de surface aura une influence similaire sur les concentrations en arsenic.

III.2.1 – Adsorption sur des oxydes de fer amorphes :

As(III) et As(V) sont tous les deux très rapidement adsorbés sur les oxydes de fer hydratés amorphes. L'arsénite est adsorbé à 99% après 4 heures et l'arséniate montre des cinétiques d'adsorption encore plus élevées : environ 90% d'As(V) est adsorbé après seulement une heure (Pierce et Moore, 1982). Ainsi la capacité d'adsorption sur [am-$Fe(OH)_3$] (hydroxyde de fer amorphe ou mal cristallisé ou encore ferrihydrite) est extrêmement élevée pour l'arsenic. Pour une concentration initiale en arsénite ou en arséniate de 667 $\mu M.L^{-1}$ (50 ppm), il a été constaté que 35% d'arsenic était remobilisé à pH = 4, ce qui quantifie l'adsorption à 50 $mM.g^{-1}$ (Pierce et Moore, 1982). Cette adsorption suit l'isotherme de Langmuir jusqu'à ce que les sites de fortes liaisons sur [am-$Fe(OH)_3$] soient occupés. Puis les anions ($H_2AsO_3^-$) pourront commencer à s'adsorber sur des sites de liaisons faibles. En fait, en raison de son hétérogénéité de surface, [am-$Fe(OH)_3$] possède des sites multiples d'adsorption. Comme nous l'avons précisé précédemment, les ions sont libres de diffuser à travers la structure et ne sont pas restreints aux sites de surface externes comme c'est le cas pour les solides cristallisés. Ainsi tous les sites de surface sont équivalents pour l'adsorption (Pierce et Moore, 1982; Bhumbla et Keefer, 1994). L'adsorption sur [am-$Fe(OH)_3$] sera maximale pour un pH = 7.

III.2.2 – Adsorption sur des oxydes de fer cristallisés :

Des résultats similaires à ceux présentés § III.2.1 ont été obtenus en étudiant l'adsorption de l'arsenic sur la goethite. Dans ce cas, on note la plus grande capacité d'adsorption de la goethite pour As(V) par rapport à As(III) pour des pH<6 (Sun et Doner, 1998). L'adsorption optimale de l'arséniate sur la goethite a lieu pour des pH maximum de 3 à 4, suivie d'une diminution de l'adsorption avec l'augmentation du pH (Hingston, 1970). Ces exemples illustrent bien la dépendance de l'adsorption vis-à-vis du pH, notamment entre 5 et 8; cette influence sera d'autant plus grande que les concentrations en solution seront élevées (Pierce et Moore, 1982).

Ces études confirment l'hypothèse d'une adsorption due à une réaction chimique entre l'arsenic et l'adsorbant puisque le temps de réaction se mesure en heures et non en secondes comme c'est le cas pour l'adsorption électrostatique (Pierce et Moore, 1982; Hunt et Howard, 1994). On parle alors d'adsorption spécifique. Ce type d'adsorption correspond à la formation de complexes métalliques de surface par la mise en jeu de liaisons covalentes entre le métal et certains sites de surface.

Ainsi les mécanismes d'adsorption de l'arséniate sur les oxydes de fer sont considérés comme des échanges de ligands avec des groupes hydroxyles de surface et/ou des groupes aqueux (Hingston *et al.,* 1971; Anderson *et al.,* 1976; Anderson et Malotky, 1979; Harrison et Berkheiser, 1982; Lumsdon *et al.,* 1984; Goldberg, 1986). Ces réactions d'échange de ligands avec les ions aqueux peuvent être formulées selon :

$$(Me(H_2O)_m)^{z+} + L \Leftrightarrow (Me(H_2O)_{m-1}L)^{z+} + H_2O \quad \text{(Sigg } \textit{et al.}\text{, 1994)}$$

Ces échanges de ligands autour de l'arséniate ont été mis en évidence par spectroscopie (IRTF) pour la goethite (Lumsdon *et al.,* 1984) et les oxydes de fer hydratés (Harrison et Berkheiser, 1982).

III.2.3 – Formation de complexes de surface As(III) ou As(V)/Fe(III) :

L'adsorption spécifique correspond donc à la formation de complexes de surface. Elle peut être modélisée comme des réactions chimiques de complexation entre l'espèce sorbée (*e.g.* l'ion métal Me^{z+}) et les ligands de surface, les sites de surface réactifs. Les solides naturels (sols, aquifères...) possèdent des groupes fonctionnels ionisables (-OH, -COOH, $-NH_2$). En milieu aqueux, le comportement de ces surfaces ($\equiv S - OH$) est semblable à celui d'un amphotère (Sigg *et al.,* 1994):

$$\equiv S - OH_2^+ \Leftrightarrow \equiv S - OH + H^+$$
$$\equiv S - OH \Leftrightarrow S - O^- + H^+$$

Ces surfaces seront donc chargées positivement à faible pH et négativement pour un pH élevé. Elles jouent le rôle d'un coordinat et la fixation d'un ion métallique (Me^{z+}) est assimilable à une réaction de complexation de surface :

$$Me^{z+} + n\ (\equiv S - OH) \Leftrightarrow (\equiv S - O)_n Me^{(z-n)+} + n\ H^+ \quad \text{avec n = 1 ou 2}$$

La formation de tels complexes métalliques va dépendre du pH du milieu. Elle peut être considérée comme la compétition entre cations métalliques et protons pour les sites de surface.

Les études spectroscopiques ont également montré la très grande affinité de Fe(III) pour As(V) et As(III) (Foster *et al.,* 1998; Manning *et al.,* 1998). La surface du Fe(III) a une plus grande affinité pour As(V). Les différentes études menées ont montré que cette affinité correspondait à la formation de complexes de surface de sphère interne binucléaires bidentates, dans certains cas de complexes mononucléaires monodentates, avec les groupes fonctionnels de surface (Waychunas *et al.,* 1993 et 1995; Manceau et Charlet, 1994; Manceau, 1995; Manning *et al.,* 1998; Sun et Doner, 1998).

As(III) a aussi une grande affinité pour la surface de l'oxyde de fer(III) avec un mécanisme d'adsorption de sphère interne similaire à celui de As(V) (Sun et Doner, 1996 et 1998). Ces complexes de sphéres sont définis comme des liaisons covalentes entre les ions adsorbés et la surface réactive sans eau d'hydratation entre ces ions et les groupes fonctionnels de surface (Sposito, 1984). Il a donc été constaté que les mécanismes d'adsorption sont similaires pour As(V) et As(III); cependant les espèces As(V) montrent une adsorption distincte de celle de As(III) : elle est maximale pour des pH bas. Cela suggère que As(III) est plus fortement lié aux surfaces des oxydes de fer que As(V) à pH neutre ou alcalin. La différence d'adsorption entre As(III) et As(V) peut être en partie reliée à la différence quant au nombre de complexes de surface formés pour As(III) et As(V) et au rôle des charges de surface par rapport à la charge de l'espèce As(III) et As(V) : As(III) forme une seule structure de surface binucléaire bidentate, quand As(V) forme au moins deux complexes (Waychunas *et al.,* 1993; Fendorf *et al.*, 1997).

IV – Conclusion :

L'ensemble des études sur les processus de l'AMD ainsi que les travaux réalisés sur les relations arsenic/fer permettent de dégager les points cruciaux dans la compréhension de l'évolution et du devenir de l'arsenic dans les environnements miniers.

L'abondante bibliographie existante sur les relations arsenic/fer met en exergue les fortes affinités de As(V) avec Fe(III) et notamment l'importance de l'adsorption :

- A pH acide, l'adsorption de As(V) sur les oxydes de fer cristallisés est favorisée
- A pH neutre, c'est l'adsorption sur des oxydes de fer amorphes qui est privilégiée.

Les propriétés thermodynamiques des oxydes de fer (*s.l.*) leur confèrent une grande stabilité et une faible solubilité, notamment en conditions superficielles. Les oxydes de fer (*s.l.*) assurent donc une immobilisation efficace de As sur des périodes de temps élevées.

A l'échelle de trois anciens sites miniers choisis pour ce travail, nous essaierons de déterminer quel rôle jouent les composés du fer dans les différentes étapes du piégeage de As disponible après relargage sous l'effet de l'altération des sulfures.

CHAPITRE II

– DESCRIPTION DES SITES ET MATÉRIAUX ÉTUDIÉS –

Le Massif Central est une région où l'extraction minière a été très développée au 20ème siècle. Cette activité a maintenant presque complètement disparu et de nombreuses haldes de mines ont été abandonnées en l'état. Les travaux de réhabilitation concernant ces sites sont quasiment inexistants, ce qui implique des risques de pollution pour le milieu environnant. Nous avons sélectionné dans la région trois sites d'étude qui n'ont pratiquement pas fait l'objet de réhabilitation, et lorsque cela a été le cas, ce fut de façon très sommaire. Ces sites sont ceux de Cheni en Haute-Vienne, de la Petite Faye en Creuse et d'Enguialès en Aveyron.

I – Site de Cheni :

Le domaine de Cheni a été décrit et étudié en détail par Roussel (1998). Cependant nous rappellerons ici ses principales caractéristiques.

La concession de Cheni, comprise dans le district de Saint-Yrieix (Haute-Vienne), concerne une minéralisation aurifère (Fig. II.1). L'histoire de la concession de Cheni commence par des travaux de prospection effectués de 1909 à 1911. Les premières recherches aboutirent à la construction de plusieurs puits d'exploitation, de rendements divers et à durées de vie variables. Les ressources de minerai s'épuisèrent à partir de 1935 et l'activité fut maintenue au ralenti de 1939 à 1944 jusqu'à ce que les aléas de la guerre missent fin définitivement à l'exploitation. En 24 années (1921-1944), la mine de Cheni aura extrait 660 000 tonnes de minerai et produit 7500 kg d'or. Les stériles riches en eau (issus du traitement) étaient accumulés à l'arrière d'une première digue (Fig. II.2.a & b) jusqu'à former un terril. La construction d'une seconde digue s'est avérée nécessaire avec l'augmentation du volume du terril. Une partie des stériles riches en or a été retraitée dans les années 60 et à la fin des années 80 à l'usine du Bourneix située à une dizaine de kilomètres de Cheni.

I.1 - Configuration des haldes :

Ces haldes se situent à 8 km au nord-nord-ouest de Saint-Yrieix-la-Perche (Fig. II.1). Elles sont situées sur un petit bassin versant (0,6 km^2), de pente moyenne 6%, drainé par l'Isle et ses affluents : ruisseaux du Crassat, de Cheni, des Clanjoux... Un étang domine le site dont le trop-plein est évacué par un fossé longeant la bordure est des haldes. Ce fossé ne recueille pas d'eau issue des stériles contrairement au fossé ouest, creusé en 1994 pour faire office de drain (Fig. II.2.a).

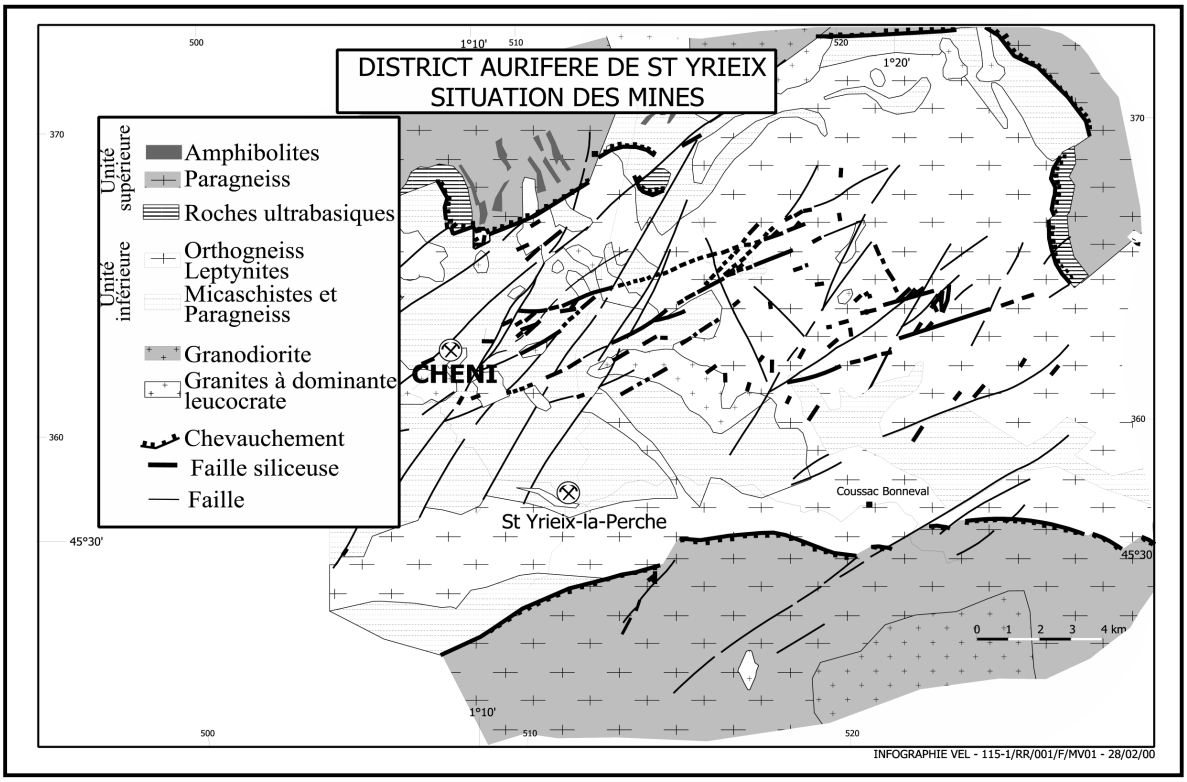


Figure II.1 : *Cheni* - Situation géographique et géologique du site (d'après document Cogema).

Les stériles de Cheni couvrent une superficie totale de 7,5 hectares. Ils constituent un terril d'une trentaine de mètres au pied duquel s'étalent trois bassins séparés par des digues. Les deux premières digues amont (1 et 2) sont fendues en leur milieu alors que la troisième digue plus récente (1993) a été construite à des fins de protection de la rivière Isle. Le volume total calculé des stériles est de 525 000 tonnes (Roussel, 1998). Le terril, initialement conique, a été aplani en 1993 afin de réduire l'impact paysager (Fig. II.2.b). Cette opération semble avoir fortement affecté la stabilité physique du cône, celui-ci étant soumis à une érosion intense (Denaud, 1996; Cano, 1997) visant à rétablir sa forme initiale.

I.2 – Nature des stériles :

Les stériles surmontent un substrat gneissique au niveau des bassins 1 et 2. Les études granulométriques réalisées indiquent que l'ensemble des échantillons du terril et du bassin amont 1 présente une texture limono-sableuse (Roussel, 1998) contrairement aux stériles des bassins avals 2 et 3 à texture sablo-limoneuse. Localement, on constate un début de formation de sol marqué par un horizon A plus riche en matière organique.

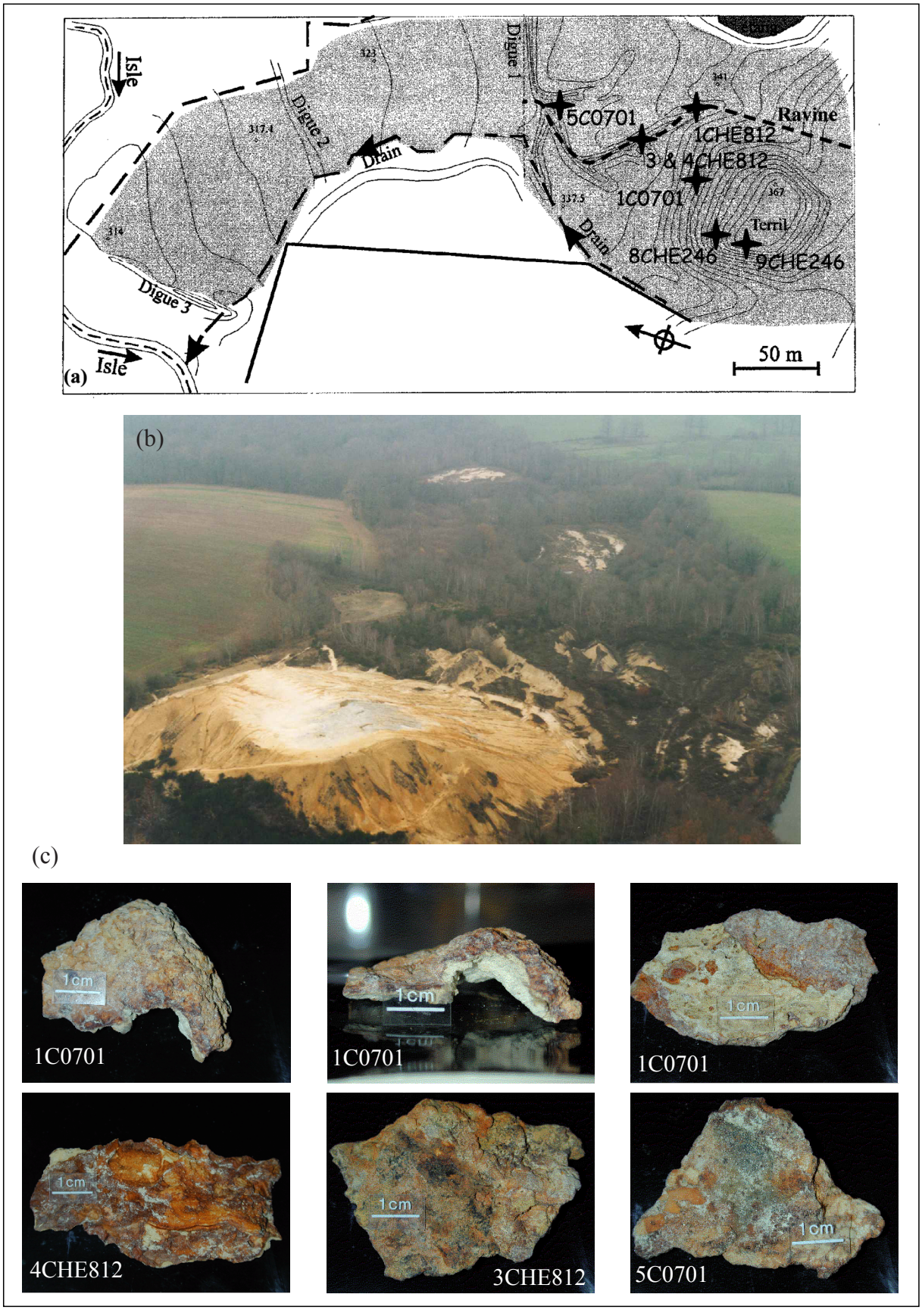


Figure II.2. Cheni - (a) Carte topographique du site ; répartition des stériles, des digues (d'après Roussel, 1998) et des points de prélèvements ; (b) Vue générale du terril (cliché F. Cano du 10/12/96); (c) différents échantillons (encroûtements) analysés 1C0701, 5C0701, 3CHE812 et 4CHE812.

Les analyses chimiques montrent que les stériles sont majoritairement constitués de Si, Al, Fe et K. On note également la présence de As et S, avec des concentrations de l'ordre de 0,6% (Tabl. II.1).

Teneurs en %	9CHE246	8CHE246
SiO_2	78,28	82,08
Al_2O_3	8,14	6,69
Fe_2O_3	2,76	1,72
MnO	0,01	0
MgO	0,62	0,46
CaO	0,35	0,21
Na_2O	0,29	0,23
K_2O	2,64	2,24
TiO_2	0,24	0,18
P_2O_5	0,08	0,02
S tot	0,65	0,49
As (ppm)	6377	6014
Pb (ppm)	52,78	56,66
Zn (ppm)	26,62	407,41
Cu (ppm)	29,64	133,76
Perte au feu	6,81	6,02
Total	100,22	99,85

Tableau II.1 : *Cheni* - Compositions chimiques des stériles (échantillons 8 & 9CHE246) – ICP-MS/AES.

L'étude minéralogique réalisée sur le site de Cheni montre les caractéristiques suivantes: les sulfures sont relativement nombreux, majoritairement de l'arsénopyrite (70%) et de la pyrite. On trouve aussi des feldspaths sous forme microcline ($KAlSi_3O_8$) et albite ($NaAlSi_3O_8$) (rarement des plagioclases) présentant une forte séricitisation. Des carbonates ont été observés sous forme de dolomite. Enfin, la présence de phyllites a été constaté (chlorite, kaolinite, mélange muscovite-illite et smectite).

L'étude de Roussel (1998) a montré que l'exploitation de la concession de Cheni avait laissé des stériles potentiellement toxiques comme le montre également la faible revégétalisation : le couvert végétal, une lande à callunes, apparaît pauvre et peu diversifié (Dubourg, 1998).

Notre étude n'a pas pour but celle des stériles au sein du terril mais celui d'examiner leur état d'oxydation lors du transport, notamment au niveau de la ravine principale dans le bassin I (zone amont). Le fonctionnement hydrologique du bassin I a été décrit par Roussel (1998) comme présentant des variations saisonnières. En été cette zone des stériles est non-saturée avec des circulations d'eaux essentiellement de sub-surface dans la ravine principale alors qu'en hiver (ou après de fortes précipitations), le ruissellement de surface et l'infiltration

verticale dominent. Les eaux à ce niveau sont caractérisées par des conditions faiblement acides (pH compris entre 5,7 et 7). Le potentiel rédox (He), en général oxydant, varie en fonction des saisons.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à étudier des encroûtements observés au niveau des zones de fente de dessication près de la ravine.

I.3 – Présence d'encroûtements ferro-arséniés :

Ces encroûtements ont été observés dans la ravine principale qui correspond à une zone où la variation du niveau de l'eau est permanente avec des alternances saturation/désaturation (Fig. II.2.a). Cette alimentation en eau étant pour l'essentiel fonction des précipitations, les stériles en zone saturée lors de précipitations, développent en séchant des encroûtements principalement par oxydation du fer. Ceux-ci apparaissent rouge foncé, très fragiles, d'épaisseur de l'ordre du millimètre (Fig. II.2.c). Ils se développent soit en surface soit au niveau des interstices au sein des stériles. Différents échantillons ont été prélevés dans ces deux types de configuration (Fig. II.2.c). Ils sont essentiellement constitués de SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 et K_2O (Tabl. II.2.) et concentrent fortement le fer et l'arsenic avec certains échantillons présentant des teneurs en As particulièrement élevées comme 5C0701.

Teneurs en %s	4CHE812	1CHE812	1C0701	5C0701
SiO_2	69,18	74,33	70,35	50,56
Al_2O_3	7,65	7,95	7,81	6,21
Fe_2O_3	9,57	7	9,65	19,65
MgO	0,4	0,38	0,62	0,33
Na_2O	0,35	0,55	0,21	0,3
K_2O	2,67	2,82	2,76	2,18
TiO_2	0,14	0,15	0,21	0,17
P_2O_5	0,22	0,1	0,14	0,04
S tot	0,23	0,42	4	0,96
As (ppm)	22830	10610	15520	71570
Pb (ppm)	492,13	123,38	181,01	264,94
Zn (ppm)	19,01	21,89	17,04	81,82
Cu (ppm)	23,95	7,269	25,36	91,32
Perte au feu	7,89	5,59	7,3	12,43
Total	98,08	98,88	99,06	92,12

Tableau II.2 – *Cheni* - Compositions chimiques des encroûtements; analyses ICP-MS/AES

Les spectres de diffraction X réalisés sur les encroûtements montrent les mêmes compositions minéralogiques que les stériles (Fig. II.3). Les fortes teneurs en As concernant l'échantillon 5C0701 sont à attribuer en grande partie à l'arsénopyrite résiduelle. Les DRX ne permettent également pas de mettre en évidence des formes de fer autres que l'arsénopyrite.

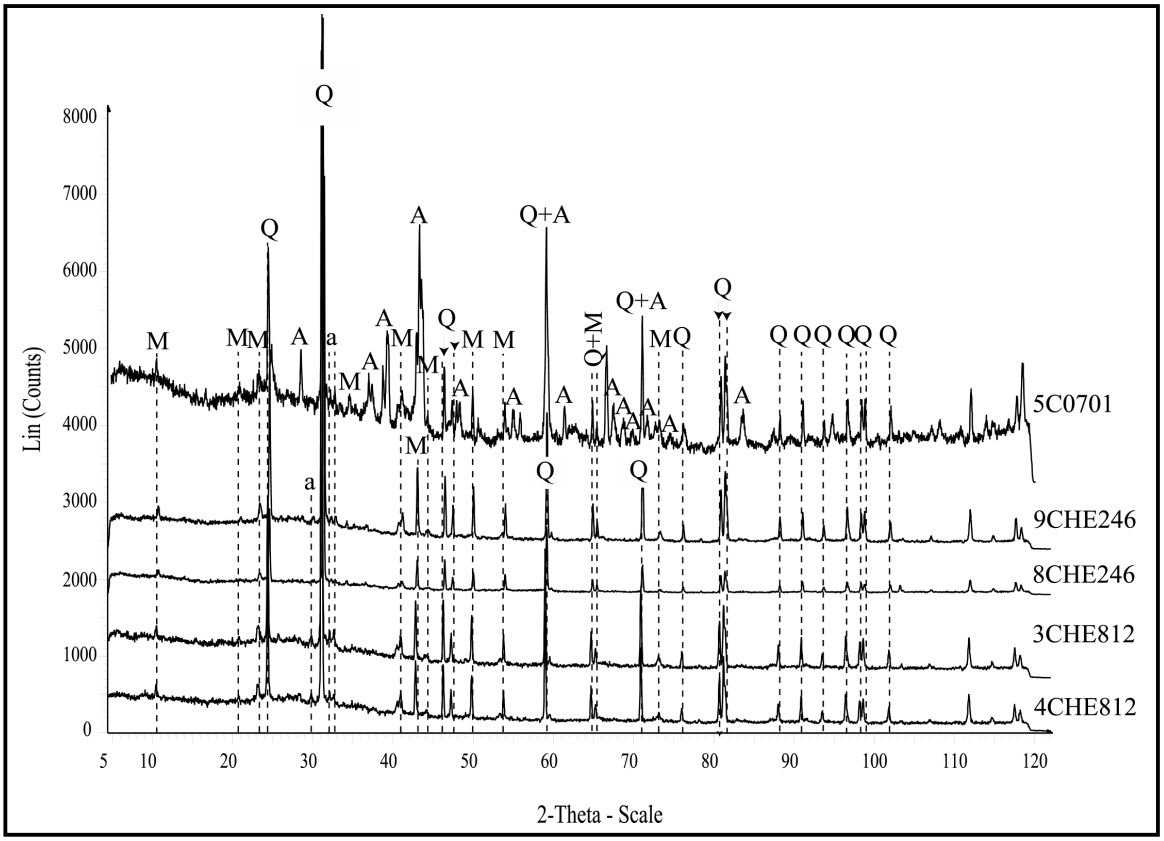


Figure II.3 : *Cheni* - Diffractogrammes de rayons X réalisés sur les stériles bruts (8 & 9CHE246) et sur différents encroûtements (5C0701, 3 & 4CHE812) avec *M = muscovite, Q = quartz, A = arsénopyrite, a = albite*.

Les observations en microscopie optique couplées à celles réalisées au MEB montrent que ces arsénopyrites sont englobées par des silicates également résiduels (Fig. II.4). Elles subissent une altération qui semble se traduire par le départ de As et Fe comme le montre la cartographie X élémentaire réalisée sur cet échantillon (Fig. II.4.d). Dans les autres échantillons, aucun oxyhydroxyde de fer ni aucun arséniate n'ont été détectés en DRX. Or l'observation de ces encroûtements au MEB indique la présence de différentes phases ferrifères et/ou arséniées (Fig. II.5) telles que (a) des baguettes riches en fer, (b) des globules d'oxyhydroxydes de fer associés à des lamelles arséniées ferrifères ou encore (c) des cristallites ferrifères. De plus, plusieurs oxyhydroxydes de fer ont pu être mis en évidence par analyse CS3 (expériences thermomagnétiques – Annexe I).

Les variations de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour 6 échantillons ont été déterminées et sont représentées sur la figure II.6 : goethite, hématite et hydroxydes de fer mal cristallisés ont été détectés. Les courbes des échantillons 5C0701 et 3CHE246 montrent une augmentation de la susceptibilité magnétique vers 250°C, caractéristique de la transformation de la goethite (Dunlop et Özdemir, 1997). Ces deux échantillons se transforment en magnétite vers 500°C. Cependant 3CHE246 est moins riche

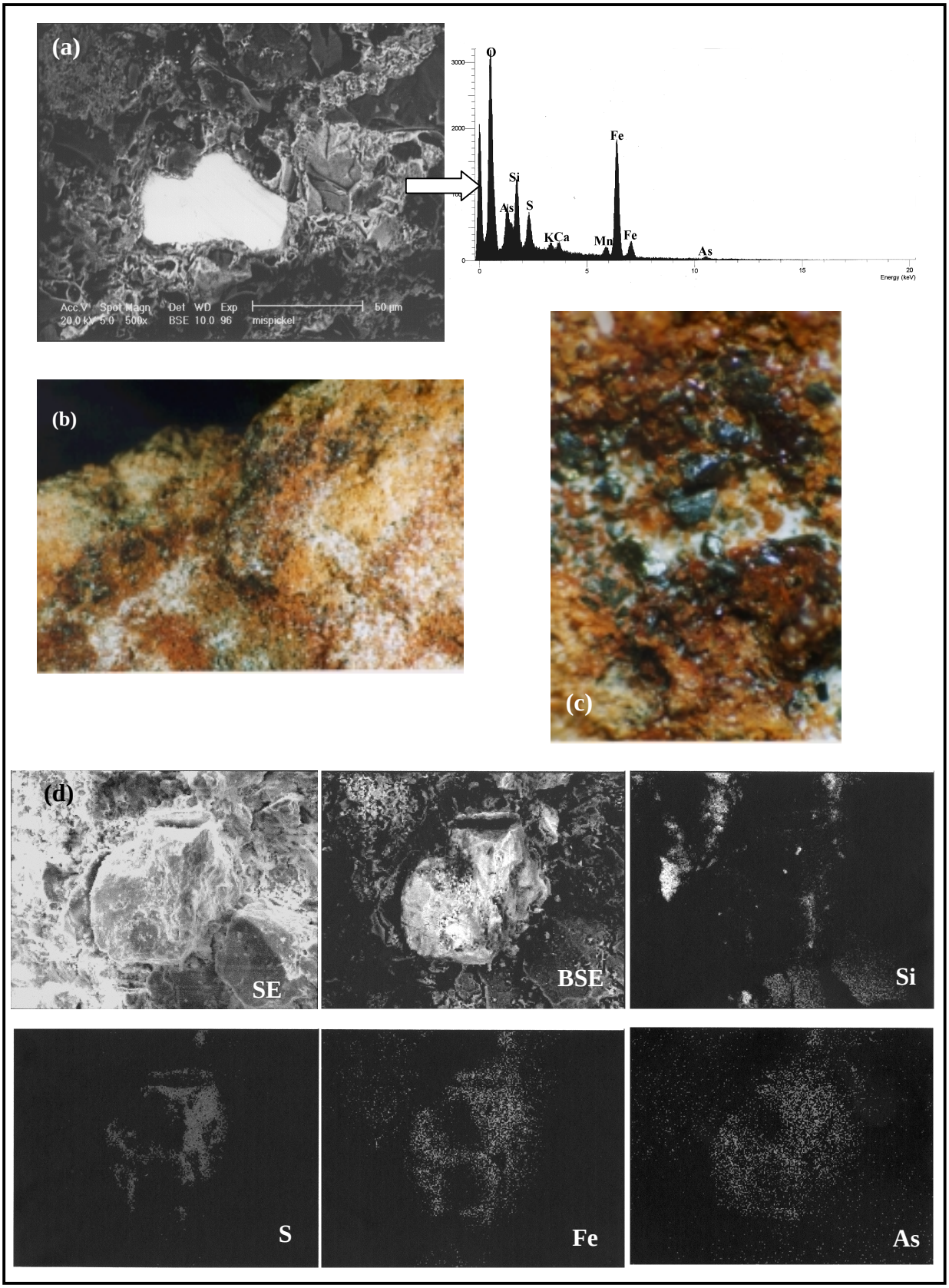


Figure II.4 : *Cheni* - Echantillon 5C0701; (a) Image MEB et spectre EDS d'un mispickel au sein d'une matrice silicatée ; (b) & (c) photos sous loupe binoculaire montrant la présence des sulfures abondants, englobés partiellement par des silicates (b) ou par des « oxydes » de fer (c) ; (d) arsénopyrite en cours d'altération ; cartographie élémentaire X pour Si, S, Fe et As.

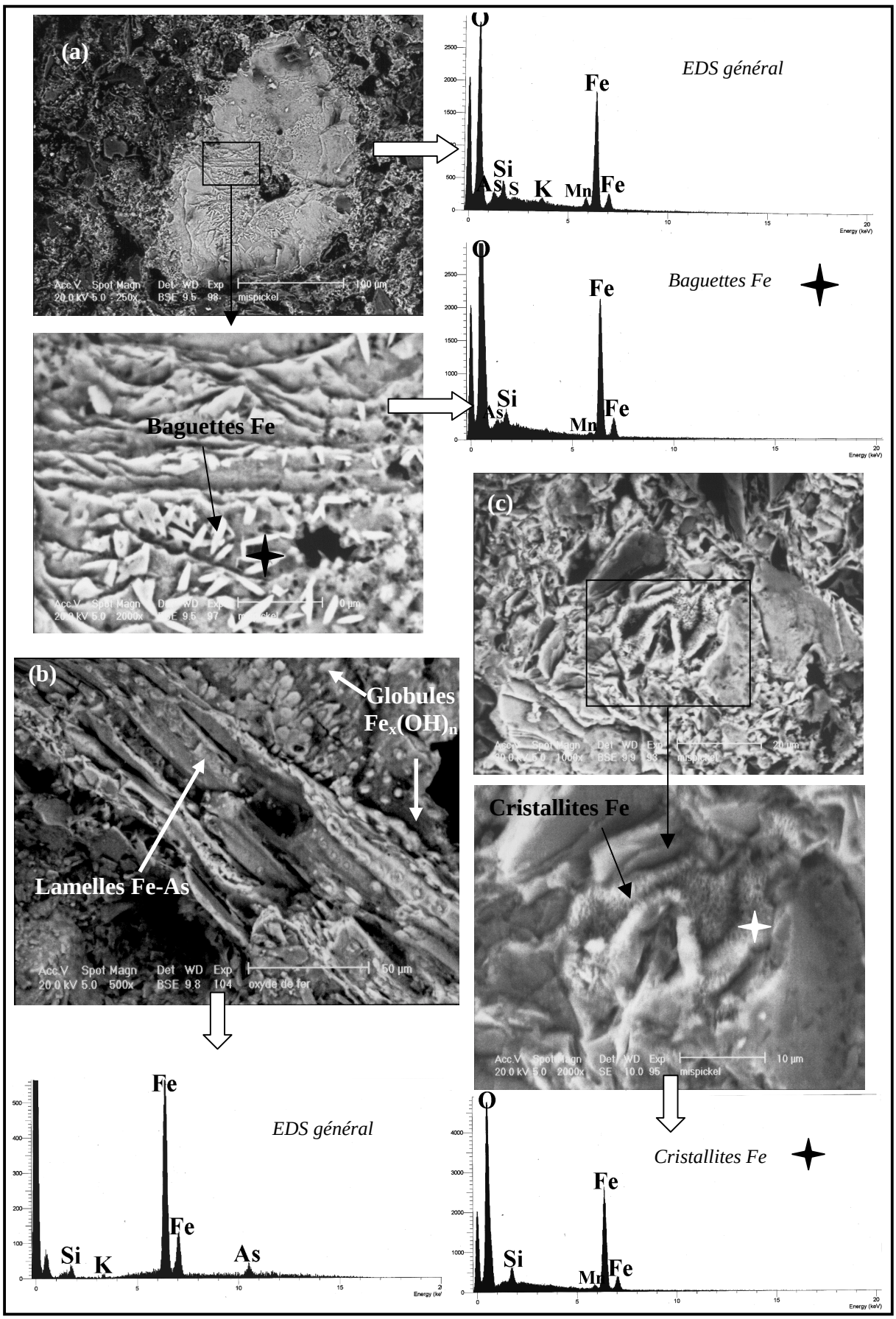


Figure II.5 : *Cheni* - Photos MEB des encroûtements et spectres EDS associés ; (a) baguettes de fer à la surface d'une pyrite altérée (5C0701) ; (b) globules ferrifères développés à la surface de lamelles riches en As et Fe (4CHE812) ; (c) cristallites sur matrice silicatée (5C0701)

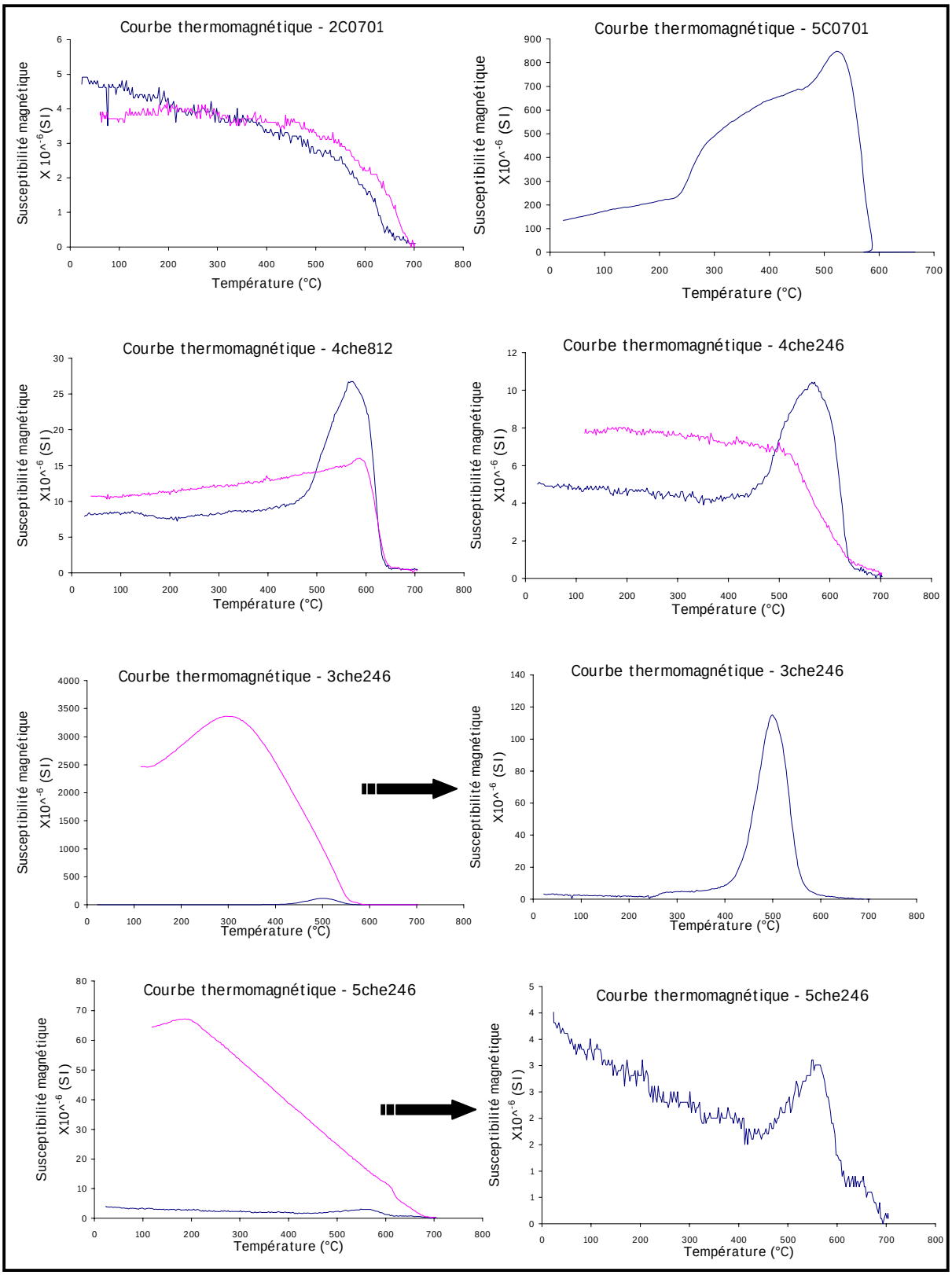


Figure II.6 : *Cheni* - Courbes de susceptibilité magnétique réalisées sur les encroûtements prélevés. La courbe en bleu indique l'étape de chauffe et la courbe en rose, celle du refroidissement de l'échantillon. Pour 3che246 et 5che246, détails des courbes de chauffe à droite des graphiques thermomagnétiques respectifs.

en goethite que 5C0701 comme le montrent les faibles valeurs de susceptibilité magnétique et, dans le cas de 3CHE246, les magnétites formées sont probablement de très petite taille comme l'indique l'effet Hopkinson qui signe la présence de minéraux cryptocristallins (Dunlop et Özdemir, 1997). Les susceptibilités magnétiques pour 4CHE812 et 4CHE246 sont faibles et indiquent la présence de goethite et plus probablement d'hydroxydes de fer pour 4CHE246. Ces hydroxydes de fer se transforment en hématite caractérisée par une chute de la susceptibilité vers 650°C (Dunlop et Özdemir, 1997). La fin du spectre de chauffe de 2C0701 indique la présence d'hématite. Enfin la courbe thermomagnétique obtenue pour 5CHE246 montre la transformation d'hydroxydes de fer en magnétite. De plus, la chute de susceptibilité vers 680°C laisse penser qu'au départ il y avait de l'hématite en très petite quantité .

D'une manière générale, les faibles susceptibilités magnétiques obtenues pour les différents échantillons, excepté pour 5C0701, montrent que les encroûtements de Cheni sont relativement pauvres en minéraux ferromagnétiques.

II- Site d'Enguialès :

Le district de la Châtaigneraie est une unité micaschisteuse située au sud du Massif Central français. Ces micaschistes (série gréso-pélitique relativement monotone) sont en relation spatiale avec les intrusions granitiques d'Entraygues et du Veinazès (Marignac et Weisbrod, 1986; Demange *et al.*, 1988). Cette région est connue pour ses gisements à quartz-wolframite-arsénopyrite dont ceux d'Enguialès et de Leucamp qui présentent des caractéristiques communes (Fig. II.7.).

Le gisement tungstifère d'Enguialès se situe dans l'Aveyron, à 5 km au NW d'Entraygues-sur-Truyère. Il est localisé au sein d'une auréole de métamorphisme de contact qui s'est développée lors de l'intrusion du granite d'Entraygues. Ce gisement appartient à un ensemble de filons situés au sud d'Aurillac, anciennement exploités (concessions de Teissières-les-Bouliès et de Leucamp), ou plus récemment découverts par le BRGM. Ces filons minéralisés possèdent des épontes tourmalinisées. Dans son étude du contenu filonien d'Enguialès, Derré (1983) a mis en évidence des dépôts fissuraux multiphasés de bismuthinite, molybdénite, mispickel, chalcopyrite, pyrite, muscovite, tétradymite, sidérite, fluorine, ferbérite, pyrrhotite et blende ; la minéralisation principale est constituée par la wolframite, la scheelite, la pyrite et l'arsénopyrite. On notera que l'arsénopyrite est anté-pyrite, formée pendant les épisodes de remplissage à W et de déformation. La cristallisation de la pyrite se fait dans les fissures, en phase tardive (Gama, 2000).

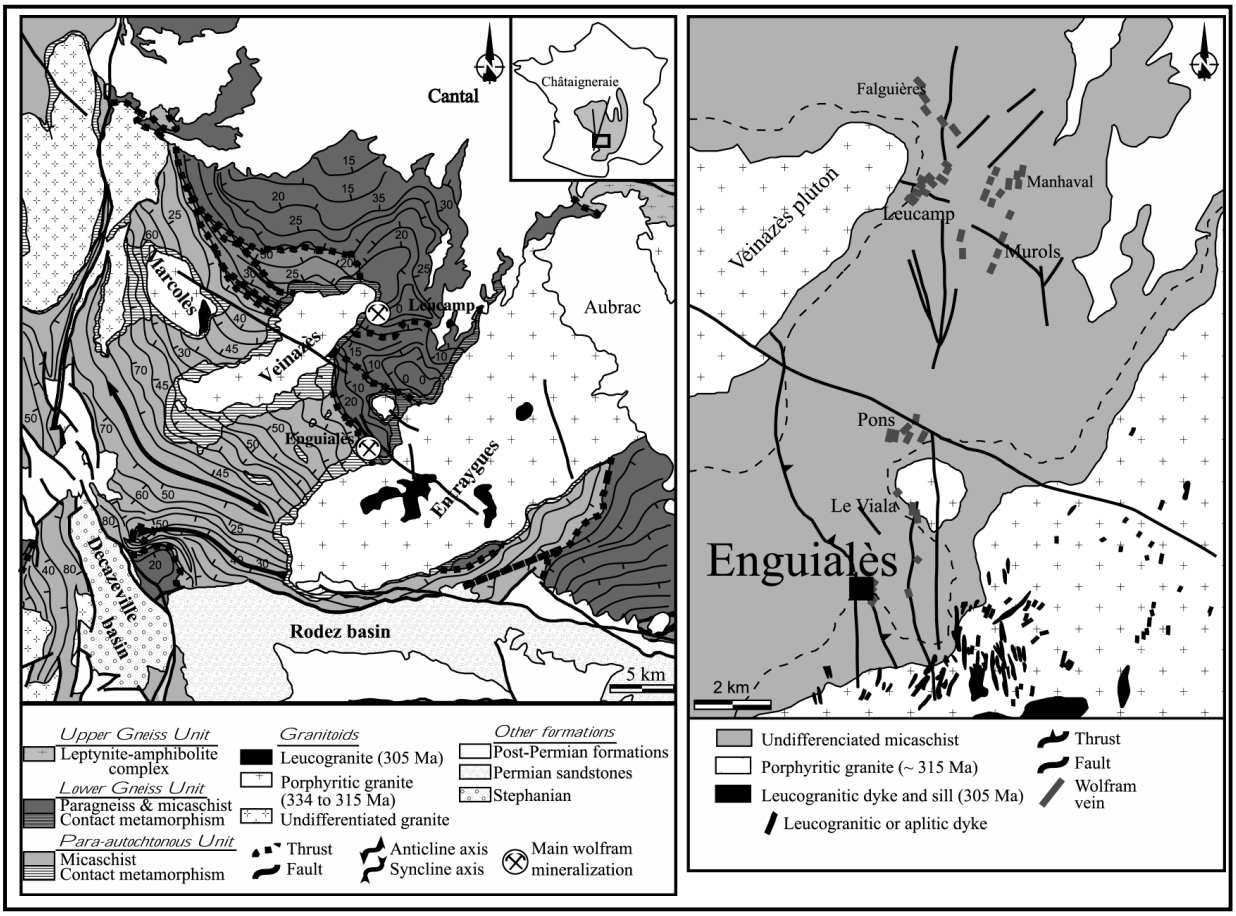


Figure II.7 : *Enguialès* – (a) Carte géologique et structurale du district de la Châtaigneraie ; (b) Carte détaillée des principaux indices tungstifères, du plutonisme leucogranitique et des structures fragiles. (d'après Derré, 1983 ; Nicolas, 1985 ; Bogdanoff *et al.*, 1987 ; Roig *et al.*, 1999).

Tout le district est caractérisé par des fortes teneurs en As, variant de 30 ppm à 1000 ppm (Le Chapelain et Mignon, 1987). Elles sont très élevées entre les granites de Veinazès et de Marcolès et culminent dans la zone de Prunet-Cancelade-Lafeuillade. De récentes études (Roig *et al.*, 1997) sur le district ont mis en évidence des anomalies en As comprises entre 100 et 120 ppm pour les granites peralumineux et calcoalcalins et des teneurs moyennes entre 200 et 350 ppm pour les schistes localisés à leur contact.

Après des premiers travaux en 1958-1959, le gisement d'Enguialès a produit environ 1300 t de WO_3 de 1969 à 1978, date d'arrêt de l'exploitation (Derré, 1983 ; Bogdanoff *et al.*, 1987). Il était exploité par la société minière et métallurgique du Châtelet qui a obtenu le permis de recherche en 1962. La meilleure période d'exploitation indique une production de 7,3 kg à 70% par tonne de tout-venant (23 kg/m^3) récupéré.

Jusqu'en 1997, les haldes étaient soumises à la lixiviation due à du drainage acide minier ainsi qu'à des eaux d'origine météorique. A cette date, le site a fait l'objet d'une réhabilitation minimale (800 000 francs) consistant en l'obturation des galeries de mine et la collecte de toutes les eaux de mine en un seul point d'exhaure (MWD) (Fig. II.8). Actuellement les eaux

d'exhaure vont se jeter dans le ruisseau du Crozafon qui est un affluent du Lot (situé à 1,6 km en aval).

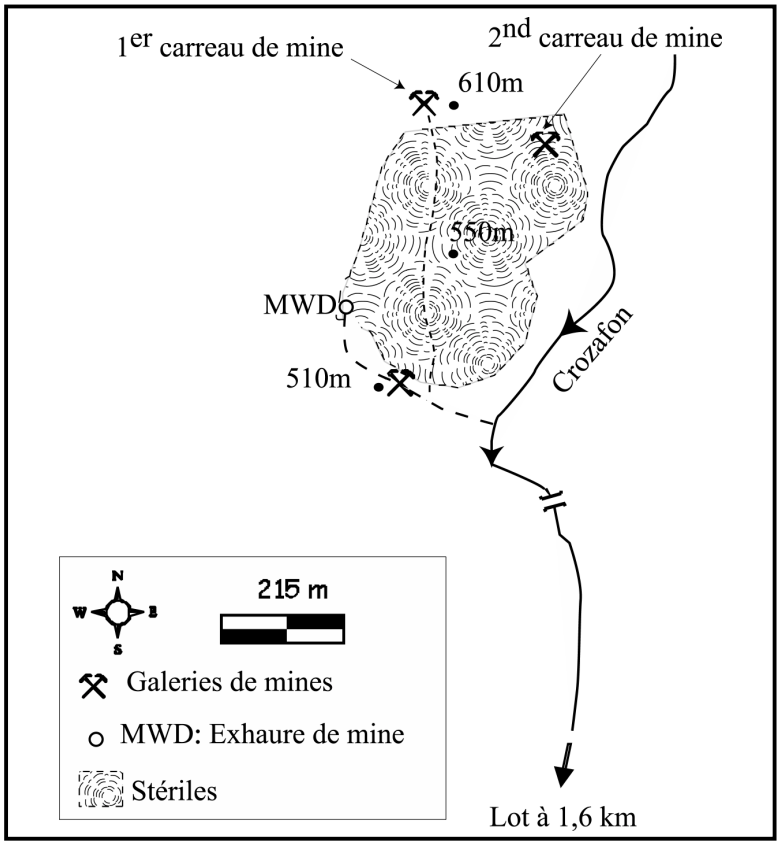


Figure II.8 : *Enguialès* - Configuration des haldes de mines.

Les eaux de ruissellement qui subsistent sont caractérisées par des conditions très acides (moyenne des pH sur trois points au niveau 550 m = 2,6).

II.1 - Configuration des haldes :

L'exploitation du gisement d'Enguialès a généré un fort tonnage de stériles qui ont été déversés sur une pente moyenne de 35°, détruisant la végétation et détériorant gravement le paysage. Ces haldes représentent environ 180 000 m^3 et sont réparties sur 22 500 m^2 (environ 150 m de dénivelé et 300 m de large). Elles sont orientées nord-sud et surmontent un substrat principalement micaschisteux (Fig. II.9.a).

Depuis l'arrêt d'exploitation de la mine, une végétation arbustive, essentiellement sapins et bouleaux, se remet à pousser de façon ponctuelle. Les vestiges d'infrastructures d'exploitation de la mine sont nombreux, notamment au sommet de la pente (620 m d'altitude). Les stériles sont distribués spatialement en deux zones de granulométries différentes, situées sous les deux carreaux de mine résultant des deux périodes d'extraction du minerai (Fig. II.8 & II.9.a). Le premier carreau situé à l'ouest date des premiers travaux

Figure II.9 : Enguialès - (a) vue générale des haldes de mine et localisations des prélèvements ; (b) & (c) indurations locales au sein des tas de stériles ; (d) figure de ruissellement figée par l'induration des stériles ; (e) même figure montrant des blocs de micaschistes englobés par un alios.

d'exploitation. L'extraction du tungstène était alors assez rudimentaire. Les stériles qui en découlent présentent une granulométrie grossière (du mm au cm) et de fortes concentrations en W résiduel. Sous celui-ci, les ferrailles (bidons, barres de soutènement etc…) dans un état avancé de corrosion, se sont accumulées au sein des stériles miniers qui ont pris l'aspect d'une vaste décharge. Sous le second carreau de mine, les stériles présentent une granulométrie beaucoup plus fine, résultat de procédés d'extraction du W mieux adaptés.

Les stériles sont disposés le long de la pente, en tas dont l'épaisseur peut atteindre 7 m et sont affectés par de profondes ravines créées par des écoulements localisés d'eaux superficielles (Fig. II.9.a, b & II.10.d). Ces amoncellements sont très instables et les pentes des stériles présentent du matériel éboulé. Au niveau des stériles localisés sous le second carreau de mine, l'érosion ressemble à celle observée sur le terril de Cheni (Roussel, 1998).

II.2 – Nature des stériles :

La granulométrie moyenne des stériles est grossière : la fraction de matériel appartenant à la classe 2-4 mm représente 41,5% du total ; la fraction inférieure à 2 mm est composée à 91% par du sable; limons et argiles ne représentant que 9% (Brugerie, 1998). Quelle que soit leur granulométrie, les stériles sont constitués de quartz (fortement prépondérant), de blocs de micaschiste et de tourmalinite. Les analyses chimiques indiquent que ces haldes sont riches en SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 et K_2O (tabl. II.3.).

Teneurs en %	Fraction > 2 mm	Fraction < 2 mm
SiO_2	79,49	73,18
Al_2O_3	10,51	13,83
Fe_2O_3	3,76	5,31
K_2O	1,73	2,24
MgO	0,95	1,24
Na_2O	0,30	0,40
CaO	0,16	0,21
S_{tot}	0,04	0,14
As (ppm)	139	282
W (ppm)	1387	759
Pb (ppm)	20,80	37,30
Zn (ppm)	50,80	58,30
Cu (ppm)	41,80	38,38
Perte au feu	1,73	2,64
Total	97,13	96,67

Tableau II.3 – *Enguialès* - Compositions chimiques des stériles; analyses ICP-MS/AES.

Elles montrent également un enrichissement de la fraction inférieure à 2 mm en S, Al_2O_3, Fe_2O_3, K_2O, MgO, Na_2O, CaO, Pb et Zn. On constate que les concentrations en W dans les stériles sont encore très élevées surtout dans la fraction supérieure à 2 mm ce qui dénote des

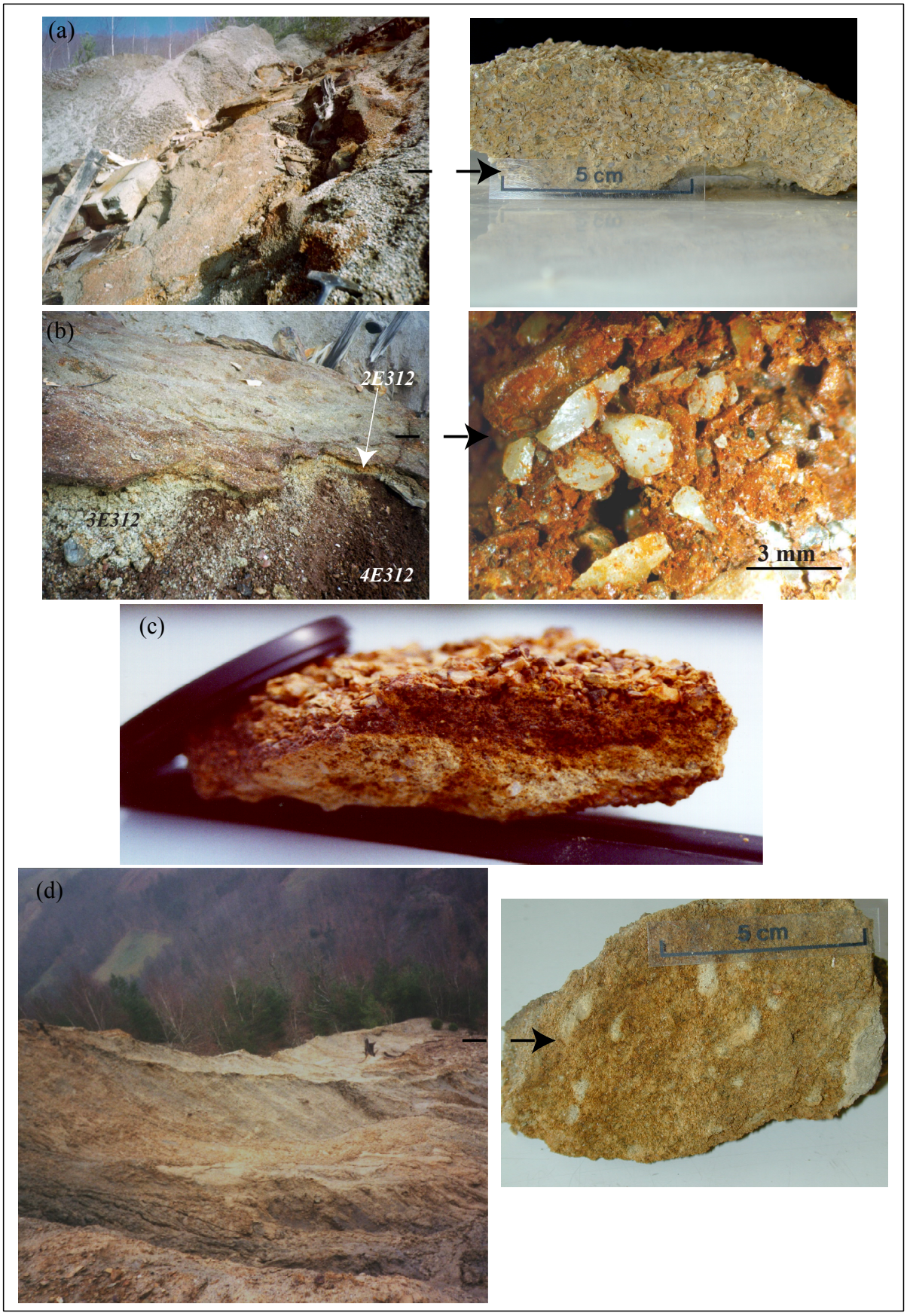


Figure II.10 : *Enguialès* - Les différentes sortes d'alios observées : (a) alios à ciment ocre en place situé en haut de la pente et échantillon 99E53 ci-contre ; (b) alios à ciment rouge surmontant différents horizons meubles (du bas vers le haut 4E312, 3E312 et 2E312) et échantillon 1E312 observé sous loupe binoculaire ; (c) configuration générale du ciment rouge au dessus du ciment ocre ; (d) stériles fins localisés sous le second carreau de mine et échantillon 99E103 à texture plus fine que les alios précédents.

méthodes d'extraction du minerai peu efficaces. *A contrario* la fraction inférieure à 2 mm est enrichie en As. Cependant ces concentrations en As dans les différentes fractions correspondent à l'ordre de grandeur des concentrations naturelles mesurées dans le district de la Châtaigneraie.

Enfin, leur pH est acide (pH (H_2O) = 4,3), ils contiennent très peu de matière organique (%M.O. = 0,27) et de carbone organique (%C = 0,15). Au niveau de ces haldes des concrétionnements, appelés alios à ciments ferrugineux, ont été observés. Notre travail a essentiellement porté sur ces néo-formations.

II.3 - Les alios

Au niveau des ravinements jalonnant les tas de stériles se sont développés parallèlement à la pente, des alios de couleur ocre-jaune à rouge-bordeaux (selon le code Munsell (1980), 5 Yr 5/8, 10 Yr 7/8 ou 2,5 Yr 3/6) et dont l'épaisseur varie de 1 à quelques centimètres. Ils sont soit à moitié enfouis sous des stériles non encore indurés (à rapprocher du concrétionnement massif), soit bien individualisés (concrétionnement localisé) (Fig. II.9.c, e & II.10).

II.3.1 - Nature et origine d'un alios :

Un alios correspond à une accumulation secondaire de sesquioxydes (S) parmi lesquels le fer combiné aux acides fulviques ocre détermine la couleur rouille d'un horizon (Bs ou Bfe). La structure est de type pelliculaire *i.e.* que les grains sont enrobés; cela aboutit à un concrétionnement en masse et à la formation d'un grès ferrugineux plus ou moins induré. L'alios possède donc une structure à ciments chimiques (structures dites «précipitées») constitués d'hydrates de fer et d'alumine. L'alumine peut dépasser 2% dans le ciment et se recombiner avec la silice amorphe qui s'accumule ; une certaine quantité d'argiles peut également être entraînée mais elle reste noyée dans la masse des amorphes (Duchaufour, 1994).

Le mode de formation des ciments d'origine chimique est le suivant: des composés ($CaCO_3$, oxyhydroxydes, alumine, hydrates de fer, silice, matière organique), préalablement à l'état soluble, précipitent. Suivant la nature et l'état du ciment (fin ou grossier, amorphe ou cristallin), la structure obtenue peut être meuble, massive ou durcie ; si le durcissement est très marqué (cristallisation d'un ciment très abondant qui peut être massif ou localisé), il y a concrétionnement: la formation de concrétions isolées se combine alors avec une structure d'un autre type (généralement massive) (Duchaufour, 1994). En pédologie, ce genre de

structure est caractérisé par une insuffisance en ciments argilo-humiques floculés pour former des agrégats .

Les alios se forment sous l'effet de variations de Eh/pH, d'origine naturelle ou anthropique, comme cela est le cas pour les horizons ferrifères (Cunningham *et al.*, 1998). Les observations faites à Enguialès sont en accord avec deux hypothèses avancées dans la formation des horizons ferrifères et qui permettent d'envisager l'évolution structurale des alios selon: a/ la coalescence de micro-agrégats pendant les périodes sèches (Miklos, 1992; Cooper *et al.*, 1998), b/ une modification par tassement de la configuration des stériles qui influence la perméabilité de l'eau en fonction de l'alternance des périodes humides et sèches (Moniz et Buol, 1982 ; Cooper *et al.*, 1998).

II.3.2 - Chimie et minéralogie des alios :

Les alios reposent sur divers horizons de sédiments, respectivement du haut vers le bas 2E312, 3E312 et 4E312, (cf. § II.3.3) qui sont essentiellement composés de quartz, muscovite, chlorite et goethite (Fig. II.11). Les spectres DRX des horizons 2E312 et 3E312 présentent des raies plus fines et d'intensité plus élevée par rapport au spectre de 4E312 indiquant une meilleure cristallinité des minéraux présents dans ces deux horizons. De plus, 2E312 et 3E312 semblent plus riches en goethite.

Les analyses chimiques en roche totale des alios d'Enguialès sont reportées dans le tableau II.4. Les différents alios présentent tous de fortes teneurs en SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 et K_2O. Les pertes au feu mesurées sont élevées, indiquant des matériaux très hydratés. Cependant l'hydratation des matériaux n'est pas la seule explication. En effet, ces composés néo-formés, pauvres en C et M.O., sont soufrées (présence de sulfures ou sulfates) favorisant des phénomènes de dismutation avec départ de SO_2 et entraînant la formation de SO_4 qui reste dans le creuset, donc un gain au feu. De plus lorsque les sulfures sont des pyrites, Fe(II) s'oxyde en Fe(III) d'où un autre gain au feu (J. Morel, CRPG, *comm. pers. – avril 2001*). Les deux phénomènes conjugués sont très certainement explicatifs de ce que l'on observe à Enguialès (PF entre 7 et 35%).

D'une façon générale les ciments ocre présentent de plus fortes teneurs en As (comprises entre 5,8 et 15,1%) que les ciments rouges (entre 0,7 et 12,7%). Une exception à cette observation concerne l'échantillon 0E18R qui est beaucoup plus riche en As (12,7%) par rapport aux teneurs généralement observées pour ce type de ciment. On note que certains échantillons contiennent Bi, 0,6% pour 0E48 et 0,3% pour 0E28, dont la présence est due aux bismuthinites observées dans la minéralogie primaire.

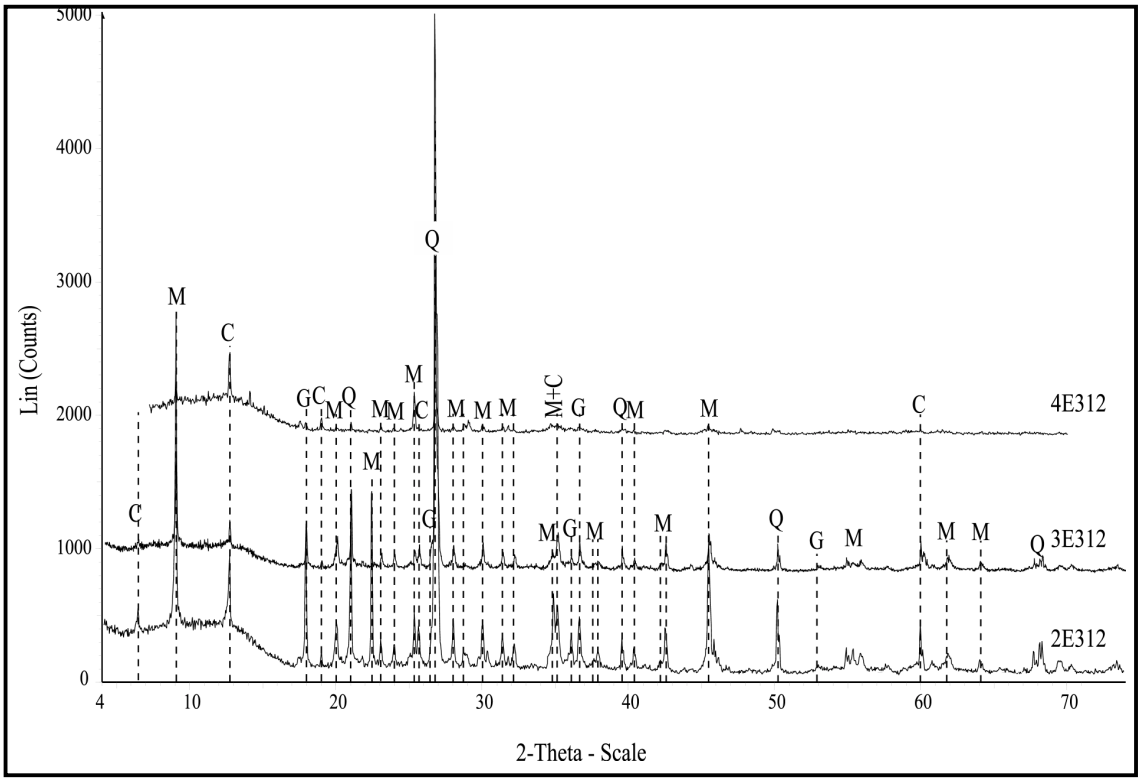


Figure II.11 : *Enguialès* - Diffractogrammes de rayons X sur les horizons 4, 3 & 2E312 observés sous les alios ; *M = muscovite, C = chlorite, Q = quartz, G = goethite.*

Teneurs en %	CIMENT OCRE					CIMENT ROUGE					
	99E53N	99E53	0E18O	0E28	0E48	99E103	99E33	1E312	0E18R	0E58	0E68
SiO_2	32,5	39,4	22,4	16,7	16,2	24,6	34,6	15,4	17,3	33,4	37,3
Al_2O_3	14	15,5	11,2	9,7	6,6	11,1	15,8	8,2	6,3	16,8	22,4
Fe_2O_3	19,3	17,7	28,1	37,4	31,1	39,5	25,5	42,1	31,5	26,5	19,9
MnO	0,0	0,1	0,0	0,2	0,1	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2
MgO	1,1	1,5	0,8	1	0,6	1,6	2,1	1,5	0,5	1,7	3
CaO	< L.D.	0,1	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,1	0,2	< L.D.	< L.D.	0,1	0,2
Na_2O	0,3	0,5	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,2	0,1	0,5	0,7
K_2O	2,6	2,4	4,3	1,2	1,2	1,2	2,2	1,6	1,6	2,6	2,4
TiO_2	0,5	0,6	0,3	0,5	0,4	0,7	0,8	0,6	0,3	0,7	1,3
P_2O_5	0,2	0,2	0,2	0,8	0,2	0,7	0,4	0,2	0,2	0,2	0,3
S tot	1,0	0,8	3,6	1,2	8,6	0,5	0,4	2,3	2,0	1,6	1,1
As (ppm)	82847	57550	78126	76855	150862	13446	18437	40304	126771	18075	7009
Bi (ppm)	922	685	846	3820	6017	1413	514	680	1871	804	1443
Cu (ppm)	49	59	114	2777	369	654	102	105	74	54	100
Pb (ppm)	161	208	168	698	284	183	97	96	131	81	92
W (ppm)	2461	1607	1262	24986	7534	32051	4360	5650	5288	2569	3461
Zn (ppm)	72	91	49	227	105	200	140	110	34	75	135
PF	22	12	25	23	35	7	12	25	31	17	11
Total	92	91	93	91	92	87	94	95	89	99	99

Tableau II.4 – *Enguialès* - Compositions chimiques en analyse roche totale des différents alios échantillonnés et séparés au Frantz (L.D : Limite de Détection)

Les teneurs en soufre sont faibles (entre 1 et 2% en moyenne) si l'on excepte un maximum observé pour l'échantillon 0E48 (ciment ocre) de 8,6% et il y a peu de différences pour les teneurs en Fe_2O_3 entre le ciment rouge et le ciment ocre. Outre des origines «naturelles» du fer, il faut tenir compte d'une possible origine anthropique en raison de la corrosion des anciens matériaux utilisés lors de l'exploitation de la mine (barres de soutènement, bidons...). Enfin, ces alios sont caractérisés par des pH très acides (pH (H_2O) = 2,9 ± 0,3) et des potentiels redox de milieux oxydants (Eh = 480 ± 50 mV).

L'observation morphologique des alios montre des ciments fortement craquelés attribuables à la dessication de matériaux de départ probablement très hydratés sur lesquels se sont développés des globules riches en As et Fe (Fig. II.12.a, b, d & II.13.a, b) formés par l'accumulation de cristallites (Fig. II.12.c). On observe également la formation de baguettes riches en fer (Fig. II.12.a) ou encore un recouvrement très important des silicates primaires par des cristaux aciculaires (Fig. II.14) composés essentiellement de As, S, K et Fe, composition proche de celle d'une jarosite arséniée. Une partie de ces objets riches en fer correspond à de la goethite, notamment au sein de l'échantillon 1E312. Ce minéral est mis en évidence par analyse CS3. La courbe thermomagnétique de chauffe de l'échantillon montre une transformation vers 270°C, qui correspond à la température de transformation de la goethite (Fig. II.15). Celle-ci se transforme d'abord en magnétite (chute de la susceptibilité vers 560°C) puis en hématite (nouvelle chute de la susceptibilité magnétique vers 640°C). D'autres analyses par CS3 n'ont pu être réalisées du fait du fort degré d'hydratation des échantillons. Sous l'effet de la chauffe, la vaporisation de l'eau entraîne la destruction de la sonde de détection.

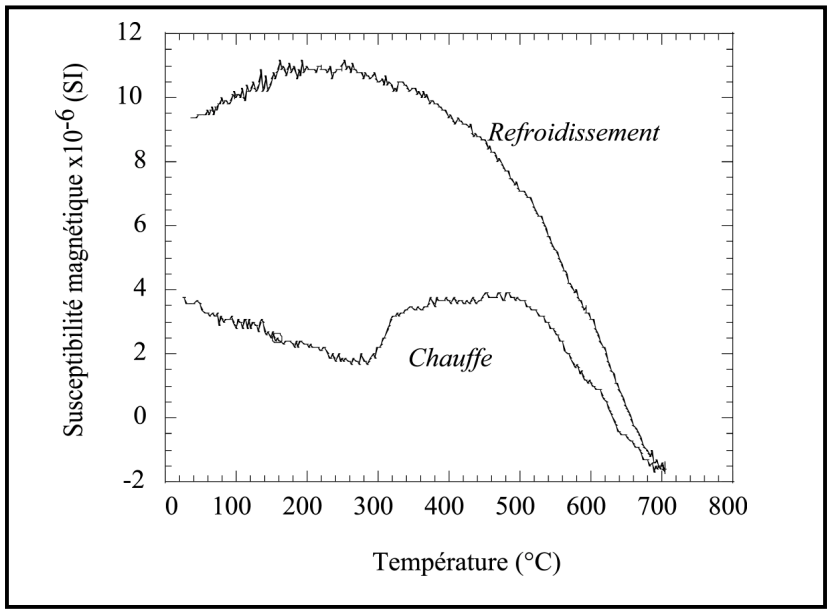


Figure II.15 : *Enguialès* - Courbes de susceptibilité magnétique de 1E312 séparé magnétiquement à 0,4A.

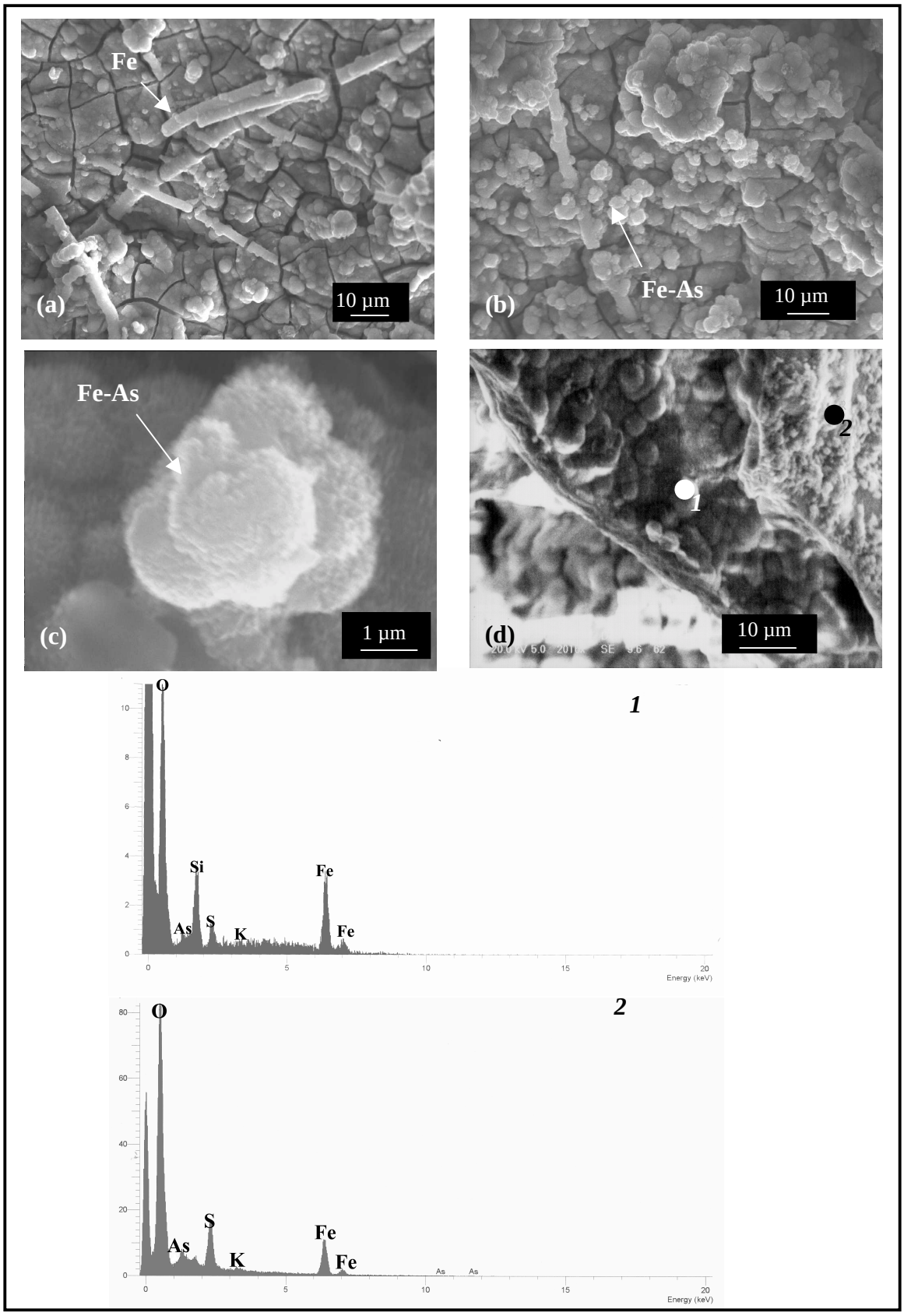


Figure II.12: *Enguialès* - Morphologies du ciment rouge (échantillon 1E312) ; (a) croûtes craquelées recouvertes par des sphérolites et des cristallisations ferrifères en baguette ; (b) phases identiques à (a) mais où les sphérolites sont plus abondantes ; (c) grossissement sur les sphérolites de (b) : celles-ci sont constituées par l'« accumulation » de fibres riches en As et Fe ; (d) deux sortes de globules de deux tailles différentes riches en As, Fe et S (EDS 1 & 2).

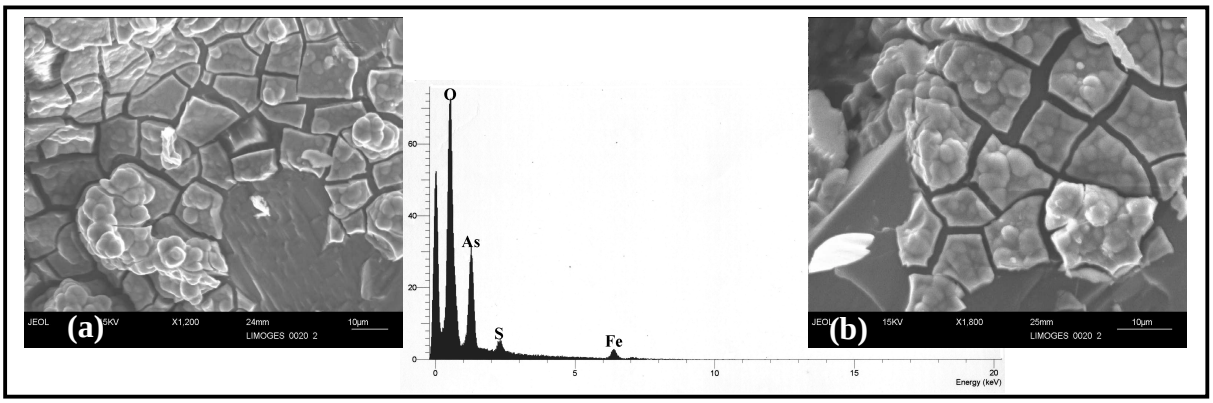


Figure II.13: *Enguialès* - Images MEB et spectre EDS associé du ciment ocre (échantillon 99E53) ; (a) gel craquelé surmontant des silicates. Ce gel est riche en As et Fe et il est recouvert de « globules » constitués également de **As**, S, **Fe** ; (b) phases identiques à (a). Les sphérolites y sont mieux développées et contiennent plus d'As que le gel (spectre EDS).

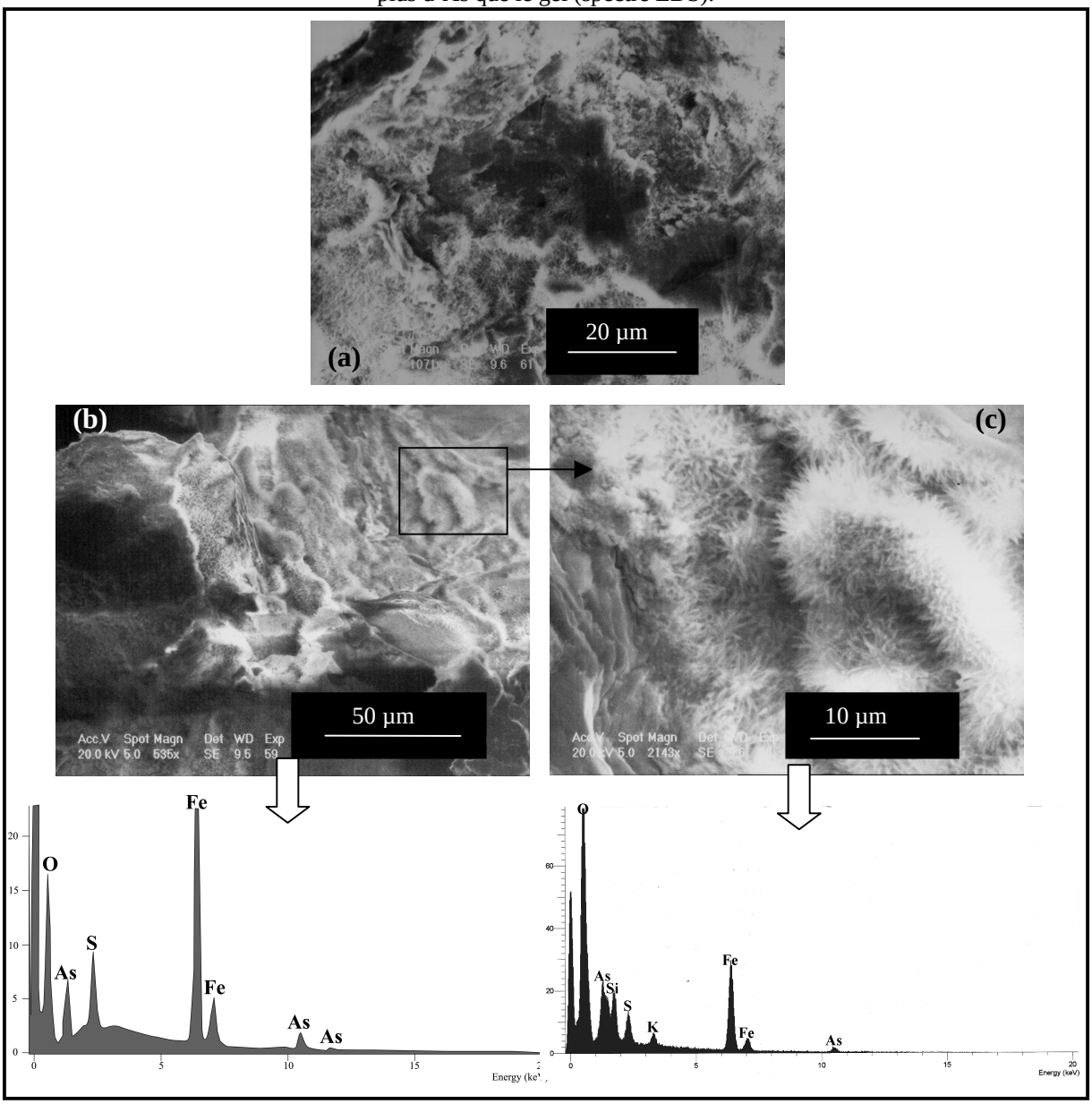


Figure II.14 : *Enguialès* - Vues générales MEB de la surface du ciment rouge (échantillon 99E103) en (a) et (b) et spectre EDS associé à (b) réalisé sur toute la zone photographiée ; (c) observation de jarosite finement cristallisée et riche en As ; EDS obtenu sur les cristaux aciculaires.

Tous les spectres DRX ont été acquis sur du matériel trié préalablement par séparateur magnétique (Frantz) excepté pour l'échantillon 0E38 du fait de sa granulométrie trop fine. L'analyse des différents ciments par diffraction des rayons X montre une minéralogie relativement homogène (Fig. II.16). Outre la présence des minéraux primaires tels le quartz, la muscovite, la tourmaline et parfois l'anatase ou la wolframite, des minéraux, primaires ou secondaires comme la goethite (déjà détectée par CS3) ou la jarosite, ont été détectés. Les spectres de diffraction présentent tous un bombement vers 6,72Å (et parfois vers 3,3Å comme pour 0E68) plus ou moins prononcé selon l'échantillon considéré, caractéristique de la présence de matériel amorphe. Ce bombement vers 6,72Å est particulièrement large et très marqué pour le spectre DRX réalisé sur l'échantillon 99E53 (ciment ocre) et, dans une plus faible proportion, pour l'échantillon 99E33 (ciment rouge), indiquant que des matériaux amorphes sont présents dans les deux types de ciments en quantité importante. Dans les ciments rouges, les raies de la jarosite ou de la goethite sont plus intenses indiquant ainsi qu'ils sont plus riches en ces minéraux par rapport aux ciments ocre. Les principaux pics observés de la goethite ont été détectés à 4,18, 2,69 et 2,45 Å et pour la jarosite à 3,08, 3,11 et 2,29 Å. Des cas particuliers sont distingués comme l'alios 0E48 qui montre la présence d'arsénopyrite et de pyrite et l'absence de chlorite, ou encore l'échantillon 99E53 qui semble contenir très peu de jarosite.

II.3.3 - Agencement des alios au sein des haldes

Au sein des stériles, ces indurations forment des lits (Fig. II.9.c) avec une cimentation et des degrés d'oxydation divers. Des zones d'induration localisées dans les tas de stériles ont figé des figures caractéristiques du déversement des stériles (Fig. II.9.c & d). Celles-ci peuvent s'expliquer en considérant les fluctuations spatiales ou temporelles dans le déversement des stériles sur la pente, provoquant l'isolement pour un temps de ces déchets. L'oxydation de ces stériles isolés et exposés aux conditions atmosphériques peut alors commencer, engendrant la précipitation de minéraux secondaires et d'horizons ocre. Par la suite ces horizons vont être enfouis avec la reprise du déversement des stériles à cet endroit. Ces horizons successifs correspondent à des paléosurfaces indiquant que l'oxydation des stériles (et donc des sulfures) a commencé bien avant la cessation d'activité minière.

Au sein des ravines, sous le premier carreau de mine, trois agencements ont été distingués : deux cas extrêmes avec (1) les alios à ciment ocre (10Yr 7/8) qui prédominent au sommet de la pente (Fig. II.10.a) et (2) les alios à ciment rouge (10R 3/2 ou 5Yr 4/4) qui sont majoritaires en bas de pente (Fig. II.10.b) ; une configuration plus générale où (3) les alios

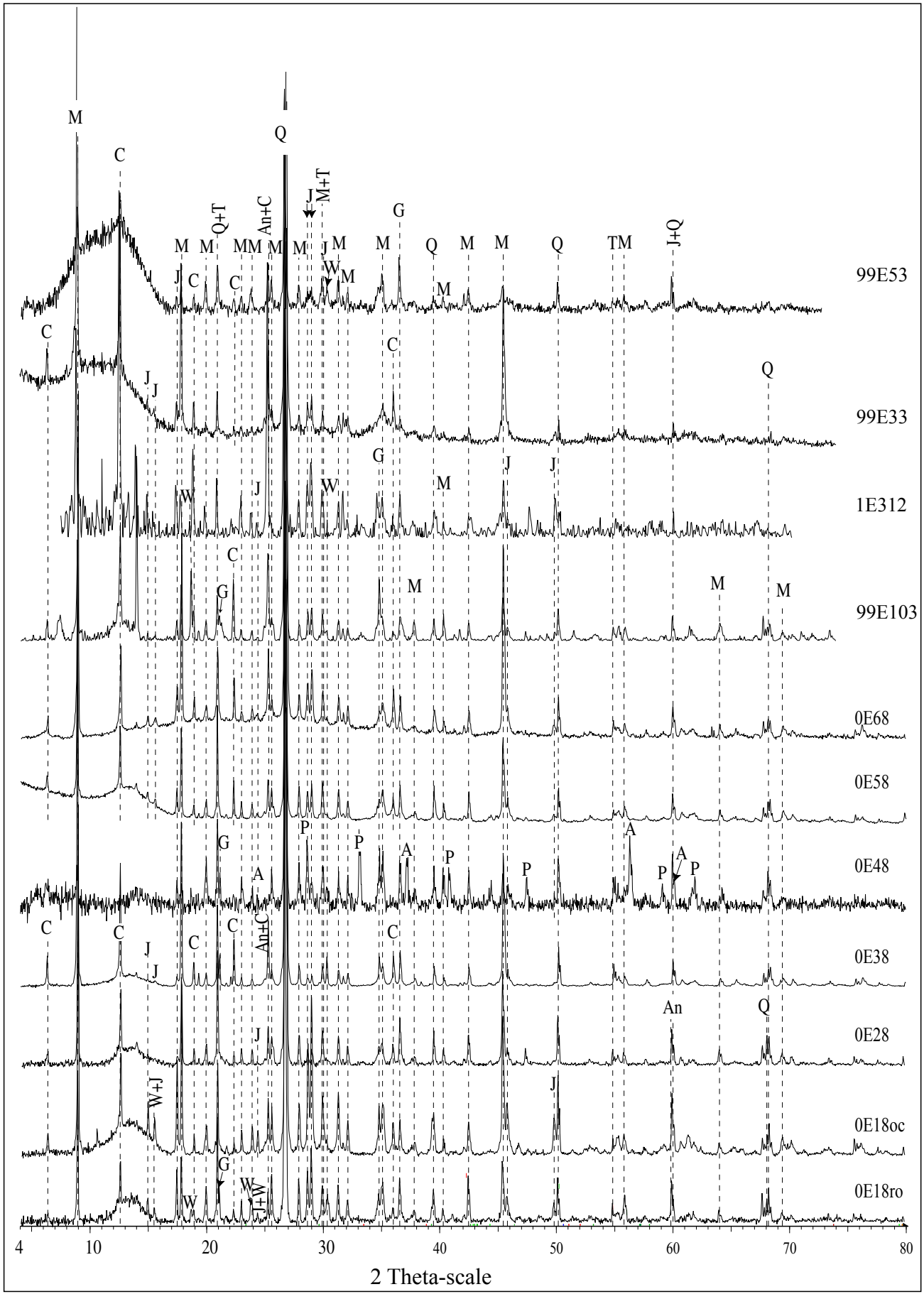


Figure II.16 : Diffractogrammes de rayons X des différents alios d'Enguialès à ciment rouge (99E33, 1E312, 99E103, 0E68, 0E58, 0E18ro) et à ciment ocre (99E53, 0E48, 0E28, 0E18oc). 0E38 correspond à une croûte brunâtre prélevée au sein des stériles fins; M = muscovite, Q= quartz, G = goethite, C = chlorite, T = tourmaline, J = jarosite, An = anatase, W = wolframite, A = arsénopyrite, P = pyrite

sont formés des deux types de ciments avec le ciment rouge situé à la surface du ciment ocre (Fig. II.10.c). Plusieurs explications peuvent être avancées quant à cette répartition des alios :

- Concernant le cas (1) (*i.e.* prédominance des ciments ocre, les plus riches en As cf. § II.3.2), deux hypothèses prévalent : (i) comme les cinétiques de remobilisation de As sont plus rapides que celles de Fe, ce ciment ocre est le reflet d'une altération peu poussée des stériles *i.e.* qu'ils ont été dans les derniers à être déversés dans la pente ou qu'ils n'ont pas été au contact direct avec les conditions atmosphériques; (ii) le ciment ocre est le résultat de l'altération de stériles ayant des compositions chimiques différentes des autres stériles distribués ailleurs dans la pente, ce qui impliquerait une hétérogénéité chimique des déchets au cours de leur déversement.
- Pour le cas (2) (*i.e.* ciment rouge majoritaire), là encore deux hypothèses majoritaires peuvent être avancées : (i) il est le résultat caractéristique de l'évolution de l'oxydation des stériles déversés sur la pente. Celle-ci conduit à une accumulation des oxydes de fer bien cristallisés en bas de pente jusqu'à former une cuirasse ferrugineuse. Cette concentration des oxydes résulte soit du relargage de tous les autres éléments soit d'une accumulation « absolue », par apport d'oxydes de fer sous forme réduite, transportés par les eaux (Duchaufour, 1994) ; (ii) comme pour le ciment ocre, il découle d'une hétérogénéité dans la composition chimique des stériles.
- Le cas (3) (*i.e.* superposition du ciment rouge sur le ciment ocre) peut s'expliquer par évolution superficielle du ciment ocre soumis à la lixiviation des eaux météoriques ou des AMD impliquant le relargage de As. La partie superficielle du ciment ocre se transforme en ciment rouge qui concentre favorablement les oxydes de fer au détriment de As difficilement re-piégé.

La plupart du temps les alios reposent soit sur un horizon rouge (noté 4E312), aussi visible sous les tas de stériles, soit directement sur les micaschistes. Parfois le ciment ocre n'est pas en contact direct avec le substrat micaschisteux mais surmonte trois horizons successifs meubles (cf. § II.3.2), à texture fine et de couleurs différentes (notés du haut vers le bas 2E312, 3E312, 4E312 et de couleurs respectives 5Yr 4/4, 2,5Yr 4/6 et 7,5Yr 5/8) (Fig. II.10.b).

Sous le second carreau de mine, seul un alios a été observé au sommet de la pente (Fig. II.10.d). La cohérence des grains les plus grossiers est assurée par une matrice très fine, rouge foncé (2,5 Yr 3/6), de structure apparente massive.

III – Site de La Petite Faye :

La mine de la Petite-Faye fait partie du district de Bénévent-l'Abbaye à environ 1,5 km au sud de Chamborand (Creuse) (Fig. II.17). Ce site, localisé dans le massif granitique de Guéret, était exploité pour l'or. La minéralogie filonnienne principale était composée de quartz, micas, feldspathspyrite, arsénopyrite et berthiérite. Les premiers travaux ont commencé de 1909 à 1910 par l'ingénieur Joannis. Puis l'exploitation de la mine a repris en 1914 sous l'égide de la Société Civile des Mines devenue concessionnaire. Plus tard, la Société des Mines de Lécuras et la Petite Faye, fondée en 1930 par la CIMINOR, limitera son activité pour finalement renoncer à la concession en 1948. Cette concession est alors reprise en 1951 par la Société La Gagnière qui après travaux de recherches a ouvert en 1955 un nouveau puits. Le minerai est traité par flottation de 1957 à 1964 produisant environ 321 kg d'or pour 33 595 t de minerai (Nénert, 1986).

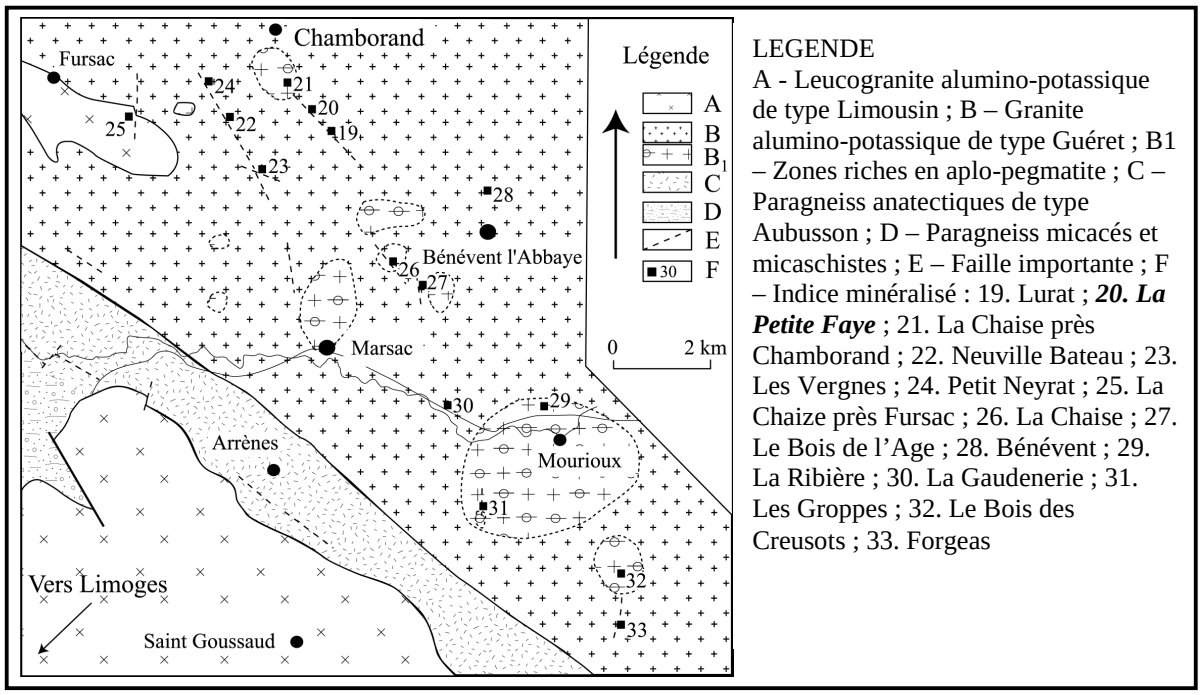


Figure II.17 : *La Petite Faye* - Situation géographique et géologique du site (d'après Nénert *et al.*, 1997).

III.1 - Configuration des haldes

Les haldes du site de la Petite Faye ont fait l'objet de nombreuses études de biologie et pédologie à l'Université de Limoges (Jarry, 1996 ; Dutreuil *et al.*, 1997 ; Roubelat, 1997 ; Compère, 1998 ; Néel *et al.*, 2001). Les stériles ont été déversés sous forme de boues liquides dans un bassin de décantation creusé à l'emplacement d'une ancienne tourbière sur une superficie de 9850 m^2 (Fig. II.18). Une digue les sépare du ruisseau Le Peyroux. On note une recolonisation végétale disparate selon trois zones 1, 2 et 3. La zone 1, la plus proche du tuyau

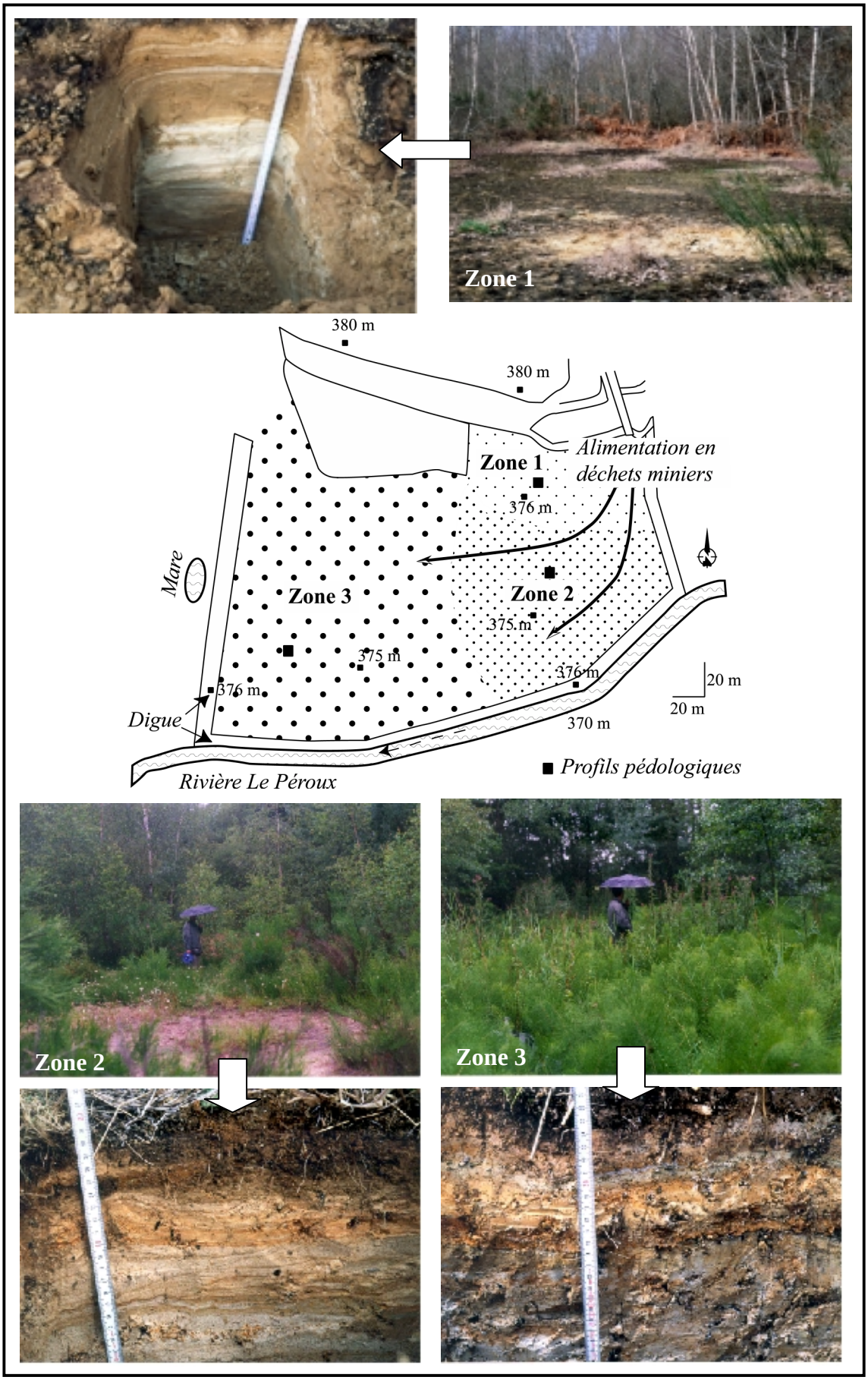


Figure II.18: *La Petite Faye* - Représentation générale des haldes de mine du site et vues des différentes zones 1, 2, 3 associées aux profils pédologiques caractéristiques .

de déversement des déchets, est peu revégétalisée alors que la zone 3, plus en aval et la plus proche de la rivière, présente une recolonisation très importante par les prêles. Des sondages électriques ont permis d'estimer l'épaisseur moyenne des stériles à 4 m pour la zone 1 et 3,5 m pour les zones 2 et 3. Ils ont également permis de constater que la nappe phréatique était toujours plus haute en aval qu'en amont.

III.2 – Nature des stériles :

Des profils pédologiques ont été réalisés dans chaque zone. Ces stériles forment un anthroposol qui comporte plusieurs horizons dûs au dépôt initial et à son évolution. Dutreuil *et al.* (1997) ont indiqué que l'on passait d'une granulométrie limono-sableuse en zone 1 à une texture limono-argileuse en zone 3. Ces granulométries très fines sont directement liées à la méthode d'exploitation de l'or. Au sein des stériles, l'humidité, le pH (4,3 à 6,9) et la porosité totale (14 à 31%) vont croissant de l'amont vers l'aval (Compère, 1998). Il en est de même pour le rapport C/N qui est relativement faible pour les zones 1 et 2 mais augmente beaucoup pour la zone 3 du fait de l'abondante végétation (Roubelat, 1997).

Les compositions chimiques de différents horizons sont récapitulées dans le tableau II.5. Elles indiquent de fortes concentrations en SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, As et Pb avec une diminution très marquée des concentrations en éléments métalliques (As, Pb) de l'amont (zone 1) vers l'aval (zone 3), et plus encore avec la profondeur. Les stériles présentent de faibles teneurs en S total. Ils sont également caractérisés par des pertes au feu élevées, attribuables à tout ce qui est oxydé, évaporé ou brûlé à 980°C. Cela correspond à presque toutes les formes d'eau (cependant certains micas retiennent l'eau de constitution au-delà de 1200°C), les carbonates et le carbone organique sous toutes ses formes. Ceci est particulièrement vrai pour les stériles de la zone 3, plus riche en C et M.O. que les zones 1 et 2 (Tabl. II.5).

Quelques horizons présentent de fines croûtes rougeâtres mais d'une façon générale celles-ci sont peu développées. D'après Dutreuil *et al.* (1997) et Compère (1998) les stériles sont minéralogiquement riches en quartz, feldspaths, biotite, muscovite, illite et kaolinite. Nos études complémentaires par DRX ont confirmé ces observations : présence dans les trois zones de ces minéraux primaires et argileux (illite, chlorite) très abondants (Fig. II.19). La présence de minéraux secondaires arséniés a aussi été observée : scorodite et beudantite essentiellement dans la zone 1 et plus rarement au niveau de la zone 2. Ces minéraux, absents de la zone 3, sont limités aux horizons superficiels (Fig. II.20). C'est donc la zone 1 que nous avons plus particulièrement étudié puisqu'elle présente sur plusieurs horizons des minéraux riches en As et Pb (Fig. II.21). Cette zone est caractérisée par des conditions acides (pH

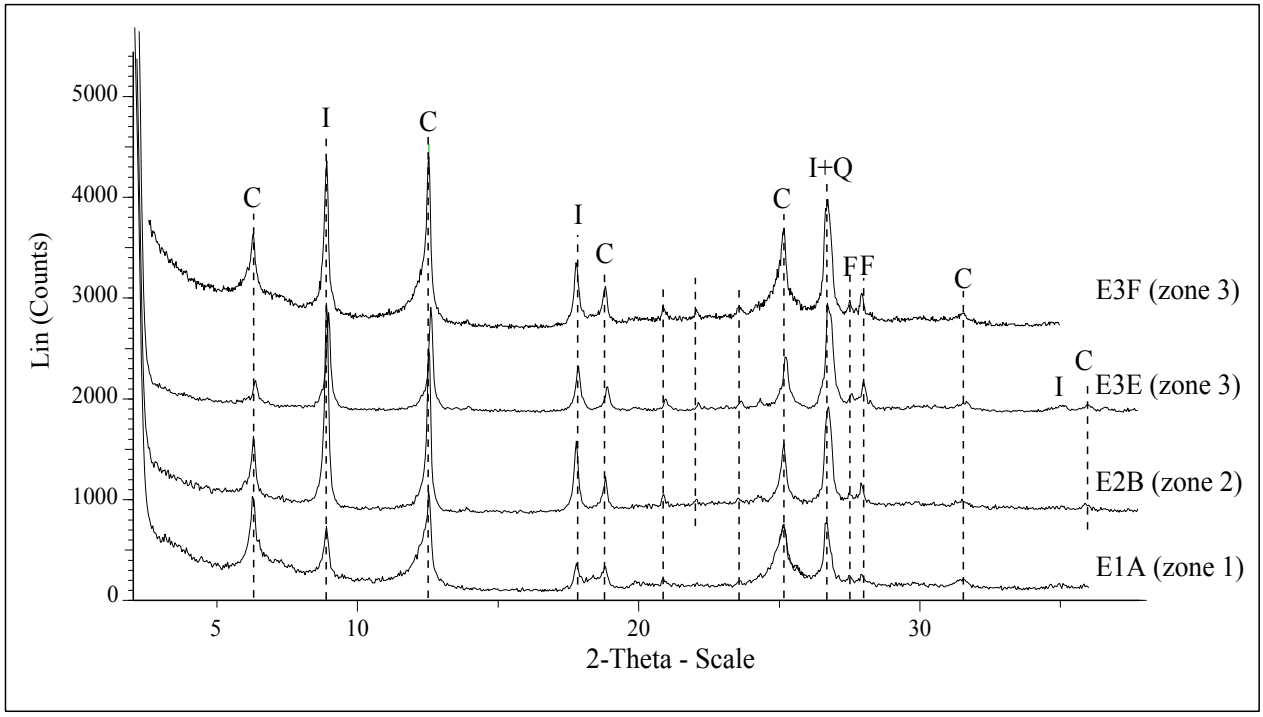


Figure II.19 : *La Petite Faye* - Diffractogrammes de rayons X réalisés sur les trois zones à 300 cm de profondeur sur la fraction <2µm ; *C = chlorite, I = illite, Q = quartz, F = feldspaths*

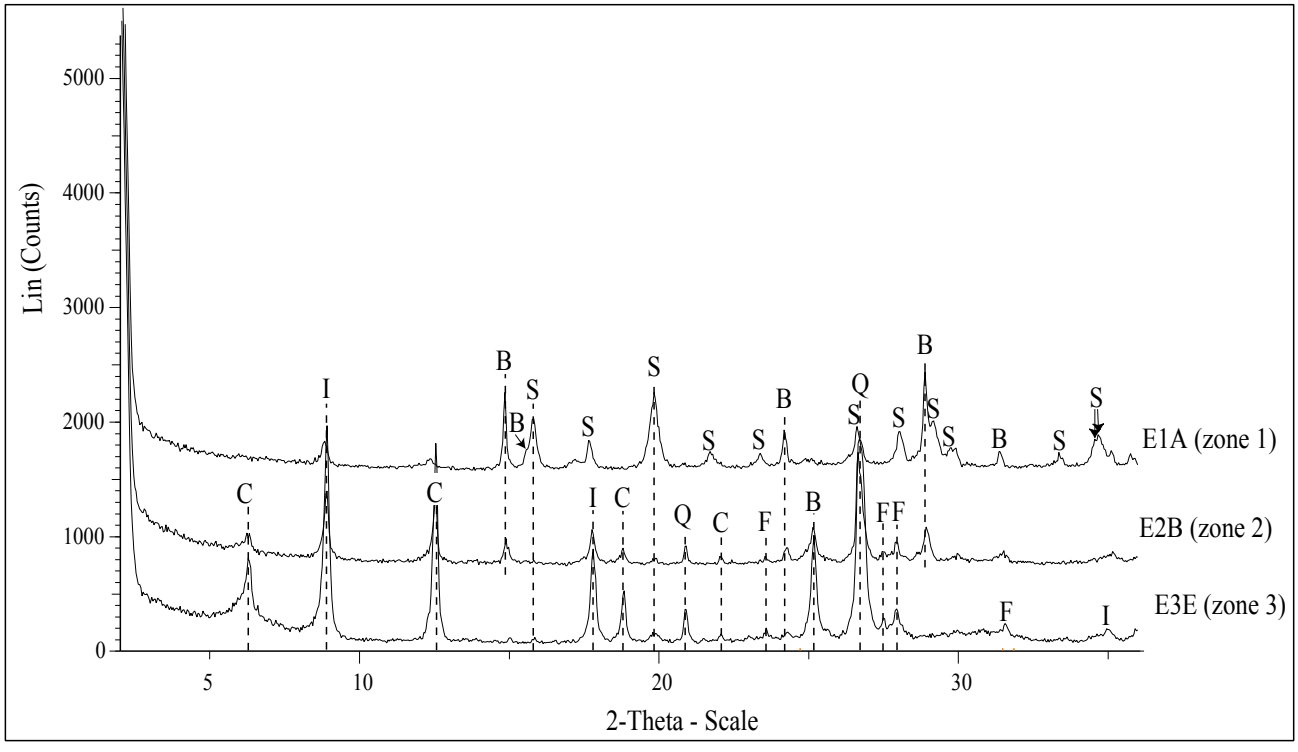


Figure II.20 : *La Petite Faye* - Diffractogrammes de rayons X réalisés sur les trois zones à 50 cm de profondeur sur la fraction <2µm ; *C = chlorite, I = illite, Q = quartz, F = feldspaths, B = beudantite, S = scorodite*

d'environ 3) et oxydantes (Eh d'environ 500 mV) qui varient peu sur les 70 premiers centimètres de profondeur. (Fig. II.22).

Teneurs %	Zone 1				Zone 2				Zone 3			
Prof. (cm)	0 - 3	20	50	300	0 - 3	20	50	300	0 - 3	20	50	300
SiO_2	61,63	68,28	66,52	70,15	62,42	65,06	71,15	64,84	37,25	75,12	69,06	59,73
Al_2O_3	5,61	5,98	6,83	14,01	6,23	6,29	12,47	15,68	5,34	11,31	13,83	14,62
MgO	0,3	0,47	0,61	1,02	0,52	0,47	1,09	1,56	0,61	1,12	1,71	0,96
CaO	0,06	0,15	0,43	0,98	0,53	0,27	0,23	1,53	2,15	1,23	1,61	0,84
Na_2O	0,88	1,07	1,17	1,63	0,5	1	1,98	1,85	0,49	1,54	1,45	0,97
K_2O	1,68	1,97	2,03	3,95	2,07	2,04	3,75	4,12	1,66	3,37	3,87	2,77
Fe_2O_3	8,17	8,35	7,6	2,86	4,53	10,79	4,98	3,91	4,15	2,51	3,64	3,36
TiO_2	0,17	0,23	0,26	0,43	0,16	0,25	0,39	0,57	0,15	0,44	0,6	0,63
P_2O_5	0,12	0,16	0,12	0,2	0,2	0,14	0,18	0,18	0,31	0,21	0,21	0,14
Stot	0,12	0,26	0,34	0,14	0,13	0,54	0,17	0,12	0,25	0,027	0,032	0,024
As (ppm)	48000	53824	52727	968	17550	52678	3646	889	13940	1529	1513	233
Pb (ppm)	9841	17048	20874	190	2663	17138	550	125	2435	93,3	84,4	51
Cu (ppm)	69,5	Tr	Tr	32	184	Tr	Tr	30	148	16,4	26,5	13,6
PF	16,26	5,55	5,46	5	21,58	6,27	3,11	5,64	46,36	3	3,9	15,89
Total	94,87	92,21	91,03	100,27	98,79	92,6	99,94	99,93	98,52	99,9	99,94	99,94

Tableau II.5 – *La Petite Faye* - Compositions chimiques des stériles ; analyses ICP-MS/AES (Tr : traces)

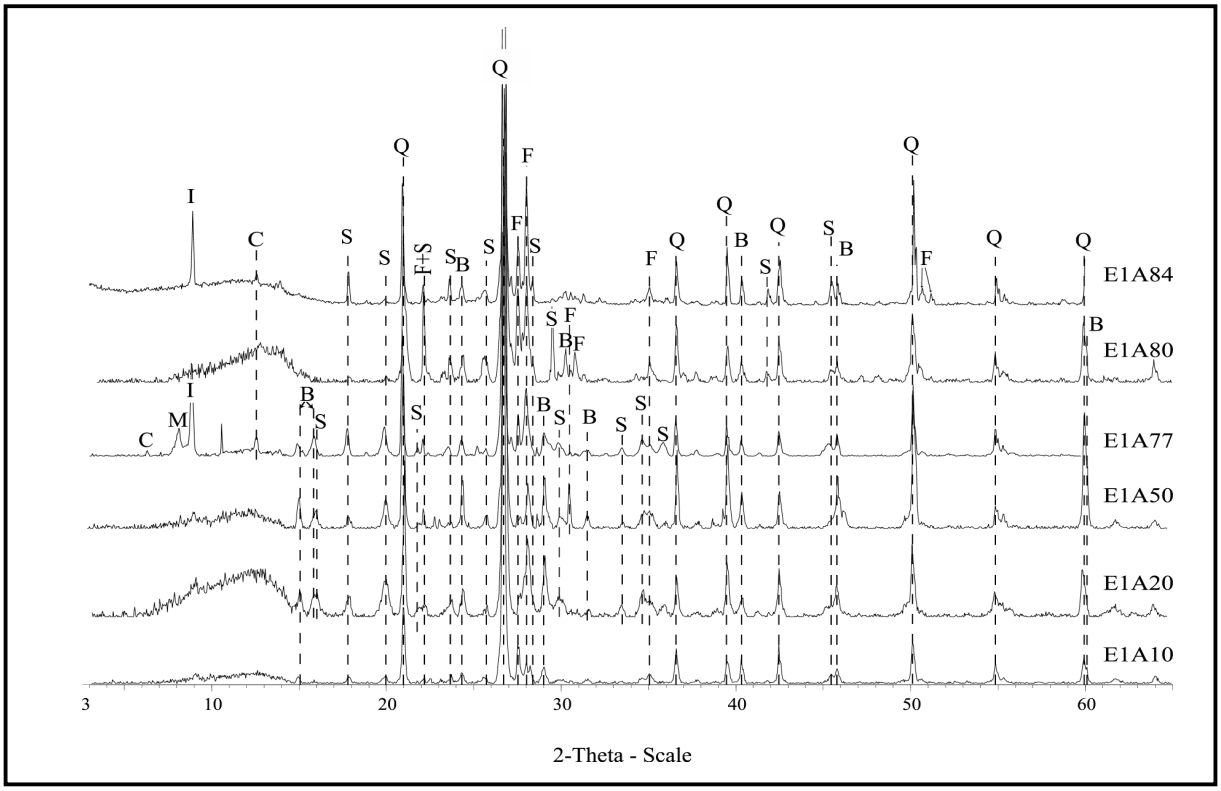


Figure II.21 : *La Petite Faye* - Diffractogrammes d'horizons prélevés dans la zone 1 (d'après C. Néel, *comm. pers.*) : à 10 (E1A10), 20 (E1A20), 50 (E1A50), 77 (E1A77), 80 (E1A80) et 84 cm (E1A84) *; I = illite, C = chlorite, M = muscovite, F = feldspaths, Q = quartz, B = beudantite, S= scorodite*.

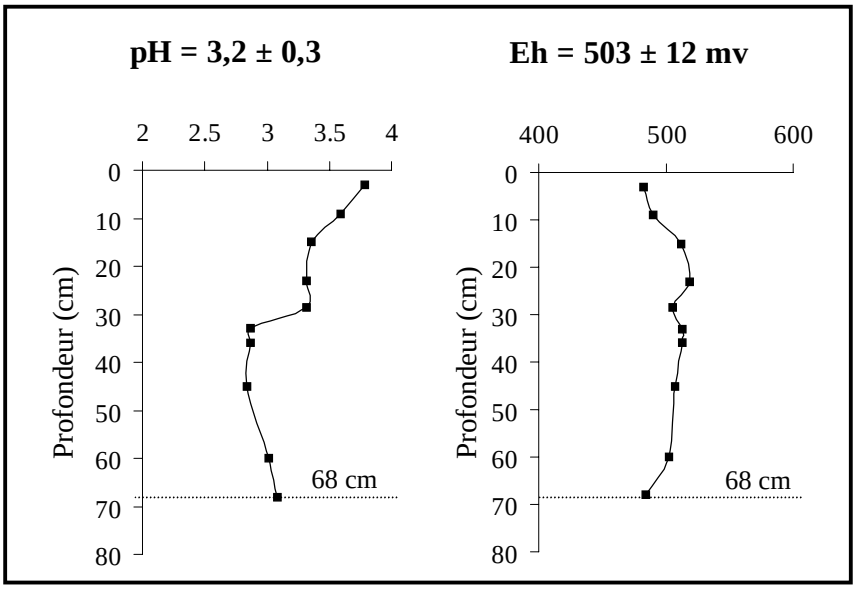


Figure II.22 : Zone 1 - Conditions pH/Eh mesurées *in situ* au sein des stériles jusqu'à 70 cm de profondeur.

IV – Conclusion :

Les haldes de ces trois sites présentent des configurations et des granulométries différentes mais des compositions chimiques et minéralogiques voisines, car elles résultent de l'exploitation de minerais localisés dans des encaissants silicatés (gneiss, micaschistes ou granite) à minéralisations proches.

Les stériles possèdent également de fortes teneurs en As, jusqu'à 10 000 fois supérieures aux teneurs moyennes détectées dans les sols (As ≈ 7,2 ppm – cf. Chapitre I). La majorité de As provient des produits d'oxydation des sulfures (arsénopyrite) présents dans les filons minéralisés.

La proximité de zones minières et de l'arsenic qu'elles contiennent peut ainsi avoir plusieurs répercussions sur le milieu environnant :

- Des teneurs très importantes en As dans les sous-sols de ces zones ;
- Des risques réels de contamination des rivières à proximité;
- Une augmentation de l'acidité du milieu en raison du lessivage des stériles.

Ces divers aspects se vérifient à Cheni, la Petite Faye et Enguialès au vu des conditions géochimiques qui règnent au sein des stériles. De plus les différentes formations (encroûtements à Cheni, alios à Enguialès et horizons pédologiques à la Petite Faye) étudiées ici concentrent fortement l'arsenic.

Ces observations posent la question de la nature des processus qui conduisent au relargage de As à partir de l'altération des termes sources (sulfures) en conditions supergènes. Dans un

premier temps, nous nous intéresserons aux sulfures observés dans les différents sites afin de connaître leur degré d'altération. Nous quantifierons pour ces premiers stades la remobilisation de As et ses potentielles affinités avec les « oxydes » de fer mis en évidence dans ce chapitre. De plus l'étude de l'altération de ces sulfures doit nous permettre de définir le degré d'évolution de chacun des sites et de mesurer l'influence de l'altération des sulfures résiduels sur les conditions de milieu.

CHAPITRE III

- ALTÉRATION SUPERGÈNE DES SULFURES -

PREMIERS STADES D'EVOLUTION DES HALDES DE MINE

Les stériles des trois sites étudiés contenaient plusieurs pourcents de sulfures qui constituent les termes sources d'éléments potentiellement toxiques (As, S, Pb, Fe…). Dans ce chapitre, l'étude de l'oxydation de ces minéraux permet de suivre le relargage de ces éléments ; une détermination précise des phases minérales issues de l'altération des sulfures conduira à une première estimation de la remobilisation de leurs éléments constitutifs.

I – Caractérisation des sulfures et rétrospective sur l'étude de leur altération :

I.1 – Caractérisation des sulfures au sein des trois sites :

Des sulfures ont été observés au sein des encroûtements prélevés à Cheni (échantillons 5C0701 & 4CHE812). Ce sont des pyrites (FeS_2) et des arsénopyrites (FeAsS) présentant différents stades d'altération. Les analyses réalisées à la microsonde électronique indiquent des compositions primaires qui présentent de légers écarts par rapport aux stœchiométries caractérisant les pôles théoriques (Fig. III.1.a & Tabl. III.1 – Annexe II).

A Enguialès, certains alios (échantillons 0E18 & 0E48) localisés en périphérie des couloirs de ravinement, *i.e.* là où la circulation des eaux est moins intense, contiennent des sulfures. Ils correspondent à des arsénopyrites et des pyrites dont les compositions sont très proches du pôle théorique (Fig. III.1.b).

A la Petite Faye, les sulfures sont observés très ponctuellement dans certains horizons. On les retrouve en profondeur (horizon à 77 cm – échantillon E1A77) dans la zone 1 et plus en surface dans la zone 2 (horizon à 6-7 cm – échantillon E2B6-7). Aucun sulfure n'a été observé dans la zone 3. Les sulfures, de petite taille (environ 10 µm), sont orientés suivant les lits de sédimentation. Il s'agit de pyrites et d'arsénopyrites (Fig. III.1.c). Les arsénopyrites sont peu altérées et celles qui sont saines présentent des compositions proches du pôle pur.

L'étude des sulfures a été menée selon une approche pétrographique, sur lames minces. Les principales méthodes mises en œuvre sont : le MEB, afin de comprendre les relations entre les sulfures et les produits d'altération, la microsonde électronique, pour quantifier leur chimisme et la microspectrométrie Raman, pour les informations structurales.

Dans tous les sites, on note que l'arsénopyrite est le sulfure le plus abondant. D'une façon générale, les sulfures sont déstabilisés, leur altération se manifestant par des auréoles et des remplissages interstitiels à proximité.

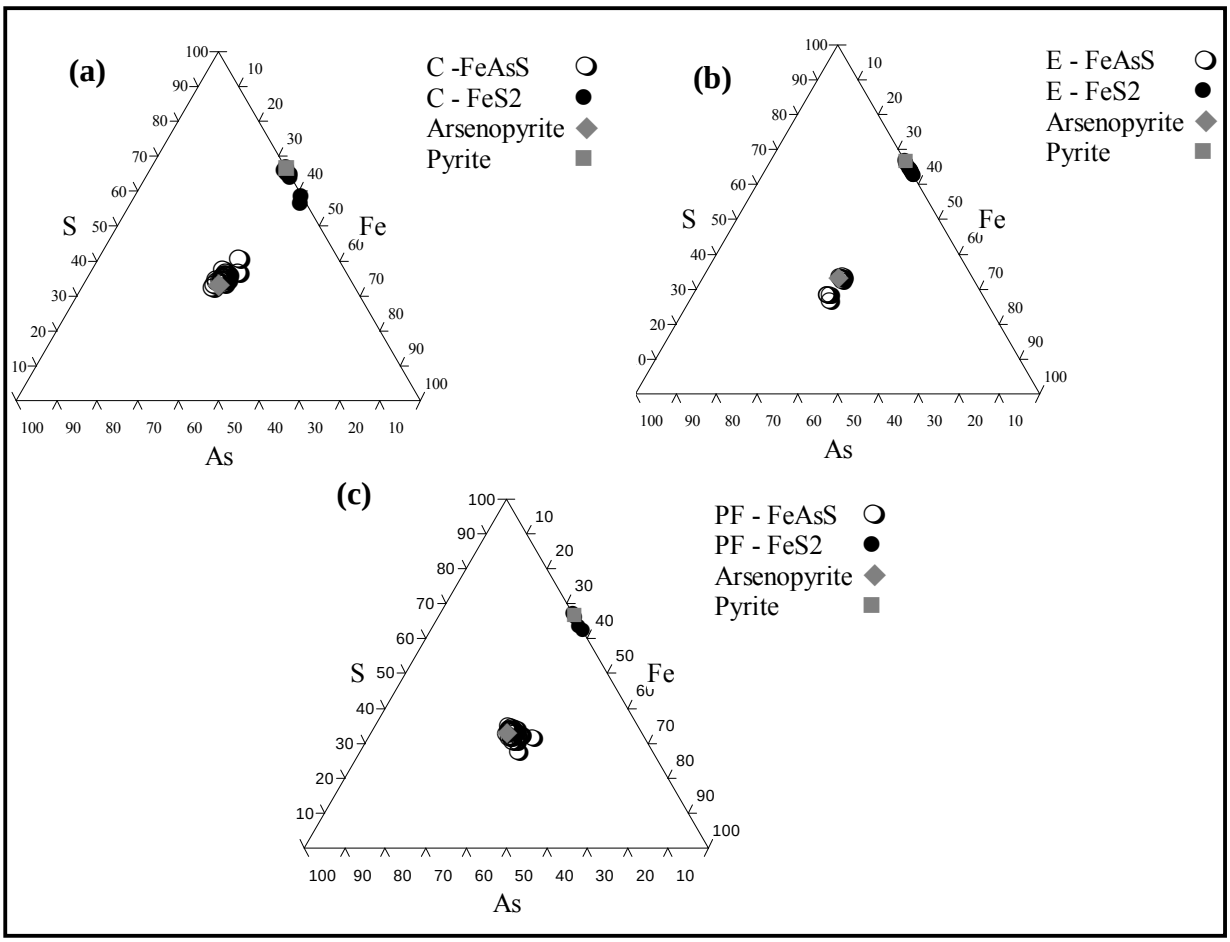


Figure III.1 : Diagramme ternaire de répartition des analyses EPMA (%at.) réalisées sur les sulfures de (a) Cheni (C-FeAsS & C–FeS_2) ; (b) Enguialès (E-FeAsS & E–FeS_2) & (c) la Petite Faye (PF-FeAsS & PF–FeS_2).

I.2 - Travaux antérieurs sur l'altération des sulfures :

Les études antérieures sur l'altération des sulfures montrent que les produits qui en résultent correspondent souvent à des phases mal définies, peu ou pas cristallisées avec des compositions chimiques et des degrés d'hydratation variés, souvent très hétérogènes (Jambor *et al.*, 2000) . Nous nous sommes focalisés sur des travaux qui ont étudié les premiers produits d'altération concernant essentiellement les arsénopyrites (Richardson et Vaughan, 1989 ; Nesbitt *et al.*, 1995). Les surfaces d'arsénopyrites altérées ont été étudiées par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) et AES (Auger Electron Spectroscopy). Il a été démontré que les trois principaux éléments de l'arsénopyrite (Fe, As, S) s'oxydaient à des vitesses différentes. Les taux d'oxydation de Fe(II) et As(-I) sont plus rapides que ceux de S(-I) au contact de l'air ou de l'eau pendant 8 heures (Nesbitt *et al.*, 1995). Cette oxydation superficielle, relativement rapide pour des conditions de pH acides, génère des produits d'altération répartis uniformément à la surface du sulfure. Les spectres XPS obtenus pour O, Fe et As suggèrent que des oxyhydroxydes de Fe(III), des oxydes de As(III)/As(V) et des

formes arséniates ou arsénites de Fe(III) se développent à la surface des arsénopyrites au contact des deux milieux aqueux et atmosphérique (Richardson & Vaughan, 1989 ; Nesbitt *et al.*, 1995). D'après les expériences menées en laboratoire, les arsénites sont produits plus rapidement que les arséniates, et en quantité importante. Toujours en utilisant les mêmes techniques, Muir *et al.* (1993) ont observé, après une journée d'oxydation à l'air, une augmentation des concentrations en As et O à la surface de l'arsénopyrite (20-30 Å) alors que seules de faibles quantités de Fe(II) étaient oxydées en Fe(III). Les expériences de Buckley et Walker (1988) montrent également que la lixiviation de l'arsénopyrite en milieu acide produit des surfaces riches en S. De plus selon ces auteurs, l'oxydation à l'air de S produit initialement des polysulfures et thiosulfates et au contact de l'eau, on note la présence supplémentaire de sulfates. Toutefois, McGuire *et al.* (2001) démontrent que les quantités importantes de soufre élémentaire également observées à la surface des arsénopyrites ne sont pas uniquement dues à la décomposition des thiosulfates mais qu'un phénomène direct conduit à la formation de ce soufre élémentaire. Ainsi la lixiviation de l'arsenopyrite entraîne le relargage de As et Fe, laissant *in situ* un réseau formé par S^0. Les réactions de nucléation conduisent par la suite à la formation d'auréoles stables de S_8.

II - Observations morphologiques : microscopie et MEB

Les sulfures observés au sein des stériles des différents sites présentent trois stades d'altération. Ils peuvent être : (i) altérés à leur périphérie et encore sains au cœur ; (ii) fortement craquelés ; (iii) complètement altérés et seuls subsistent leurs « squelettes » résiduels. Quatre produits d'altération sont recensés qui ont été nommés phase résineuse, phase brun-rouge, phase grise et phase floconneuse.

Le cas (i) est essentiellement observé à la *Petite Faye*. Deux types de produits d'altération sont possibles autour des sulfures : le plus commun est une phase brun-rouge qui s'insinue jusqu'au cœur des sulfures (Fig. III.2.a, b & c) ; plus rarement, on observe une phase résineuse, jaune et fissurée, localisée principalement dans les fissures (Fig. III.2.d).

Les cas (ii) et (iii) se rencontrent à *Cheni* et à *Enguialès*. Comme à la Petite Faye, les deux types de phases, résineuse et brun-rouge, sont observés mais à Cheni, une phase supplémentaire grise est remarquée.

- ***A Cheni***, de nombreux sulfures montrent encore des formes automorphes malgré leur forte altération. Une phase résineuse est présente autour des pyrites et des arsénopyrites ou comme ciment entre les grains de silicates, en remplissage de fissures (Fig. III.3.a & b).

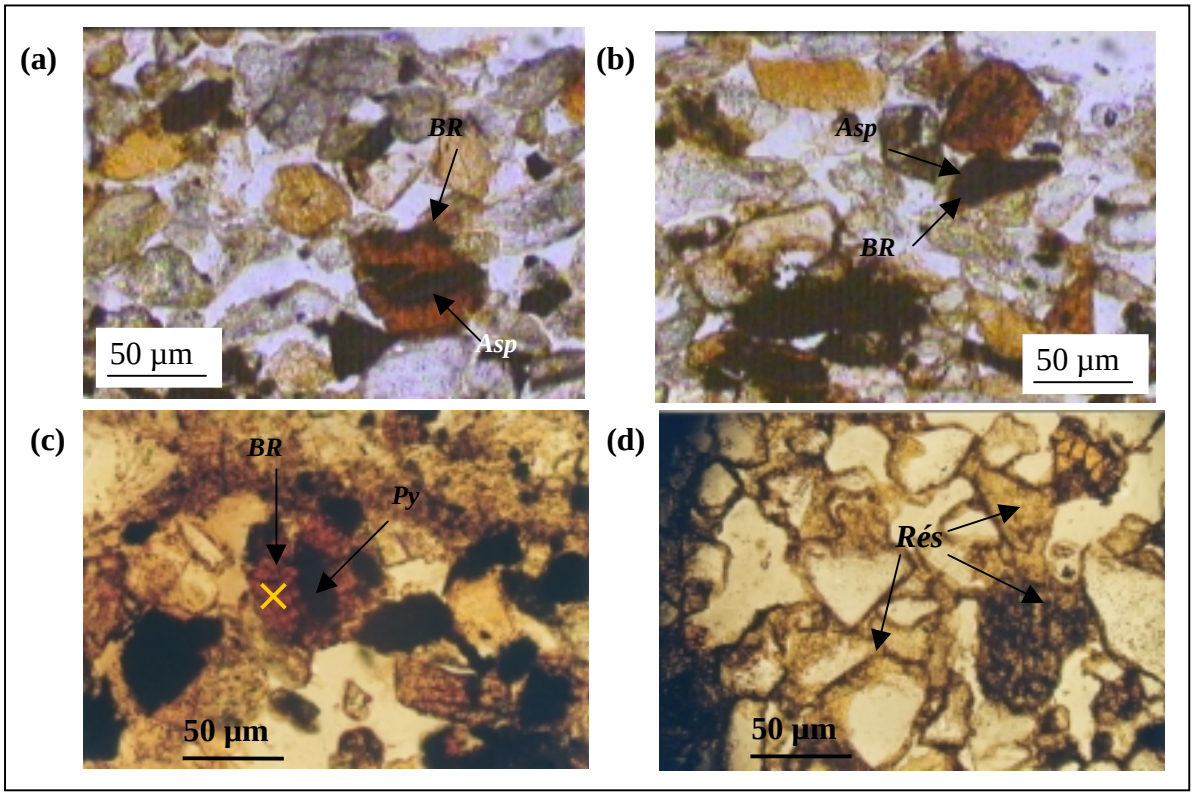


Figure III.2 : *La Petite Faye* - Echantillon E2B6-7 (Zone 2, horizon 6-7 cm) ; sulfures et produits d'altération associés observés en microscopie optique; (a) et (b) arsénopyrites ***(Asp)*** altérées, entourées d'une auréole brun-rouge ***(BR)*** ; (c) pyrite ***(Py)*** présentant des morphologies d'altération similaires à (a) et (b) ; la croix jaune indique l'analyse micro-Raman E2B67a ; (d) remplissage interstitiel par la phase résineuse (***Rés***).

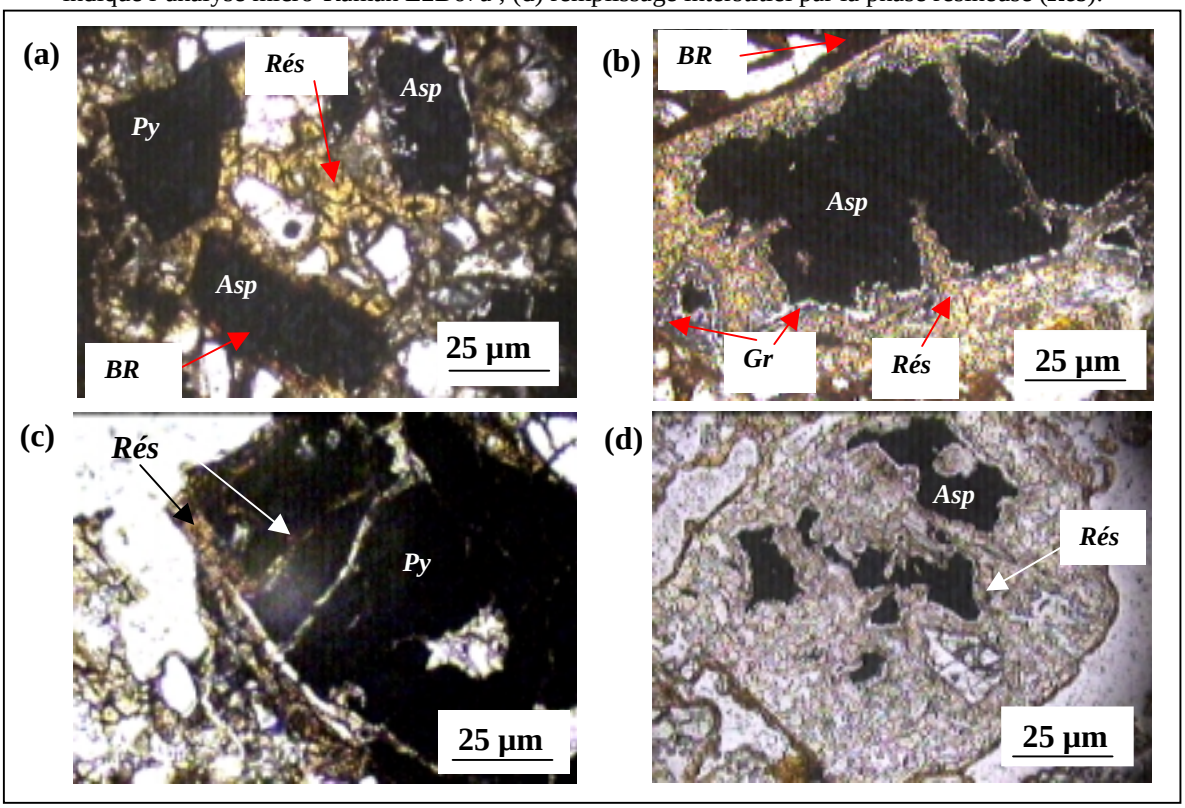


Figure III.3 : *Cheni* - Echantillon 5C0701 ; Différentes morphologies d'altération de sulfures en microscopie optique ; (a) Arsénopyrite entourée d'une phase brun-rouge ; la phase résineuse est en remplissage fissural ; (b) Arsénopyrite entourée d'une phase grise ***(Gr)*** ; la phase résineuse est en périphérie de cette phase et la phase brun-rouge est présente en remplissage fissural; (c) Pyrite altérée recoupée et entourée d'une phase résineuse ; (d) Reste d'une arsénopyrite automorphe pseudomorphosée par une phase résineuse.

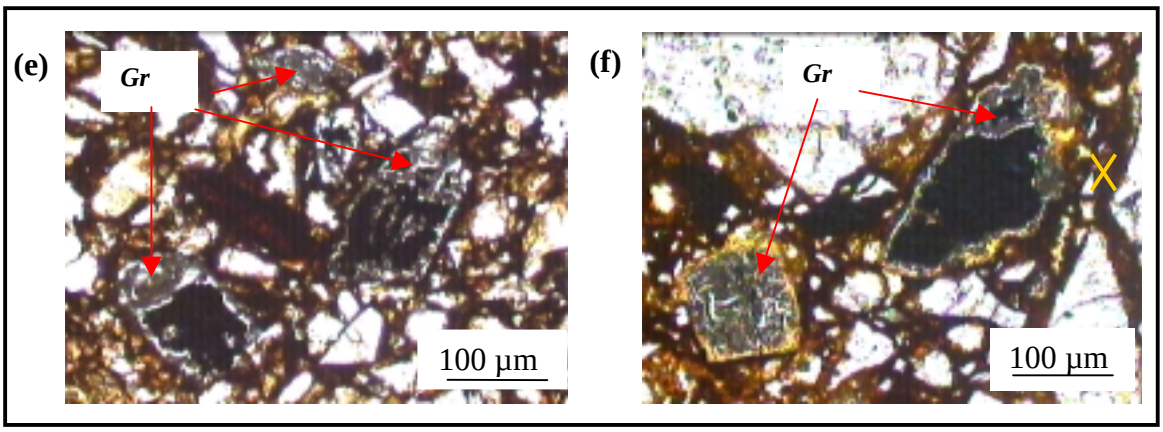


Figure III.3 (suite) : (e) & (f) sulfures très altérés présentant des phases grises très développées ; en (f) on observe la forme résiduelle d'un sulfure automorphe pseudomorphosé par la phase grise (en bas à gauche).

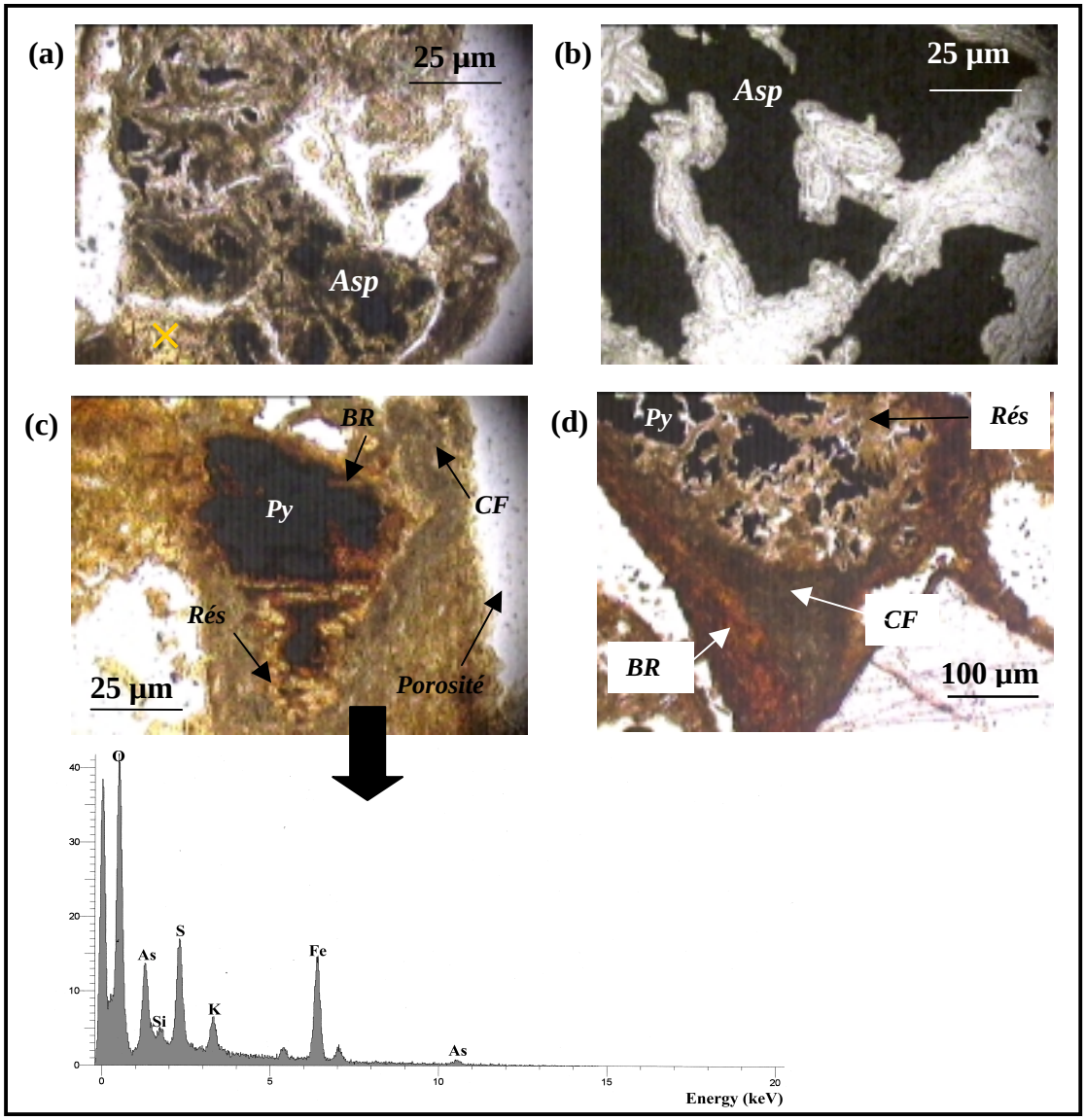


Figure III.4 : *Enguialès* - Echantillon 0E48 - (a) altération la plus fréquemment observée d'arsénopyrite : remplissage par la phase résineuse ; la croix jaune indique l'analyse micro Raman 0E48b (b) arsénopyrite très altérée pesudomorphosée par la phase résineuse ; Echantillon 0E18 - (c) pyrite altérée entourée d'une phase brun-rouge puis d'une phase résineuse. Ces produits sont englobés dans une phase floconneuse (***CF***) qui contient S, Fe, As et K (EDS associé) (d) pyrite recoupée par la phase résineuse. Les reliquats de ce sulfure sont entourés d'une phase floconneuse, elle même ceinte par une phase brun-rouge.

On observe aussi très rarement autour des arsénopyrites, des auréoles brun-rouge. Différentes successions de produits d'altération sont remarquées au niveau des sulfures mais ces successions du cœur vers la périphérie varient d'un sulfure à l'autre. Plusieurs cas ont été recensés : 1/ Le sulfure sain est entouré directement d'une auréole brun-rouge (Fig. III.3.a) ; 2/ le sulfure sain est entouré d'une phase grisâtre puis d'une phase résineuse et enfin, en périphérie, des remplissages interstitiels par une phase brun-rouge (Fig. III.3.b); 3/ Le sulfure, à des degrés d'altération divers, est en contact direct ou est pseudomorphosé par une phase résineuse (Fig. III.3.c & d); 4/ Le sulfure est ceint d'une phase grise qui est parfois entourée d'une phase brun-rouge (Fig. III.3.e); 5/ Le sulfure est totalement pseudomorphosé par une phase grise (Fig. III.3.f). Cette hétérogénéité dans la succession des auréoles d'altération autour des sulfures rend difficile une approche chronologique paragénétique.

- ***A Enguialès***, les sulfures sont généralement en contact direct avec une phase résineuse très développée. Elle forme des auréoles et s'infiltre dans les fissures des sulfures (Fig. III.4.a & b). Lorsque l'altération des sulfures est très avancée, une phase résiduelle résineuse peut subsister, pseudomorphosant l'ancien sulfure. Le même phénomène a été décrit à Cheni avec la phase grise en pseudomorphose de sulfure (Fig.III.4.b). Les sulfures sont rarement directement entourés par la phase brun-rouge mais cette configuration est observée pour certaines pyrites (Fig. III.4.c). Cette phase brun-rouge, généralement au contact du sulfure, est entourée par la phase résineuse. Une phase supplémentaire floconneuse et kaki, assez rare, a été observée à la périphérie de sulfures altérés déjà intrudés par la phase résineuse. Cette phase floconneuse est encroûtée par une phase brun-rouge (Fig. III.4.d).

En conclusion, on note quatre phases principales : une phase résineuse, une phase brun-rouge, une phase grise et une phase floconneuse. Les deux premières sont observées dans les trois sites alors que la phase grise est spécifique à Cheni et la phase floconneuse à Enguialès. L'altération des sulfures semble donc générer le même genre de produits quels que soient les paramètres physiques ou chimiques mis en jeu, mais dans des proportions et avec des répartitions diverses. Il s'agit de déterminer les processus à l'origine de la formation de ces phases secondaires similaires.

III - Caractérisation des phases secondaires : microscopie (MEB), microspectrométrie Raman et analyses microsonde (EPMA)

La cartographie en microscopie électronique nous a permis de préciser la répartition élémentaire au sein des quatre phases décrites précédemment. Cette approche qualitative a toujours précédé l'approche quantitative à la microsonde. Lorsque ces deux techniques ne nous permettaient pas d'identifier minéralogiquement ces phases avec suffisamment de précision, du fait de leur petite taille, nous avons eu recours à la microspectrométrie Raman.

Les conditions géochimiques (pH-Eh) caractérisant chaque site et les rapports « eau/roche » sont les deux facteurs principaux conduisant à la néo-formation de ces produits d'altération. Les observations précédentes indiquent la succession générale suivante des produits d'altération du sulfure à la périphérie, en tenant compte des quatre phases observées :

Sulfure < phase grise < phase résineuse < phase floconneuse < phase brun-rouge.

III.1 - Phase grise :

Elle ne concerne que les sulfures étudiés à Cheni mais elle y est très fréquente. Cette auréole, diffuse autour des sulfures, est très majoritairement constituée de soufre comme le montrent les cartes de répartition élémentaire (Fig. III.5) et le spectre EDS associé.

Les analyses à la microsonde ne somment jamais à 100% (Tabl. III.2 – Annexe II). Cela ne peut pas s'expliquer par l'absence d'analyse d'un élément comme l'ont montré les spectres WDS réalisés en parallèle des mesures, à moins qu'il ne s'agisse d'un élément léger. Ceci peut aussi s'expliquer par la nature de l'auréole, sa fragilité et sa faible densité. Les concentrations en S peuvent atteindre des teneurs très élevées jusqu'à 88,9 %at. de S.

Si l'on reporte ces analyses dans un diagramme ternaire As-S-Fe, on note, depuis les pôles sources, *i.e.* l'arsénopyrite et la pyrite, un « enrichissement » progressif en S (Fig. III.6). Cet « enrichissement » représente toutes les étapes de l'altération d'une arsénopyrite jusqu'au produit résiduel soufré ; il informe sur les cinétiques de relargage des éléments : diminution progressive de As et de Fe et enrichissement différentiel en S. Cet élément, plus difficilement re-mobilisable, peut subsister, signant le front d'altération du sulfure. A l'échelle de nos observations, cette phase n'a pu être identifiée minéralogiquement de façon exacte mais il semble probable qu'elle corresponde à du soufre élémentaire comme cela a été décrit par McGuire *et al.* (2001).

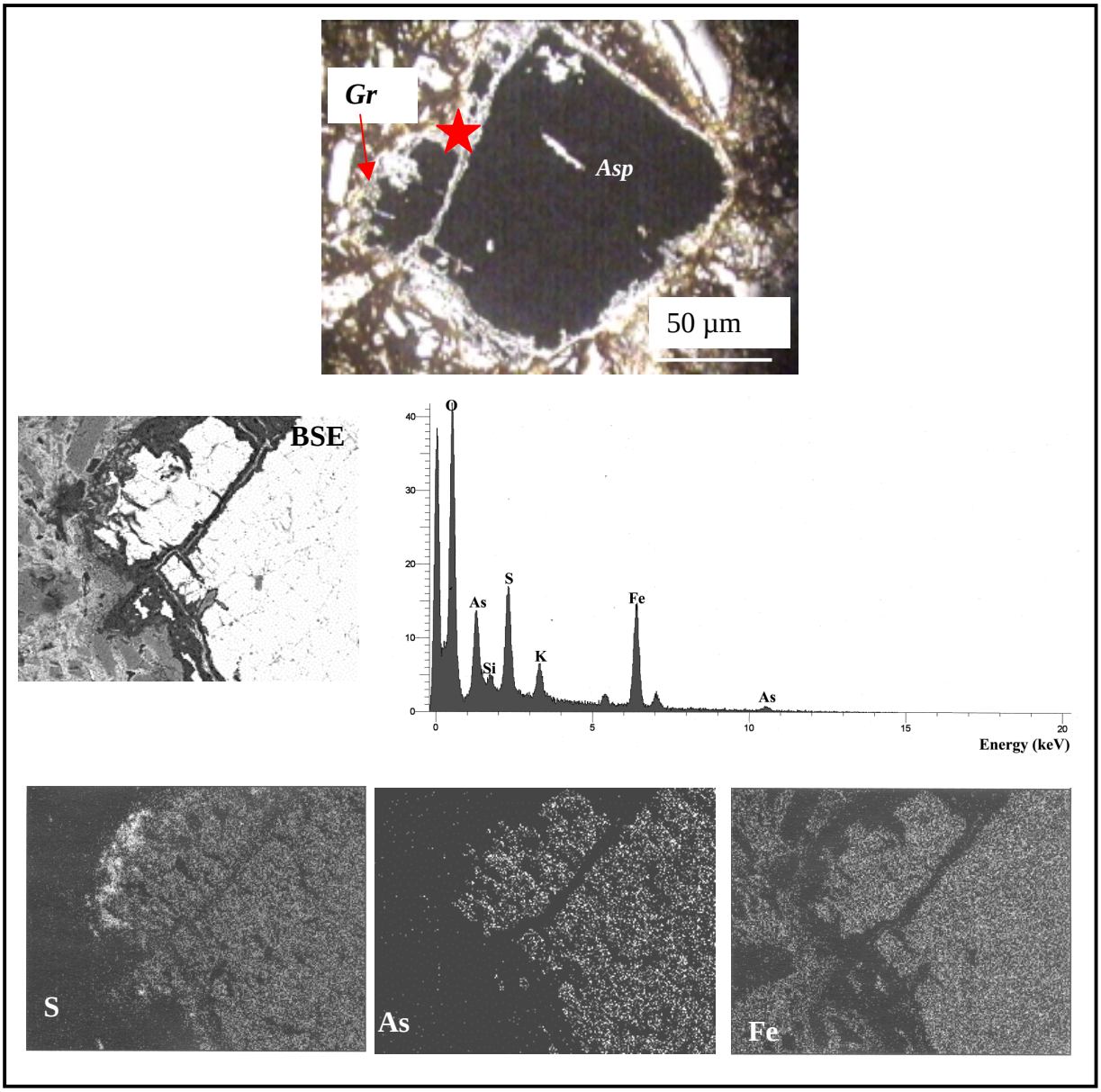


Figure III.5 : *Cheni* - Echantillon 5C0701 ; Arsénopyrite (***Asp***) entourée d'une auréole d'altération résiduelle riche en S (***Gr***). Vue en LT, BSE (Electrons rétrodiffusés - MEB) et cartes de répartition élémentaire de S, As et Fe. Spectre EDS (étoile rouge) associé réalisé sur la phase grise (***Gr***).

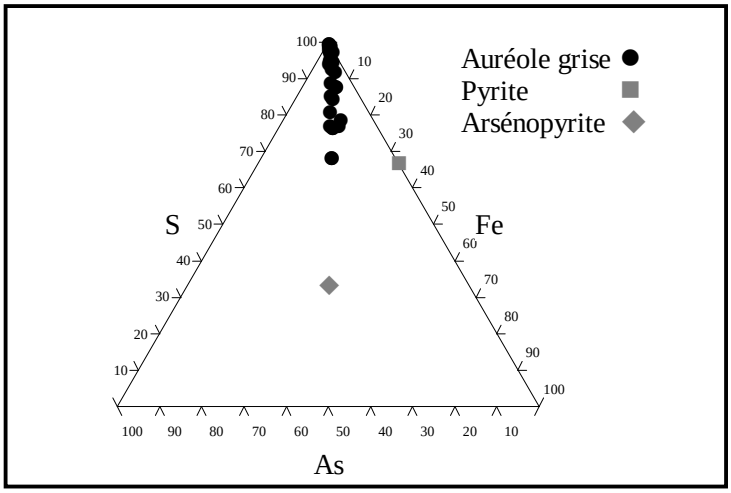


Fig. III.6 : *Cheni* - Diagramme ternaire de répartition As-S-Fe des analyses EPMA réalisées sur la phase grise indiquant la mobilisation simultanée de As et Fe.

III.2 – Phase résineuse :

Très abondante dans les stériles des trois sites sous les diverses formes décrites précédemment, cette phase peut se présenter en plages de plusieurs centaines de microns même lorsqu'aucun sulfure ne subsiste.

- ***A la Petite Faye***, elle est observée en remplissages intersticiels ou en plages restreintes à une centaine de microns (Fig. III.7.a). L'étude par microsonde électronique n'a été possible du fait de sa faible épaisseur mais les analyses EDS permettent de déterminer sa composition générale. Couplées à des cartographies X élémentaires (Fig. III.7.b), ces analyses indiquent que la phase résineuse est composée de As, Fe et d'un peu de S. Elle est le résultat de l'altération de l'arsénopyrite encore visible ici et fortement oxydée. La phase résineuse présente en surface et de façon sporadique, des globules arséniés ferrifères très riches en Pb (Fig. III.7), probablement issu de l'altération de galène primaire. L'altération de ces galènes semble totale puisqu'elle n'a pas été observée dans les haldes.

- ***A Cheni***, la phase résineuse est abondante, en remplissage interstitiel ou en auréole. Elle présente des fentes de retrait caractéristiques de matériel hydromorphe (Fig. III.8.d). As et Fe sont les deux éléments majeurs constitutifs de cette phase avec un rapport molaire moyen Fe/As d'environ 1,5 (Fig. III.8.d, III.9 & Tabl. III.3 – Annexe II). La cartographie effectuée (Fig. III.8.a) indique qu'il s'agit d'oxydes ou hydroxydes (présence d'O) de fer arséniés. Ces données de composition sont corrélées avec les observations morphologiques effectuées, et indiquent que l'arsenic est relargué en quantité importante dans les premiers stades d'altération.

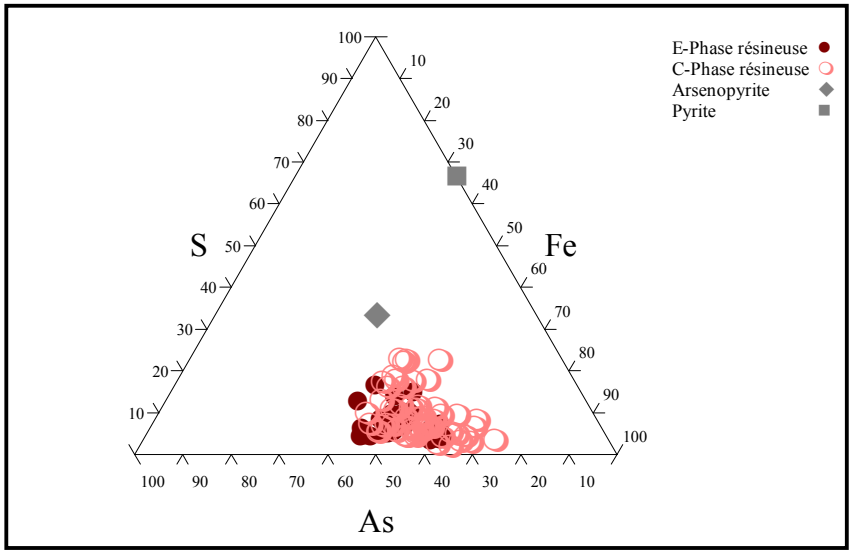


Figure III.9: Phase résineuse – Cheni (C-Phase résineuse) et Enguialès (E-Phase résineuse) - Diagramme ternaire de répartition As-S-Fe des données EPMA (% at.)

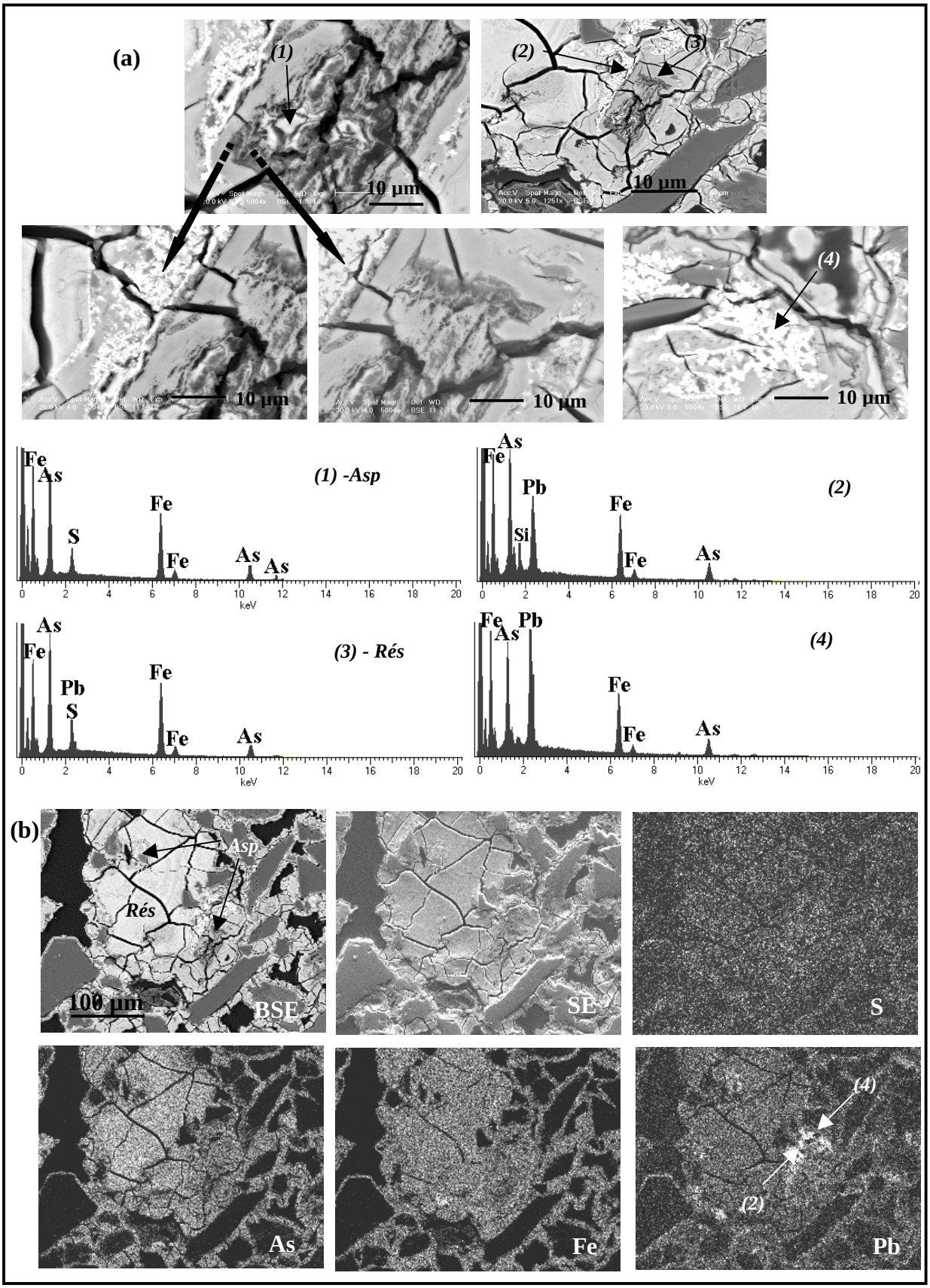


Figure III.7: *La Petite Faye* – Echantillon E1A77 ; Photographies MEB (BSE) et analyses EDS associées ; (a) altération d'arsénopyrite très avancée ***(1)*** entourée par une phase résineuse ***(3)***. Des plages de globules riches en Pb sont observées sur la phase résineuse à proximité de l'arsénopyrite ***(2)*** & ***(4)***; (b) cartes de répartition élémentaire MEB pour S, As, Fe et Pb réalisées sur la phase résineuse étudiée en (a).

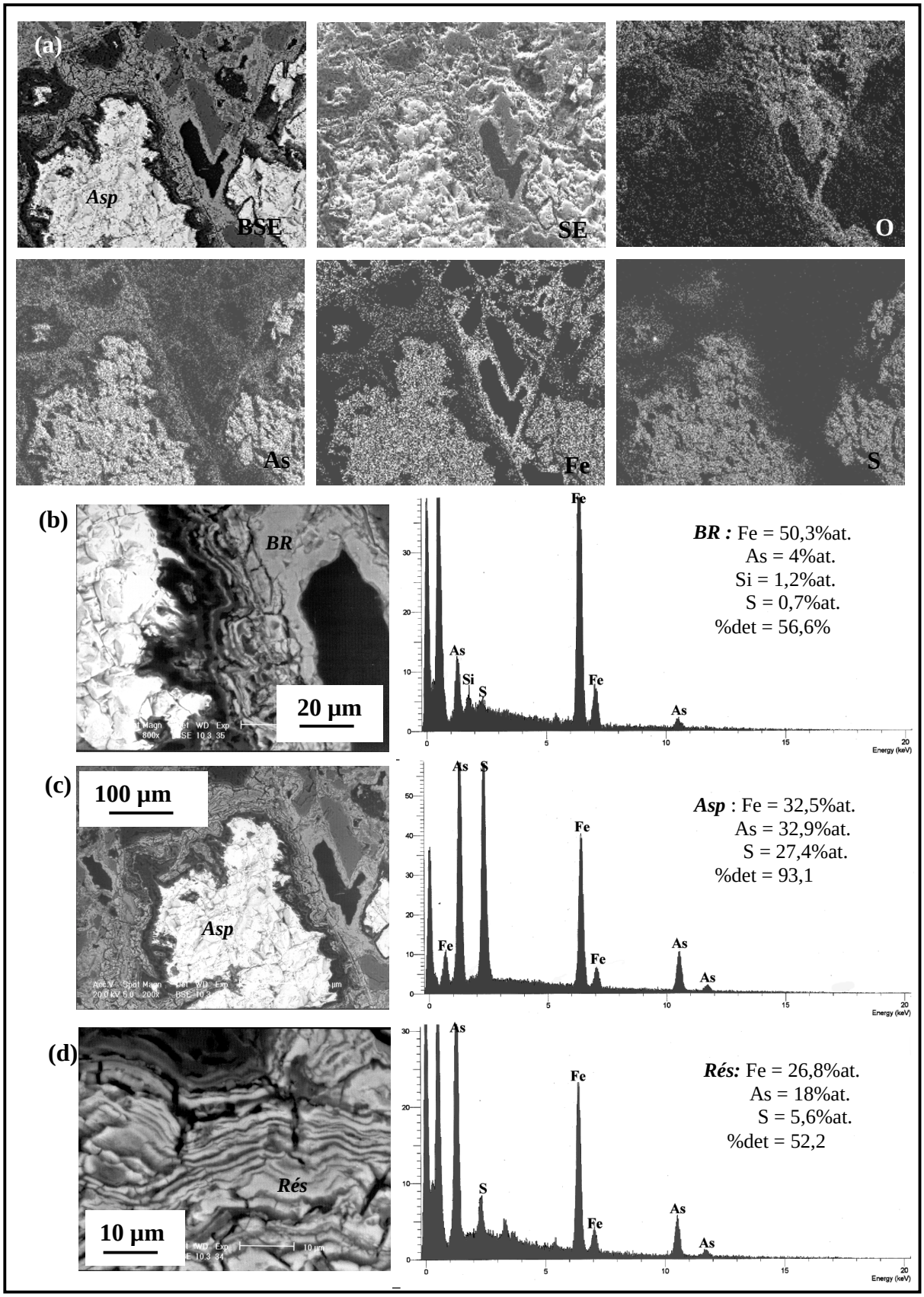


Figure III.8: *Cheni* - Echantillon 5C0701. (a) arsénopyrite altérée montrant plusieurs produits d'altération et cartes de répartition élémentaire pour O, As, Fe et S. Analyse EDS et photographie MEB (BSE) de (b) la phase brun-rouge ; (c) une arsénopyrite ; (d) la phase résineuse. Les concentrations indiquées ont été mesurées par microsonde électronique au même point que l' analyse EDS.

- ***A Enguialès***, la phase résineuse présente les mêmes compositions chimiques qu'à Cheni avec de fortes teneurs en As et Fe (Tabl. III.3 – Annexe II). Que ce soit autour des arsénopyrites ou des pyrites, cette phase riche en As, pénètre les sulfures (Fig. III.10). Comme les pyrites analysées sur ce site ne contiennent pas d'arsenic, la phase résineuse ne peut correspondre à un produit d'altération directe de la pyrite. Sa localisation dans les fissures ou en périphérie de pyrites sans contact franc entre ces deux phases confirme ce fait (Fig. III.10.b). Par contre, les cartes de répartition élémentaire montrent les relations directes entre l'arsénopyrite et la phase résineuse. Cette phase résulte donc de l'altération de ce sulfure par un relargage de As et Fe (Fig. III.10.a). L'altération des arsénopyrites apparaît ici antérieure à celle des pyrites.

La répartition ternaire As-S-Fe des données EPMA réalisées en périphérie des sulfures montre cette tendance des produits d'altération, qui constituent la phase résineuse, à «dériver» vers des pôles arséniés ferrifères (Fig. III.9 & Tabl. III.3 – Annexe II).

- ***A Enguialès et Cheni***, les spectres micro Raman acquis sur ces phases résineuses montrent qu'il s'agit de matériaux mal cristallisés, à faible section efficace, voire amorphes. Des bombements ont été mesurés pour Enguialès et Cheni respectivement à 466, 826, 881, 1459 cm^{-1} et 474 / 508, 816 / 822, 873 / 864, 997 cm^{-1} (Fig. III.11 & Tabl. III.4 – Annexe II).

L'indexation des bombements mesurés à Cheni varie légèrement d'un échantillon à un autre. Ceux détectés vers 252, 277, 646 et 1091 cm^{-1} sont de très faible intensité et selon l'échantillon considéré, ils peuvent ne pas avoir été détectés. Une partie des indexations notées à Enguialès sont imputables à la colle associée à la résine notamment pour les fréquences à 640, 1113, 1186, 1231 et 1298 cm^{-1} (Tabl. III.4 – Annexe II).

D'une façon générale, la raie mesurée entre 466 et 474 correspond à la fréquence de vibration ν_4 (déformation angulaire) des groupements $(AsO_4)^{3-}$ généralement indiquée à 463 cm^{-1} (Nakamoto, 1986). L'origine des bombements mesurés à 881 et 873 cm^{-1} est ambiguë car elle peut être due à la colle associée à la résine mais c'est aussi la position des fréquences du mode ν_3 (élongation anti-symétrique des As-O) des groupements $(AsO_4)^{3-}$ (Karr, 1975). Les mesures à 826, 822 ou 816 cm^{-1} correspondent aux vibrations As-OX, avec $X = H^+$, métal ou H_2O, des $(AsO_4)^{3-}$ se manifestant généralement vers 818 cm^{-1} et correspondant à la ν_1 (Myneni *et al.,* 1998). Les analyses chimiques précédentes nous ayant indiqué que As était toujours associé à Fe dans la phase résineuse, ces bandes peuvent être ici attribuées aux vibrations As-O-Fe.

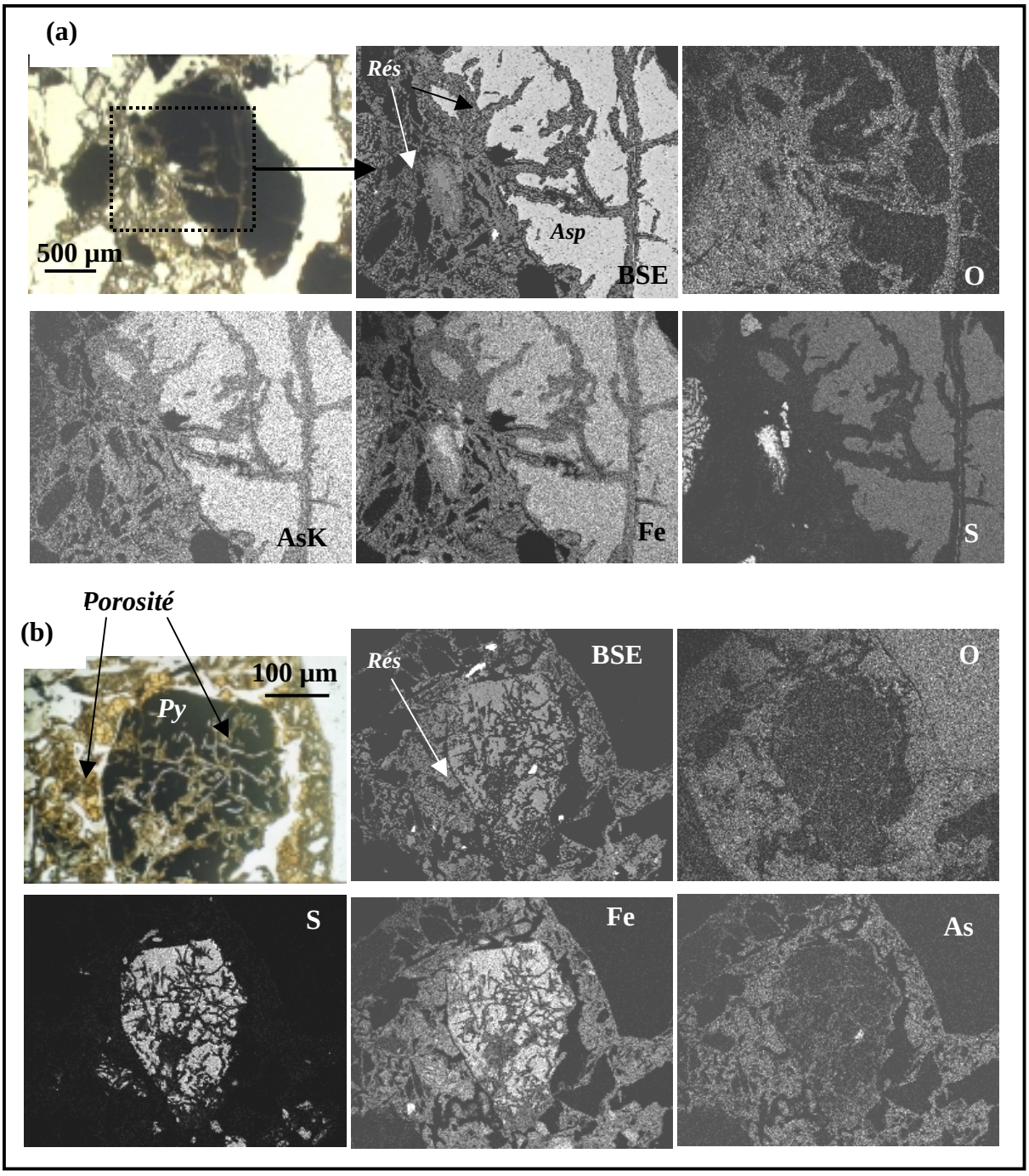


Figure III.10 : *Enguialès* - Echantillon 0E48; (a) arsénopyrite fissurée, en cours d'altération. Les produits d'altération correspondent à la phase résineuse très riche en As et Fe; (b) pyrite fissurée dans un environnement très poreux et infiltrée par la phase résineuse.

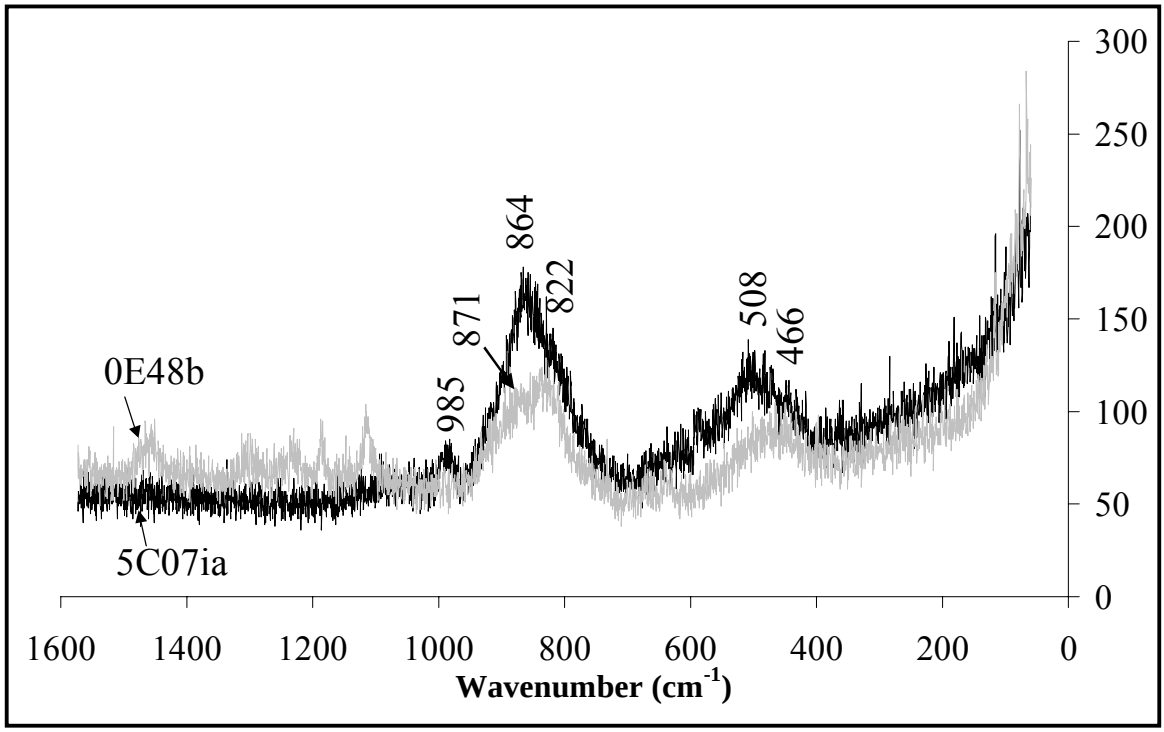


Figure III.11 : *Cheni* (5C07ia – spectre noir) et *Enguialès* (0E48b – spectre gris) - Spectres Raman réalisés sur les phases résineuses. Les localisations des points d'analyses Raman sont indiquées respectivement Fig. III.16 et Fig. III. 4.a.

III.3 – Phase floconneuse:

C'est une phase particulière, uniquement observée à Enguialès, répartie en auréole autour de pyrites et localisée en périphérie de la phase résineuse. C'est une phase difficile à caractériser car elle englobe ou encroûte de très nombreux minéraux primaires. Le lien paragénétique de cette phase avec les sulfures semble difficile à déterminer. Sa répartition laisse supposer qu'elle ne dérive pas directement de leur altération (Fig. III.4.d & 12).

La phase floconneuse est généralement localisée près des pores apparents et en périphérie de la phase résineuse. Il semble donc difficile de savoir si cette phase est un produit intermédiaire dans l'altération de la phase résineuse, intermédiaire dans l'oxydation des pyrites, ou bien encore un produit postérieur à l'oxydation des sulfures *i.e.* provenant du remplissage de porosité. Le fait que cette phase contienne de nombreux minéraux primaires silicatés rend cette dernière hypothèse plus plausible.

Les analyses EDS ou EPMA montrent que cette phase floconneuse est constituée par Fe, S, K et As (Tabl. III.5 – Annexe II). Elle est moins riche en As et Fe que la phase résineuse mais plus riche en S que la phase brun-rouge.

La microspectrométrie Raman a permis d'identifier cette phase ; il s'agit de jarosite. Les spectres indiquent que ce minéral est bien cristallisé, les raies mesurées à 137, 223, 300, 354,

397, 431, 451, 572, 624, 867, 1006, 1100, 1157 cm^{-1} étant bien définies. La raie large mesurée à 3408 cm^{-1} correspond aux groupements OH (Fig. III.12) et les raies vers 1000 cm^{-1} sont caractéristiques du sulfate (Tabl. III.4 – Annexe II).

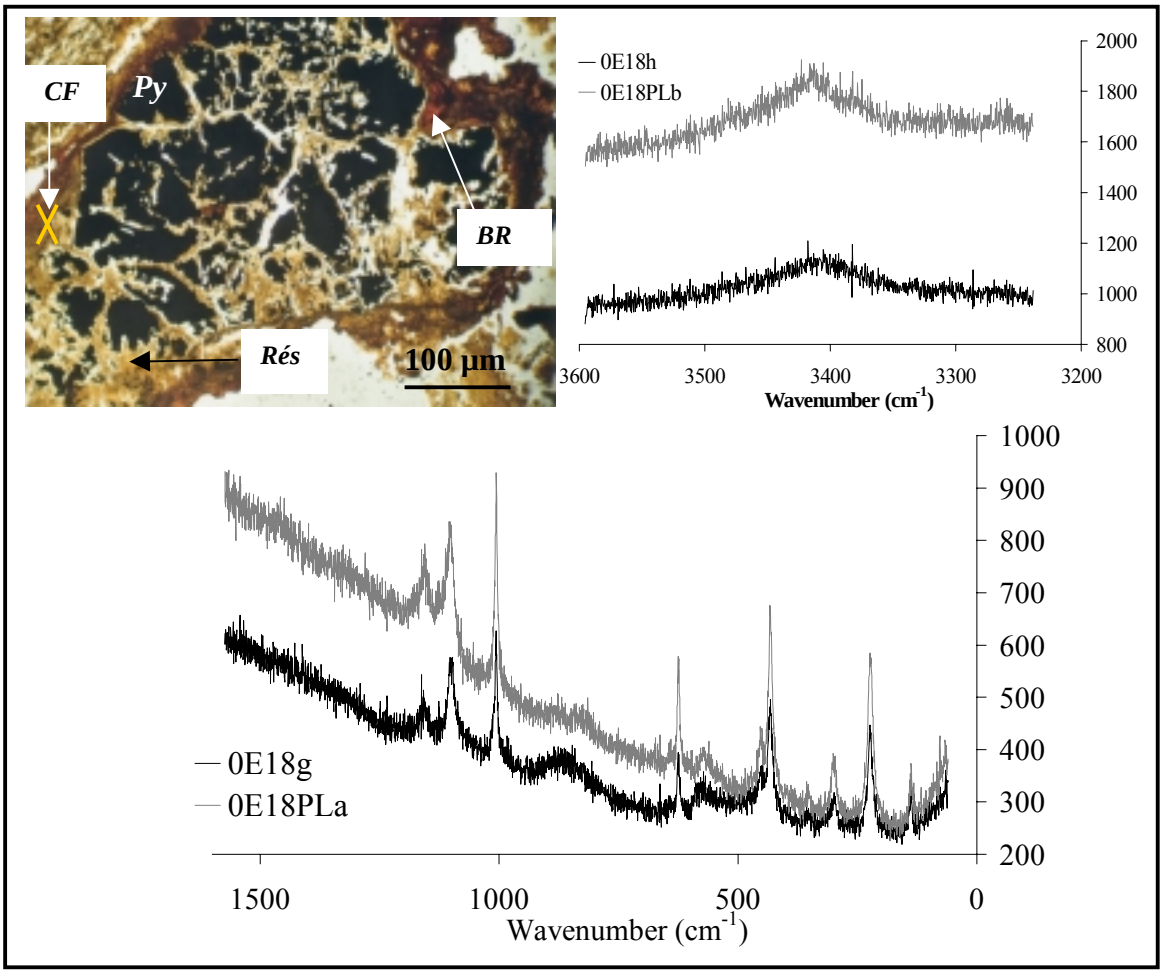


Figure III.12 : *Enguialès* - Echantillon 0E18. Phase floconneuse (***CF***) entourant une pyrite altérée et spectres Raman (analyses indiquées par la croix jaune) indiquant que cette phase correspond à de la jarosite. 0E18g : spectre noir ; 0E18Pla : spectre gris

Les données EPMA indiquent des concentrations en K faibles qui peuvent s'expliquer par la présence de groupe H_3O^+ en substitution dans la structure de la jarosite (Tabl. III.5 – Annexe II). Cependant ces ions hydronium ne peuvent être déterminés directement. Ce phénomène a été fréquemment observé pour des solutions solides entre les pôles potassiques et hydronium des jarosites (Jambor, 1999). De plus, les teneurs en As laissent supposer que l'on peut avoir substitution des tétraèdres de SO_4 par des AsO_4, substitutions déjà constatées par Scott (1987) et Foster *et al.* (1998). La jarosite serait donc de forme $(K, H_3O)Fe_3(SO_4)_x(AsO_4)_y(OH)_6$ avec x + y = 2 Cependant, cette hypothèse est contredite par les spectres Raman obtenus car si As était précipité avec la jarosite, on devrait observer un

déplacement des raies. Cela n'est pas le cas, laissant supposer plus probablement que As est adsorbé à la surface de la jarosite.

III.4 – Phase brun-rouge :

- ***A la Petite Faye*** cette phase est la plus fréquente. Elle est étroite et très localisée, en auréole autour des sulfures. Elle présente parfois une texture fibreuse (Fig. III.2.a).

♦ Les cartes de répartition élémentaire réalisées sur une arsénopyrite en cours d'oxydation, couplées aux analyses EDS, montrent que ce sulfure produit une phase d'altération brun-rouge principalement riche en Fe et As (Fig. III.13). On note également la présence mineure de S et Si. Le contact entre le sulfure et son produit d'altération est assez net avec des indices de corrosion parfois observés aux interfaces (Fig. III.13.b). Lorsqu'il s'agit de pyrite, l'auréole brun-rouge est majoritairement constituée par Fe, un peu de Si et S comme c'est le cas figure III.13.c où une pyrite, en cours d'altération, est intrudée par cette phase.

♦ Les analyses EPMA effectuées indiquent qu'elle est composée essentiellement de Fe = 41 ± 12 %at. et As = 5 ± 4 %at. (N =25) (Tabl. III.6 – Annexe II & Fig. III.14).

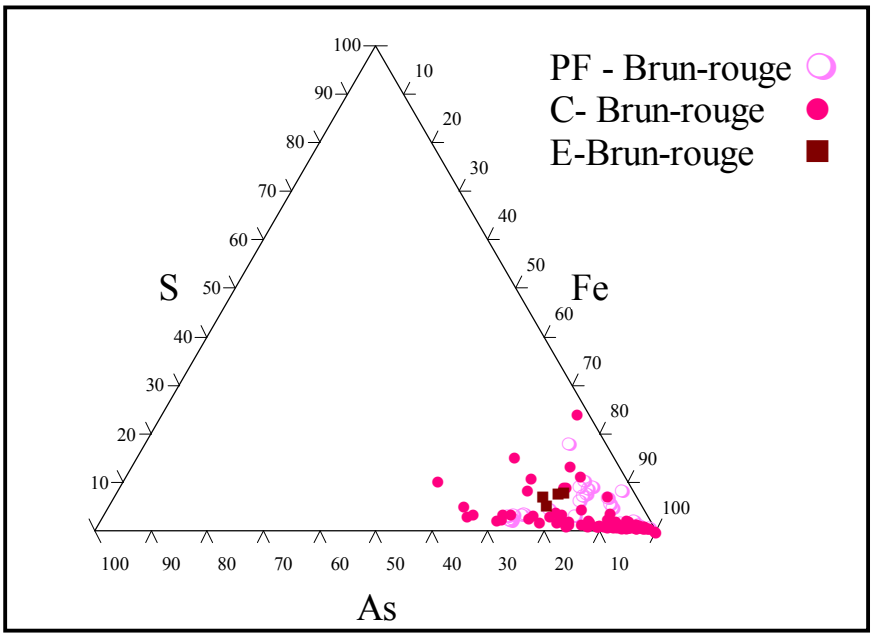


Figure III.14: Répartition ternaire As-S-Fe des analyses EPMA (%at.) réalisées sur les phases brun-rouge des trois sites avec PF (Petite Faye), C (Cheni), et E (Enguialès).

♦ Les analyses micro-Raman indiquent que la phase brun-rouge est faiblement cristallisée ou possède une faible section efficace au vu des quelques bombements détectés à 498, 663, 861, 1338 cm^{-1} (Fig. III.15).

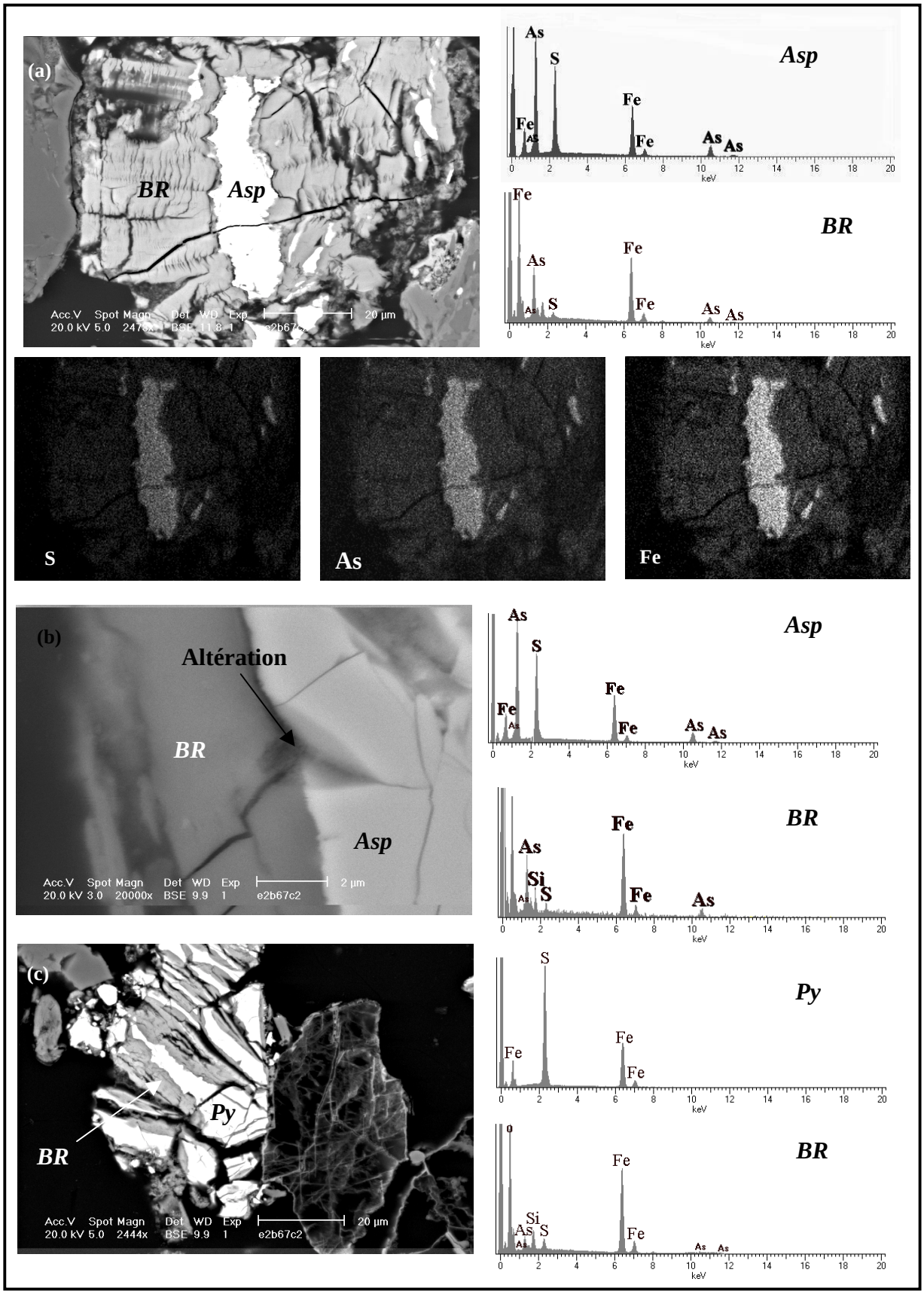


Figure III.13: *La Petite Faye* - Echantillon E2B6-7 ; (a) arsénopyrite entourée d'une phase brun-rouge riche en As et Fe (respectivement EDS ***Asp*** & ***BR*** et cartes de répartition élémentaire associée pour S, As et Fe); (b) contact entre une arsénopyrite et son produit d'altération (respectivement EDS ***Asp*** & ***BR***); (c) pyrite altérée recoupée par une phase brun-rouge composée de Fe et d'un peu de S, As et Si (respectivement EDS ***Py*** & ***BR***).

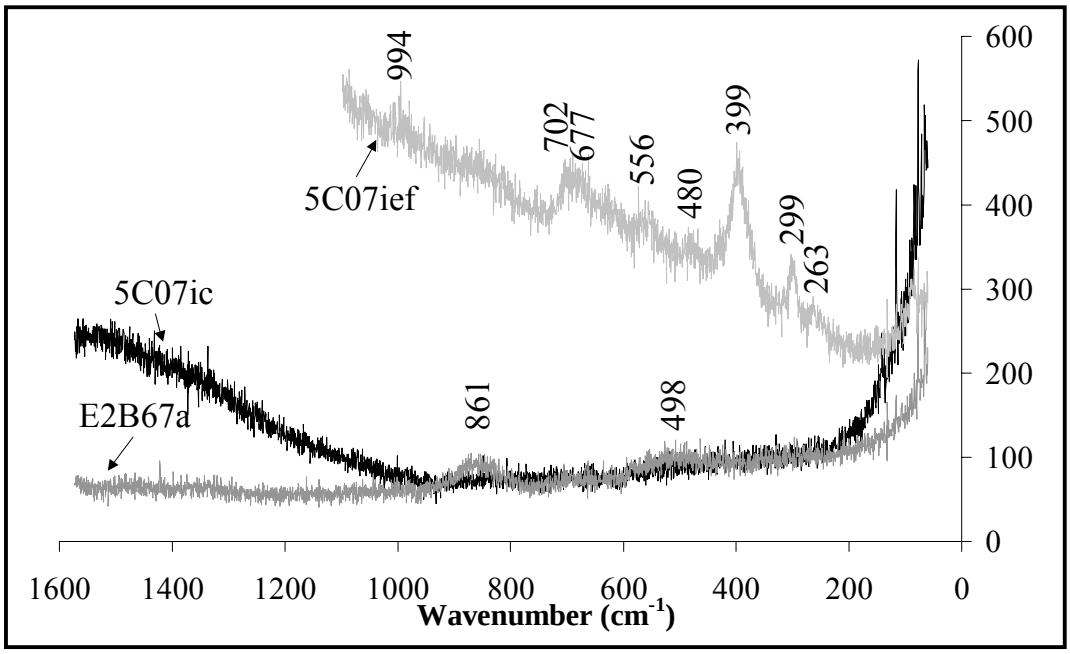


Figure III.15: Spectres micro-Raman acquis sur les phases rouge-brun de Cheni (5C07ic – proche d'un sulfure, cf. Fig. III.16; 5C07ief – position interstitielle, cf. Fig. III.3.f) et de la Petite Faye (E2B67a – cf. Fig. III.2.c) .

- ***A Cheni***, cette phase est principalement observée en remplissages fissuraux (Fig. III.3 & III.8.a & b). Elle est riche en Fe et les analyses EDS ainsi que les cartographies X élémentaires indiquent la présence de As. Quand la phase brun-rouge est en auréole très fine, elle ne contient pas de Si ou de S (Fig. III.16).

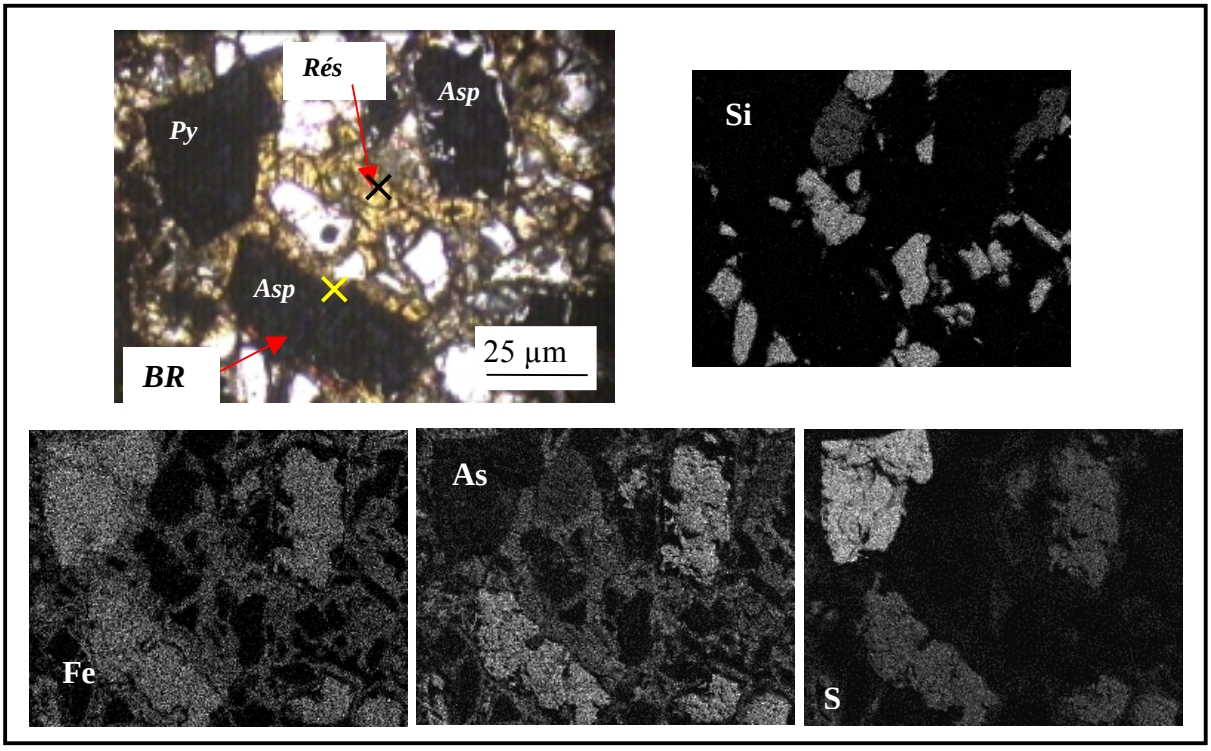


Figure III.16 : *Cheni* - Echantillon 5C0701. Vue en microscopie optique (LT) de différentes figures d'altération d'arsénopyrites et de pyrites et cartes de répartition élémentaire MEB pour Si, Fe, As, S. La croix noire indique le point d'analyse micro-Raman 5C07ia et la croix jaune l'analyse micro-Raman 5C07ic.

- L'altération d'arsénopyrite peut se caractériser par la phase brun-rouge en contact périphérique direct avec le sulfure (Fig. III. 3.a & III.16). Elle est composée majoritairement de Fe (56 ± 17 %at.) et As (5 ± 4 %at.) (N = 96) et peut contenir un peu de Si, Al, K (attribués aux silicates à proximité la phase brun-rouge, comme « effet de bordure » de l'analyse ; Tabl. III.6 – Annexe II) et également S. Cette phase est rarement observée au contact des pyrites.
- D'une façon générale, les plus fortes variations de composition pour cette phase sont dues à As alors que les teneurs en S et Fe sont peu dispersées (Fig. III.14). La cartographie X indiquant la présence de O, cette phase correspond à un oxyde.
- Lorsque la phase brun-rouge est en contact direct avec le sulfure, aucune raie n'est détectée en micro-Raman. Cela confirme les observations réalisées sur la phase brun-rouge de la Petite Faye, à savoir qu'elle correspond à un oxyhydroxyde de fer mal cristallisé (Fig. III.15). Cependant, des analyses micro-Raman ont été effectuées sur la phase brun-rouge en position interstitielle. Les spectres obtenus montrent des raies à 69, 82, 88, 263, 299, 397,429, 480, 556, 677, 702, 994cm^{-1} assez larges (Tabl. III.4 – Annexe II). Cette phase correspond à un minéral de type FeOOH (α) à structure mal organisée mais malgré tout mieux cristallisé que précédemment.

- ***A Enguialès***, la phase brun-rouge est rarement observée et localisée en périphérie des pyrites altérées. Cette phase peut être soit directement en contact avec le sulfure soit en périphérie de la phase résineuse (Fig. III.4.c & d). Un exemple de pyrite altérée est présenté en figure III.17 où elle est entourée d'un mince liseré brun-rouge composé essentiellement de Fe (49,2 ± 10,8 %at.), d'As (9,2 ± 1,8 %at.) et de S (4,5 ± 1,2 %at) (N = 4) (Tabl. III.6 – Annexe II). Cette phase brun-rouge correspond à des oxydes (ou hydroxydes) de fer comme l'indique la cartographie de l'oxygène (Fig. III.17). Les données de composition, reportées Fig. III.14, indiquent, d'une façon générale, que cette phase brun-rouge est un peu plus riche en As que celles des deux autres sites.

Pour conclure, quel que soit le site considéré, cette phase brun-rouge correspond à un oxyhydroxyde de fer faiblement arsénié, amorphe lorsqu'elle est le produit d'altération directe du sulfure. A Cheni la phase brun-rouge, répartie en remplissage interstitiel et située en périphérie de la phase résineuse, correspond à du matériel mieux cristallisé, de structure proche d'une goethite.

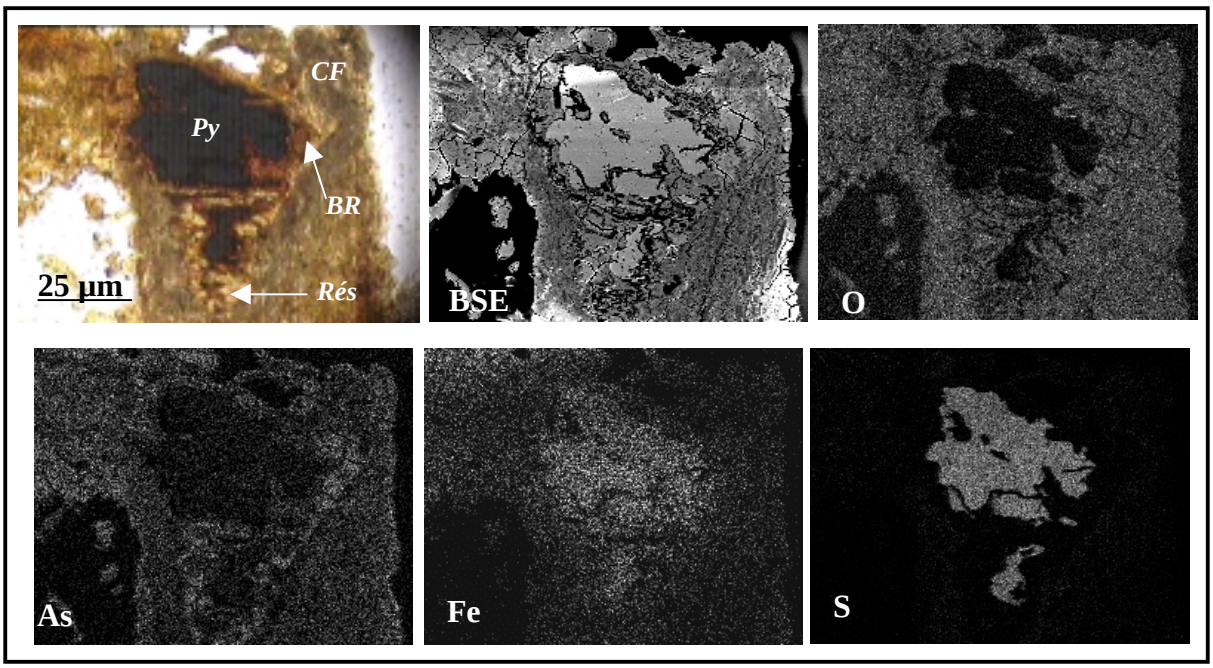


Figure III.17: *Enguialès* - Echantillon 0E18. Photo en LT (Lumière Transmise) et cartes de répartition élémentaire (MEB) pour O, As, Fe et S montrant une pyrite ***(Py)*** bordée d'une auréole brun-rouge ***(BR)*** riche en Fe elle-même entourée par la phase résineuse ***(Rés)***. Une phase floconneuse ***(CF)*** est répartie en périphérie de la phase résineuse.

IV – Discussion et conclusion :

A l'issue de nos observations, nous proposons un schéma de l'agencement général des produits d'altération des arsénopyrites (Fig. III.18) et des pyrites (Fig. III.19) qui prend en compte l'influence des conditions géochimiques et des taux de lixiviation sur l'altération des sulfures.

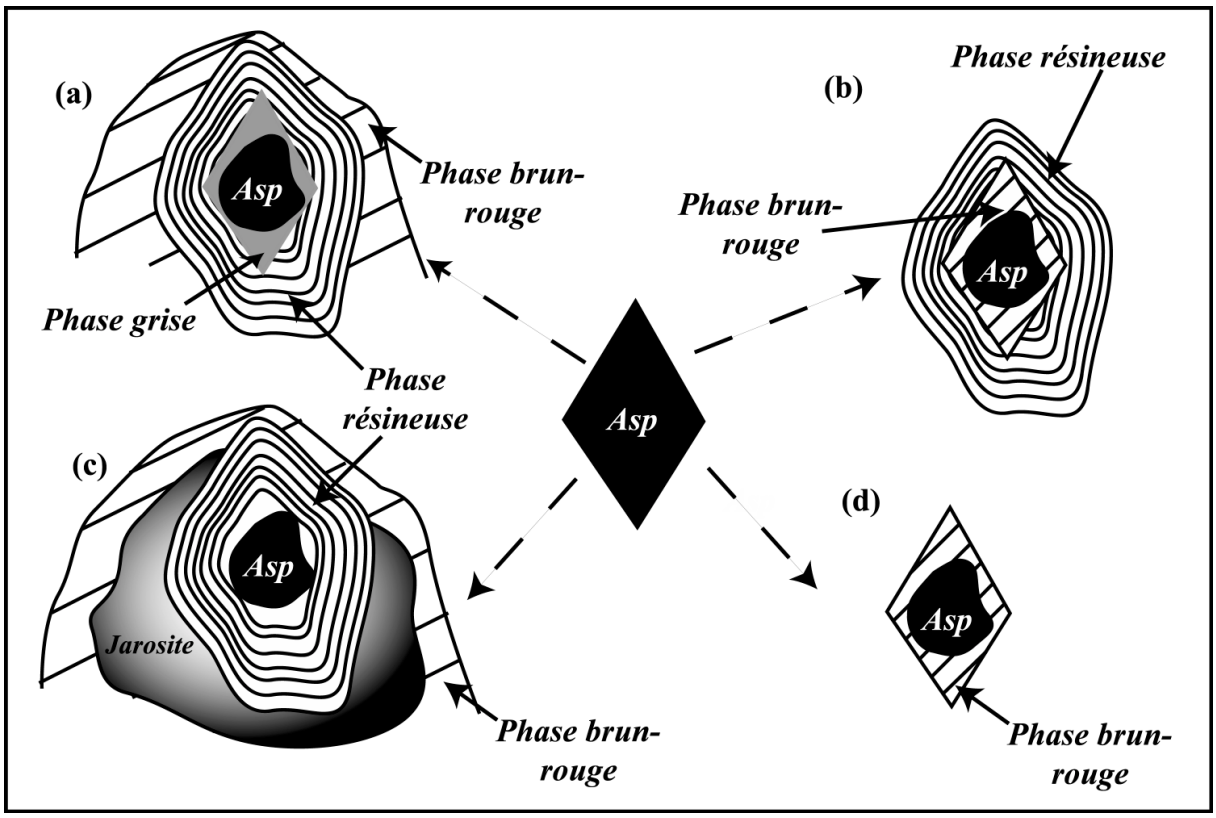


Figure III.18 : Agencement des produits d'altération observés autour des arsénopyrites selon des conditions croissantes de lixiviation.

Conditions géochimiques oxydantes et faiblement acides, localement peu de lixiviation: (a) Immobilisation d'une partie de S (phase grise) sur place et libération de As et de Fe qui précipite sous forme de phase résineuse. La phase grise pseudomorphose le sulfure. La phase brun-rouge est le résultat de l'altération de la phase résineuse par départ de As, plus mobile.

Conditions géochimiques oxydantes, pH indifférents très acides ou faiblement acides, lixiviation importante : (b) la phase brun-rouge disposée en auréole serait le produit direct de l'altération des sulfures ; As a été très fortement remobilisé et les conditions sont telles que la phase résineuse ne peut pas se former au contact direct du sulfure.

Conditions géochimiques acides, oxydantes et taux de lixiviation élevés : (c) As et Fe sont remobilisés et précipitent sous forme de phase résineuse alors que S est lessivé. Il est re-piégé en aval pour former des sulfates; la phase brun-rouge la plus en périphérie correspond à l'altération de la phase résineuse par départ d'une partie de As; (d) les taux de lixiviation sont très élevés et As est presque complètement exporté : seules de faibles teneurs sont mesurées dans la phase brun-rouge.

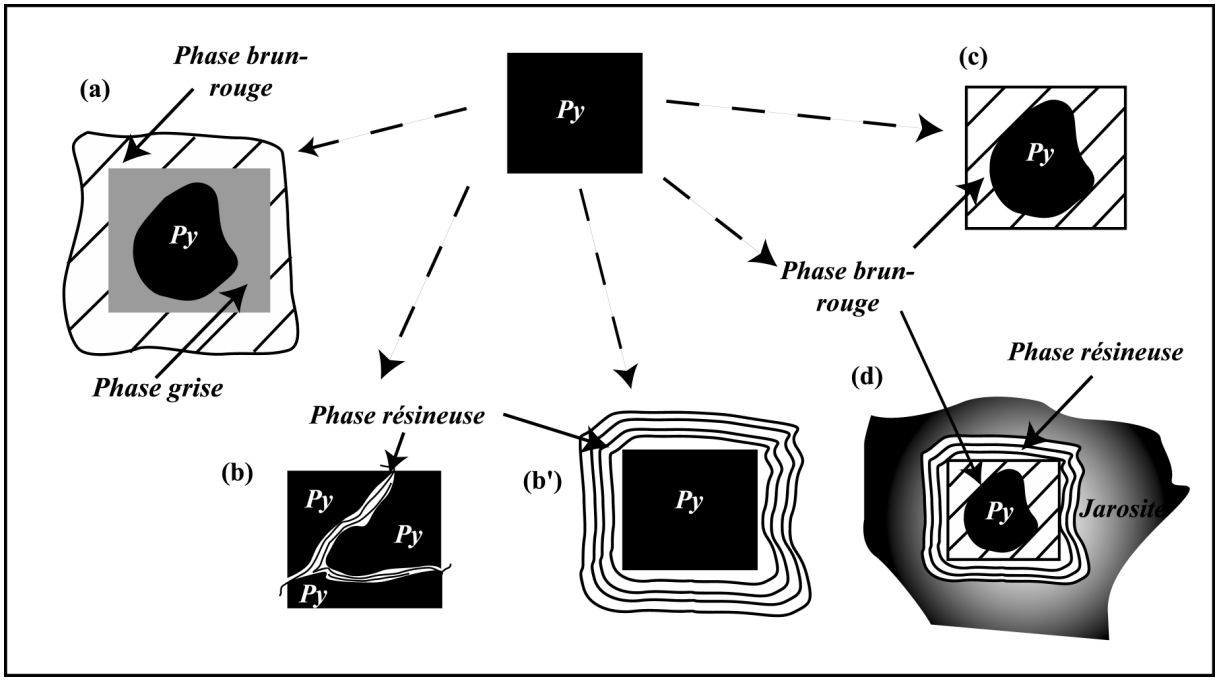


Figure III.19 : Agencement des produits d'altération observés autour des pyrites.

Conditions peu lixiviantes : (a) Fe est le premier remobilisé et précipite à proximité de la pyrite (phase brun-rouge) alors que S n'est pas libéré et pseudomorphose le sulfure altéré (phase grise). Un cœur de sulfure sain peut être observé.

Conditions de forte lixiviation : (b) & (b') Deux configurations de la phase résineuse à proximité de pyrites: la phase résineuse précipite dans les fissures de la pyrite; la pyrite est saine et la phase résineuse occupe une partie de la porosité adjacente; (c) Lixiviation de la pyrite avec départ de Fe qui précipite sur place (phase brun-rouge) alors que S est complètement exporté; (d) même cas que précédemment avec la présence de phase résineuse, en remplissage interstitiel, entourée de jarosite. Une partie de S relargué a précipité sous forme de jarosite.

L'ordre de succession le plus général et le plus complet est le suivant :

- La *phase grise* est la plus riche en S et se forme lorsque les conditions sont peu acides et la lixiviation modérée. Cette phase correspond à un piégeage métastable du soufre résiduel.
- La *phase résineuse* est la plus riche en As et peut précipiter dans des conditions géochimiques acides.
- La *phase floconneuse,* composée de As, K, Fe, S, se forme dans des conditions similaires à celle de la phase résineuse. De plus les concentrations en S du milieu doivent être élevées.
- La *phase brun-rouge* est essentiellement constituée par Fe et son origine peut être attribuée à deux générations de néo-formation. Soit elle précède la phase résineuse (localisation en périphérie), soit elle est entourée par la phase résineuse.

  Les deux configurations observées sont dues à deux générations de phase brun-rouge :

- l'une disposée en remplissage de fissures résulterait directement de l'altération de la phase résineuse (relargage de As) ;
- l'autre, disposée en auréole, peut s'expliquer selon deux hypothèses :
  - soit As et Fe ont été remobilisés pour précipiter sous forme de phase résineuse puis un changement des conditions de lixiviation entraîne un relargage de As plus important tandis que Fe précipite sur place (phase brun-rouge = pseudo-goethite);
  - soit cette configuration signe les différences de cinétique de relargage de As, Fe et S directement à partir des sulfures. Une forte proportion de As est d'abord relargué avec un peu de Fe (phase résineuse) ; Fe est remobilisé moins rapidement de l'arsénopyrite et précipite sur place (phase brun-rouge = amorphe) en auréole très fine alors que S n'est pas encore libéré.

  La première explication apparaît cependant la plus plausible.

Ainsi, selon les conditions de milieu, le schéma d'altération des arsénopyrites qui se dégage au niveau de ces trois sites peut aller dans le sens des cinétiques décrites par les études antérieures (Buckley et Walker, 1988 ; Nesbitt *et al.,* 1995) avec le relargage de As en premier puis de Fe. Le soufre est parfois le dernier élément à être libéré comme le prouve la persistance de la phase grise sur certains sites.

Un ordre logique (non chronologique) dans l'altération des sulfures est proposé en figure III.20. Cet ordre va dépendre essentiellement de l'intensité et de l'efficacité de la lixiviation mais aussi de la composition des différentes phases.

- L'*arsénopyrite* et la *pyrite* représentent les termes sources en As, Fe et S (***terme 1***).
- La *phase résineuse* amorphe, qui précède la phase grise, est le premier produit d'altération à se former avec des teneurs en As et Fe très élevées (***terme 2***).
- La *phase brun-rouge* (***terme 2'***) peut résulter des deux processus précédemment décrits*:* On note aussi que l'altération de la *pyrite* formera préférentiellement des produits d'altération riches en Fe tant que S n'est pas encore remobilisé. La quasi-absence de la phase brun-rouge autour des sulfures d'Enguialès signifie qu'il n'existe pas de conditions favorisant le relargage massif de As avant Fe comme on peut le constater à Cheni ou à la Petite Faye.
- La *phase grise* est plus tardive (***terme 3***). Elle résulte du départ de As et Fe et pseudomorphose le sulfure. Ce terme est donc synchrone de la formation du terme 2 et/ou 2'.

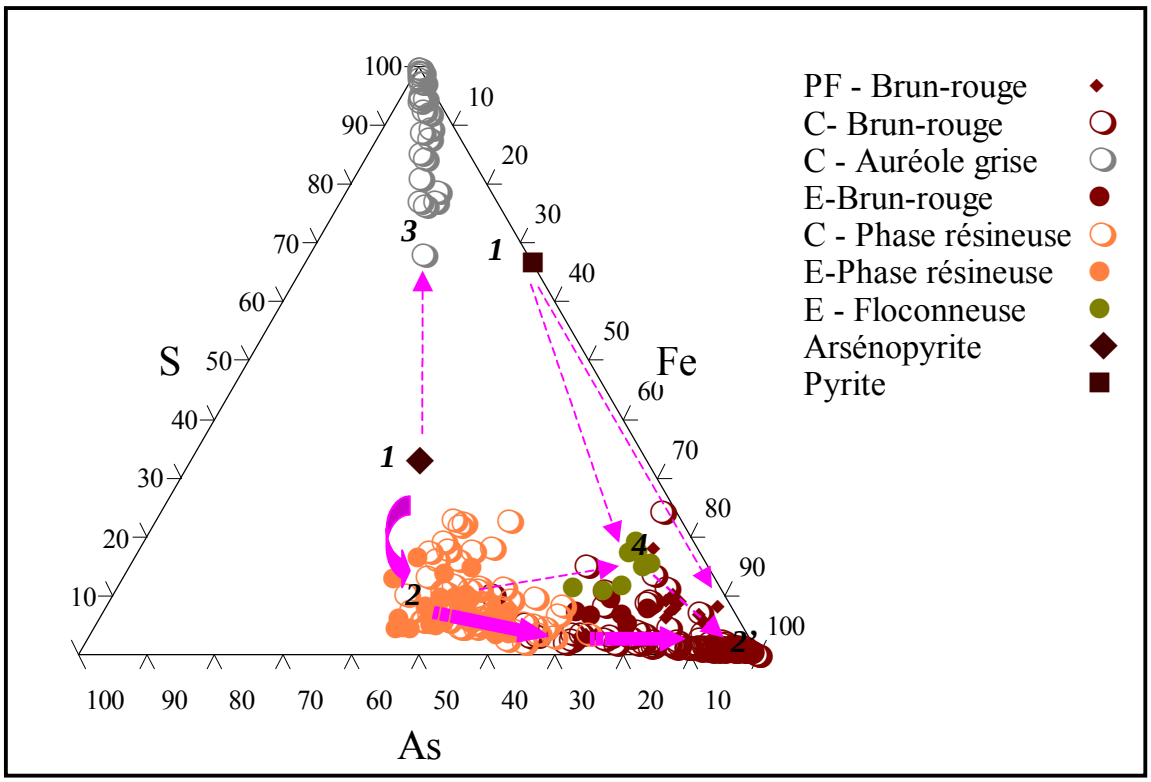


Fig. III.20 : Diagramme récapitulatif des différents produits d'altération observés au sein des stériles des trois sites et interprétation dans l'altération des sulfures via leur évolution chimique.

- La *phase floconneuse* (As, K, Fe, S) (***terme 4***) est un produit intermédiaire entre la phase résineuse et la phase brun-rouge. A Enguialès et la Petite Faye, il semble que S ait été plus facilement re-mobilisé puisqu'aucune phase grise n'a été observée contrairement à Cheni. Cela est dû aux rapports eau/roche plus élevés et aux conditions géochimiques plus acides et oxydantes dans ces deux sites.
  - *A Enguialès,* on peut supposer que le soufre relargué précipite rapidement pour participer au ***terme 4*** (*i.e.* jarosite). Lors de changement des conditions de lixiviation et/ou lorsque les conditions deviennent moins acides, cette jarosite peut évoluer par départ de As, S et K en oxyhydroxyde de fer (goethite = phase brun-rouge).
  - *A la Petite Faye,* le soufre remobilisé va également re-précipiter sous forme des sulfates, comme la beudantite (précédemment identifiée par DRX, cf. chapitre II) en raison de la présence de Pb, observé à proximité de la phase résineuse.

Pour conclure, ces différentes phases traduisent différentes étapes de l'interaction sulfure-eau dans ces trois sites qui peuvent être ainsi estimée :

- *A Cheni*, les cinétiques d'altération des sulfures dans le drain principal du bassin I paraissent assez lentes. Les produits de cette altération sont peu évolués donc peu ordonnés cristallographiquement, voire amorphes.

- *A Enguialès*, les sulfures ont persisté lorsqu'ils étaient localisés en périphérie des couloirs de ravinement *i.e.* dans des zones où la lixiviation est moindre. D'autres échantillons prélevés dans les grands couloirs d'écoulement montrent l'absence de sulfures, donc des stades d'altération plus avancés. L'étude au chapitre IV des produits d'altération des sulfures, lorsque leur altération a été totale, doit nous permettre de déterminer la répartition de As et les étapes de sa remobilisation. Si les teneurs en As au sein des alios sont faibles, cela signifie un relargage important de cet élément et peut-être son exportation jusque dans les sédiments des lits de rivière en aval.

- *A la Petite Faye*, l'absence de sulfures dans les horizons autres que ceux à 77 cm dans la zone 1 et à 6-7 cm dans la zone 2, semble indiquer qu'ils ont tous été altérés. On doit donc s'attendre à une remobilisation totale et à une redistribution secondaire de As, Fe et S au sein de produits d'altération déjà très évolués. C'est ce que nous étudierons au chapitre IV en axant nos travaux sur la quantification du piégeage de As afin d'estimer si par la suite cette redistribution s'accompagne de l'exportation d'une partie des éléments en aval.

CHAPITRE IV

– CARACTERISATION DU PIEGEAGE DE As ET Fe AU SEIN DE PHASES SECONDAIRES –

STADES AVANCES D'EVOLUTION DES SYSTEMES

Nos investigations sur les stériles (cf. chapitre II) ont mis en évidence des fortes teneurs en As. Cet élément est présent pour partie dans les sulfures et dans les produits d'altération qui en résultent directement (cf. chapitre III) mais nous ignorons son devenir lorsque les sulfures ont été totalement altérés. De plus, nous ne savons pas si les espèces arséniées actuelles sont stables dans les conditions géochimiques environnantes. As, S et Fe libérés par les sulfures sont re-piégés au sein de phases secondaires en teneurs très variables. Déjà nous avons identifié la présence de minéraux arséniés comme la scorodite ou la beudantite à la Petite Faye (cf. chapitre II, § III.2, Fig. II.21). L'étude des stériles à l'échelle microscopique entreprise ici nous permettra de faire le lien entre tous les processus menant à l'exportation et à la fixation de As, quelle que soit l'échelle considérée.

Pour ce faire, notre étude s'est basée sur des techniques de caractérisations pétrographiques, minéralogiques, cristallographiques, chimiques et statistiques sur des échantillons situés dans un environnement dépourvu de sulfures. *In fine*, notre travail vise à considérer les systèmes à l'échelle de l'ensemble des haldes, en nous focalisant sur les endroits à distance des sulfures.

I – Nomenclature utilisée:

Dans les trois sites, seuls quelques échantillons renferment encore de façon sporadique des sulfures minoritaires : ceci prouve que ces minéraux ont été fortement altérés. L'étude pétrographique montre la présence de minéraux secondaires qui peuvent être facilement caractérisés et d'autres phases minéralogiques secondaires très diverses et difficilement identifiables. Afin de faciliter leur caractérisation minéralogique, une nomenclature a été établie comme cela a été fait précédemment pour les produits d'altération des sulfures (cf. chapitre III).

Deux phases majeures, à caractéristiques optiques (couleur) et morphologiques communes à chaque site, ont pu être définies. Cependant d'autres «objets» ont été observés (phase floconneuse, phase jaune...), présents en forte proportion mais qui restent caractéristiques d'un site particulier ; c'est notamment le cas pour Enguialès.

Les deux phases les mieux représentées au sein des échantillons des différents sites sont la phase résineuse et la phase rouge. Cette dernière peut être subdivisée en deux sous-populations dites phase rouge clair et phase rouge foncé pour Enguialès. Ces phases résineuse et rouge sont très proches optiquement de celles déjà observées dans des environnements riches en sulfures, décrites au chapitre III. Cependant de nombreuses informations et

précisions seront apportées ici concernant les localisations et relations morphologiques inter-phases puisqu'elles ne sont plus en contact direct avec les sulfures. La caractérisation des différentes phases nous permettra d'établir la paragenèse des produits secondaires et donc de proposer un schéma de la remobilisation de As au cours du temps.

Les résultats concernant le site d'Enguialès ont été présentés et synthétisés dans l'article reproduit en fin de chapitre (p. 147-174).

II – Caractérisation des phases et minéraux porteurs d'arsenic:

Le but de cette étude est de :

- déterminer la répartition de As dans des environnements dépourvus de sulfures,
- d'identifier les phases qui peuvent piéger cet élément et plus particulièrement celles qui le font en quantité plus importante,
- établir s'il existe une association de As avec un élément particulier (*e.g.* Fe ; cf. chapitre I).

Pour cela, des méthodes complémentaires ont été réalisées : cartes de répartition élémentaire MEB et/ou analyses EDS, mesures des concentrations par microsonde électronique au sein de chacune des phases, microspectrométrie Raman, MET et analyses statistiques.

Comme chaque site présente des particularités qui lui sont spécifiques au niveau des différentes phases identifiées, nous présenterons les résultats acquis site par site.

II.1 – Cheni :

Dans les environnements dépourvus de sulfures, les principales phases observées sont des phases rouge clair réparties en remplissage dans les fentes de dessication, en remplissage de porosité inter-grains (Fig. IV.1.a, b, d & e) et sous forme de petits nodules d'environ 60 µm (IV.1.c & f). Leur couleur, qui varie généralement du rouge foncé au rouge brun, et leur texture sont parfois à rapprocher de la phase brun-rouge observée en périphérie des sulfures (cf. chapitre III).

Les analyses en microsonde électronique (EPMA) indiquent des pourcentages totaux de détermination toujours inférieurs à 100% (%det ≈ 70%). Ces pourcentages bas sont caractéristiques de matériel hydraté et présentant une forte porosité. Lors des mesures, nous avons très souvent observé des phénomènes de cratérisation au sein

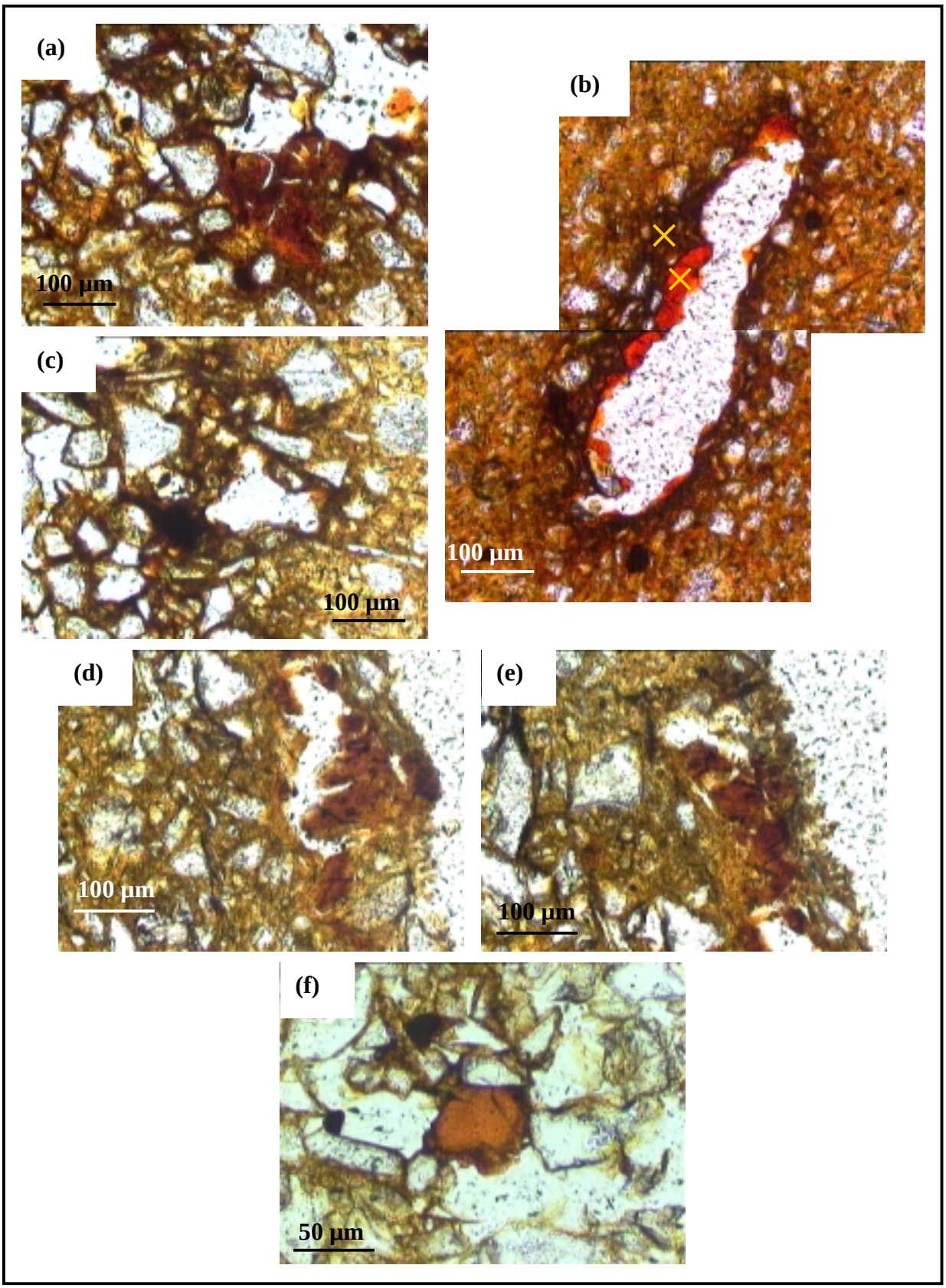


Figure IV.1 : *Cheni* - (a), (b) & (c) 2CHE812 – Phase rouge en remplissage interstitiel avec parfois formation de petits grains comme en (c) ; (d) & (e) 1C0701 – Remplissage et croissance de la phase rouge dans la porosité; (f) 3CHE812 – Grain rouge formé dans la porosité. Les croix jaunes en (b) indiquent les points réalisés à la microsonde Raman.

de l'échantillon analysé ; ces cratères correspondent à la vaporisation de l'humidité contenue (nous avions déjà constaté ce haut degré d'hydratation lors de l'analyse des stériles en roche totale).

Les analyses EPMA effectuées sur ces phases rouge clair sont reportées dans un diagramme ternaire Fe-As-S (Fig. IV.2 & Tabl. IV.1 – Annexe II).

Les concentrations en S sont toujours très faibles (<2 %at.). Ces phases correspondent à des hydroxydes de fer (Fe ≈ 56 ± 17 %at.) plus ou moins arséniés (As ≈ 5 ± 4 %at.) (N = 97 analyses).

Afin de connaître le degré de cristallinité de ces phases rouge clair en remplissage de porosité ou de fissures, des analyses en micro-Raman ont été tentées. Ces essais d'acquisition de spectre ont échoué (*e.g.* Fig. IV.1.b), en partie à cause de l'hydratation du matériau. Même sous un faisceau réglé à 5 mW, un cratère se forme et lorsque l'on diminue la puissance du Laser à 2 mW, limite sous laquelle il semble difficile de descendre, aucun spectre n'est produit. L'absence de section efficace ou le fait que le matériau soit très mal ordonné sont deux explications à ce phénomène. Ces informations, rapportées aux analyses de composition, aux observations morphologiques et texturales, permettent d'avancer que ces oxyhydroxydes de fer arséniés, en position interstitielle, correspondent à des gels amorphes **(am-FeOOH + As)**. Les concentrations de As mesurées au sein de ces produits amorphes s'expliquent par les conditions actuelles de pH (proche de 7) qui correspondent aux conditions optimales de l'adsorption de As sur les produits am-FeOOH (cf. chapitre I, § III.2.1).

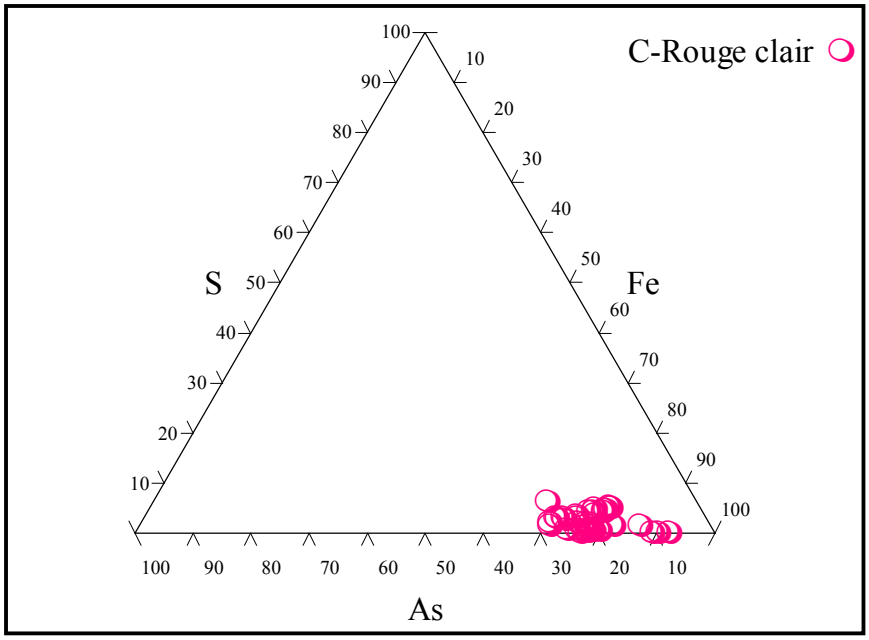


Figure IV.2: *Cheni* - Diagramme ternaire de répartition S-Fe-As des analyses EPMA (%at.) réalisées sur les phases rouge clair.

II.2 – Enguialès :

Les environnements dépourvus de sulfures étudiés dans ce site montrent une grande diversité des produits d'altération. Les phases observées correspondent à : une phase résineuse, deux types de phase rouge (clair ou foncé), une phase floconneuse et une phase jaune. Leurs principales caractéristiques (morphologie, minéralogie, cristallinité et composition chimique) ont été étudiées (§ II.2.1 & II.2.2). En parallèle de cette étude minéralogique classique, une méthode statistique a été utilisée afin de confirmer nos observations et d'analyser de façon plus robuste les concentrations mesurées par EPMA (§ II.2.3). Outre ces phases majeures, les résultats d'études menées sur des phases particulières bismuthées, présentant de fortes affinités avec As, seront présentées (§ II.2.4).

II.2.1 – Description morphologique et cristallographique:

- ***La phase résineuse (Fig. IV.3) -*** Cette phase très abondante se présente généralement sous forme de plages de plusieurs centaines de microns fortement craquelées lui donnant un

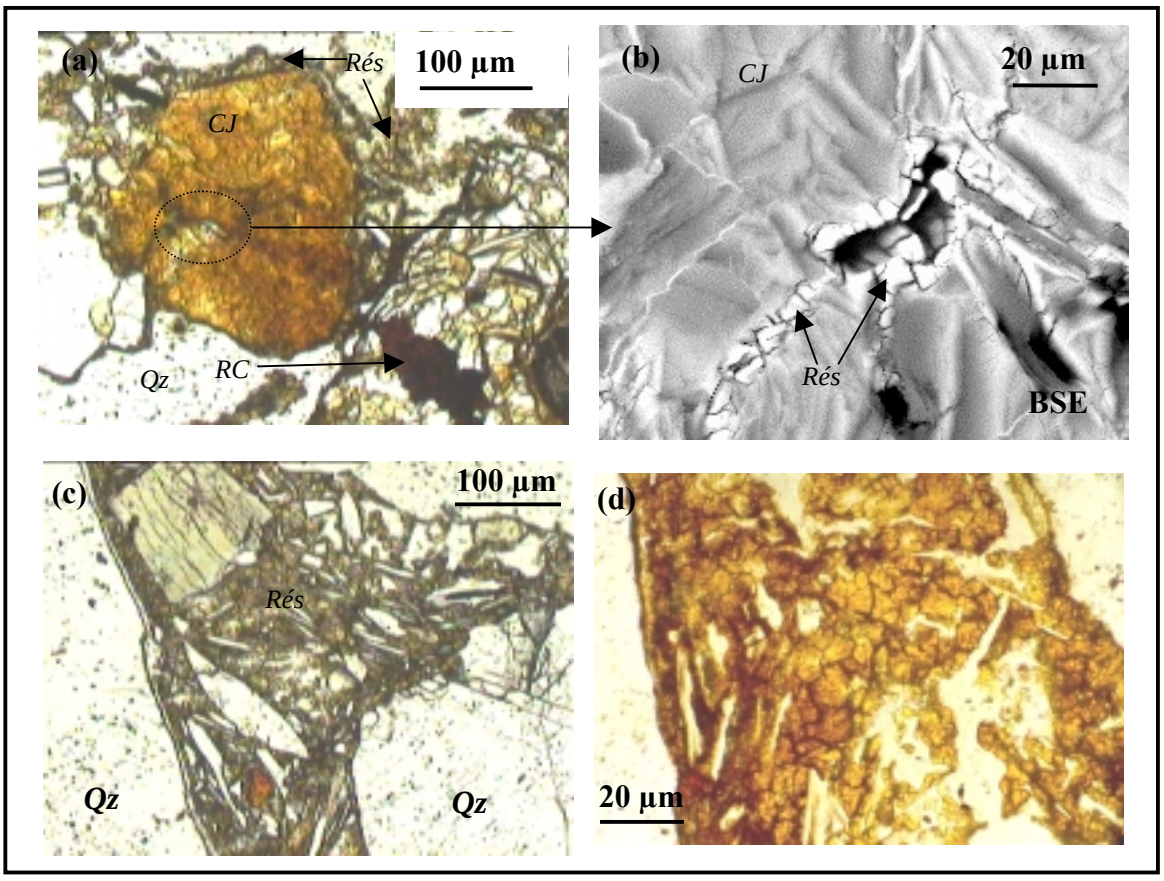


Figure IV.3 : *Enguialès* - Différentes morphologies et répartitions de la phase résineuse (***Rés***) au sein de l'échantillon 99E53 à ciment ocre avec (a) en remplissage de fissures et en périphérie de phases (***CJ*** : phase jaune ou ***RC*** : phase Rouge Clair) ou de minéraux (***Qz*** : Quartz); (b) zoom (photo MEB BSE) sur le remplissage fissural par la phase résineuse au sein de la phase jaune observé en (a) (cercle) ; (c) d'aspect plus opaque, en remplissage interstitiel de quartz et englobant des minéraux primaires ; (d) plage résineuse en « pavés ».

aspect en « pavés » (Fig. IV.3.d). Elle est toujours localisée en périphérie et recoupe parfois d'autres phases, forme des encroûtements sur ceux-ci ou est répartie en remplissage de fissures (Fig. IV.3.a & b). Elle peut englober de très nombreux minéraux silicatés d'origine détritique (Fig. IV.3.c).

Cette phase est principalement composée de As, Fe et O mais peut aussi contenir S en proportions variables. Des cartes de répartition élémentaire MEB ont été réalisées sur une phase résineuse en position encroûtante sur une phase rouge clair (Fig. IV.4) ; cette cartographie élémentaire indique que la phase résineuse est ici uniquement composée de As, Fe et S. L'analyse EDS montre en plus une faible proportion de K. Ce dernier élément ainsi que Si ont également été détectés selon qu'il y ait ou non des minéraux silicatés à proximité.

Les spectres Raman acquis sur cette phase résineuse indiquent qu'il s'agit d'un matériau amorphe ou faiblement cristallisé. En effet, seuls deux larges bandes principales à 489 et 855 cm^{-1} (Fig. IV.5 & Tabl. III.4 - Annexe II) ont été détectés ; cette forme de spectre correspond à celle que l'on acquiert sur des matériaux de très faible cristallinité. Du fait de son abondance et de ses fortes teneurs en As, nous avons mené une étude cristallographique plus approfondie sur cette phase ; les détails de cette étude sont donnés au paragraphe II.2.2.

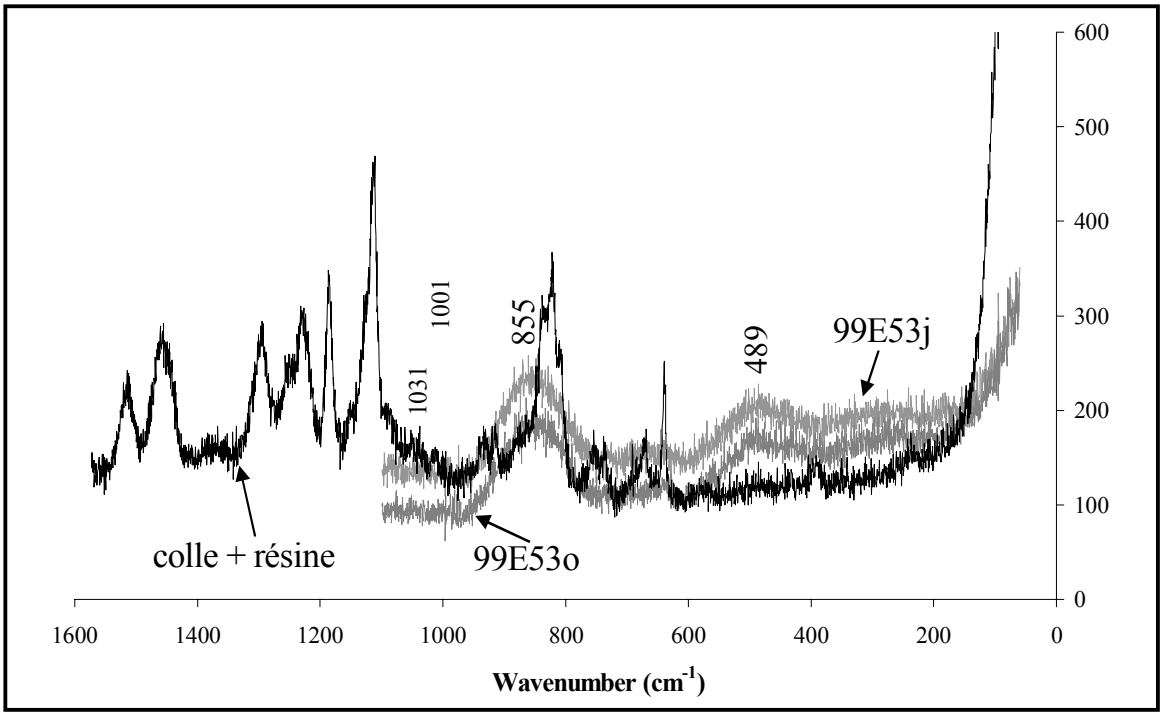


Fig. IV.5 : *Enguialès* - Comparaison des spectres micro-Raman acquis sur la résine d'induration et la colle utilisées pour la confection des lames et ceux acquis sur la phase résineuse (99E53j & o – ciment ocre). Les raies de la colle sont indiquées Tabl. III.4 - Annexe II.

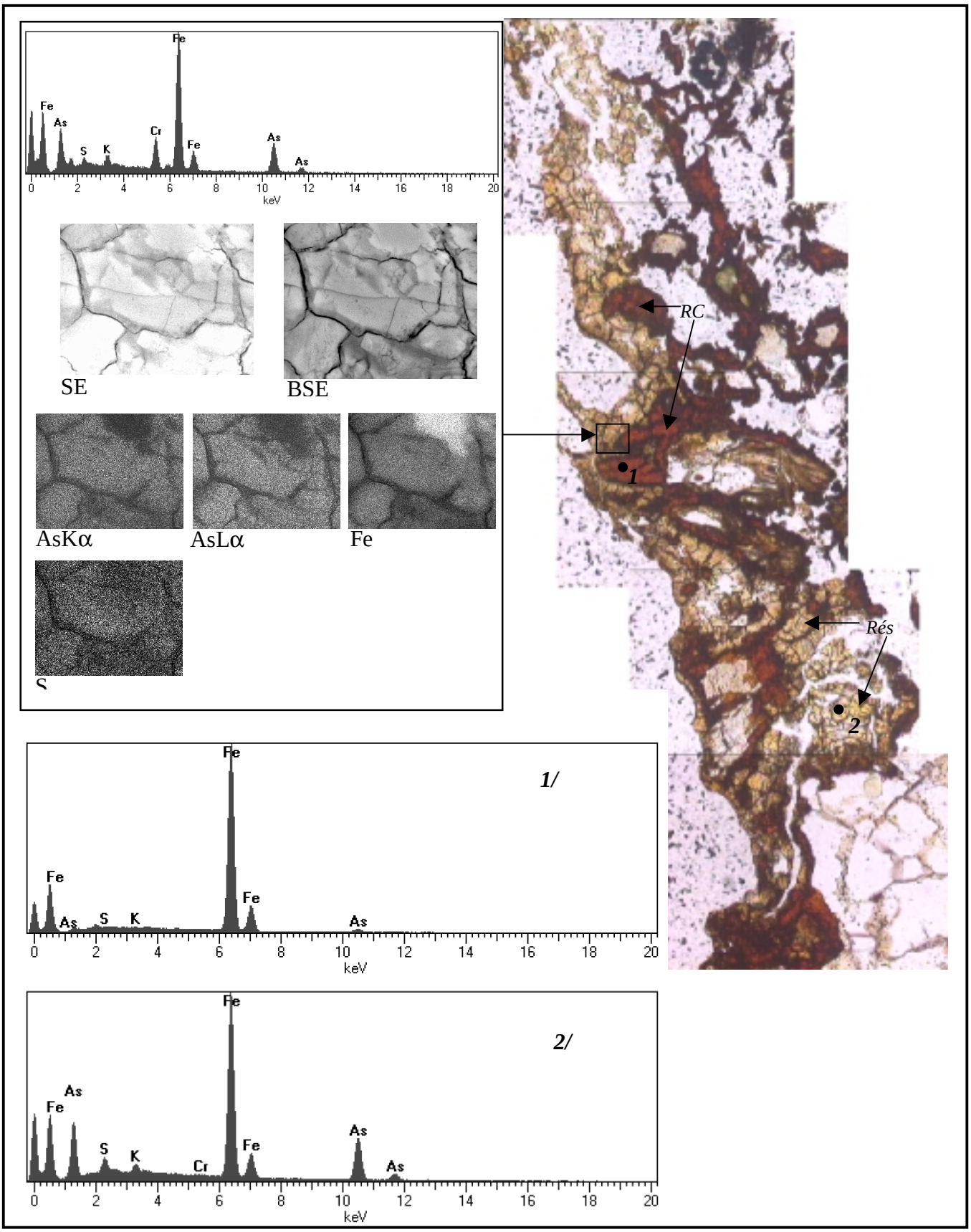


Figure IV.4: *Enguialès* – Echantillon 99E53 ; Cartes de répartition élémentaire pour As (Kα et Lα), Fe, S et spectre EDS correspondant à toute la zone cartographiée. La présence de Cr est due à une pollution lors du polissage. Spectres EDS 1 et EDS 2 réalisés respectivement sur la phase rouge clair et sur la phase résineuse.

- *Les phases rouges (Fig. IV.6)* - Deux types de phases rouges, très fréquentes, peuvent être distingués : la phase rouge clair et la phase rouge foncé. Elles sont généralement étroitement liées et de ce fait, leur distinction s'avère difficile.

Ces phases sont réparties de différentes façons :

- sous forme de plages de plusieurs centaines de microns parfois massives, bien individualisées, à forme géométrique (Fig. IV.6.a & b),
- réparties en remplissage de fissures ou en remplissage de porosité inter-grains (Fig. IV.6.a, b & c),
- en encroûtements d'autres minéraux ou phases (Fig. IV.6.a & c),
- en baguettes formant des agrégats distincts (Fig. IV.6.d),
- formant des structures collomorphes (association de la phase rouge clair à la phase rouge foncé) (Fig. IV.6.e, f & g).

Ces phases, principalement constituées par Fe et O, contiennent également, en proportion moindre, de l'arsenic et parfois du soufre.

♦ *Les phases rouge clair* - En plus de Fe, O, S et As, certains échantillons contiennent du phosphore ; il est mesuré lorsque la phase rouge clair est à proximité de (Fe,Mn)(WO_4). C'est le cas figure IV.7 où une wolframite en cours d'altération est recoupée par une phase rouge clair riche en Fe et P. Cette wolframite est également entourée d'une auréole composée par Fe, S, As et parfois Si et K. Figure IV.8, on observe l'imbrication des phases rouge clair et rouge foncé. La phase rouge clair, très riche en Fe, est également composée de S et As. Si, Al et K sont attribués aux minéraux silicatés adjacents.

Au sein de certains échantillons, la phase rouge clair de forme géométrique (***RC2***) est entourée par une seconde phase rouge clair (***RC1***) en position interstitielle (Fig. IV.6.a). Ces répartitions et différences géométriques des phases indiquent des disparités.

Les spectres acquis en microspectrométrie Raman sur la phase rouge clair confirment l'existence de deux phases distinctes : ***RC1*** & ***RC2*** (Fig. IV.6.a).

- Pour ***RC1***, les analyses micro-Raman effectuées, généralement en remplissage interstitiel (Fig. IV.7 & IV.8), indiquent des raies à 341, 526, 684 cm^{-1} (Fig. IV.9 & Tabl. III.4 - Annexe II). La forme de la plupart des spectres démontre que ***RC1*** est très faiblement ordonné ou présente une faible section efficace. ***RC1*** correspond donc probablement à des oxyhydroxydes de fer amorphes **(am-FeOOH).** Pour certaines analyses, ***RC1*** correspond à un mélange de phases. Les spectres 1E312HBc & q (Fig. IV.9) présentent des raies supplémentaires, assez fines, à 218, 285, 398 et 651 cm^{-1} qui

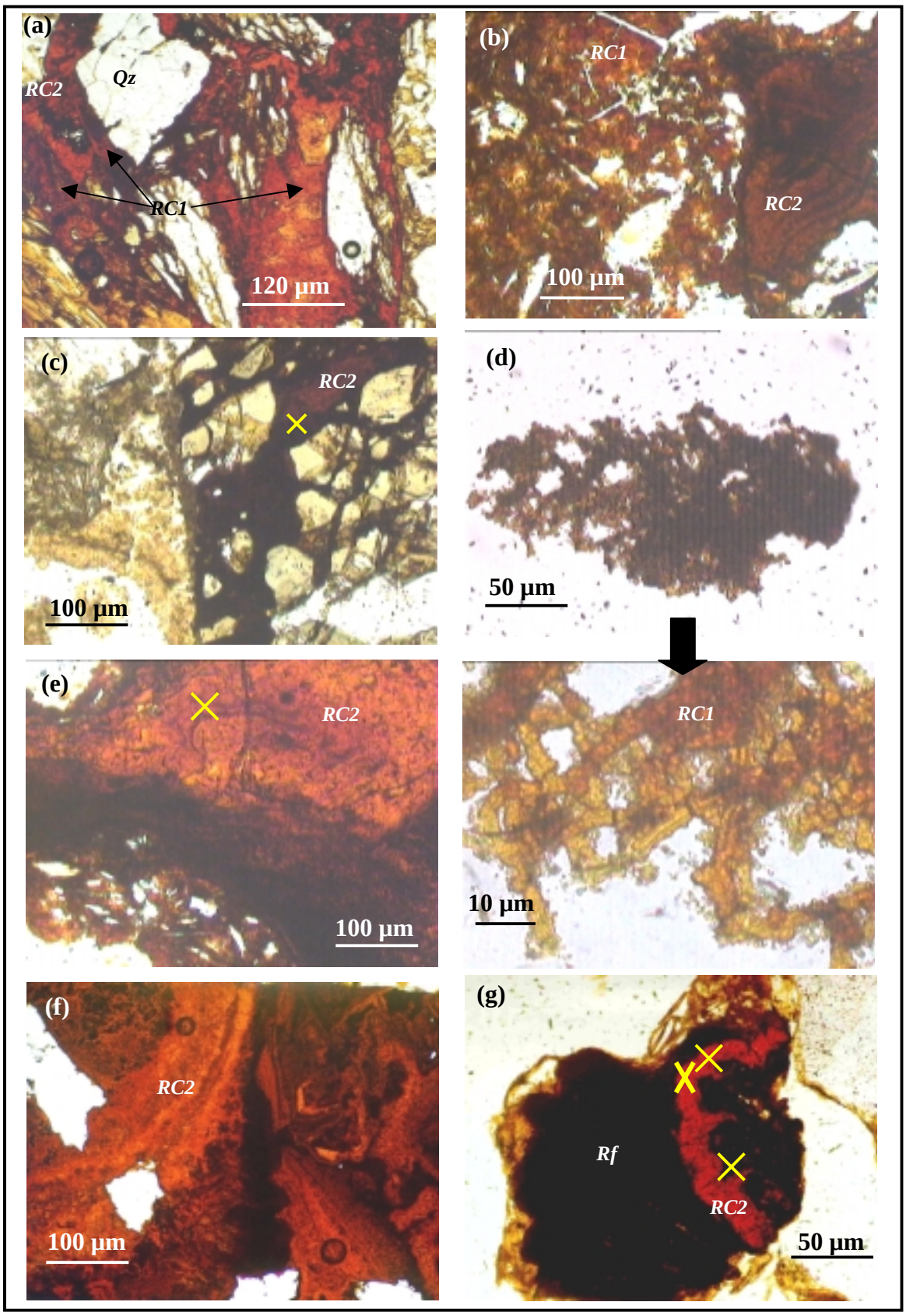


Figure IV.6 : *Enguialès* – Différentes morphologies de la phase rouge clair (***RC1*** & ***RC2***) avec (a) (99E103), (b) (1E312) & (c) (0E18) en remplissages interstitiels; (d) (1E312) - baguettes formant un agrégat; (e) (1E312P) Texture collomorphe au sein de la phase rouge clair, (f) & (g) (99E103) Structures collomorphes entre la phase rouge clair et la phase rouge foncé. Les croix jaunes indiquent les analyses en micro-Raman. avec pour (c) 0E18a, (e) 1E312Pa, et (g) 99E103f sur la phase rouge foncé (***Rf***) & 99E103c, e/d sur la phase rouge clair.

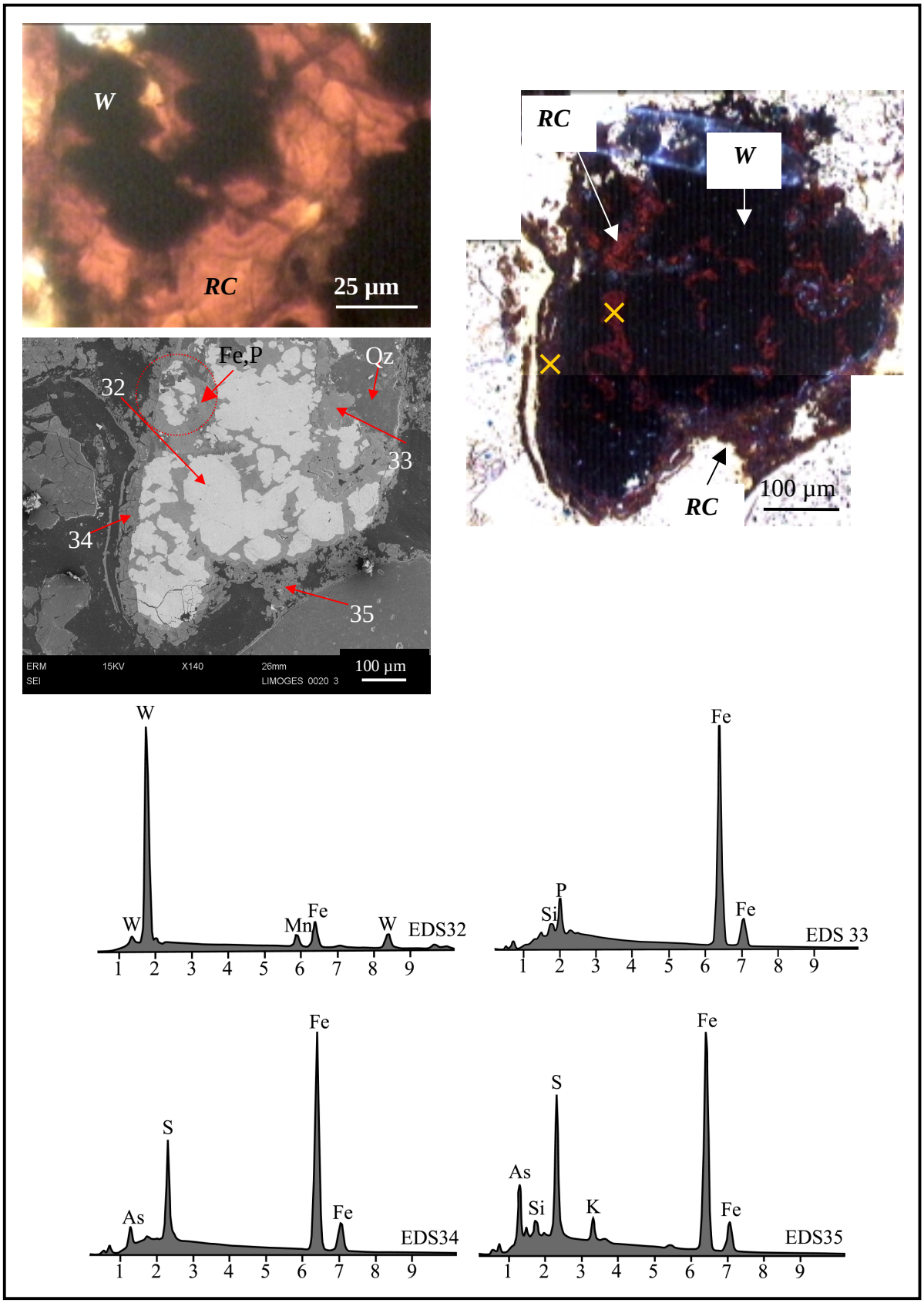


Figure IV.7 :*Enguialès* – Echantillon 1E312HB montrant une wolframite (EDS 32) en cours d'altération. Elle est recoupée par une phase rouge clair riche en Fe et P (EDS 33) et bordée d'une auréole rouge clair riche en Fe, S et As (EDS 34 & 35). Des spectres en microspectrométrie Raman (croix jaunes) ont été réalisés sur les deux sortes de phase rouge clair : 1E312HBc et 1E312HBb respectivement sur l'auréole et le remplissage interstitiel.

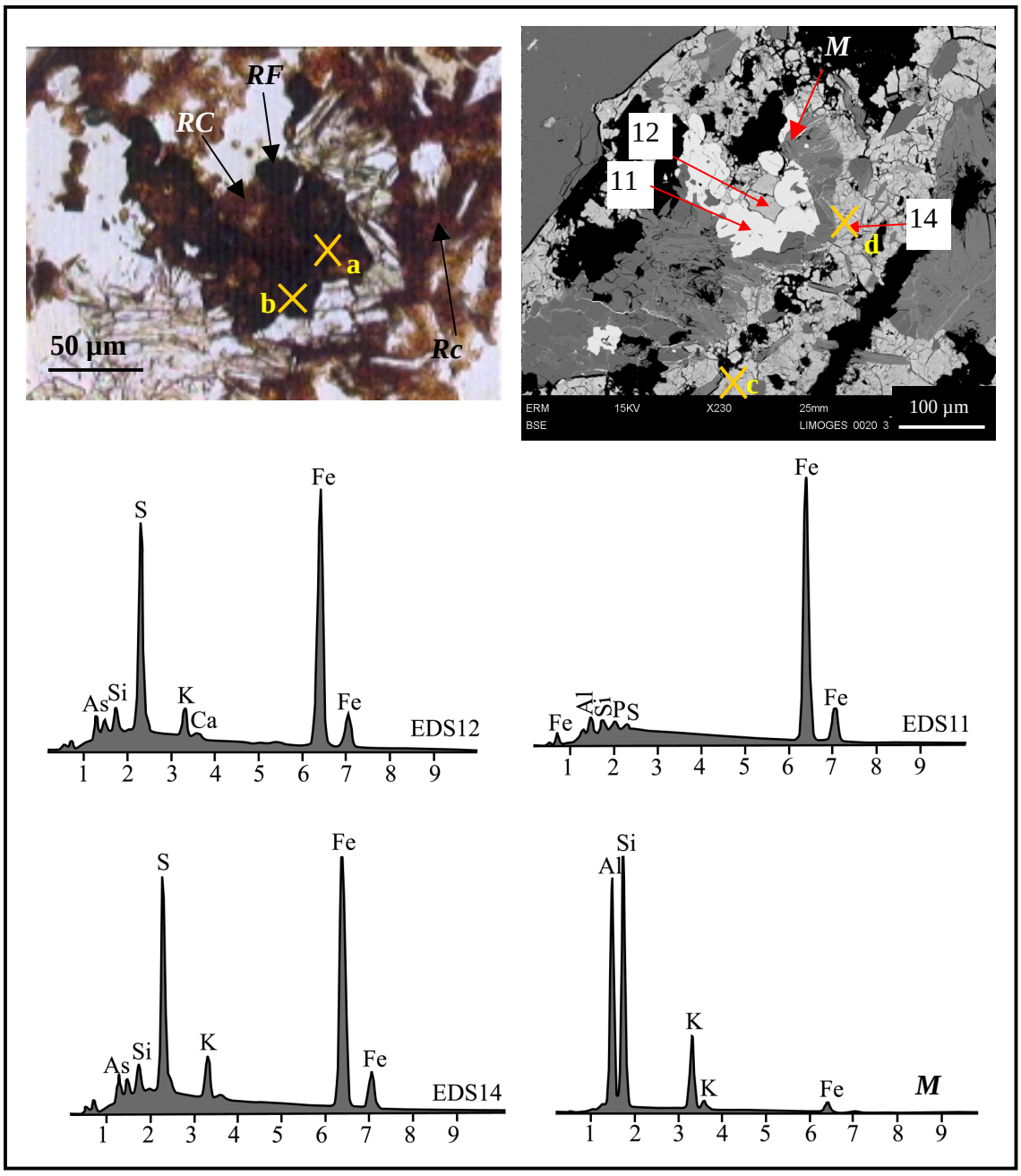


Fig. IV.8 : *Enguialès* - Echantillon 1E312HB présentant des remplissages fissuraux d'oxydes de fer caractérisés par des phases rouge clair (***RC***) (analyses EDS 12 & 14) et rouge foncé (***RF***) (analyse EDS 11) ; ***M*** = muscovite. Les croix jaunes indiquent les analyses micro-Raman avec (a) aucun spectre acquis, (b) spectre 1E312HBL (cf. Fig. IV.13), (c) spectre 1E312HBP (cf. Fig. IV.9) et (d) spectre 1E312HBQ (cf. Fig. IV.9)

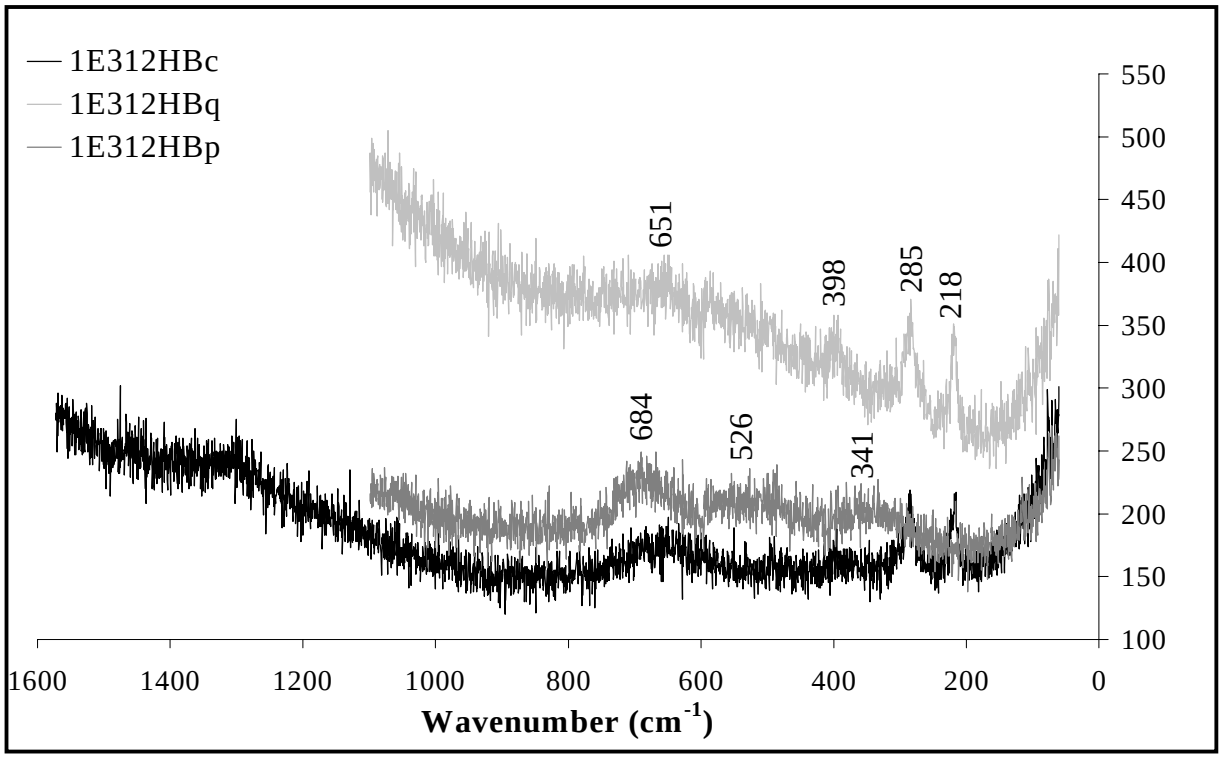


Figure IV.9 : *Enguialès* - Spectres Raman acquis sur les phases rouge clair indiquant un matériel mal ordonné ; localisation des points micro-Raman pour 1E312HBc en Fig. IV.7 et pour 1E312HBq & p en Fig. IV. 8.

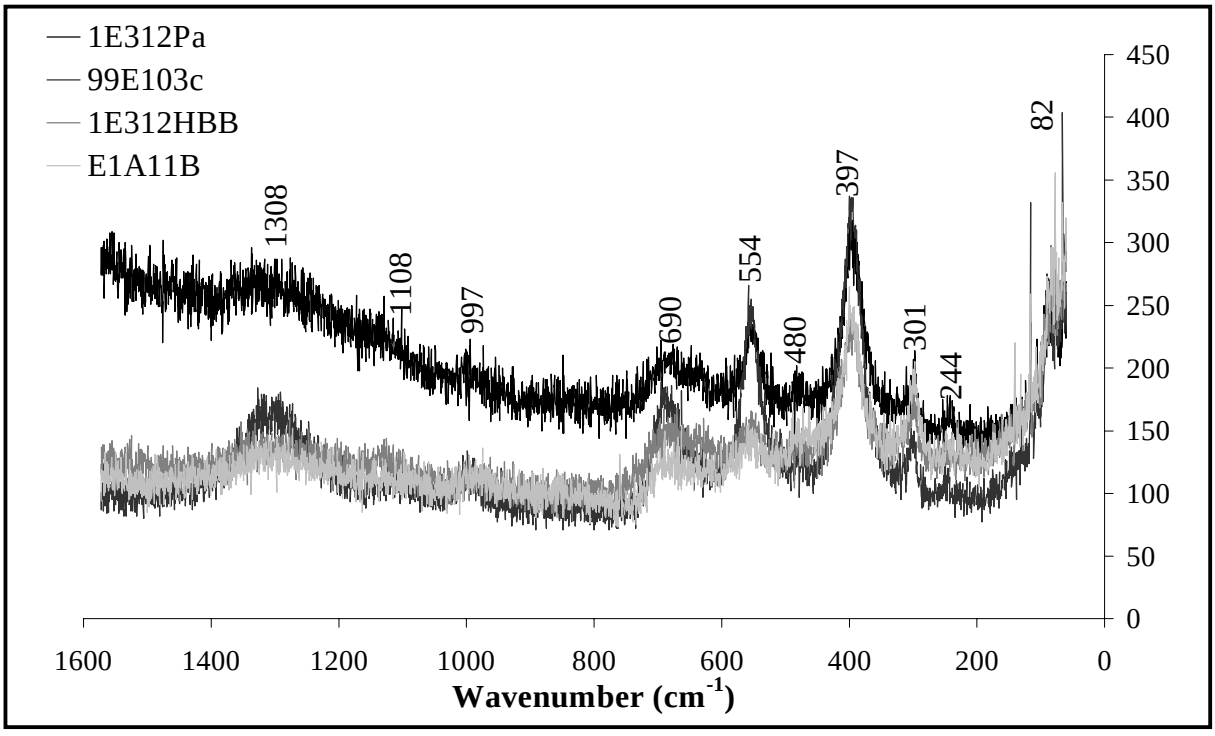


Figure IV.10 : *Enguialès & la Petite Faye* - Spectres Raman acquis sur les phases rouge clair (Pa, 99E103c & 1E312HBB : Enguialès cf. respectivement Fig. IV.6.e, g & IV.7 ; E1A11B : Petite Faye cf. Fig. IV.44.a) correspondant à de la goethite

correspondent en partie à celles de la goethite (Tabl. III.4 - Annexe II). On a donc un mélange **oxyde de fer/oxyhydroxyde FeOOH(α).**

- La seconde phase rouge clair (***RC2***), individualisée ou en remplissage interstitiel (Fig. IV.6.b & c), correspond à de la goethite **(α-FeOOH).** En effet, les spectres micro-Raman présentent des raies à 250, 299, 396, 477, 554, 692, 993, 1125, 1291, 3142 cm^{-1} (Fig. IV.10 & Tabl. III.4 - Annexe II) et un bombement important, caractéristique des groupements OH, vers 2800 cm^{-1} (Tabl. III.4 - Annexe II). Cette goethite est une limonite (taux d'hydratation très élevé mesuré lors des analyses EPMA) et présente une texture collomorphe. Elle forme très souvent des concrétions collomorphes encroûtées de goethite sphérolitique, associées à la phase rouge foncé. Ces structures collomorphes sont fréquentes ce qui rend parfois la distinction et l'analyse de ces deux phases très difficiles (notamment à la microsonde électronique) (Fig. IV.6.e, f & g). Au sein de ces structures collomorphes, la goethite peut former un réseau de cloisons de substitution caractéristiques, qui présente une trace axiale visible de fissures, partiellement ouvertes (Fig. IV.11.a). La goethite automorphe est également observée sous forme de très petits cristaux aciculaires (taille < 1µm) (Fig. IV.11.b & c). Elle peut former également des figures de concrétions colloïdales et présente des textures réniformes botryoïdales, sphéroïdales, textures caractéristiques de limonite (Ramdhor, 1969) (Fig. IV.11.d & e). Toutes ces textures, de type collomorphe, sont étroitement liées et ont souvent été décrites pour des minéraux d'origine supergène (Kosakevitch, 1981). La majorité des goethites sont secondaires *i.e.* d'origine supergène, ce pourquoi on les observe en ciment des muscovites ou quartz (Fig. IV.6.a & c). Quelle que soit la morphologie de ces goethites, elles présentent toutes dans leurs compositions des teneurs variables en As (moyenne géométrique As = 2,85%at.) (§ II.2.3). Cependant les analyses micro-Raman effectuées sur des goethites contenant As ou P (Fig. IV.7) semblent indiquer que ces éléments ne sont pas co-précipités avec ce minéral. Les raies ont été mesurées à 244, 299, 397, 551, 680, 974, 1128, 1279, 1324 cm^{-1} *i.e.* aux fréquences d'une goethite type (Fig. IV.10 & Tabl. III.4 - Annexe II). Si As ou P étaient co-précipités avec les goethites, un déplacement des raies devrait être observé, ce qui n'est pas le cas. Malgré tout, les raies de ces spectres sont assez larges dues à une mauvaise cristallinité du matériau (limonite) et à des cristaux de très petites tailles (Fig. IV.11).
- Une troisième espèce minérale qui appartient aux phases rouge clair se présente sous forme de sphérolites (Fig. IV.12.b). Ces derniers sont observés en section radiale,

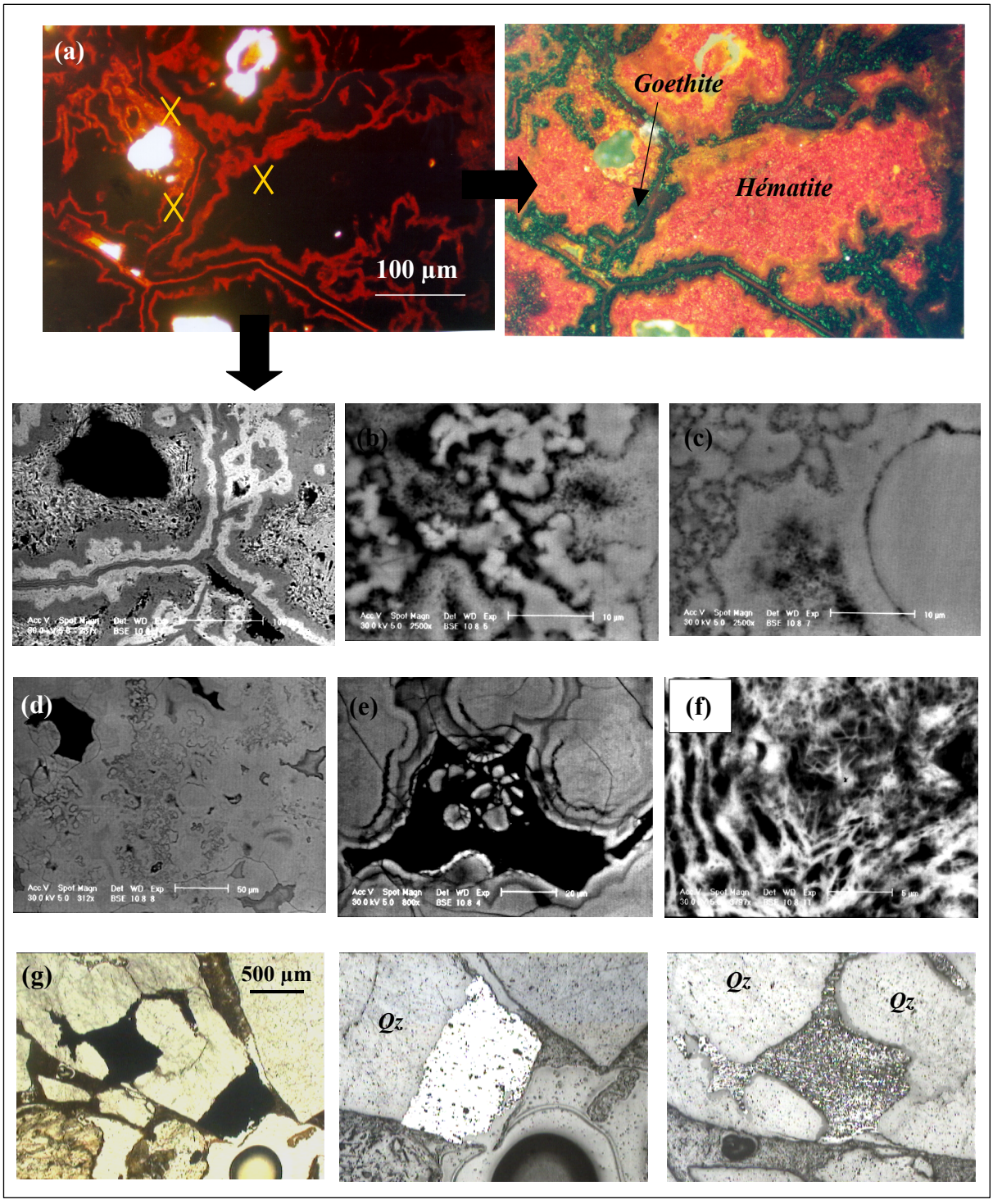


Figure IV.11 : *Enguialès*, échantillon 99E103T - (a) Photo en microscopie optique et MEB (LT, à gauche, SE, en bas et LRP, à droite) d'une structure collomorphe formée par la goethite (rouge clair en LT et bleu-vert en LRP) et l'hématite (rouge foncé, noire en LT et rouge en LRP). Les croix jaunes indiquent les analyses micro-Raman avec du haut vers le bas les spectres 99E103TC (***RC***), 99E103TB (***Rf***), 99E103TE (***RC***), dont les raies sont indiquées tabl. III.4 - Annexe II ; En SE (photo du bas), on observe les cloisons de substitution formées par la goethite et l'hématite en structure lamellaire ; en SE (MEB) (b) & (c) cristaux aciculaires de goethite formant des sphérolites ; (d) & (e) morphologie de la goethite sphérolitique, formée par remplissage de cavités ou pseudomorphose ; (f) grossissement sur l'hématite à texture turbostratique montrant des domaines bien organisés à petite échelle. Des cristaux aciculaires sont observés au cœur ; (g) hématite en position interstitielle au sein de l'échantillon 0E18 et zoom sur les deux hématites observées. L'une est bien conservée, en périphérie de quartz et l'autre au sein du quartz apparaît plus altérée.

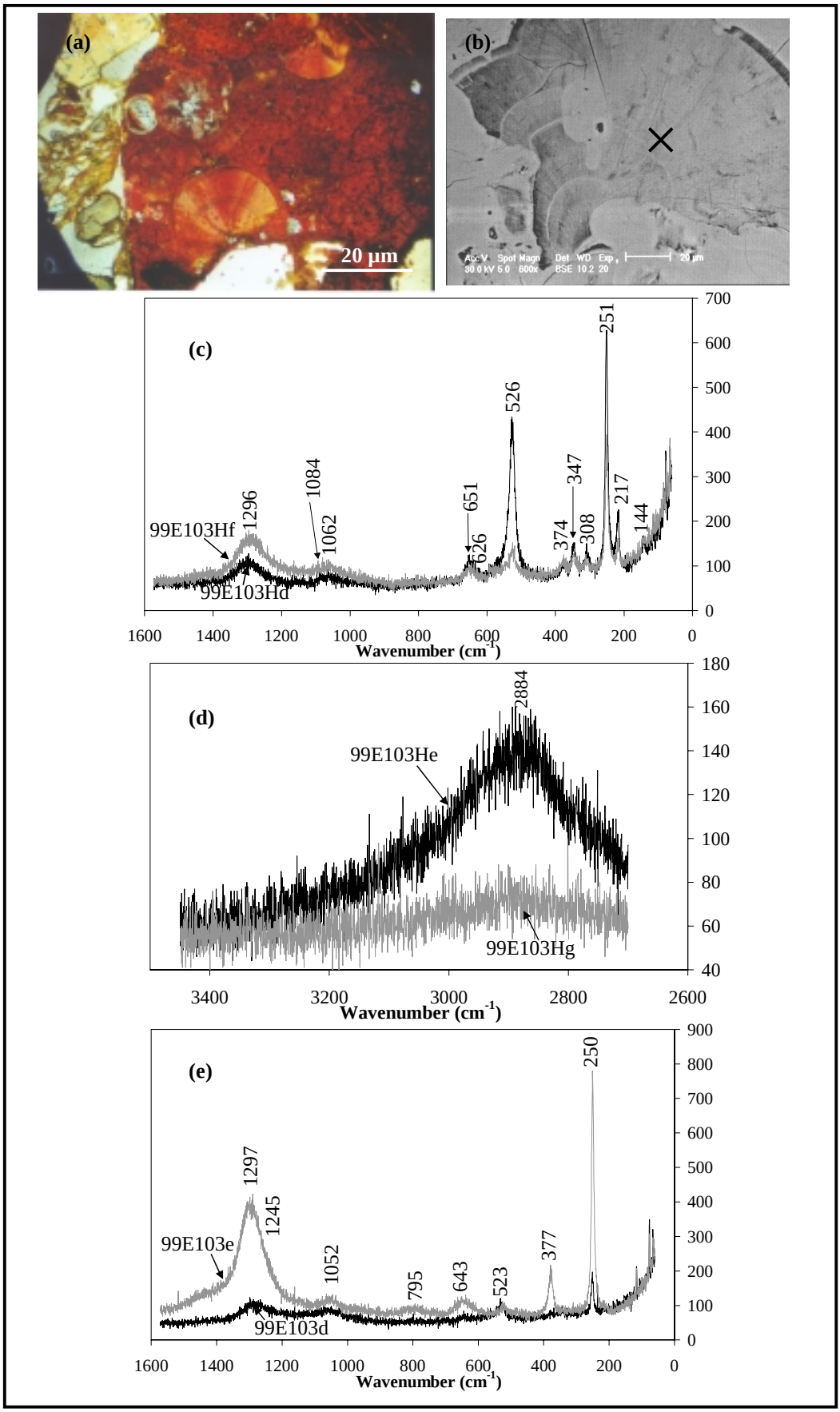


Figure IV.12 : *Enguialès* - (a) Photo en microscopie optique de sphérolites de lépidocrocite en LRP et (b) zoom sur un de ces sphérolites en SE (MEB) ; (c) spectre Raman (croix noire) acquis sur un sphérolite (99E103Hd acquis sur la même zone que 99E103Hf mais avec une rotation de la zone de 90°) et (d) région des –OH correspondant à la lépidocrocite ; (e) Spectres Raman acquis sur une lépidocrocite identifiée Fig. IV.6.g avec 99E103d correspondant à la même zone d'analyse que 99E103e mais avec une rotation de 90°.

montrant depuis le cœur, une croissance caractérisée par une texture complexe en touffes de fibres, très étroites, individualisées, monocristallines. Cette croissance radiale est très commune et favorisée par des conditions de cristallisation à basses températures (Ramdhor, 1969). Les sphérolites se recoupent parfois, présentent des plans de contact incurvés et ont des diamètres dissemblables indiquant qu'ils appartiennent à des générations différentes. Ce minéral est toujours encroûté par la goethite. Cela indique un arrêt de cristallisation avant que celle de la goehtite commence, encroûtant par la suite les surfaces libres automorphes des sphérolites (Fig. IV.12.b). Ils sont donc antérieurs à la goethite. Ce minéral, peu fréquent, polarise dans les teintes bleues à rouges en lumière réfléchie (Fig. IV.12.a) : il s'agit de lépidocrocite **(γ–FeOOH)**. Les spectres Raman acquis sur cette phase indiquent des raies à 84, 142, 216, 250, 311, 344, 376, 525, 544, 650, 806, 1063, 1293 et 2884 cm^{-1} (Fig. IV.12.c, e & Tabl. III.4 - Annexe II). La raie à 250 cm^{-1} présente la plus forte intensité et apparaît fine. Les fréquences à 1293 et 2884 cm^{-1} correspondent respectivement aux groupements –OH de l'eau et groupements –OH caractéristiques des hydroxyles (Fig. IV.12.c & d). Contrairement à la goethite qui contient As, la lépidocrocite en est quasiment dépourvue.

♦ *Les phases rouge foncé* - Elles sont composées de Fe et O (Fig. IV.8, EDS 11) et contiennent très peu de As (§ II.2.3). Elles polarisent dans les teintes gris foncé au microscope à réflexion avec des réflexions internes rouges et certaines peuvent réfléchir dans les teintes noires bleues en lumière réfléchie polarisée. Les spectres micro-Raman indiquent des fréquences de vibrations à 222, 292, 408, 470 ou 500, 614, 657 ou 663, 1317 cm^{-1} qui correspondent à celle de l'hématite **(α-Fe_2O_3)** (Fig.IV.13 & Tabl. III.4 - Annexe II).

Elle est parfois hydratée comme le montrent les larges raies observées sur certains spectres vers 1300 cm^{-1}, caractéristiques des déformations angulaires H-OH de l'eau. Ces hématites, altérées ou non, sont observées en position interstitielle dans des quartz, eux-mêmes entourés par une phase floconneuse (Fig. IV.11.g). Elle présente parfois une texture lamellaire de type turbostratique, plus habituellement observée pour des graphites ou des carbonates, agencée de façon concentrique (Fig. IV.11.f) et montrant des domaines bien organisés à petite échelle. Cette texture présente un cœur bien cristallisé constitué de cristaux aciculaires d'environ 1 µm. Cela semble indiquer que l'hématite résulte de la pseudomorphose d'un minéral, probablement un sulfure, en milieu carbonaté. Ce remplacement s'est effectué en deux temps avec tout d'abord la formation de cloisons de substitutions correspondant à un remplissage de

goethite le long des voies fissurales, puis remplacement de plages résiduelles, caractérisé par une zonation frontale correspondant à l'hématite turbostratique.

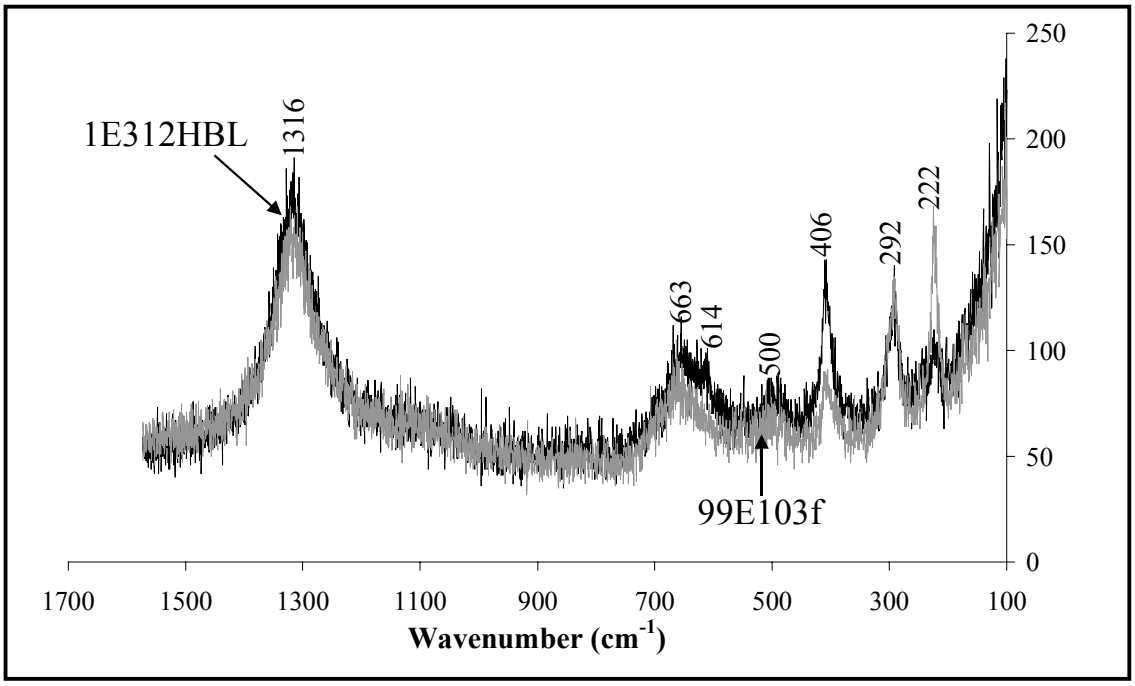


Figure IV.13 : *Enguialès* - Spectres acquis sur les phases rouge foncé correspondant à de l'hématite.

Enfin, plus fréquemment, elle est associée à la goethite et forme des structures collomorphes (Fig.IV.6.g). Comme pour la goethite, les raies larges obtenues en analyse Raman sont dues à la très petite taille des cristaux comme l'avaient déjà indiqué les observations MEB. De plus les raies des spectres Raman ne sont pas déplacées ce qui implique que As est probablement adsorbé sur l'hématite.

La phase floconneuse (Fig. IV.14) – C'est une phase abondamment observée, généralement de couleur kaki à brun. Elle englobe très fréquemment des minéraux primaires d'origine détritique (Fig. IV.14.a, b & d) et présente des orientations caractéristiques de processus de remplissage (Fig. IV.14.a). Cette phase est aussi localisée en périphérie des phases rouges (goethite ou am-FeOOH) ou de minéraux silicatés (Fig. IV.14.b & c). Son aspect est identique à la jarosite étudiée dans les environnements riches en sulfures (cf. chapitre III). Elle est composée de Fe, S, K et As (Fig. IV.14.d) et les spectres micro-Raman confirment qu'il s'agit de jarosite. Les raies à 137, 222, 268, 300, 352, 430, 450, 570, 623, 706, 848, 1005, 1012, 1099, 1155 cm^{-1} et 3067, 3415, 3619, 3698 cm^{-1} sont bien définies, fines, avec de fortes intensités, (localisation des spectres acquis Fig. IV.14). Ces dernières

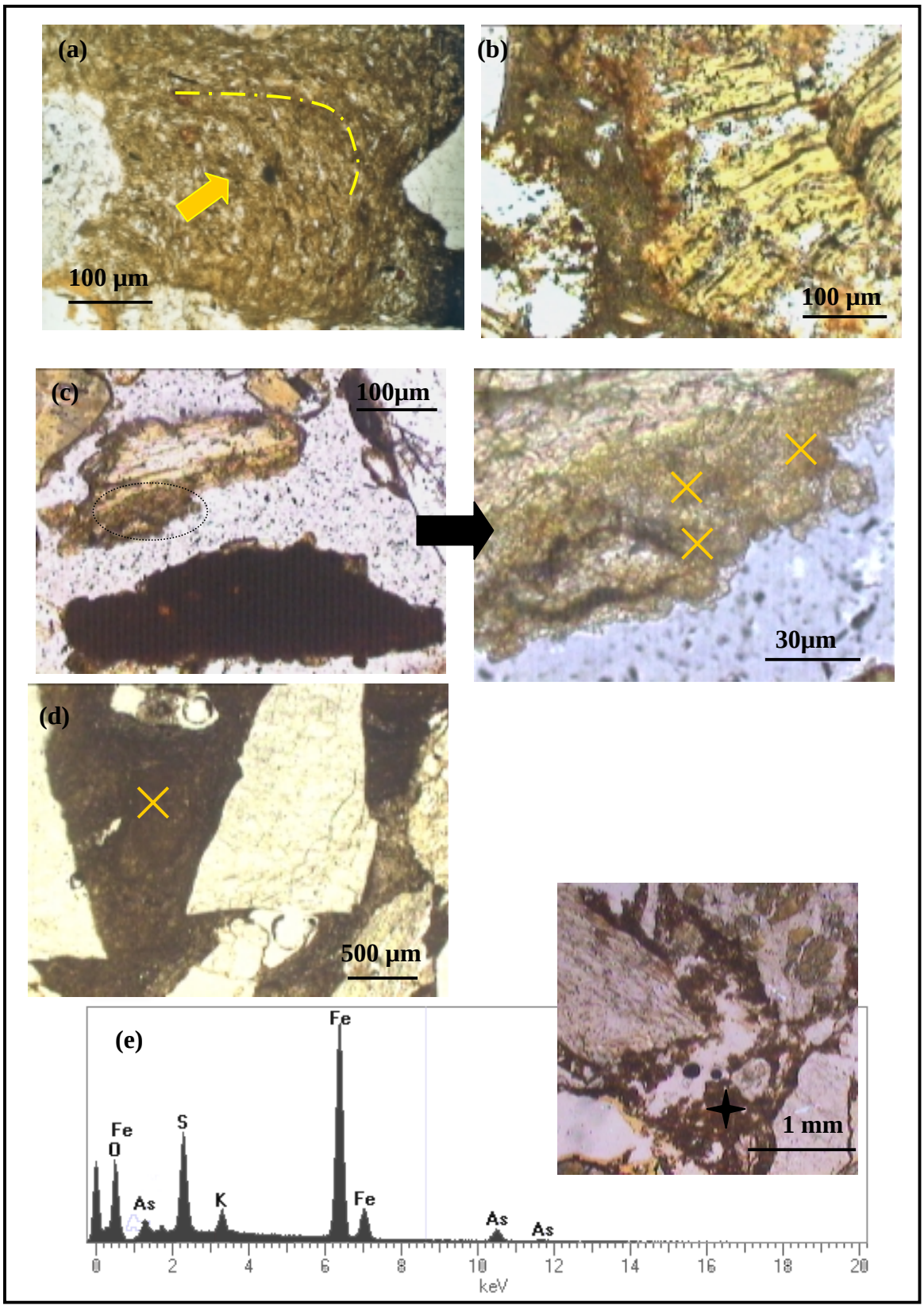


Figure IV.14 : *Enguialès* - Phase floconneuse avec (a) 1E312HB – Englobant des minéraux primaires silicatés et présentant des figures de remplissage (sens du dépôt indiqué par la flèche jaune ; le trait jaune en tiret indique un dépôt) ; (b) 1E312P – En périphérie de muscovites; (c) 99E103 – Autour d'oxydes (bas de la photo) ou de silicates (zoom à droite) ; (d) 0E18 – Présentant des figures de remplissages fissuraux entre deux grains de quartz ; (e) 1E312 – Remplissage interstitiel et analyse EDS sur la phase floconneuse indiquée par l'étoile noire. Les croix jaunes indiquent les points d'analyses à la microsonde Raman (c.f. Fig. IV.15)

raies (> 3000 cm^{-1}) sont caractéristiques de groupements -OH dans la structure (Fig. IV.15 & Tabl. III.4 - Annexe II). La présence de As en teneurs variables (§ II.2.3) laisse supposer que la jarosite est ici de type $[(K, H_3O)Fe_3(AsO_4,SO_4)_2(OH)_6]$. On sait que pour des stériles extrêmement acides, comme c'est le cas à Enguialès, les produits d'oxydation de la pyrite, ou de l'arsénopyrite, peuvent précipiter pour donner de la jarosite ou de la natrojarosite (Fanning et Fanning, 1989 ; Bhumbla et Keefer, 1994) sur lesquels As peut être co-précipité. Ainsi il a été observé dans des sols acides riches en sulfates, des jarosites et natrojarosites contenant 30 à 50 mg d'As/kg (Bhumbla et Keefer, 1994). On peut alors avancer l'hypothèse selon laquelle la jarosite serait plus ou moins dopée en As comme cela a déjà été constaté au chapitre III. Cela permettrait d'expliquer les faibles concentrations en S mesurées à la microsonde. Cependant, comme précédemment (cf. chap. III), les spectres obtenus en microspectrométrie Raman montrent des raies bien définies, sans déplacement apparent, indiquant que As est plus probablement adsorbé (Fig. IV.15) que co-précipité.

- ***La phase jaune (Fig. IV.16) :*** Sa texture zonée et l'absence de craquelures en « pavés » la distingue de la phase résineuse. C'est une phase sporadique, bien individualisée ou localisée en infiltration et remplissage interstitiel (Fig. IV.16.a, b, c & d). Elle présente parfois des formes géométriques rappelant celles de minéraux primaires (*e.g.* des sulfures) indiquant une pseudomorphose possible (Fig. IV.16.c & d).

Les cartes de répartition élémentaire MEB montrent qu'elle est principalement constituée par Fe, K, Si et S (Fig. IV.16). La présence de K et Si correspond à des silicates (cristaux en baguettes inclus dans la phase jaune - Fig. IV.16.d & BSE). Les analyses complémentaires EPMA indiquent qu'elle peut également contenir As (§ II.2.3). Les spectres micro-Raman montrent des bandes de vibrations à 91, 250, 301, 396, 483, 556, 696, 995, 1129 et 1302 cm^{-1} correspondant à de la goethite, mal cristallisée ou microcristalline (Fig. IV.17 & Tabl. III.4 - Annexe II). Cependant, cette phase ne correspond pas toujours à de la goethite. Certaines analyses micro-Raman montrent des bombements à 329, 427, 515, 696 et 848 cm^{-1} (Fig. IV.16.b, IV.17 & Tabl. III.4 - Annexe II) et parfois aucun spectre n'a pu être acquis (Fig. IV.16.c). Cela traduit un mauvais ordonnancement cristallographique ou une faible section efficace de certaines phases jaunes ; elles correspondent alors à des composés ferrifères arséniés amorphes. Ainsi, la présence de As dans cette phase dépend de sa cristallinité : plus elle est cristallisée, moins elle contient d'As.

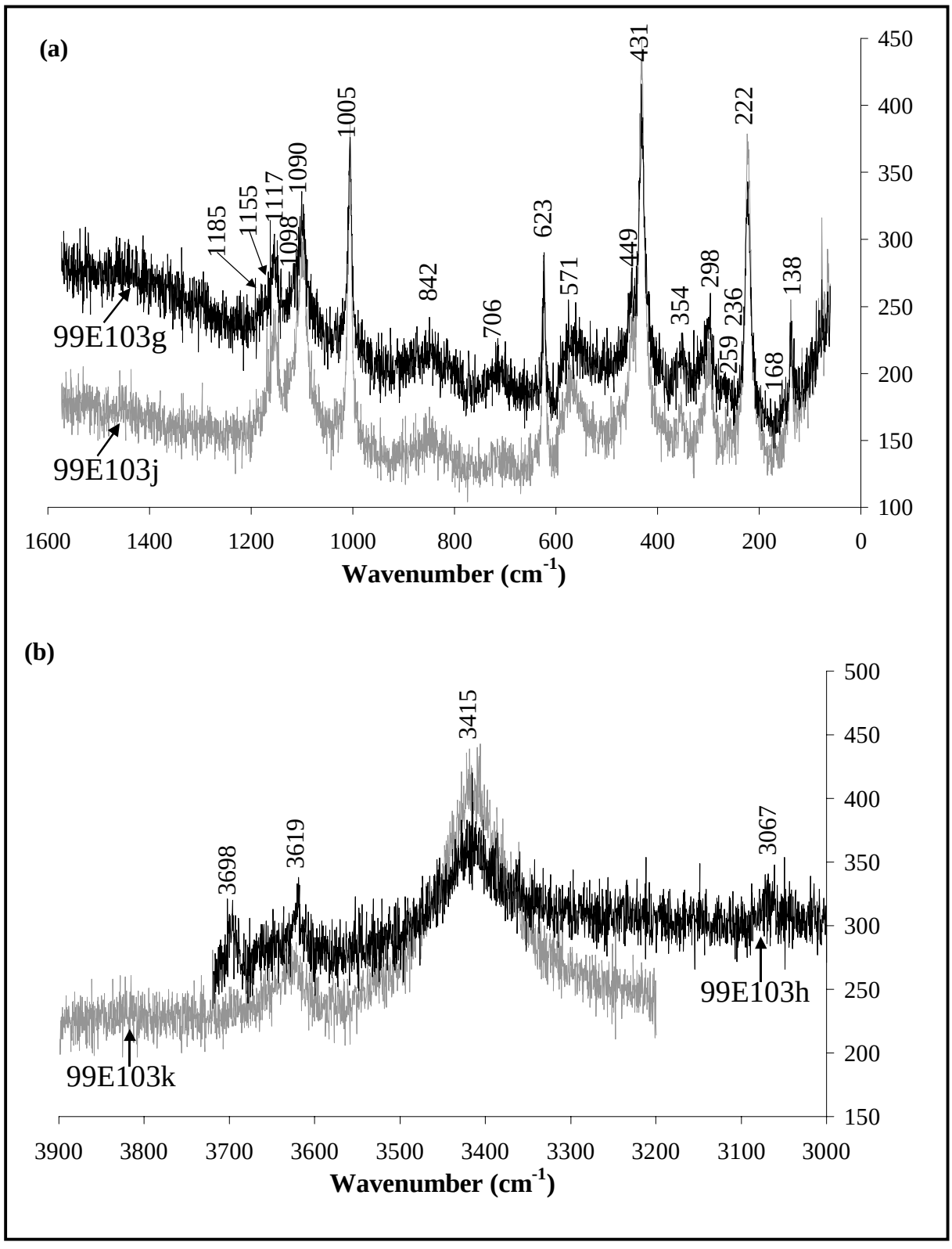


Figure IV.15 : *Enguialès* - (a) Spectres acquis les phases floconneuses correspondant à de la jarosite ; (b) avec 99E103k, spectre des OH de la jarosite 99E103g et 99E103h, spectre des OH de la jarosite 99E103j (cf. Fig. IV.14.c pour la localisation des analyses micro-Raman).

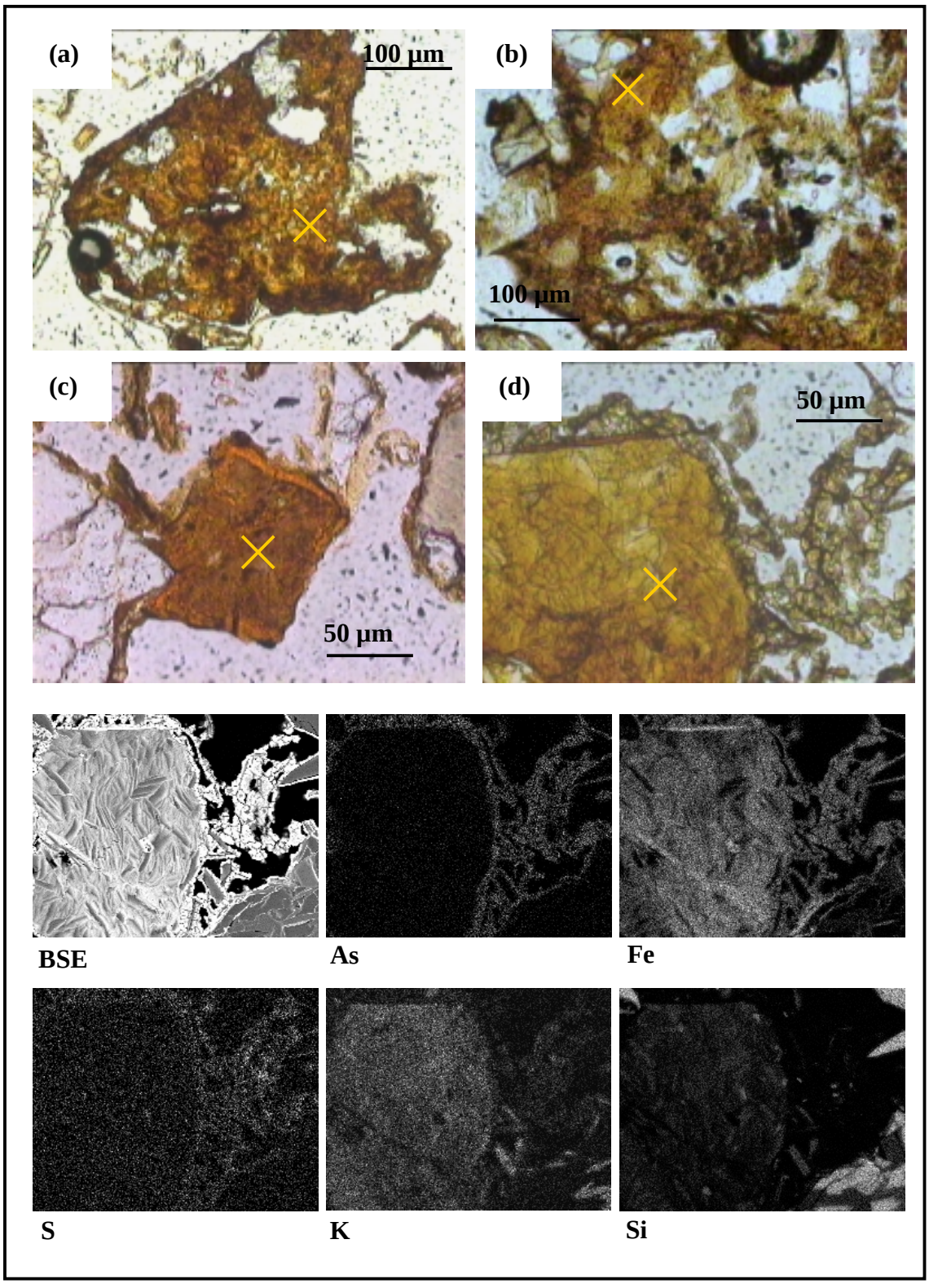


Figure IV.16 : *Enguialès* - Phase jaune avec (a), (b) & (c) 99E103 – (a) bien individualisée formée par remplissage ; (b) en remplissage interstitiel ; (c) en pseudomorphose de sulfures ? (pyrite ?) (d) 99E53 – pseudomorphose de pyrite avec une croissance en baguettes et cartes de répartition élémentaire pour As, Fe, S, K et Si correspondant à la phase jaune indiquant une composition majoritaire en Fe.
Les croix jaunes indiquent les points d'analyse en microsonde Raman avec pour (a) spectre 99E103a ; (b) spectre 99E103Ha ; (c) aucun spectre n'a pu être obtenu ; (d) spectre 99E53i.

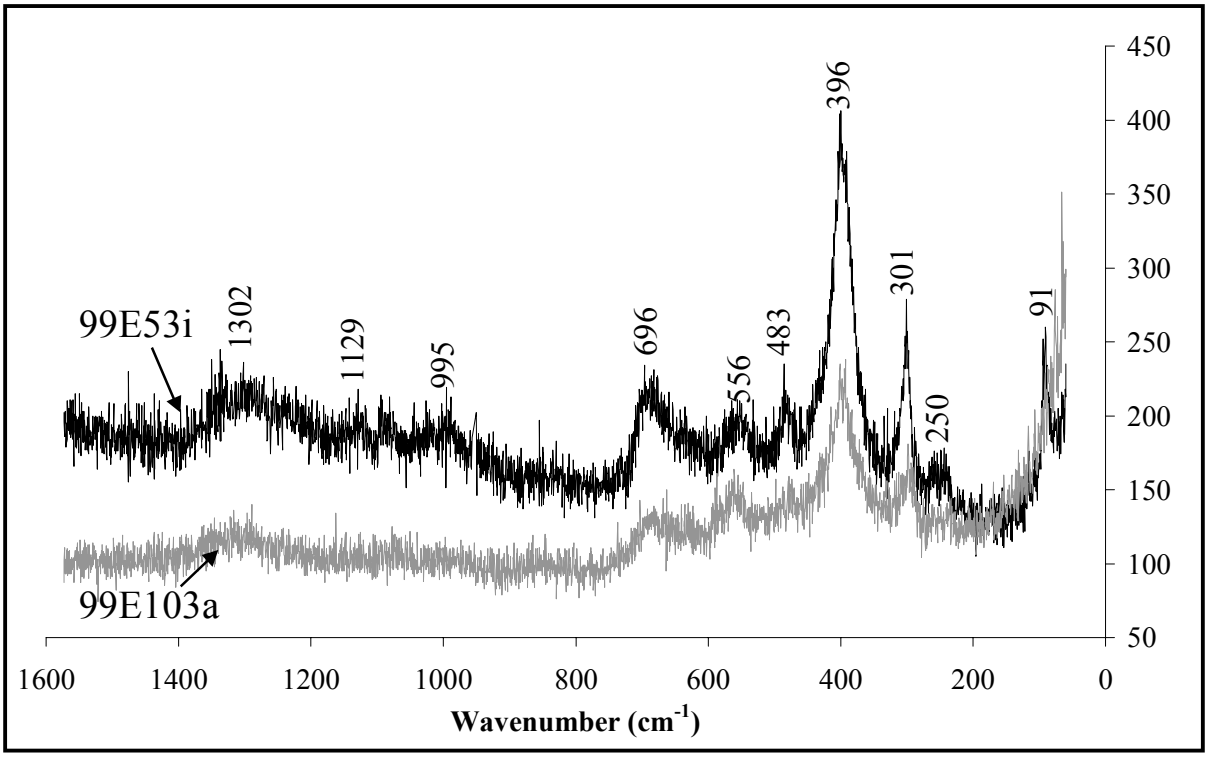


Figure IV.17 : *Enguialès* - Spectres Raman acquis sur les phases jaunes des échantillons 99E53 et 99E103.

II.2.2 – Etude cristallographique de la phase résineuse : phase amorphe ou cristallisée ? :

La phase résineuse apparaît comme une étape majeure dans le piégeage de As. Une étude approfondie de cette phase apparaît essentielle du fait de son abondance au sein des différents échantillons et des fortes teneurs en As mesurées. Les spectres acquis en microspectrométrie Raman sur cette phase résineuse au sein des différents échantillons sont caractéristiques de matériaux mal cristallisés, présentant de larges bombements (Fig. IV.5). Les deux raies principales observées à environ 480 et 850 cm^{-1} sont proches des vibrations caractéristiques respectivement des déformations angulaires (ν_4) et des élongations symétriques (ν_1) des groupements AsO_4. Afin de confirmer et d'approfondir les observations faites à la microsonde Raman, nous avons étudié par Microscopie Electronique à Transmission (MET) cette phase résineuse, très répandue au sein des alios d'Enguialès.

Cette étude a été réalisée sur l'échantillon 99E53, qui fait partie des alios à ciment ocre prélevés en haut de la pente des stériles et qui contient de grandes proportions de phase résineuse. Ce matériel a été séparé magnétiquement (Frantz à 0,4A - Annexe I) puis trié sous loupe binoculaire afin d'éliminer le maximum de minéraux primaires silicatés.

Ce matériel, homogène, se présente sous forme d'agrégats micrométriques (Fig. IV.18.a), constitués de particules élémentaires en forme de baguettes ou plaquettes, de taille comprise

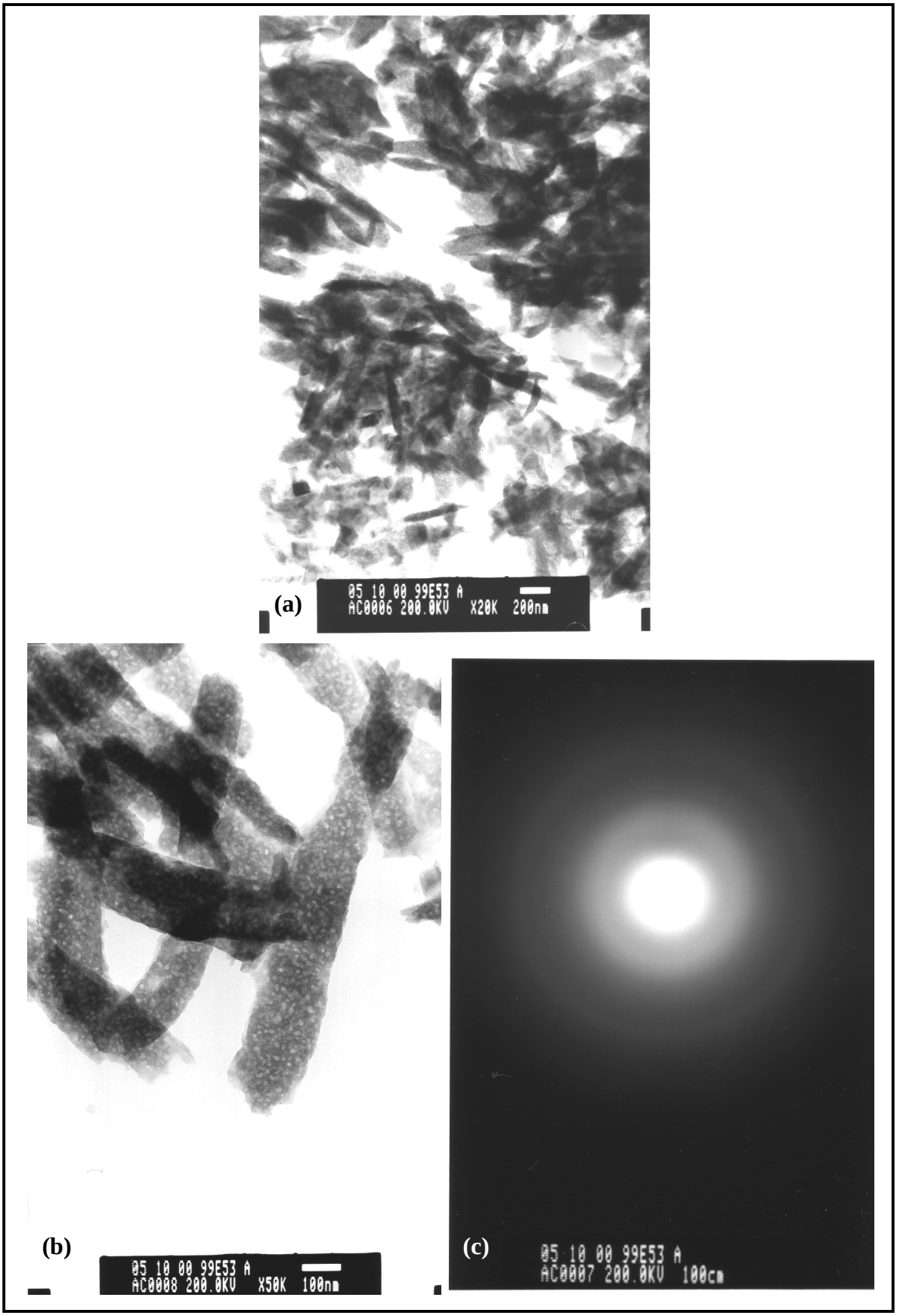


Figure IV.18 : *Enguialès* - (a) & (b) Photographies MET de la phase résineuse; (a) vue générale du matériel étudié ; (b) phase résineuse en baguettes à porosité & (c) cliché de diffraction effectué sur ces baguettes montrant la non cristallinité du matériel.

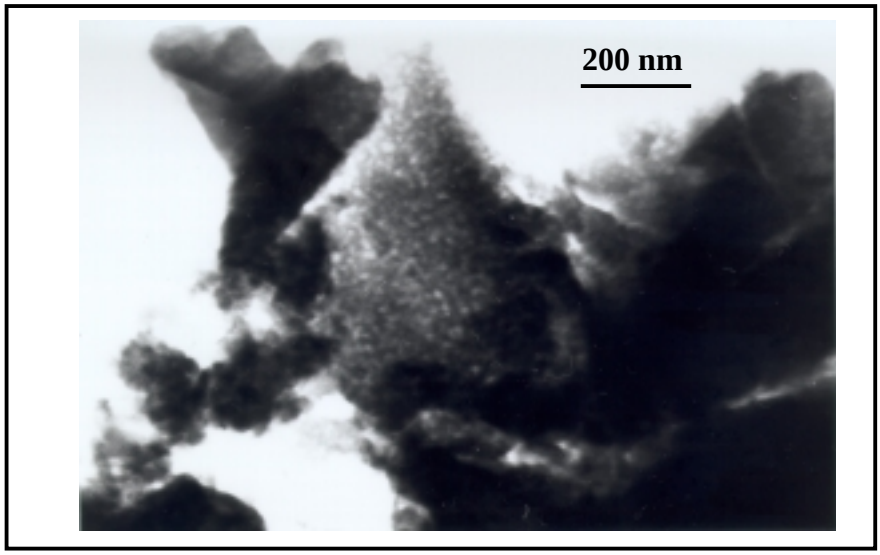


Figure IV.19 : *Enguialès* - Echantillon en poudre 99E53 ; Photo MET d'un produit amorphe présentant une porosité identique à ce qui a été observé en coupe ultra-microtomique.

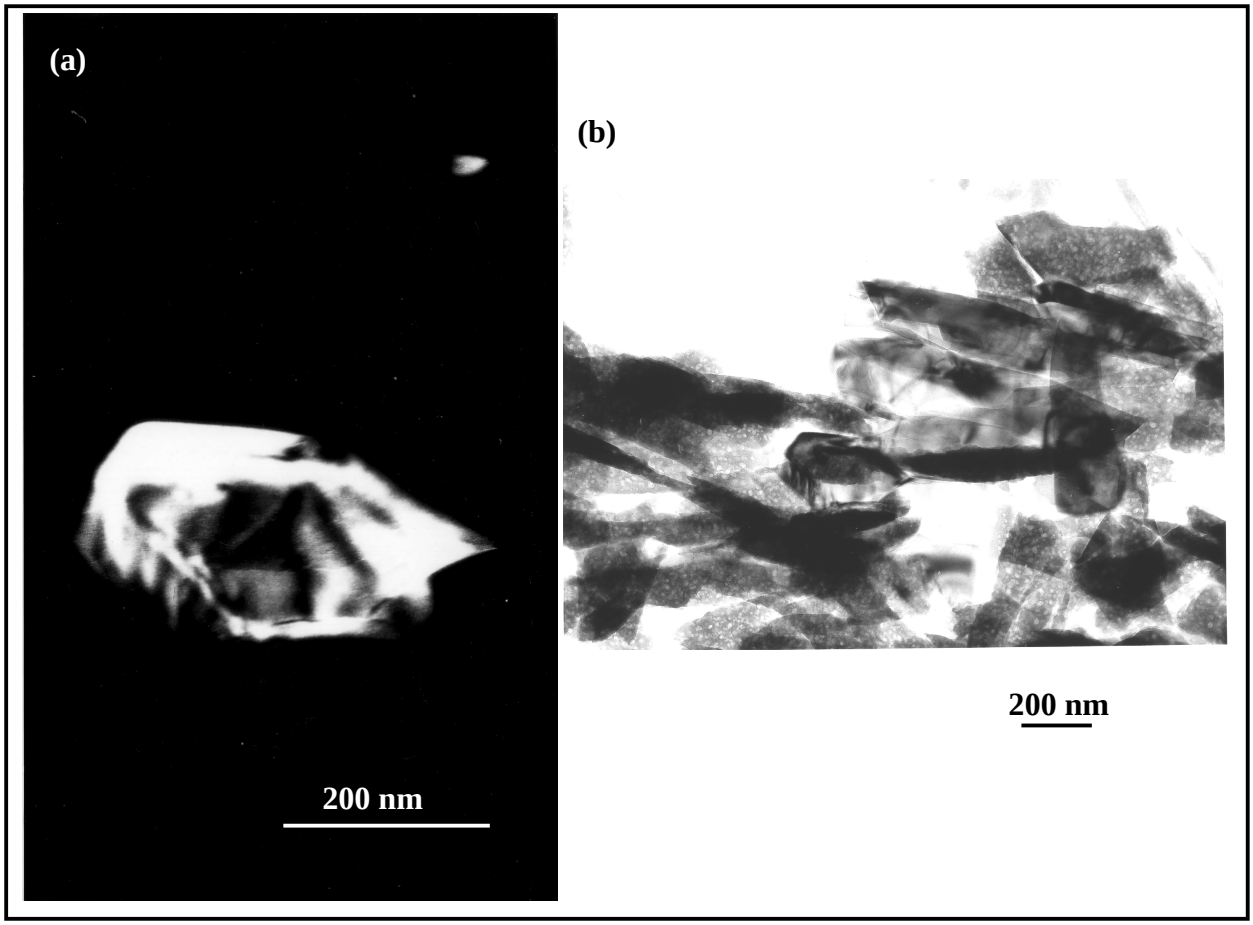


Figure IV.20 : *Enguialès* – Photographies MET en champ sombre (a) et champ clair (b) d'un cristal isolé au sein d'un matériel majoritairement amorphe.

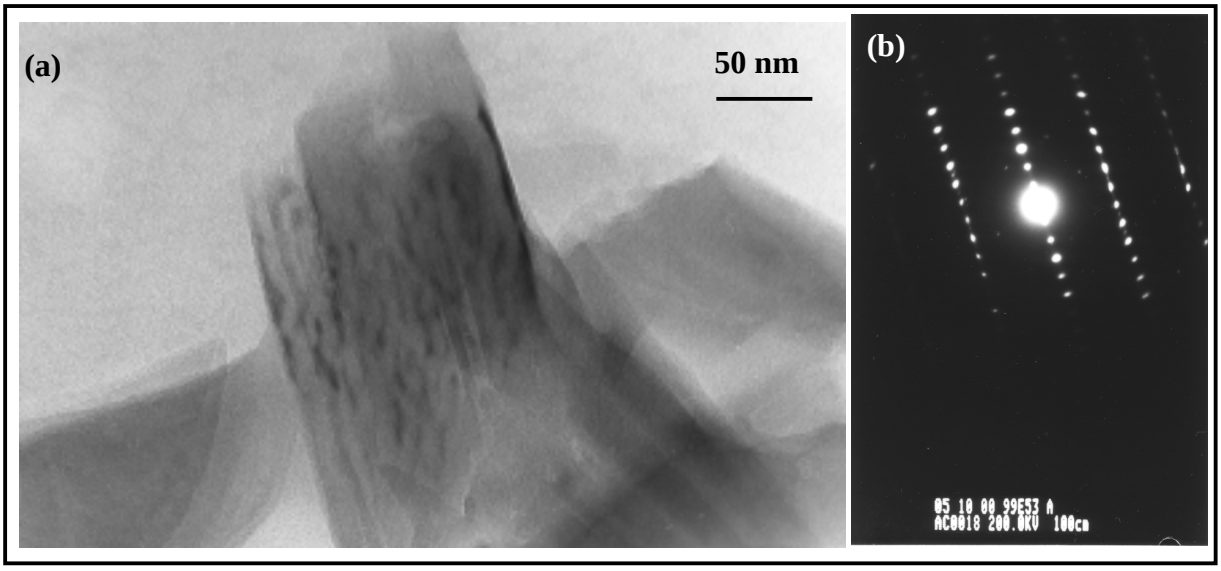


Figure IV.21: *Enguialès* - (a) photographie MET des plans de cristallisation d'une muscovite; (b) cliché de diffraction associé

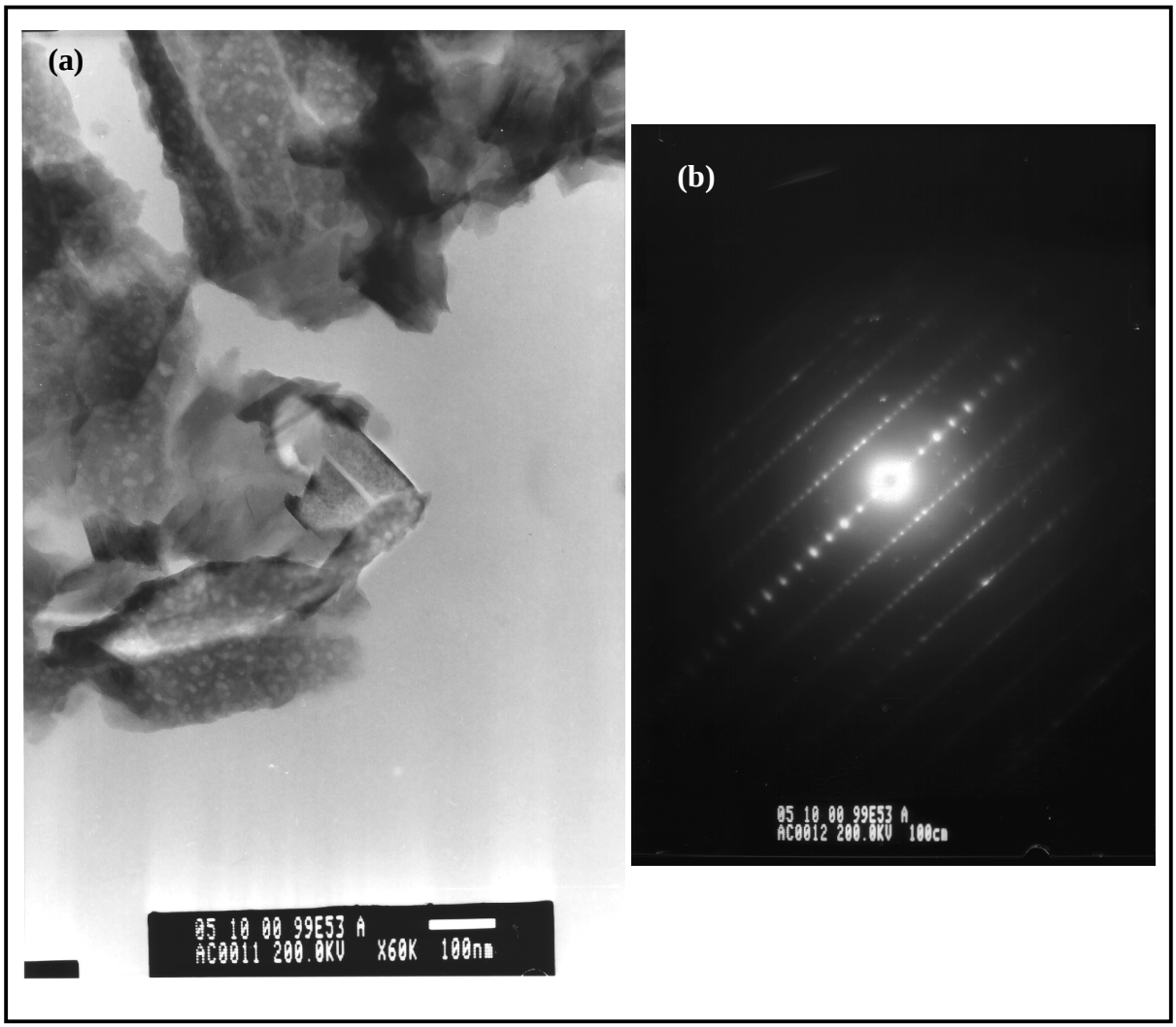


Figure IV.22 : *Enguialès* - (a) photographie MET montrant les plaquettes d'amorphes imbriquées avec des phases cristallisées ; l'analyse chimique réalisée sur ces cristaux indique la présence de Fe, As, K, Si et S ; (b) cliché de diffraction de ces minéraux indiquant des paramètres de maille d'un système hexagonal ou rhomboédrique avec a = 5,20Å et c = 20Å.

entre 400 et 600 nm et montrant une porosité plus ou moins développée (Fig. IV.18.b). Ces baguettes sont uniquement constituées de Fe et As : il s'agit bien de la phase résineuse étudiée précédemment qui apparaît totalement amorphe (Fig. IV.18.c). Ainsi la texture en pavés ou lamelles de cette phase peut s'interpréter comme la déshydratation d'un matériau de départ hydromorphe et amorphe.

Nous avons voulu nous assurer que la structure cristallographique amorphe de cette phase résineuse n'était pas due à un processus possible d'amorphisation sous le faisceau. Des analyses complémentaires ont donc été effectuées. Pour cela aucune coupe ultra-microtomique n'a été réalisée, l'échantillon en poudre, trié, a été déposé directement sur le porte-échantillon à froid (Annexe I). Les résultats obtenus confirment les analyses précédentes. Des amas de matériel poreux et riche en As et Fe ont été observés et leur cliché de diffraction indique bien leur état amorphe (Fig. IV.19).

Outre ce matériau amorphe, d'autres phases cristallines ont été observées ; elles peuvent correspondre à :

(i) des cristaux riches en Fe, As, Al, Si et S, isolés au milieu des plaquettes d'amorphes (Fig. IV.20.a & b) ;

(ii) des baguettes bien individualisées et cristallisées (on peut voir les plans de cristallisation Fig.IV.21.a), riches en K, Fe, Si et Al ; le cliché de diffraction indique que ce minéral correspond probablement à la famille des clinochlores (Fig. IV.21.b) ;

(iii) des cristaux très riches en As, Fe avec un peu de K, S et Si, étroitement mêlées aux baguettes amorphes (Fig. IV.22.a) ; le cliché de diffraction en figure 22.b indique les paramètres de maille d'un minéral appartenant au système cristallin monoclinique avec a = 5,7 Å et c = 20 Å qui pourrait correspondre à de la jarosite.

II.2.3 Traitement statistique des données EPMA :

Afin de déterminer précisément les stœchiométries des différentes phases identifiées et d'estimer les formules structurales types correspondant à chacune d'entres elles, nous avons utilisé une analyse statistique adaptée aux données de composition (Annexe I) sur les analyses EPMA exprimées en nombre de moles. Toutes les données en pourcentage atomique et en nombre de moles sont reportées en Annexe II, tableau IV.2. La démarche générale utilisée est résumée en Annexe I (Fig. 1). On reprendra ici les principaux points de cette démarche.

Nous avons tout d'abord analysé les données totales en considérant sept variables de composition (As, S, Fe, Si, Al, K et Ca) transformées en log (on élimine de fait les analyses de concentrations nulles). Deux types d'analyses sont utilisés :

- L'ACP (Analyse en Composantes Principales) permet d'obtenir six composantes orthogonales. Ces six variables sont une combinaison linéaire des sept log-variables de départ (la septième composante est nulle).
- Une Analyse Factorielle Discriminante (AFD) sur les composantes principales (= AFD « orthogonalisée ») est effectuée. Cette analyse est équivalente à une AFD sur les sept variables d'origine en éliminant les inconvénients dus aux liens mathématiques entre proportions.

  De cette AFD on en déduit quatre axes factoriels discriminants car nous avons cinq groupes à discriminer qui correspondent aux cinq phases déterminées selon leur couleur : ***Rés*** *(phase résineuse)****, CJ*** *(phase jaune), **CF** (phase floconneuse), **RC** (phase rouge clair)* et ***RF*** *(phase rouge foncé)*.

  L'interprétation des axes factoriels est facilitée en superposant un diagramme de corrélation sur la représentation des données. Ce diagramme est le graphique des corrélations des log-variables avec les axes discriminants (« factor-loadings »).

  Comme pour l'ACP (Aitchinson, 1999), l'interprétation doit s'effectuer en termes de ratios plutôt qu'en termes de variables. Les ratios sont en effet les éléments fondamentaux et invariants dans l'étude des proportions (Aitchinson, 1986). On recherche parmi les variables proches du cercle de corrélation = 1, des ratios plus ou moins orthogonaux (un ratio se visualise en joignant 2 variables).

  On en déduit : - les ratios et les représentations les plus discriminantes,
  - une estimation robuste du pourcentage de bien classés.

Les différentes phases observées ont été distinguées essentiellement selon des critères colorimétriques. A partir des analyses EPMA, nous avons donc étudié la répartition chimique de ces phases selon les deux meilleurs types de représentations déterminées après ACP (Fig. IV.23) et AFD (492 analyses) (Tabl. IV.3); L'analyse discriminante réalisée sur toutes les données EPMA indiquent que la classification optique correspond bien à une réalité chimique (Tabl. IV.3). De bons pourcentages de classement sont obtenus excepté pour le groupe ***RF*** pour lequel seulement 33% des données apparaissent bien classées.

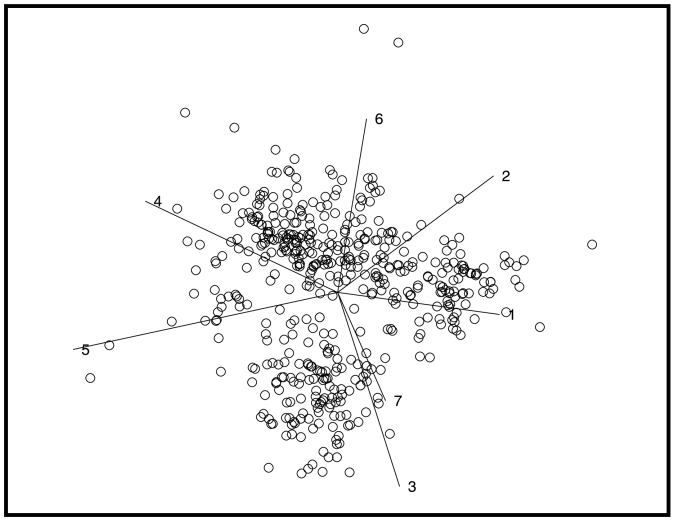


Figure IV.23 : ACP réalisée sur toutes les données EPMA d'Enguialès sans distinction colorimétrique ; représentation « biplot » obtenu avec NEWCODA (Aitchinson,1999) ; 1=As, 2=S, 3=Fe, 4=Si, 5=Al, 6=K, 7=Ca (N = 492).

	CF	CJ	RC	RF	Rés	%correct
CF	56	8	3	5	1	77
CJ	5	31	10	1	0	66
RC	29	10	90	10	0	65
RF	3	8	21	16	0	33
Rés	6	2	0	3	174	94
Total	99	59	124	35	175	75

Tableau IV.3 Analyse Discriminante (AFD) (7 variables de composition : As, S, Fe, Si, Al, K, Ca) réalisée sur tous les groupes optiques (N = 492).

Les représentations ternaires tenant compte de la meilleure répartition des analyses sont données par les triangles As-S-Fe et As-K-Fe (Fig. IV.24.a) et les représentations des log-ratios (quasi-) orthogonaux correspondants *i.e.* log(S/As) en fonction de log(Fe/As) et log(K/As) en fonction de log(Fe/As) (respectivement Fig. IV.24.b, c, d & e). Ces deux représentations rendent compte de la bonne discrimination colorimétrique qui a permis de définir optiquement toutes ces phases. La représentation ternaire identifie bien tous les groupes alors que la seconde représentation permet de mieux apprécier la dispersion des analyses, en particulier aux pôles. Ces diagrammes montrent clairement qu'un certain nombre de données sont hors-groupes. Ces dernières induisent une dispersion anormale dans les groupes et sont donc éliminées des futures analyses statistiques (soit environ 60 analyses sur 820 au départ). De plus, il apparaît que Ca est peu discriminant ; il sera donc également éliminé de la suite des analyses.

L'analyse des représentations selon les différentes phases est la suivante (Fig. IV.24.b, c, d & e):

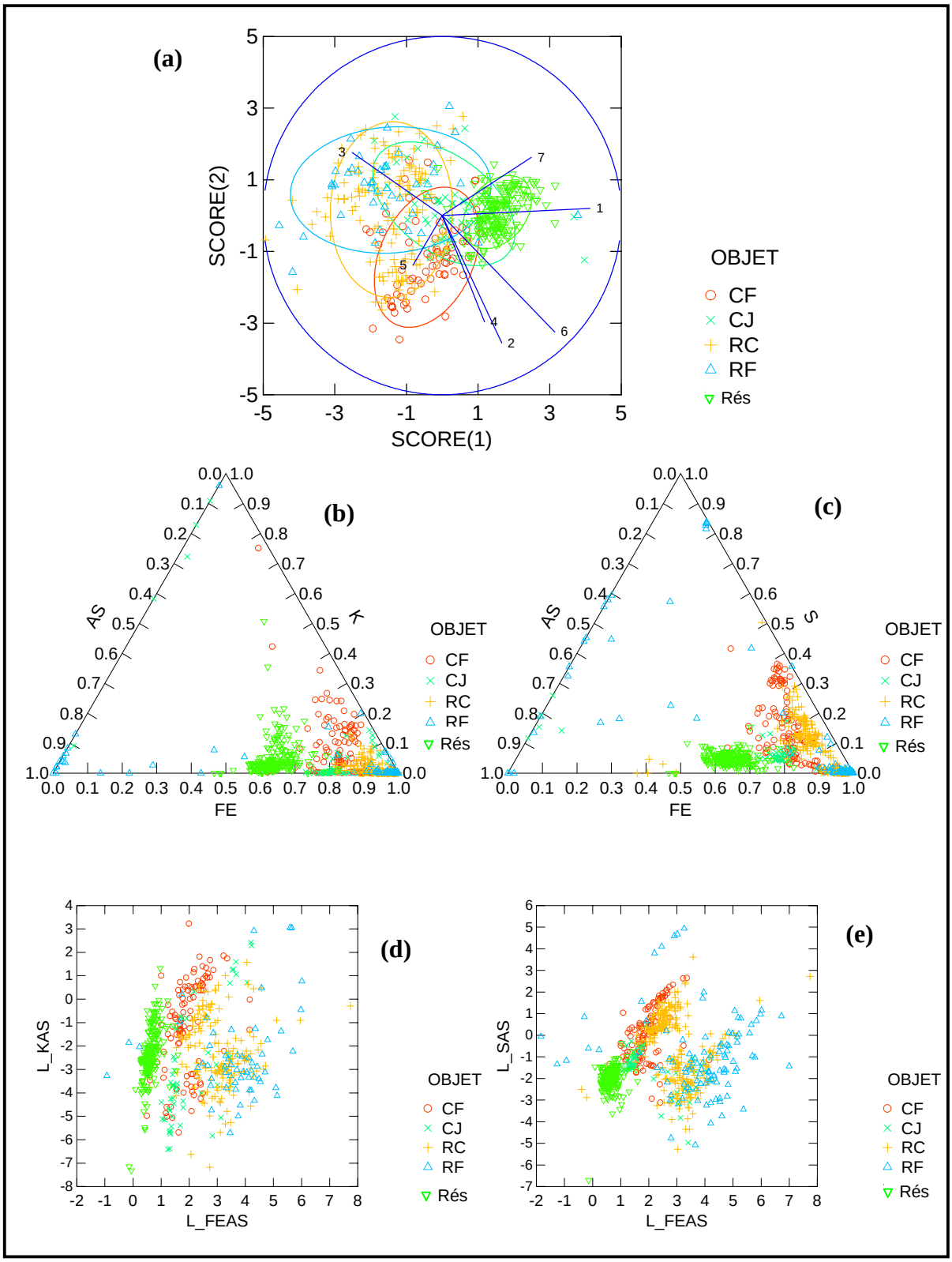


Figure IV.24 : (a) Premières AFD sur les données « brutes » EPMA d'Enguialès (N = 492) – ***CF*** (phase floconneuse), ***CJ*** (phase jaune), ***RC*** (phase rouge clair), ***RF*** (phase rouge foncé), ***Rés*** (phase résineuse) ; (b) & (c) Diagrammes ternaires As-K-Fe et As-S-Fe; (d) & (e) Représentations en log-ratios avec log(K/As) en fonction de log(Fe/As) et log(S/As) en fonction de log(Fe/As). (b), (c), (d) et (e) effectués sur les données « brutes » EPMA exprimées en nombre de moles (N = 820).

- Groupe ***Rés*** (phase résineuse) : la représentation ternaire indique qu'il est bien défini et présente peu de variabilité que ce soit au niveau de sa caractérisation optique ou de sa composition chimique. Les représentations montrent ici de faibles dispersions au niveau de ce groupe, dues aux variations du rapport S/Fe et surtout K/Fe.

- Groupe ***CF*** (phase floconneuse) : il apparaît mal défini tant optiquement que chimiquement. Sa dispersion est attribuée aux variations de S/Fe et K/Fe, suivant les deux axes principaux de discrimination *i.e.* de variabilité entre groupes. La dispersion selon ces deux axes s'explique facilement puisque le groupe ***CF*** correspond majoritairement à de la jarosite [$KFe_3(SO_4)(OH)_6$]. Cependant, sa composition est soit très hétérogène, soit une partie de cette phase floconneuse est un mélange de différents composés chimiques dont on observe difficilement les frontières. Des ACP et analyse en densité ont été réalisées sur ce groupe afin de déterminer si cette dispersion est due à la chimie d'une même phase ou si ce groupe correspond à plusieurs phases. Les résultats de cette démarche seront explicités plus tard.

- Groupes ***RC*** (phase rouge clair) et ***CJ*** (phase jaune) : Ici, la représentation des données en log-ratios (K/As) en fonction de (Fe/As) permet de mieux cerner les phénomènes de dispersion au niveau de ***CJ*** et ***RC***. Ces deux groupes respectifs qui paraissent homogènes optiquement ne le sont pas chimiquement pour une partie des données. En effet, on observe des sous-groupes disjoints et nous proposons un reclassement des données concernant ***RC*** et ***CJ***. Ils apparaissent tous deux divisés en deux groupes, respectivement ***RC1***, ***RC2*** et ***CJ1***, ***CJ2***.

- Le premier groupe apparent (***RC1*** & ***CJ1***) est plus riche en As et S par rapport à Fe et apparaît bien contraint pour ***CJ1***, alors que pour ***RC1***, on note une dispersion attribuée à des variations en As et S par rapport à Fe. Ces deux catégories sont donc bien distinctes chimiquement et d'un point de vue colorimétrique. Elles correspondent toutes deux à des oxyhydroxydes de fer amorphe mais les concentrations en As qu'ils présentent les différencient.
- Le second groupe de données est plus contraint au niveau du pôle pur Fe (***RC2*** & ***CJ2***) ; les analyses en micro-Raman ont montré que ce groupe correspondait minéralogiquement en majorité à de la goethite (α-FeOOH). C'est pourquoi ***CJ2***, coïncide en partie avec ***RC2***.

- Groupe ***RF*** (phase rouge foncé) : toutes les données sont concentrées vers le pôle ferrifère. La faible dispersion au sein du groupe ***RF*** (hématite) est due aux variations des rapports S/Fe et Fe/As. Il faut noter que la variabilité de ce groupe apparaît ici importante mais les proportions considérées sont faibles (il s'agit d'une variabilité relative).

La différenciation des sous-groupes ***RC1***, ***RC2*** et ***CJ1***, ***CJ2*** permet une amélioration de la classification pour tous les groupes, sauf le ***CF,*** dont le pourcentage de classification est un peu inférieur à précédemment (Tabl. IV.4).

	CF	CJ1	CJ2	RC1	RC2	RF	Rés	% correct
CF	48	4	0	12	3	5	1	66
CJ1	4	23	0	1	0	1	0	79
CJ2	1	0	11	0	6	0	0	61
RC1	10	0	0	33	0	0	0	77
RC2	5	0	12	0	69	10	0	72
RF	4	0	0	0	25	19	0	40
Rés	5	5	0	0	0	3	172	93
Total	77	32	23	46	103	38	173	76

Tableau IV.4 AFD (7 variables de composition : As, S, Fe, Si, Al, K, Ca) sur tous les groupes après re-classement des données, distinction des sous-groupes du ***CJ*** et ***RC*** (N = 492).

Après élimination des données hors-groupes et de Ca, une nouvelle {ACP + AFD} est réalisée sur six variables (As, S, Fe, Si, Al et K) (Fig. IV.25.a & b). On a alors six variables de composition et donc cinq composantes principales (Tabl. IV.5). Le pourcentage de classification des différents groupes est nettement amélioré notamment au niveau de ***RF***. L'élimination de Ca permet d'éviter les phénomènes de dispersion non significatifs d'un point de vue des concentrations.

	CF	CJ1	CJ2	RC1	RC2	RF	Rés	% correct
CF	69	15	0	11	4	1	2	68
CJ1	2	26	0	1	0	0	0	90
CJ2	1	0	12	0	6	0	0	63
RC1	6	2	0	48	0	0	0	86
RC2	3	0	15	0	68	17	0	66
RF	1	0	2	0	13	32	0	67
Rés	8	0	0	0	0	0	179	96
Total	90	43	29	60	91	50	181	80

Tableau IV.5 Résultats de l'AFD (6 variables de composition : As, S, Fe, Si, Al, K) sur tous les groupes après re-classement des données, élimination du Ca et distinction des sous-groupes du ***CJ*** et ***RC*** (N = 544).

- L'AFD indique une meilleure représentation des données en terme de variabilité selon les représentations ternaires As-S-Fe et As-Al-Fe et les représentations des log-ratios

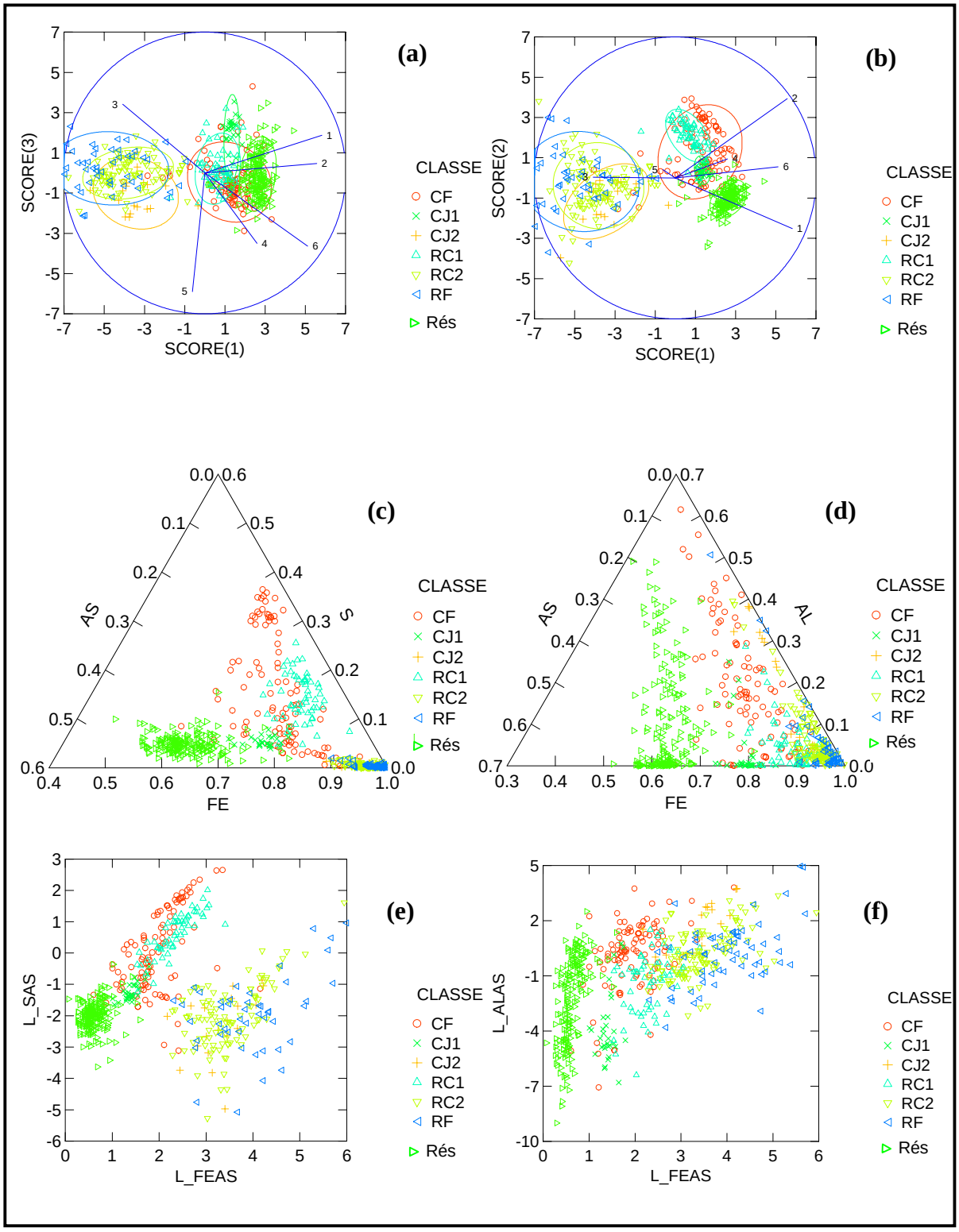


Figure IV.25: (a) & (b) AFD sur les données EPMA triées avec élimination des analyses hors-groupes et de Ca. Distinction de deux sous groupes pour ***CJ*** et ***RC*** en ***CJ1***, ***CJ2*** et ***RC1***, ***RC2. ;***
(b) & (c) Diagramme ternaire As-S-Fe et As-K-Fe ; (d) & (e) Représentation en log ratio avec log(S/As)en fonction de log(Fe/As) et log(Al/As) en fonction de log(Fe/As). (b), (c), (d) et (e) effectués sur les données triées EPMA exprimées en nombre de moles.

(quasi-orthogonaux) correspondants *i.e.* log(S/As) en fonction de log(Fe/As) et log(Al/As) en fonction de log(Fe/As) (respectivement Fig. IV.25.c, d, e & f). Les analyses statistiques qui suivent sont réalisées en considérant deux groupes principaux : le groupe fer comprenant ***RC2, CJ2, RF*** et le groupe arsénié avec ***CJ1, CF, RC1***. Le groupe ***Rés*** sera étudié à part car nous l'avons comparé avec des groupes d'analyses complémentaires réalisées en bordure des sulfures.

On peut déjà observer un mauvais classement entre ***CJ1*** et ***CF*** dont certaines données se superposent. Ces nouvelles représentations nous apportent des informations complémentaires concernant les différents groupes et la moyenne des compositions de groupes est donnée en tableau IV.6.

CLASSE	STATISTC	As	S	Fe	Si	Al	K
RF	Mean	0.0130	0.0028	0.9434	0.0165	0.0230	0.0012
RF	95% CI Upper	0.0144	0.0031	0.9326	0.0190	0.0294	0.0015
RF	95% CI Lower	0.0117	0.0026	0.9524	0.0144	0.0180	0.0009
CJ2	Mean	0.0291	0.0029	0.8190	0.0292	0.1110	0.0089
CJ2	95% CI Upper	0.0326	0.0034	0.7626	0.0545	0.1280	0.0189
CJ2	95% CI Lower	0.0254	0.0023	0.8589	0.0153	0.0940	0.0041
RC2	Mean	0.0292	0.0046	0.9199	0.0081	0.0367	0.0015
RC2	95% CI Upper	0.0317	0.0051	0.9088	0.0100	0.0426	0.0018
RC2	95% CI Lower	0.0268	0.0041	0.9296	0.0066	0.0316	0.0013
RC1	Mean	0.0641	0.1161	0.7647	0.0212	0.0173	0.0166
RC1	95% CI Upper	0.0657	0.1185	0.7453	0.0256	0.0238	0.0211
RC1	95% CI Lower	0.0623	0.1133	0.7813	0.0175	0.0125	0.0130
CJ1	Mean	0.1802	0.0548	0.7467	0.0116	0.0037	0.0029
CJ1	95% CI Upper	0.1847	0.0561	0.7328	0.0155	0.0065	0.0043
CJ1	95% CI Lower	0.1754	0.0534	0.7585	0.0087	0.0021	0.0020
Rés	Mean	0.2991	0.0410	0.5652	0.0358	0.0293	0.0296
Rés	95% CI Upper	0.2964	0.0415	0.5517	0.0433	0.0365	0.0305
Rés	95% CI Lower	0.3009	0.0404	0.5771	0.0296	0.0234	0.0286
CF	Mean	0.0877	0.0901	0.6134	0.0906	0.0916	0.0266
CF	95% CI Upper	0.0872	0.0951	0.5769	0.1032	0.1060	0.0315
CF	95% CI Lower	0.0876	0.0849	0.6477	0.0790	0.0787	0.0222
Résineux	Mean	0.3483	0.0455	0.5927	0.0052	0.0015	0.0068
Résineux	95% CI Upper	0.3475	0.0487	0.5863	0.0075	0.0024	0.0077
Résineux	95% CI Lower	0.3486	0.0426	0.5983	0.0037	0.0009	0.0060
Auréole Rés	Mean	0.4209	0.0800	0.4886	0.0031	0.0020	0.0054
Auréole Rés	95% CI Upper	0.4190	0.0890	0.4764	0.0056	0.0034	0.0066
Auréole Rés	95% CI Lower	0.4215	0.0717	0.4996	0.0017	0.0011	0.0043

Tableau IV.6 : Moyennes géométriques et intervalle de confiance (CI Upper intervalle de confiance supérieur et CI Lower intervalle de confiance inférieur) des différents groupes identifiés.

- ***Le groupe « Fer » :*** Une AFD sur les six variables de composition (*i.e.* cinq composantes principales) a été réalisée (Fig. IV.26). Les groupes ***CJ2***, ***RC2*** et ***RF*** apparaissent dans l'ensemble peu différenciés en particulier entre ***RC2*** (α-FeOOH) et ***RF*** (α-Fe_2O_3). ***CJ2*** (α-FeOOH) se distingue plus nettement des deux autres. ***RC2*** et

CJ2 correspondant à un même minéral, et ***RF*** et ***RC2*** semblant peu différenciés, des tests ont été effectués sur ***RC2***, ***CJ2*** et ***RF*** permettant de dire si ces groupes sont significatifs. Cela nous permet aussi d'estimer si l'on peut réunir ***RC2*** et ***CJ2*** en un seul groupe.Les résultats des tests sont positifs ; ces tests issus d'une analyse de variance (ANOVA) (Annexe I) montrent que les différences de composition chimique sont très hautement significatives ce qui indique que la classification optique était déjà un bon discriminant (Tabl. IV.7). Nous gardons donc la classification distincte de ces groupes. Cette étude indique également que la composition des goethites varie essentiellement en fonction des teneurs en As avec 28,14 < Fe/As < 31,5 (Tabl. IV.6). Le groupe ***RF***, *i.e.* α-Fe_2O_3, piège très peu As avec Fe/As ≈ 72 soit 1 mole de Fe pour 0,014 moles de As (Tabl.IV.6).

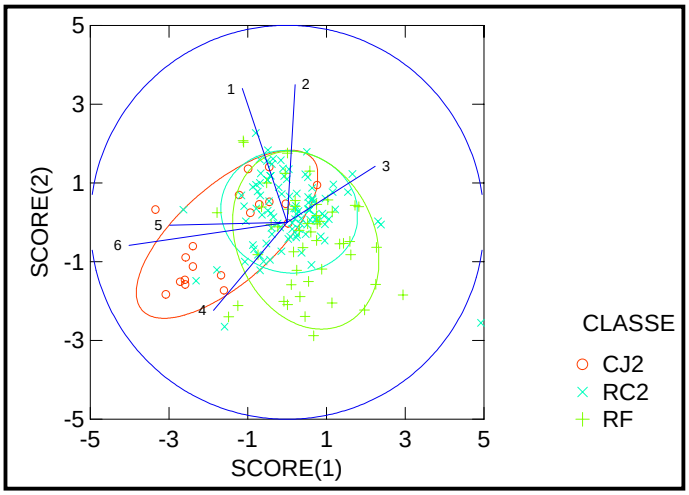


Figure IV.26 : AFD sur le groupe fer et ellipses de confiance à 80% après élimination de Ca et des données hors-groupes et du reclassement de ***RC*** et ***CJ*** respectivement en ***RC1*** et ***RC2, CJ1*** et ***CJ2***; 1=As, 2=S, 3=Fe, 4=Si, 5=Al, 6=K (N = 170).

(a) HYPOTHESIS ; EFFECT=classe$; SPECIFY classe$[***RC2***]=classe$[***RF***]

Statistique	Valeur	F-Statistic	df	Prob
Wilks' Lambda	0.880	4.430	5.163	0.001
Pillai Trace	0.120	4.430	5.163	0.001
Hotelling-Lawley Trace	0.136	4.430	5.163	0.001

(b) HYPOTHESIS ; EFFECT=classe$; SPECIFY classe$[***CJ2***]=classe$[***RF***]

Statistique	Valeur	F-Statistic	df	Prob
Wilks' Lambda	0.753	10.675	5.163	0.000
Pillai Trace	0.247	10.675	5.163	0.000
Hotelling-Lawley Trace	0.327	10.675	5.163	0.000

(c) HYPOTHESIS ; EFFECT=classe$; SPECIFY classe$[***CJ2***]=classe$[***RC2***]

Statistique	Valeur	F-Statistic	df	Prob
Wilks' Lambda	0.787	8.831	5.163	0.000
Pillai Trace	0.213	8.831	5.163	0.000
Hotelling-Lawley Trace	0.271	8.831	5.163	0.000

Tableau IV.7 : ANOVA – Tests multivariés sur le groupe Fer (***RC2***, ***RF***, ***CJ2***). (a) Test d'égalité des goupes ***RC2*** et ***RF*** ; (b) des goupes ***RJ2*** et ***RF*** ; (c) des goupes ***RJ2*** et ***RC2***.

- ***Le groupe arsénié :*** Une AFD a été effectuée sur les groupes ***RC1***, ***CJ1*** et ***CF*** (Tabl. IV.8). Ces groupes apparaissent bien discriminés. On observe cependant que ***CF*** n'est pas homogène (Fig. IV.27).

	CF	CJ1	RC1	%correct
CF	76	15	11	75
CJ1	2	26	1	90
RC1	6	2	48	86
Total	84	43	60	80

Tableau IV.8: AFD sur le groupe arsénié (N = 187).

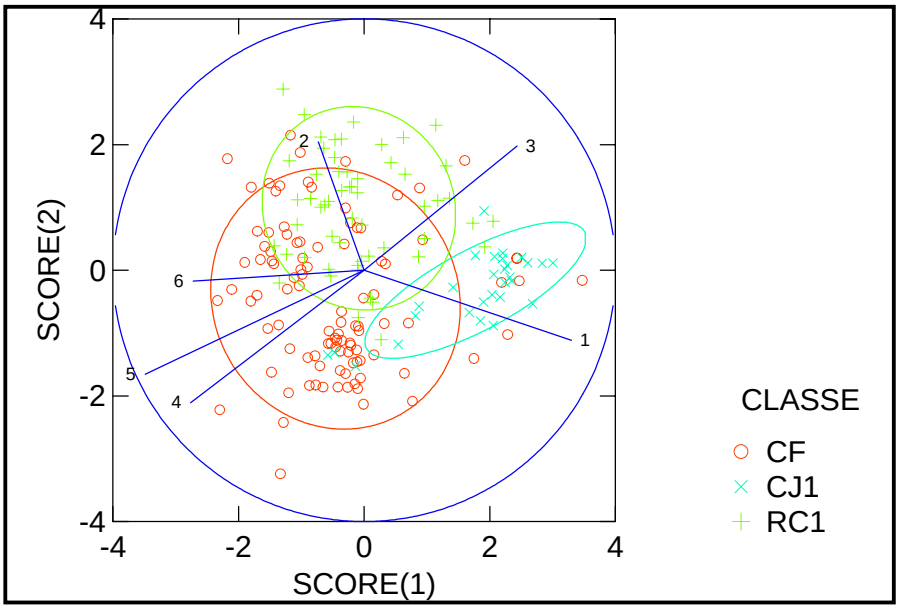


Figure IV.27 : AFD/ACP sur le groupe arsénié et ellipses de confiance à 80% après élimination de Ca, des données hors-groupes et du reclassement de ***RC*** et ***CJ*** respectivement en ***RC1*** et ***RC2, CJ1*** et ***CJ2***; 1=As, 2=S, 3=Fe, 4=Si, 5=Al, 6=K (N = 187).

Pour explorer la variabilité du groupe ***CF,*** nous avons réalisé une ACP sur les données de ce groupe (Fig. IV.28.a). Cette ACP suggère l'utilisation des log-ratios S/Al et K/As pour exprimer au mieux la variabilité de ***CF***. Pour détecter la présence de sous-populations, nous avons mesuré la densité des données sur cette représentation, grâce à un estimateur à noyau (Fig. IV.28.b). On observe trois populations assez bien séparées (***CF1***, ***CF2***, ***CF3***). La présence de deux pics bien marqués dans ***CF1*** indique un mélange de populations : ***CF1a*** et ***CF1b***. Un reclassement en quatre groupes a été réalisé sur cette base, selon des frontières qui apparaissent de manière évidente sur le graphique.

A titre purement descriptif, nous avons repris l'AFD du groupe arsénié en tenant compte de ce reclassement, pour observer le positionnement des différents groupes (contrairement à ***RC*** et ***CJ,*** on a réalisé un reclassement arbitraire des groupes en mélange ; aussi, réaliser un

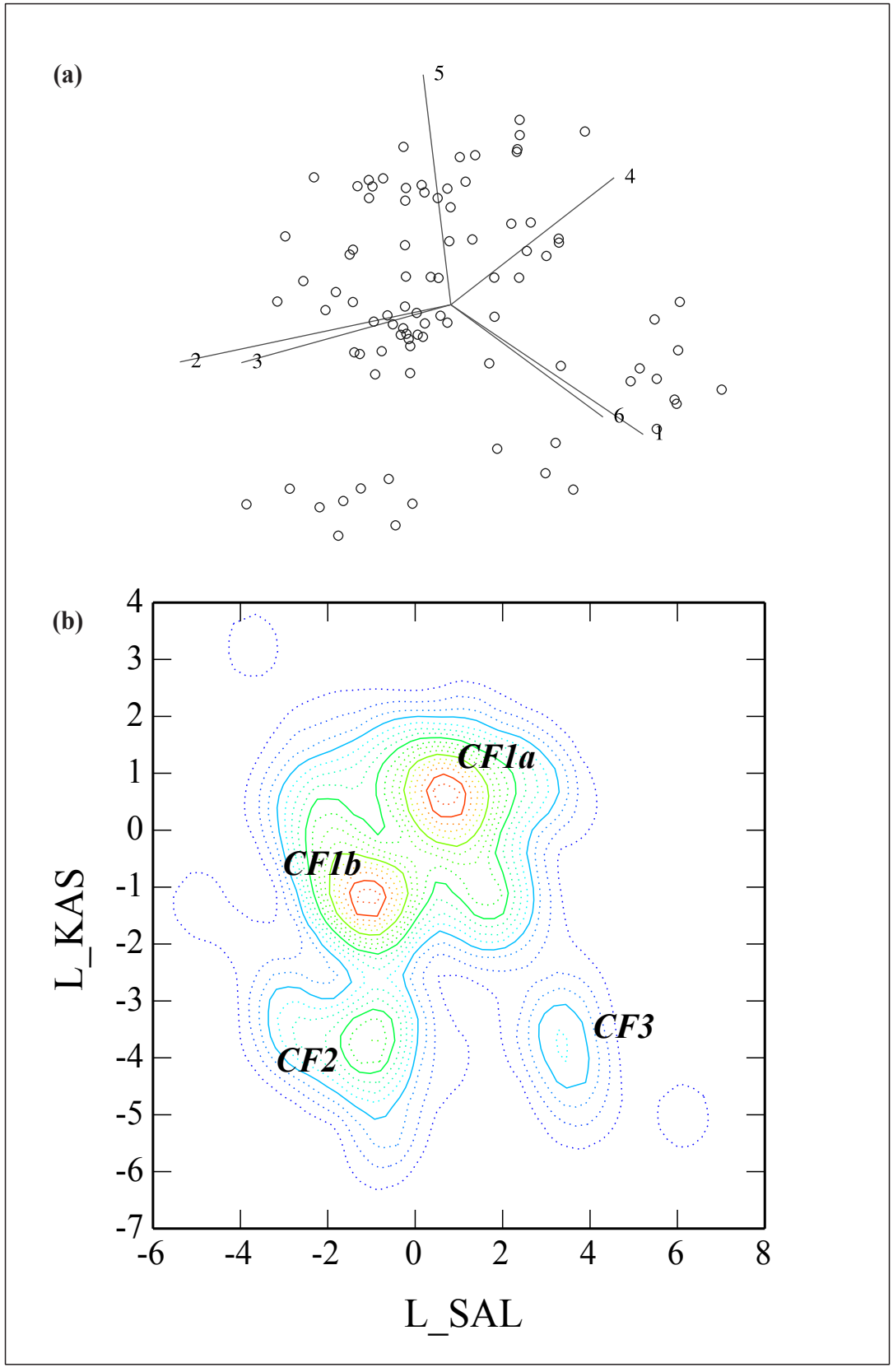


Figure IV.28: (a) ACP sur le groupe ***CF*** suggérant deux ratios orthogonaux S/Al et K/As ; (b) Analyse de densité sur le groupe ***CF***. Trois groupes sont distingués ***CF1***, ***CF2*** et ***CF3*** dont un, ***CF1***, est subdivisé en sous-groupes ***CF1a*** et ***CF1b***.

tableau de classement n'a pas de sens) (Fig. IV.29).

- Le groupe ***CF2*** est homogène et se différencie bien chimiquement de tous les autres groupes. Il est riche en Fe avec peu d'As (Fe/As ≈ 7,2) (Tabl. IV.9). Il se différencie du groupe ***CF1*** par le rapport K/As, avec K/As ≈ 0,9 pour ***CF1*** et K/As ≈ 0,02 pour ***CF2*** (Tabl. IV.9). Leur différence peut donc s'expliquer par le fait que ***CF1*** correspond à un groupe de jarosite dopée en As [$KFe_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$] alors que ***CF2*** ne correspond pas à de la jarosite mais à des phases plus riches en As et Al (type argile). Ces différences sont en accord avec les analyses micro-Raman (§ II.2.1).

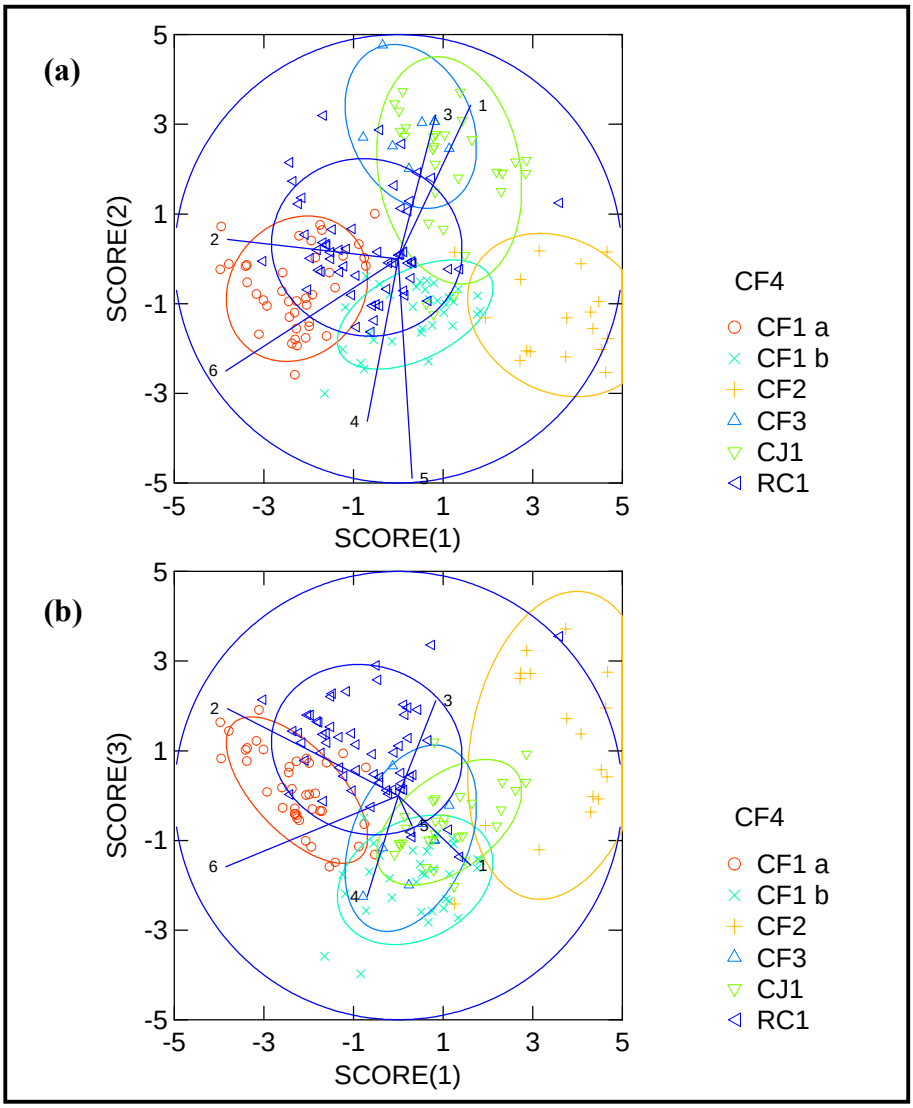


Figure IV.29: Positionnement des groupes ***CF*** par rapport aux groupes arséniés ***CJ1*** et ***RC1*** via une AFD sur les groupes arséniés après reclassement (ellipses de confiance à 80%).

- Les groupes ***CF3*** et ***CJ1*** apparaissent chimiquement très proches avec des rapports Fe/As respectivement de 3,8 et 4 (Tabl. IV.9). Les tests effectués sur ces deux groupes sont non significatifs *i.e.* que l'on ne peut pas montrer de différences

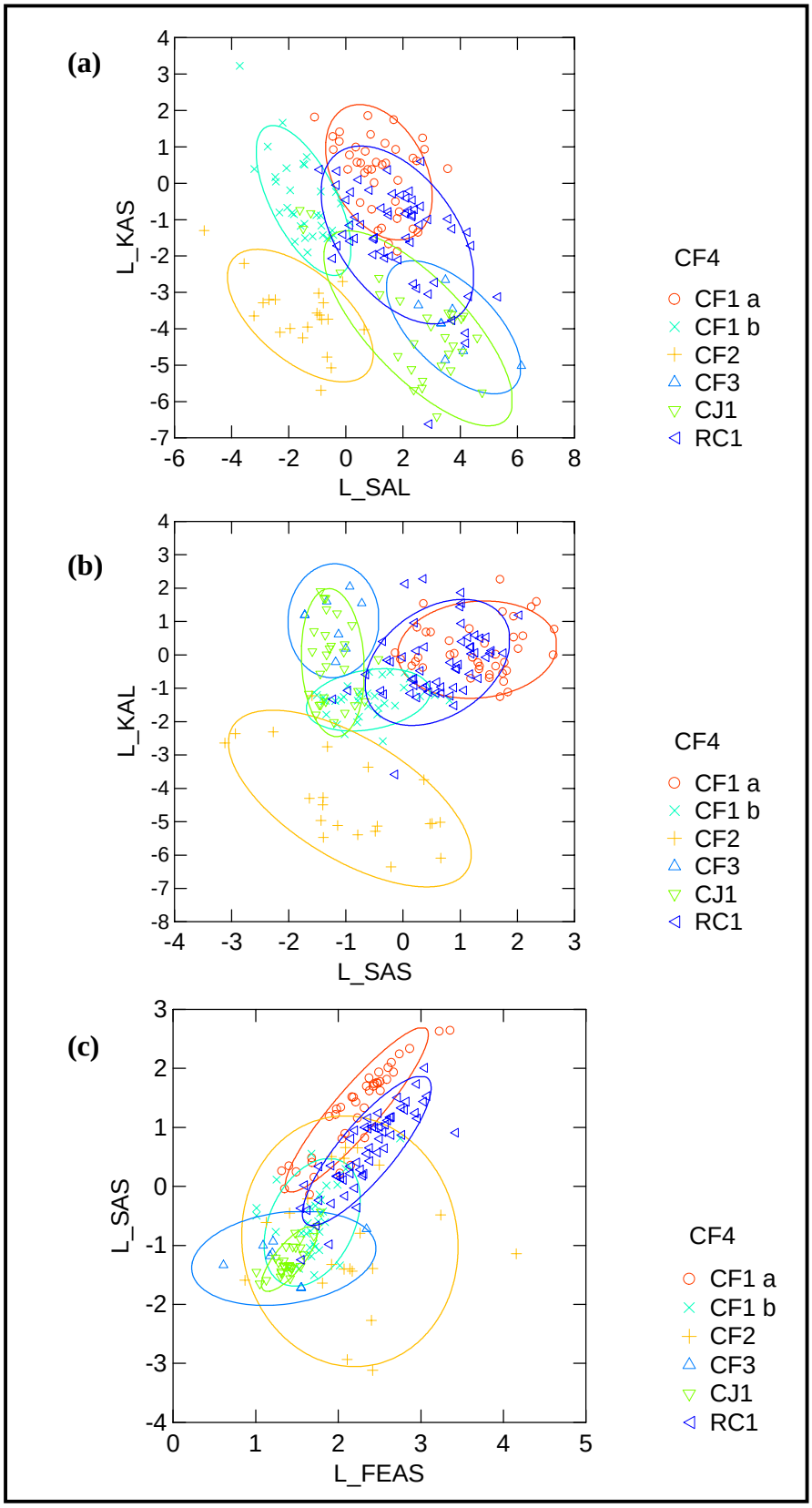


Figure IV.30 : Meilleures représentations selon les ratios en terme de variabilité générale au sein du groupe arsénié ; ellipses de confiance à 80%. (a) log(K/As)/log(S/Al) ; (b) log(K/Al)/log(S/As) ; (c) log (S/As)/log(Fe/As).

significatives entre ceux-ci (erreur d'environ 15%) (Tabl. IV.10). Ils correspondent à des produits mal cristallisés, riches en Fe et contenant As. ***CF3*** correspond sans doute à un groupe de mal classés optiquement provenant de ***CJ1 i.e.*** à am-FeOOH ± As.

CLASSE	STATISTC	As	S	Fe	Si	Al	K
CF3	Mean	0.1924	0.0570	0.7353	0.0103	0.0013	0.0037
CF3	95% CI Upper	0.2208	0.0686	0.6835	0.0191	0.0025	0.0056
CF3	95% CI Lower	0.1653	0.0466	0.7796	0.0055	0.0007	0.0024
CF1	Mean	0.0661	0.0989	0.5011	0.1589	0.1148	0.0601
CF1	95% CI Upper	0.0670	0.1076	0.4762	0.1671	0.1205	0.0616
CF1	95% CI Lower	0.0651	0.0906	0.5259	0.1507	0.1091	0.0585
CF2	Mean	0.0952	0.0371	0.6872	0.0400	0.1385	0.0021
CF2	95% CI Upper	0.0923	0.0507	0.6059	0.0763	0.1725	0.0024
CF2	95% CI Lower	0.0946	0.0261	0.7503	0.0202	0.1071	0.0017

Tableau IV.9 : Moyennes géométriques et intervalle de confiance des groupes ***CF*** définis.

HYPOTHESIS: Effect = CF4$; CF4$[CJ1]=CF4$[CF3]

Statistic	Value	F-Statistic	df	Prob
Wilks' Lambda	0.778	1.767	5.31	0.149
Pillai Trace	0.222	1.767	5.31	0.149
Hotelling-Lawley Trace	0.285	1.767	5.31	0.149

Tableau IV.10: Test d'égalité multivarié des groupes ***CF3*** de ***CJ1*** à partir des composantes principales de l'ACP (N = 37).

Le groupe ***RC1,*** qui correspond à des produits amorphes riches en Fe, avec un peu de As, recoupe une partie des données du groupes ***CF1a & b*** si l'on considère les représentations log(K/AS) en fonction de log (S/Al) et log(K/Al) en fonction de log/(S/As) (Fig. IV.30). Pourtant une bonne discrimination de ce groupe ***RC1*** par rapport aux données de ***CF1*** est mise en évidence selon le diagramme ternaire As-S-Fe (Fig. IV.31). Ainsi ***RC1*** s'avère plus riche en Fe avec un rapport Fe/As ≈ 11,9 alors que ***CF1*** présente en rapport Fe/As ≈ 7,6 (Tabl. IV.6 & 9). ***RC1*** correspond à des amorphes ferrifères riches en As alors que ***CF1***, à une jarosite arséniée.

- ***Le groupe résineux Rés :*** Les analyses précédentes ont montré une bonne homogénéité de ce groupe. Cependant, les représentations utilisées ci-dessus font apparaître des zones de plus fortes densités d'individus et une hétérogénéité par rapport à Al. C'est pourquoi des ACP et analyse de densité ont été réalisées sur ce groupe.

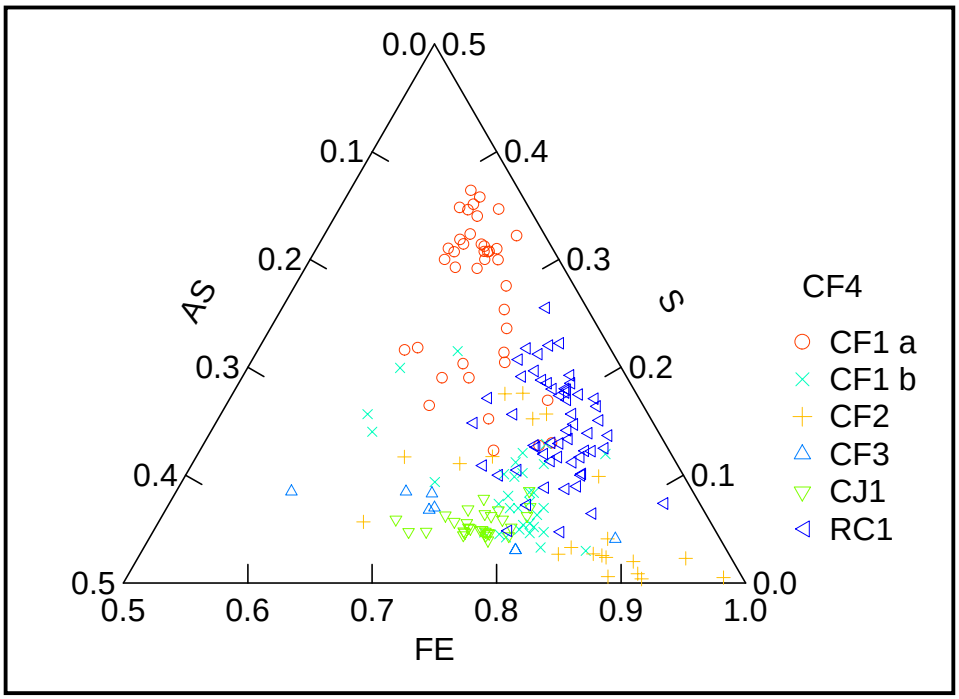


Figure IV.31: Diagramme ternaire AS-S-Fe présentant la répartition du groupe arsénié après reclassement.

D'autre part, ***Rés*** a été comparé avec les groupes d'analyses complémentaires réalisées au sein d'échantillons riches en sulfures et qui correspondent à :

- un groupe ***Auréole Rés*** qui correspond aux analyses réalisées sur les phases résineuses en contact direct avec les sulfures ;
- un groupe ***Résineux*** correspondant aux données de composition de la phase résineuse dans des milieux riches en sulfures sans qu'elle soit directement localisée à proximité de ceux-ci.

D'un point de vue cristallographique, ces trois sortes de phases résineuses sont amorphes. On note une diminution du rapport Fe/As de ***Rés*** vers ***Auréole Rés*** *i.e.* au fur et à mesure que l'on se rapproche du contact avec les sulfures (***Rés***$_{Fe/As}$ ≈ 1,9, ***Résineux***$_{Fe/As}$ ≈ 1,7, ***AuréoleRés***$_{Fe/As}$ ≈ 1,2 – Tabl. IV.6).

L'AFD sur ces groupes nous permet de déterminer l'évolution chimique entre la phase résineuse de milieux riches en sulfures de celle observée lorsque les sulfures ont été totalement altérés.

L'AFD réalisée sur les trois classes du groupe « phase résineuse » (Tabl.IV.11) montre deux axes factoriels orthogonaux S/Fe et S/K ou bien K/Fe (Fig. IV.32.a). La différenciation de ***résineux*** par rapport à ***Rés*** se fait selon les rapports de K et Al/Fe ou As ; celle de ***Auréole Rés***, par les rapports S/Fe et As/Fe.

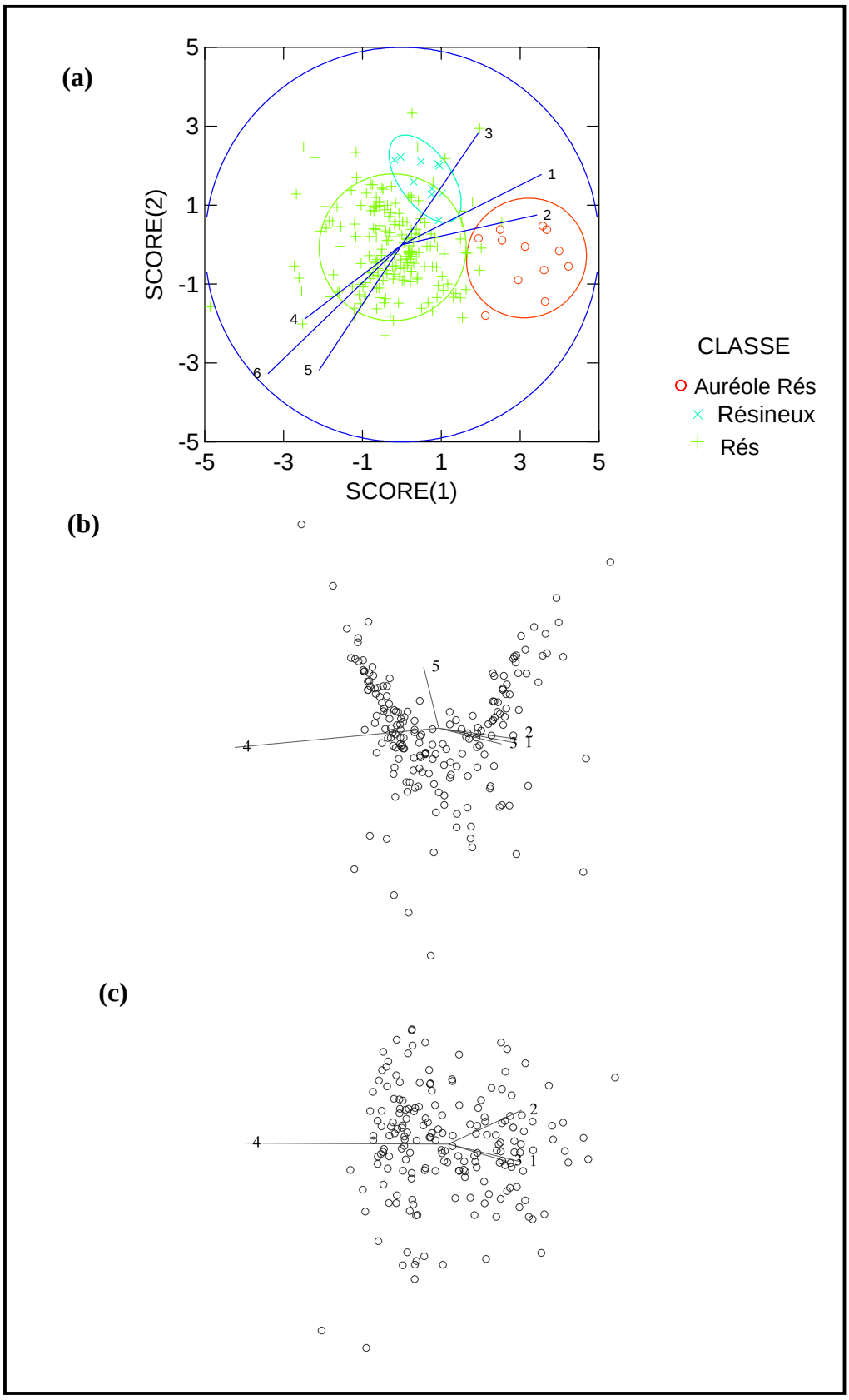


Figure IV.32 : (a) AFD sur le groupe « phase résineuse » avec 1 = As, 2 =S, 3= Fe, 4 = Al, 5 =K, 6 = Si sur ***Auréole Rés***, ***Résineux*** et ***Rés.*** Les axes factoriels orthogonaux sont Fe/S et K/S ; (b) ACP sur le groupe ***Rés*** après élimination de Si; (c) ACP sur le groupe ***Rés*** après élimination de Si et K.

	Auréole Rés	Résineux	Rés	%correct
Auréole Rés	11	0	1	92
Résineux	0	8	2	80
Rés	3	2	182	97
Total	14	10	185	96

Tableau IV.11 : AFD sur les données de la phase résineuse de milieu riche en sulfures (***Auréole Rés*** & ***Résineux***) et de milieu sans sulfure (***Rés***) (N = 209)

- Trois ACP du groupe ***Rés*** ont été réalisées successivement sur 7, 6 puis 5 variables. La première n'est pas représentée : on n'y observe qu'une variabilité très forte de Si qui n'apporte pas d'informations en terme de sous-groupes. Cet élément est donc supprimé. Il en est de même pour K (Fig. IV.32.b). Hormis Si et K, Al reste la plus importante source de variation (Fig. IV.32.c) mais il est très fortement lié à Si. La position encroûtante de ***Rés*** par rapport aux silicates permet de supposer que la variabilité due à Si et Al est artificielle, induite par un manque de précision de l'analyse (effet de bordure) ou à une faible épaisseur de ***Rés*** en recouvrement partiel des silicates ; on analyse alors également la phase silicatée sous-jacente à ***Rés***. La différence entre ***Résineux*** et ***Rés*** relève sans doute du même phénomène.

  Trois principales variables subsistent : As, S et Fe. La figure IV.33 représente la densité de ***Rés*** avec superposition des deux groupes annexes.
  Rés est composé de deux sous-populations principales :
  - La première est de rapport Fe/As presque constant mais varie selon S/As, et le groupe ***Résineux*** s'y superpose.
  - La seconde, beaucoup moins importante, varie selon Fe/As pour un rapport S/As constant.

  Ces observations permettent de dire qu'il y a « substitution » S-As dans le premier groupe tandis que S et As varient conjointement dans le second, par rapport à Fe.

Cette étude statistique nous permet de proposer un schéma général d'évolution des différentes phases les unes par rapport aux autres (Fig. IV.34).

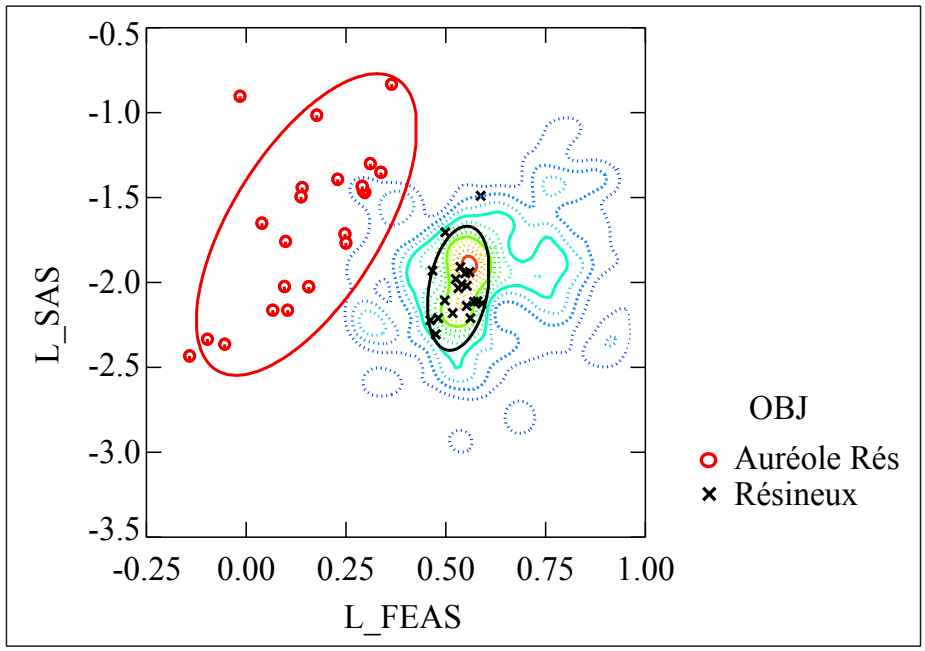


Figure IV.33 : Analyse de densité réalisée sur le groupe Rés et superposition des données des groupes *Résineux* et *Auréole Rés*

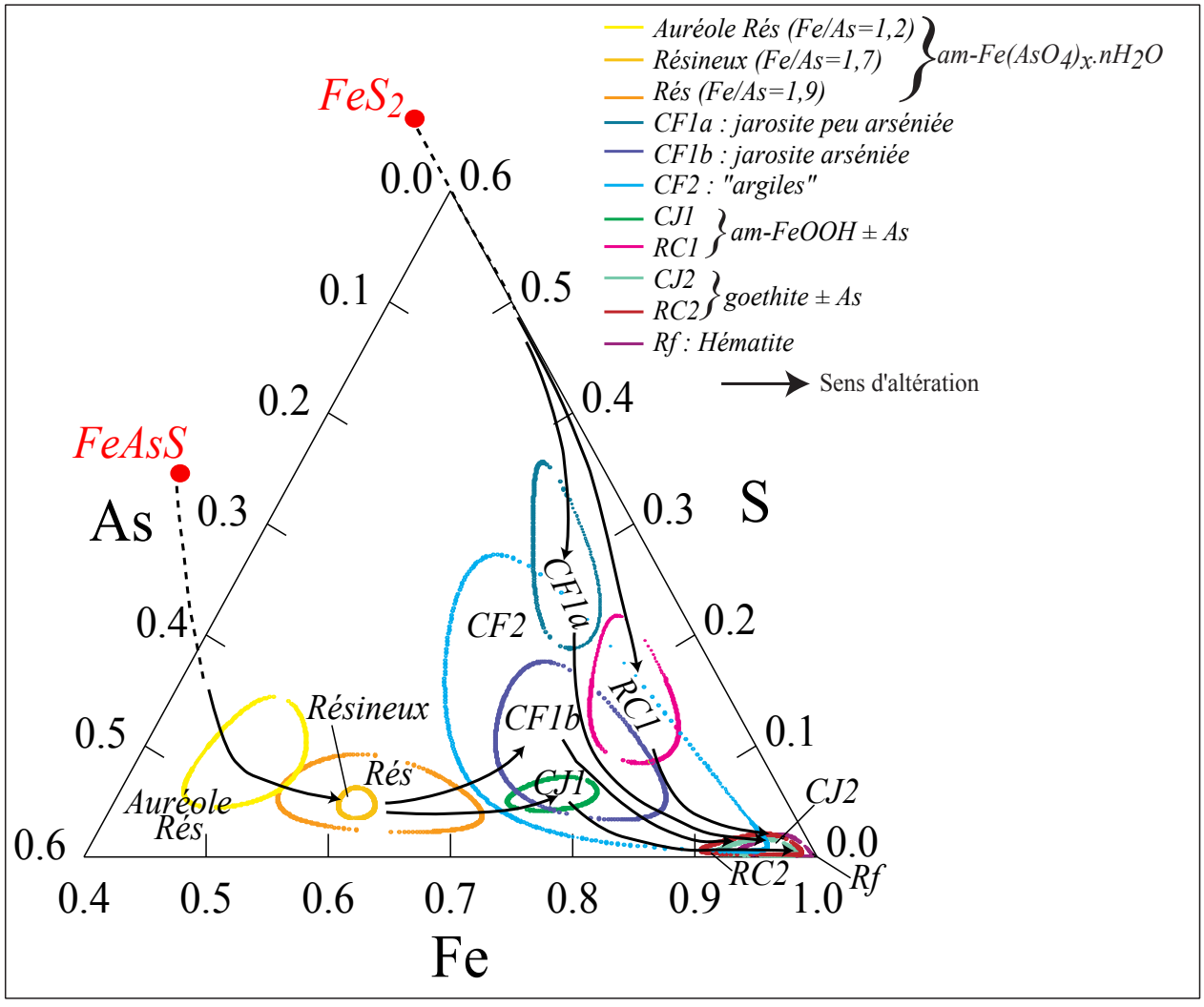


Figure IV.34 : Schéma interprétatif de l'altération des phases secondaires à partir des groupes différenciés par méthodes statistiques sur les données EPMA [les ellipses représentent les régions de confiance à 70% obtenues à partir des log-ratios (Aitchinson, 1986)].

II.2.4 – L'arsenic associé aux phases bismuthées:

Les phases décrites précédemment constituent la majorité de celles observées dans les échantillons prélevés. Cependant il existe certains objets plus complexes, particuliers et rares, qui présentent également des teneurs significatives en As d'où leur intérêt, même si ils constituent des cas ponctuels. La complexité et l'hétérogénéité de ces objets nécessitent aussi qu'ils soient décrits en marge des autres phases.

Enguialès possède une minéralisation filonienne riche en bismuth, essentiellement de la bismuthinite ; celle-ci n'a pas été détectée dans les alios mais différentes phases riches en Bi ont été identifiées, toujours associées à As.

Le premier exemple est donné figure IV.35 où un grain de waylandite **($BiAl_3(PO_4)_2(OH)_6$)** est entouré d'une matrice correspondant à une phase résineuse (Fe, As et un peu de S). Nous avons réalisé un spectre Raman sur cette phase indiquant des raies très larges et mal définies à 122, 192, 254, 397, 462, 524, 1008 cm^{-1}. Ces raies très larges sont attribuées à l'état d'altération avancée du minéral ; la comparaison de notre spectre avec celui déjà acquis sur le même type de phase à Enguialès (Gama, 2000) permet de retrouver les raies principales de ce minéral (Tabl. III.4 - Annexe II). Aucune autre référence bibliographique de spectre concernant ce minéral n'a pu être obtenue. L'auréole d'altération de cette waylandite est riche en As. Cette nouvelle phase minérale de formule proche de l'arsénowaylandite **($BiAl_3(AsO_4)_2(OH)_6$)** se forme lors du départ de P. En effet P et As ont des comportements chimiques très proches et il existe une compétition entre ces deux espèces pour les mêmes sites. Il peut donc y avoir remplacement de l'un par l'autre (cf. chapitre I, § III.2).

Un second exemple d'objet complexe est donné en figure IV.36. On y observe le contact entre une scorodite **$FeAsO_4 \cdot 2(H_2O)$** (§ II.3.4) et une goethite, deux minéraux déjà remarqués dans la minéralogie primaire d'Enguialès (Derré, 1983), avec au sein de la goethite, un remplissage fissural constitué par Bi, As, Al, S et P (arsénowaylandite ?). La scorodite correspond ici à un minéral primaire, déjà observé dans la minéralisation tungstifère. Les spectres micro-Raman obtenus sur ce minéral montrent des raies très fines et de fortes intensités à 82, 96, 107, 143, 153, 172, 181, 190, 214, 240, 276, 292, 315, 339, 383, 416, 487, 551, 616, 687, 800, 809, 831 et 892 cm^{-1} et des raies indiquant la présence de groupements H_2O à 2952, 3049, 3204, 3510 cm^{-1} (Fig. IV.38 & Tabl. III.4 - Annexe II). Ces spectres sont caractéristiques de minéraux bien cristallisés, présentant une bonne section efficace.

Ces deux exemples indiquent une étape de remobilisation de As, synchrone de celles de Bi et Al libérés lors de l'altération de minéraux comme la waylandite. Ils vont recristalliser ou

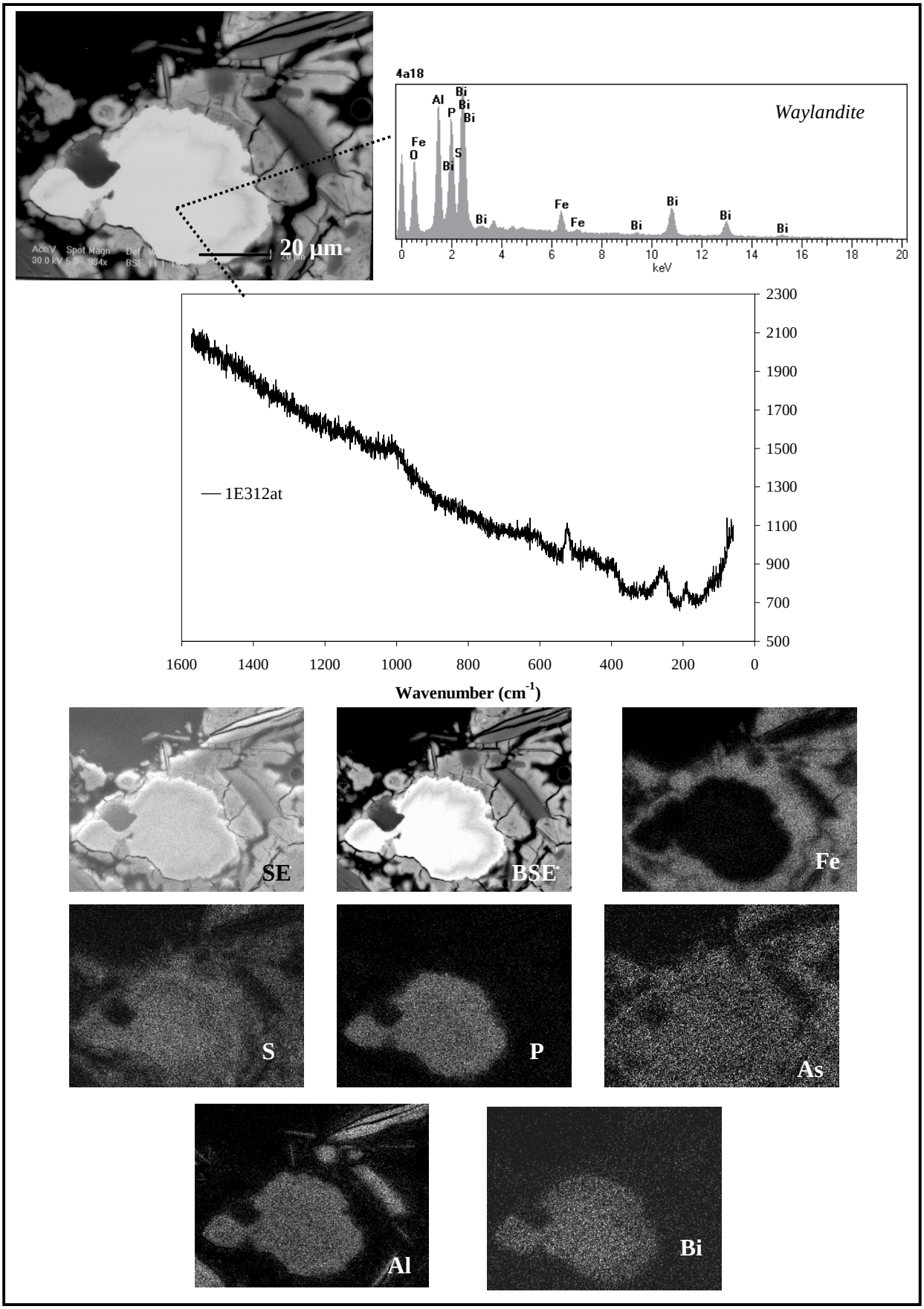


Fig. IV.35 : *Enguialès* (1E312) – Waylandite (analyses EDS et micro-Raman) présentant une auréole d'altération. Celle-ci est entourée par la phase résineuse riche en As et Fe comme l'indiquent les cartes de répartition élémentaires MEB pour Fe, S, P, As, Al et Bi (cf. Tabl. IV.2 – Annexe II).

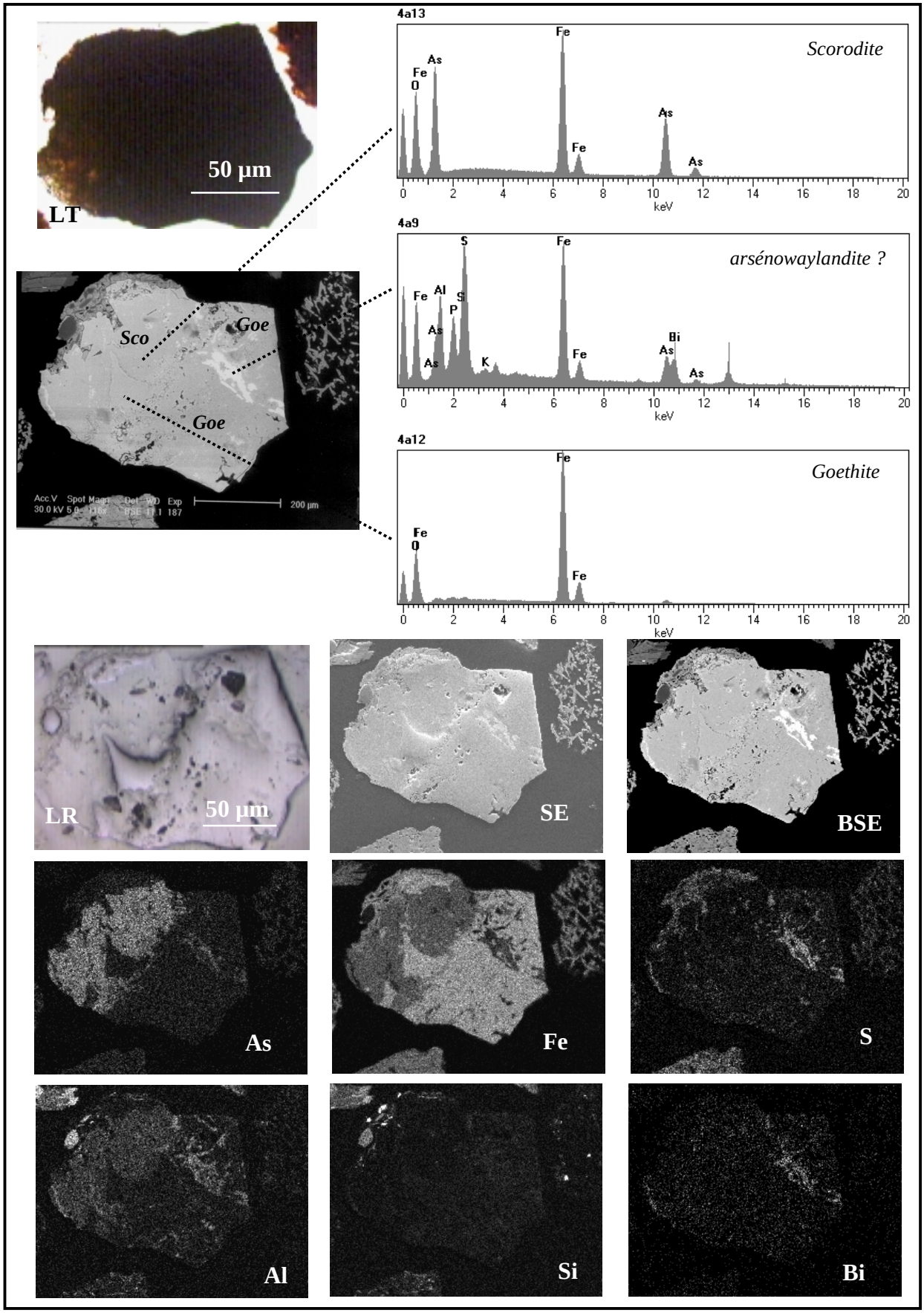


Fig. IV.36 : *Enguialès* (1E312) - Grain montrant de la scorodite au contact de goethite et cartes de répartition élémentaires pour As, Fe, S, Al, Si et Bi. La goethite présente un remplissage fissural riche en As, Bi, S, P, Al et Fe de composition proche de l'arsénowaylandite (EDS 4a9).

former de nouvelles phases au sein d'autres minéraux primaires moins altérés (*e.g.* la goethite, Fig. IV.36).

II.3 – La Petite Faye :

Les résultats suivants concernent la majorité des stériles étudiés (les sulfures sont très ponctuels – cf. chapitre III). Une partie de As est ici piégé au sein de phases amorphes alors qu'une autre participe à des minéraux arséniés cristallisés (identifiés par DRX ; cf. chapitre II). La diversité des phases est moindre que celle d'Enguialès. Cependant, comme à Enguialès, la phase résineuse et la phase rouge ont été identifiées. Enfin, du fait des fortes teneurs mesurées dans ce site, l'étude de la distribution de Pb a également été effectuée.

II.3.1 – Cas général du piégeage de As au sein des principales phases :

- ***Les phases résineuses Fig. IV.37*** **-** Deux types de phases résineuses, de textures différentes, semblent se distinguer : l'une à texture « opaque » et l'autre à texture translucide.

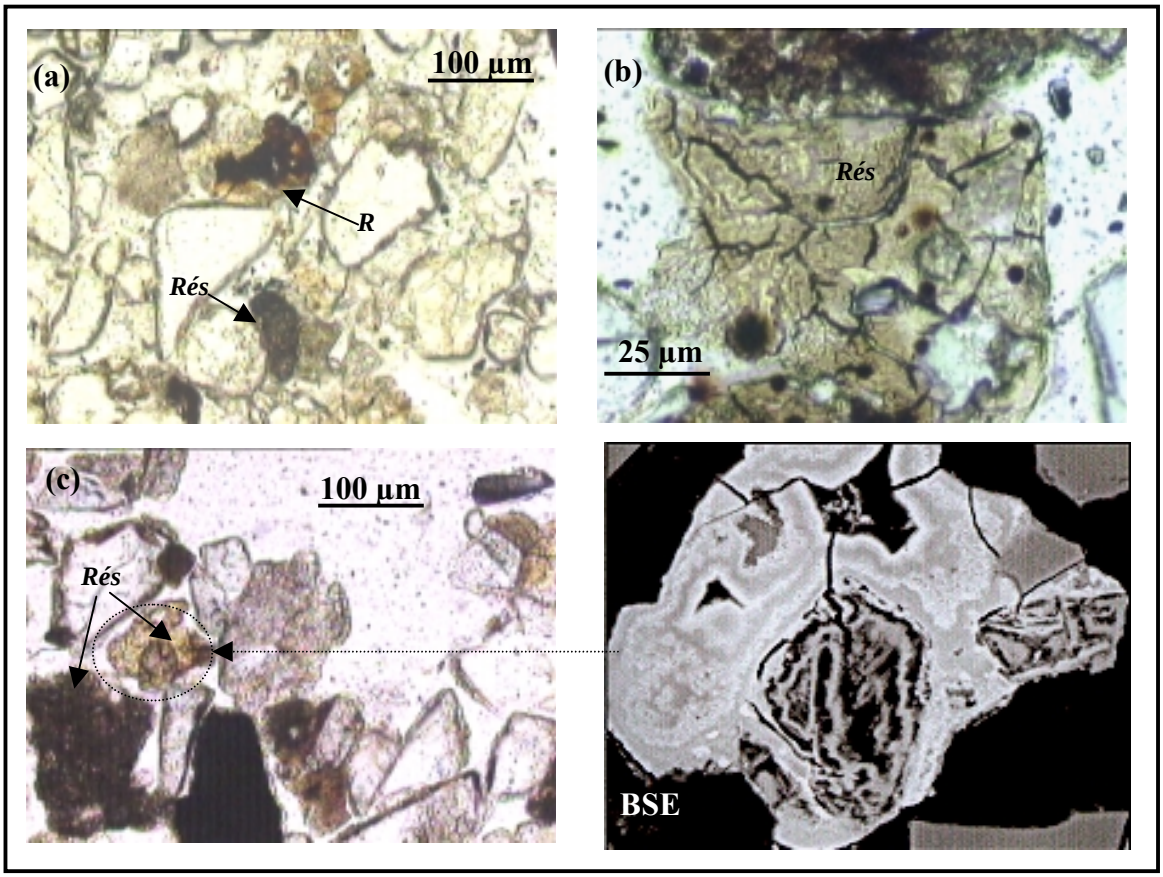


Figure IV.37 : *La Petite Faye* (échantillon E1A11) - Deux aspects de la phase résineuse avec (a) & (c) « opaque »; (b) translucide ; en (c) la phase résineuse translucide présente une texture collomorphe (zoom photo de droite en BSE - MEB).

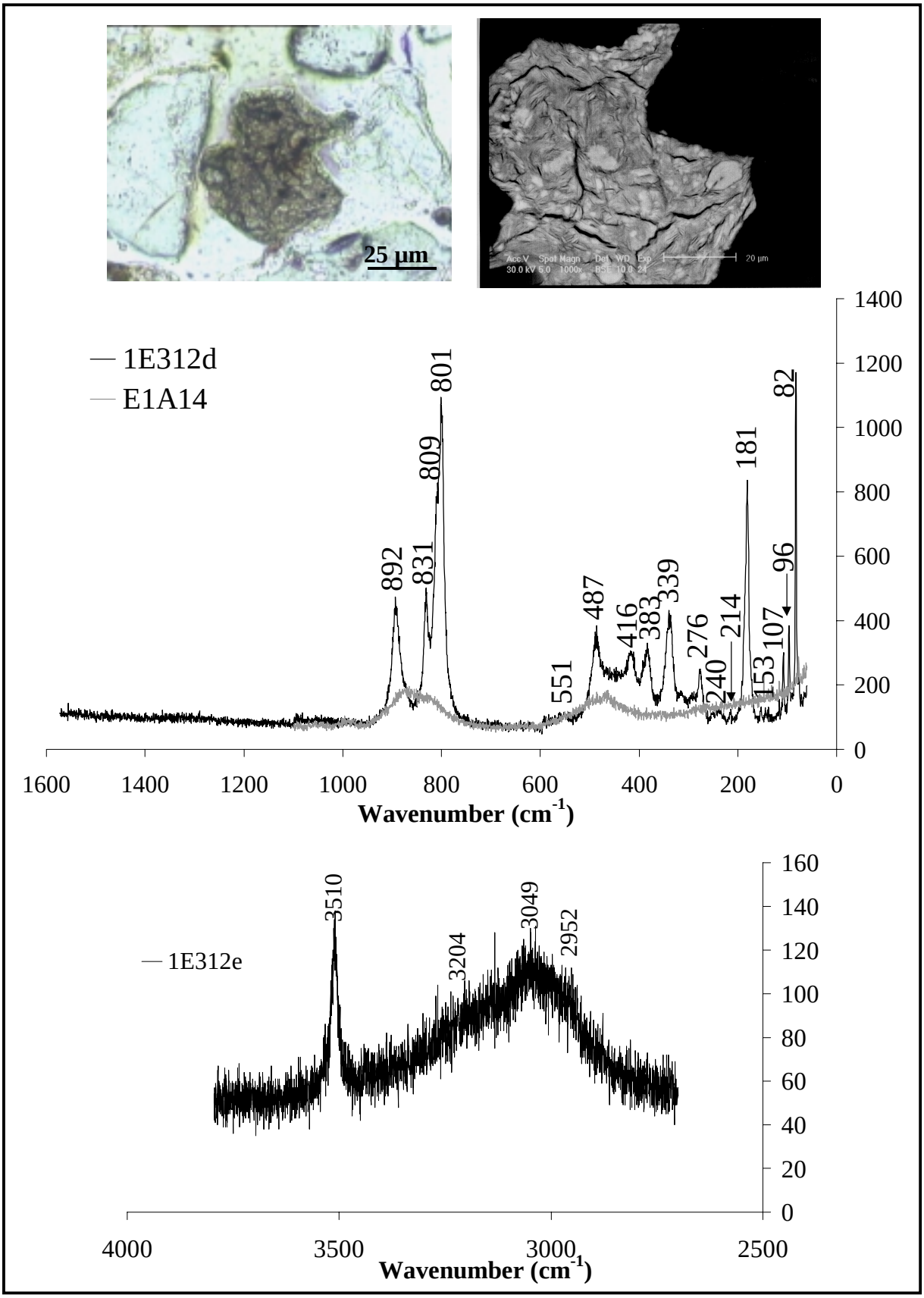


Figure IV. 38 : *La Petite Faye* - Photo en microscopie optique et BSE (MEB) de la scorodite ; Spectres obtenus en micro-Raman sur une scorodite observée à Enguialès (c.f. Fig. IV.36) (1E312d & e) et celle de la Petite Faye ci-dessus (E1A14).

Elles sont très fréquentes dans ce site, sont bien individualisées, de taille variant de 25 à 100 µm (Fig. IV.37 & IV.38), et présentent des variations de morphologie plus importantes que celle observée à Enguialès. La texture en « pavés » est moins fréquente (Fig. IV.37.b) et ces phases peuvent parfois posséder une texture collomorphe ou encore présenter un réseau dense de fissurations leur conférant une texture lamellaire (Fig.IV.37.c & IV.38). Ces deux types de phases sont majoritairement constitués par As, Fe, O et contiennent S en teneurs variables. La phase résineuse à texture « opaque » est également composée de Si et K attribués à la présence de minéraux détritiques fréquents au sein de cette phase (Fig. IV.39.c). Mis à part ces deux éléments mesurés lors de l'analyse ponctuelle EDS, les cartes de répartition élémentaire indiquent des compositions chimiques identiques pour les deux types de phase résineuse (Fig. IV.40.b).

Les analyses micro-Raman montrent les mêmes caractéristiques que celles obtenues à Enguialès, avec des raies mesurées à 84, 201, 259, 333, 489, 641, 854, 1001, 1031, 1040, 1188, 1320 cm^{-1}. Deux bombements principaux sont situés à 489 cm^{-1} et à 854 cm^{-1} (Fig. IV.41 & Tabl. III.4 - Annexe II). Les bandes de vibration à 1001 et 1031 cm^{-1} sont attribuées à la résine d'induration et à l'araldite qui ont servi à la confection des lames (Fig. IV.41). Ces analyses micro-Raman montrent qu'aucune distinction cristallographique ne peut être faite entre les deux sortes de phases résineuses et qu'elles correspondent toutes les deux à des phases ferrifères arséniées mal cristallisées ou à faible section efficace.

Pourtant, les analyses EPMA permettent de discriminer chimiquement, de façon plus ou moins nette, ces deux phases avec l'une présentant des compositions très proches de la scorodite $FeAsO_4{\cdot}2(H_2O)$ et l'autre ayant une chimie plus proche d'un minéral type symplesite $Fe_3(AsO_4)_2.8H_2O$ (Fig. IV.42 & Tabl. IV.12 - Annexe II). La phase à texture « opaque » possède une composition proche de la symplesite (Fe = 28 ± 8 %at., As = 20 ± 6 %at., %det = 64 ± 8, Fe/As = 1,4 ; N = 40) alors que la scorodite correspond plus souvent à des phases résineuses à texture translucide (Fe = 31 ± 6 %at., As = 30 ± 7 %at., %det = 70, Fe/As = 1 ; N = 59).

La réalité chimique de la symplesite n'est cependant pas confirmée minéralogiquement. On peut cependant en déduire que la phase résineuse « opaque » correspond vraisemblablement à un arséniate de fer de formule structurale variant de $\mathbf{Fe_3(AsO_4)_2.nH_2O}$ à $\mathbf{Fe_7(AsO4)_5.n(H_2O)}$.

La réalité cristallographique de la scorodite $\mathbf{FeAsO_4{\cdot}2(H_2O)}$ apparaît également discutable. En effet, les analyses micro-Raman effectuées sur ce minéral montrent des raies plus rares et plus larges que celles de la scorodite bien cristallisée d'Enguialès (II.2.4). Ces résultats ont été confirmés par l'acquisition de spectres sur des cristaux automorphes verts de

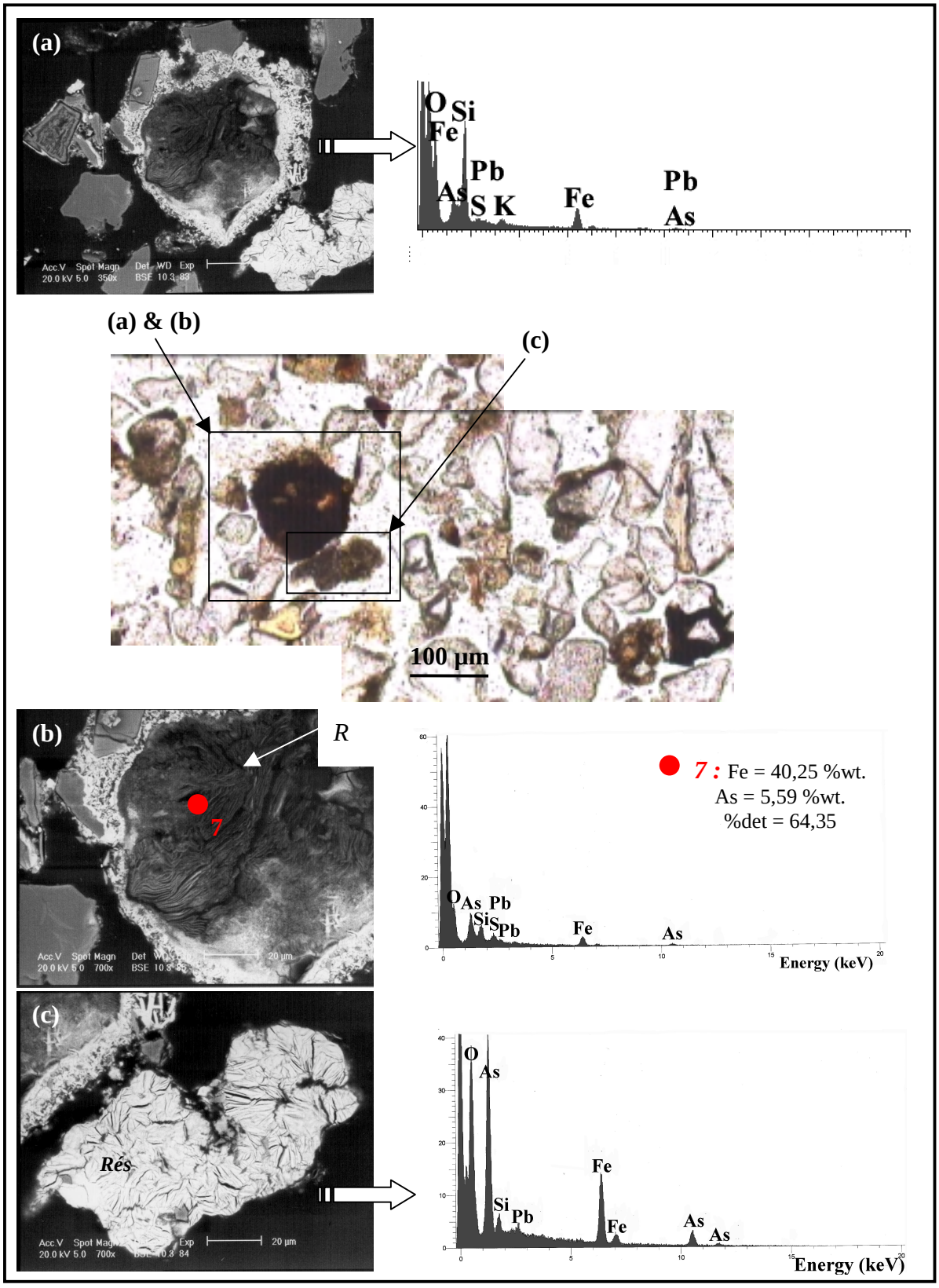


Figure IV.39 : *La Petite Faye* – E1A11 (25 cm); Photo en microscopie optique de la phase rouge brun et de la phase résineuse. (a) Photo MEB en BSE des deux phases et spectre EDS de la zone ; Photo MEB en BSE de la phase rouge (***R***) et de la phase résineuse (***Rés***) et spectres EDS correspondant respectivement à (b) et (c). EDS 7 sur la phase rouge (***R***) et concentrations déterminées par EPMA.

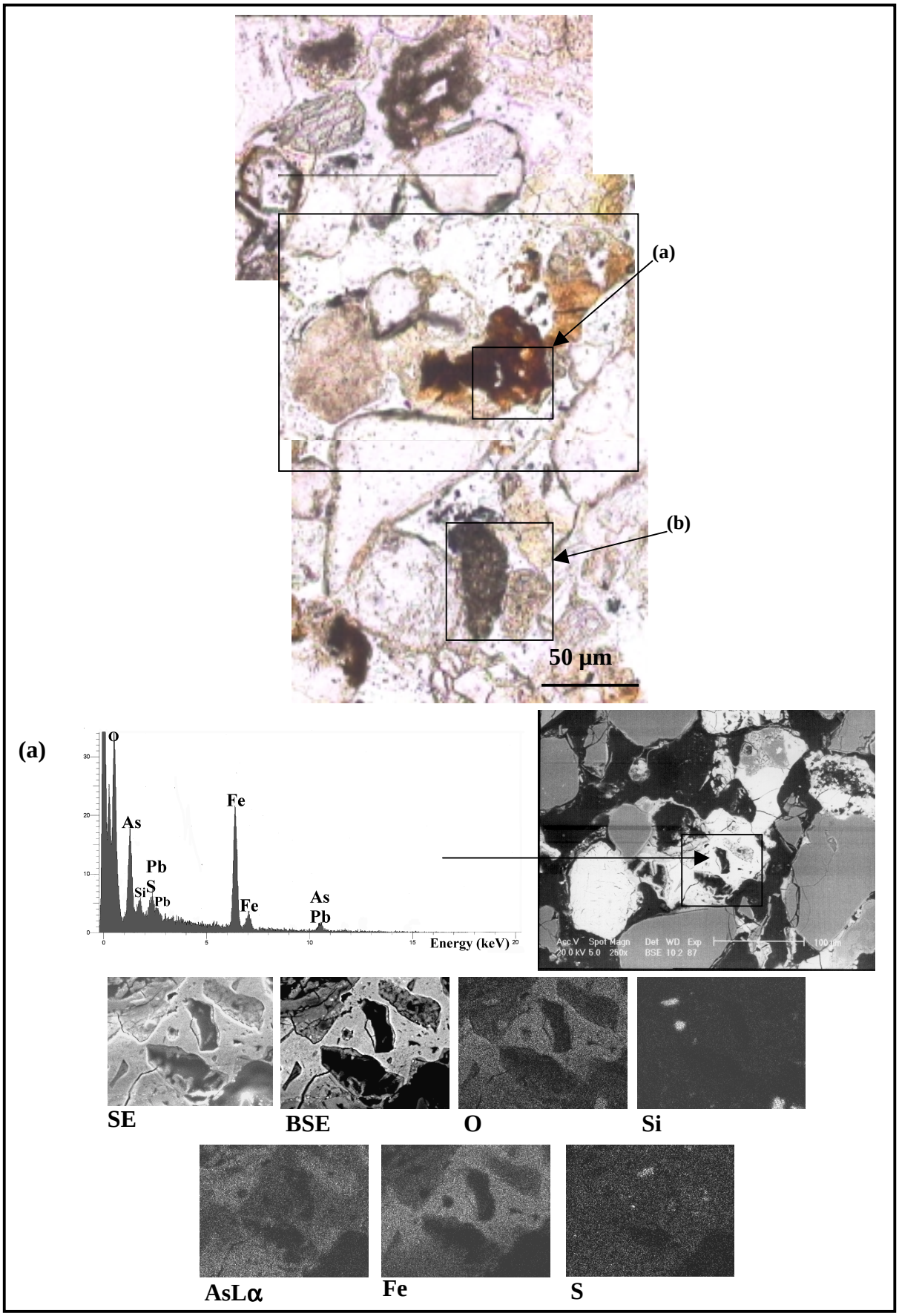


Figure IV.40 : La Petite Faye – E1A11 (25 cm) ; Vue générale des zones analysées en microscopie optique montrant en (a) une phase rouge clair et en (b) deux types de phases résineuses.

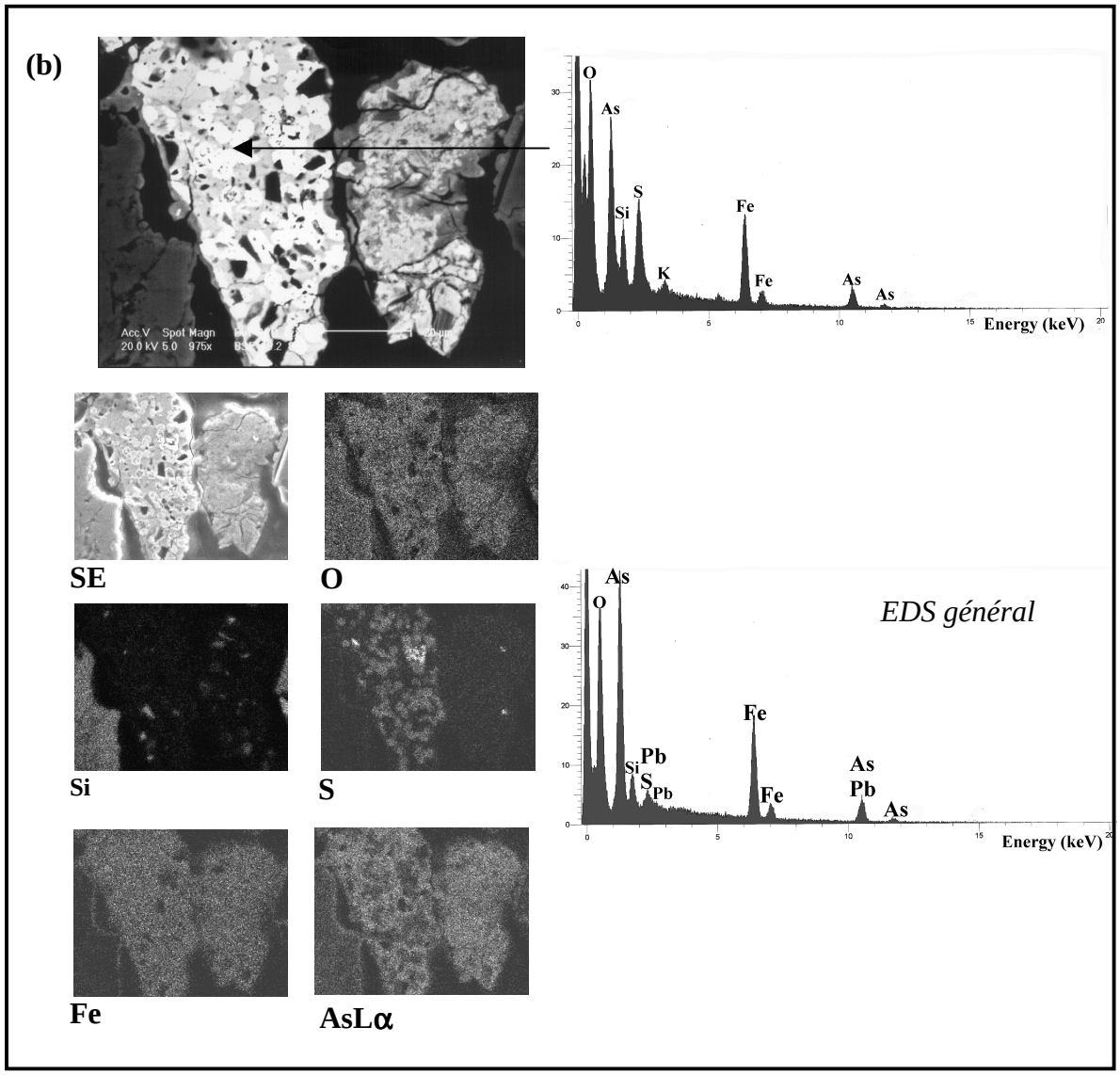


Figure IV.40 (suite) : (a) Cartes de répartition élémentaire MEB pour O, As, Fe, S et Si sur une plage de phase rouge clair et spectre EDS réalisé sur toute la zone; (b) Cartes de répartition élémentaire MEB pour O, Si, Fe, As et S sur deux sortes de phases résineuses : phase résineuse de texture « opaque » incluant des minéraux silicatés (à gauche) et phase résineuse d'aspect translucide (à droite). L'analyse EDS sur la phase résineuse de texture « opaque » montre qu'elle est principalement composée de As, S, Fe et Si ; une analyse EDS générale sur toute la zone cartographiée a également été réalisée.

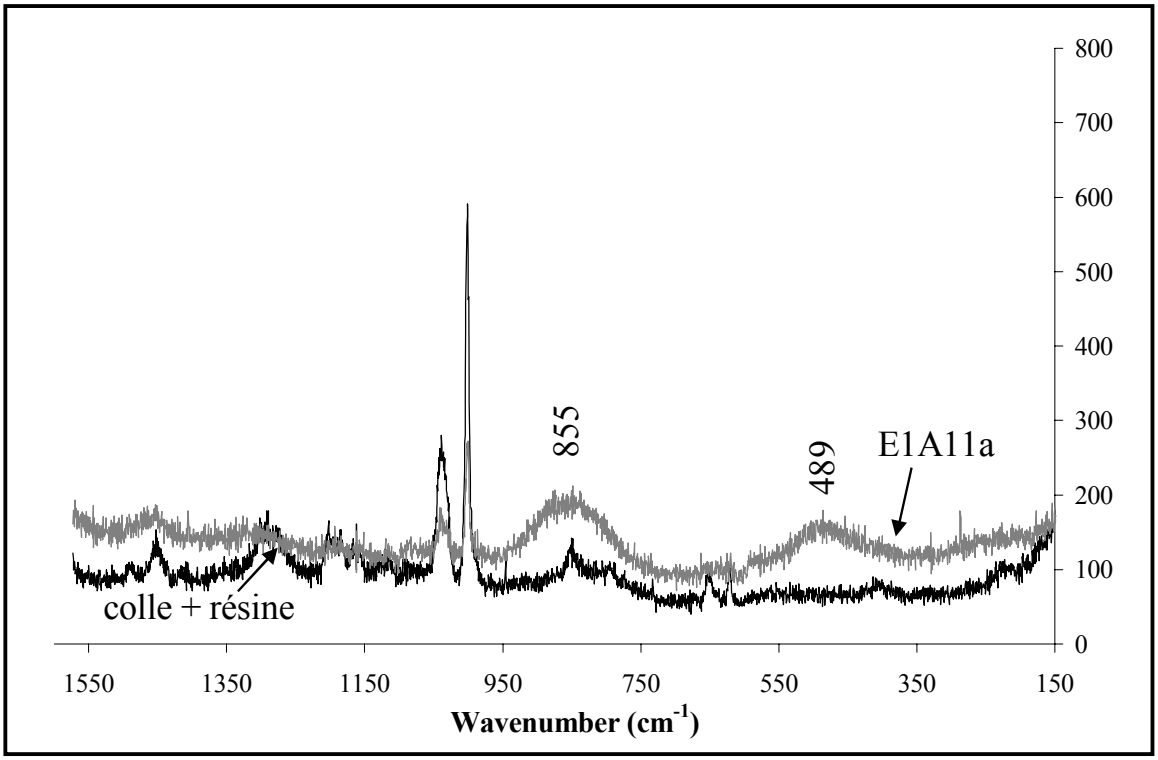


Figure IV.41: *La Petite Faye* - Comparaison des spectres micro-Raman acquis sur la résine d'induration et la colle utilisées pour la confection des lames et ceux acquis sur la scorodite (E1A11a – Zone 1, 25 cm de profondeur); Les raies sont indiquées Tabl. III.4 - Annexe II.

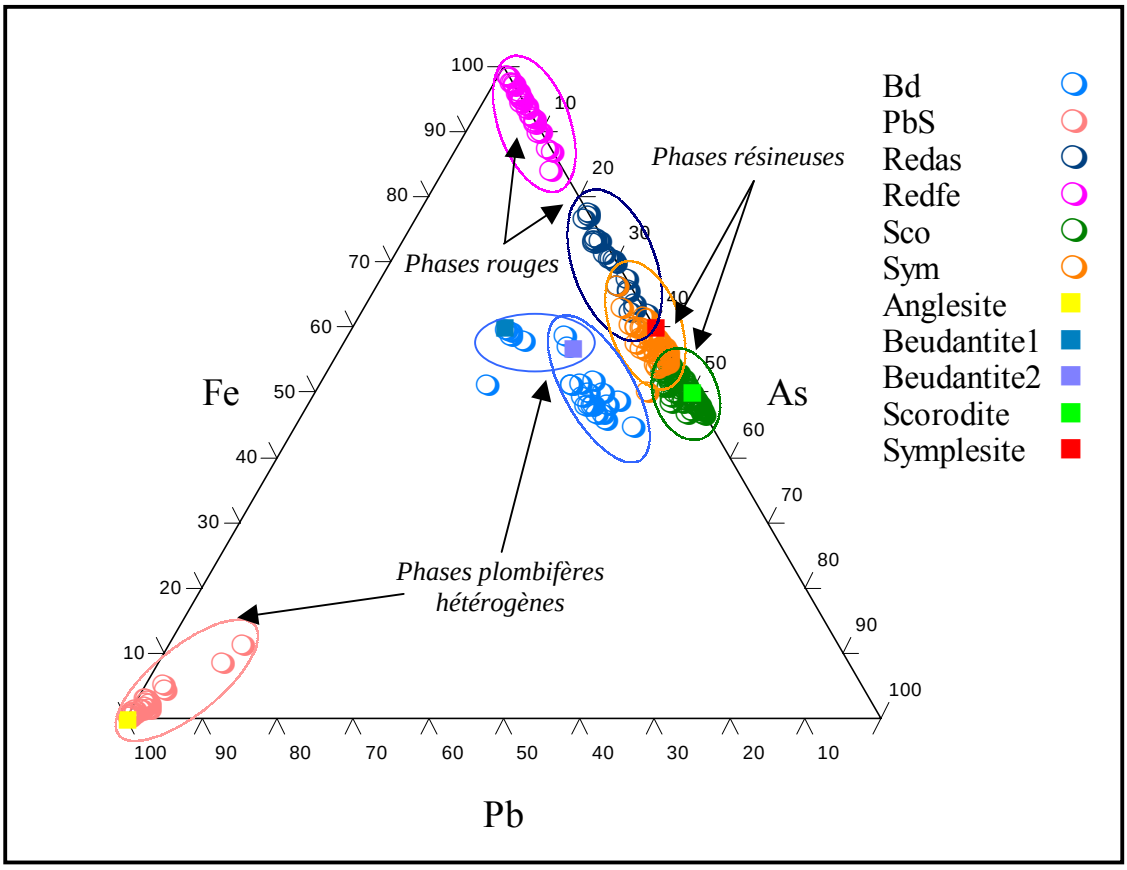


Figure IV.42 : *la Petite Faye* - Diagramme ternaire Pb-Fe-As des analyses EPMA (% at.)

scorodite fournis par Y. Moelo (Institut des Matériaux de Nantes, laboratoire de chimie des solides). Ceux-ci indiquent les mêmes positions et intensités de raies que celle d'Enguialès.

A la Petite Faye, la scorodite identifiée par DRX est pourtant une phase abondante au sein des stériles (cf. chapitre II). Cependant, les spectres RX montrent des raies plus larges et de plus faibles intensités que celles obtenues sur la scorodite bien cristallisée analysée précédemment en micro-Raman (échantillon Y. Moelo - Fig. IV.43).

Ainsi, la texture craquelée, caractéristique de matériaux hydratés, et qui rappelle celle d'un gel (Fig. IV.38), s'explique au vu des résultats micro-Raman obtenus. Les deux bombements principaux à 466 et 869 cm^{-1}, sont attribuables aux déformations angulaires (ν_4) et aux élongations symétriques (ν_1) des groupements AsO_4. Ces résultats montrent que la scorodite est ici mal cristallisée, du fait de son origine supergène. En effet on sait que la scorodite formée à haute température en conditions hydrothermales sera très bien cristallisée (comme à Enguialès) alors que celle formée à des températures inférieures à 105°C, et donc en conditions de températures ambiantes (comme à la Petite Faye), présentera un réseau cristallographique très mal ordonné (Dutrizac & Jambor, 1988 ; Welham *et al.,* 2000). Ainsi la scorodite de la Petite Faye se serait formée dans des conditions de températures inférieures à 105°C, en milieu superficiel, et aurait précipité à partir des produits directs d'altération des sulfures (*e.g.* par évolution de la phase résineuse). Il s'agit plutôt d'un arséniate de fer (Fe(III)-As(V)) amorphe.

- ***Les phases rouges (Fig. IV.44)*** - Ce sont des phases fréquentes, de couleur variant du rouge foncé au rouge brun. Elles se présentent sous forme de plages de plusieurs centaines de microns parfois massives, bien individualisées et de formes géométriques (Fig. IV.44.a & b) ou en agrégats d'environ 125 µm constitués de petits globules (Fig. IV.44.c, d & e). Toujours bien individualisées, elles peuvent parfois présenter une texture lamellaire très dense, sans cœur de croissance (Fig. IV.39.b). Elles peuvent également participer à la constitution d'objets complexes (Fig. IV.44.e).

Ces phases sont toujours composées de Fe et O mais présentent parfois de fortes teneurs en As et peuvent aussi contenir S. Ces concentrations en As sont variables d'une phase à l'autre. Des analyses EDS réalisées sur une phase rouge à texture lamellaire indiquent une composition riche en Fe, Si, S (ou Pb) et peu de As (Fig. IV.39.a & b). Au contraire, en figure IV.40.a, les cartes de répartition élémentaire ainsi que l'analyse EDS montrent une plus forte proportion de As. Elle contient également beaucoup de Fe, un peu de S et Si correspond aux minéraux périphériques.

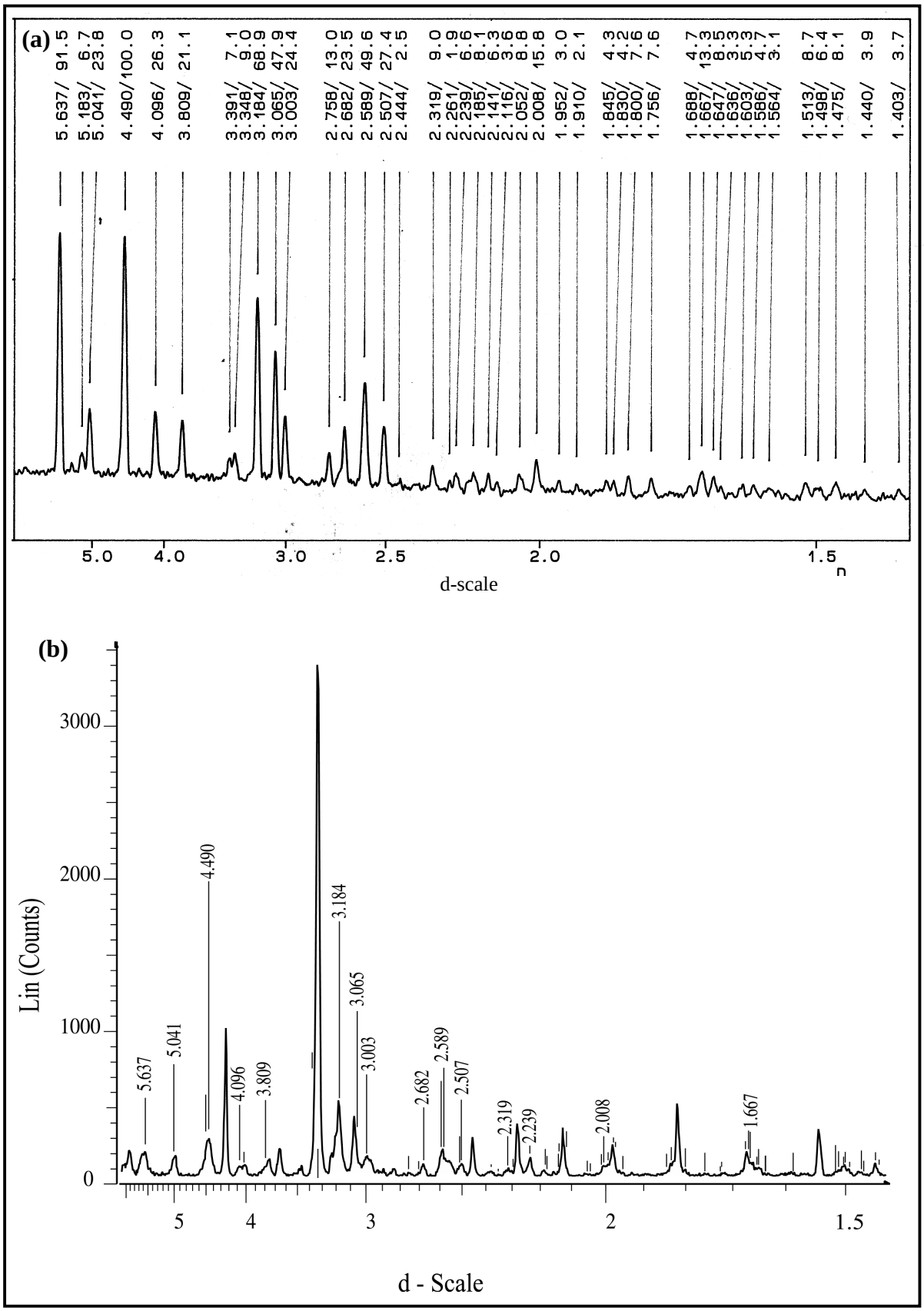


Figure IV.43 : *La Petite Faye* - Comparaison des spectres RX de scorodite; (a) Scorodite pure, bien cristallisée (échantillon Y. Moelo); (b) Scorodite mal cristallisée, analysée à la Petite Faye ; on note que les intensités des pics sont plus faibles et les raies moins fines que pour la scorodite analysée en (a).

Certaines de ces phases correspondent à des goethites **(α-FeOOH)** et se présentent sous forme de petits agrégats. Les spectres micro-Raman indiquent des raies à 82, 88, 228, 246, 299, 398, 478, 556, 678, 990, 1310 cm^{-1} (Fig. IV.10 & Tabl. III.4 - Annexe II). Les raies assez larges indiquent une mauvaise cristallinité du matériel ou une goethite cryptocristalline. Les analyses EPMA réalisées sur ces goethites indiquent qu'elles sont très hydratées et correspondent d'avantage à des limonites. A titre d'exemple, les compositions mesurées de la goethite identifiée par microspectromètrie Raman sont localisées figure IV.44.a et reportées tableau IV.3 - Annexe II (analyses n° 891 à 895). Cette goethite contient des concentrations en As d'environ 3 %at (Fig. IV.42).

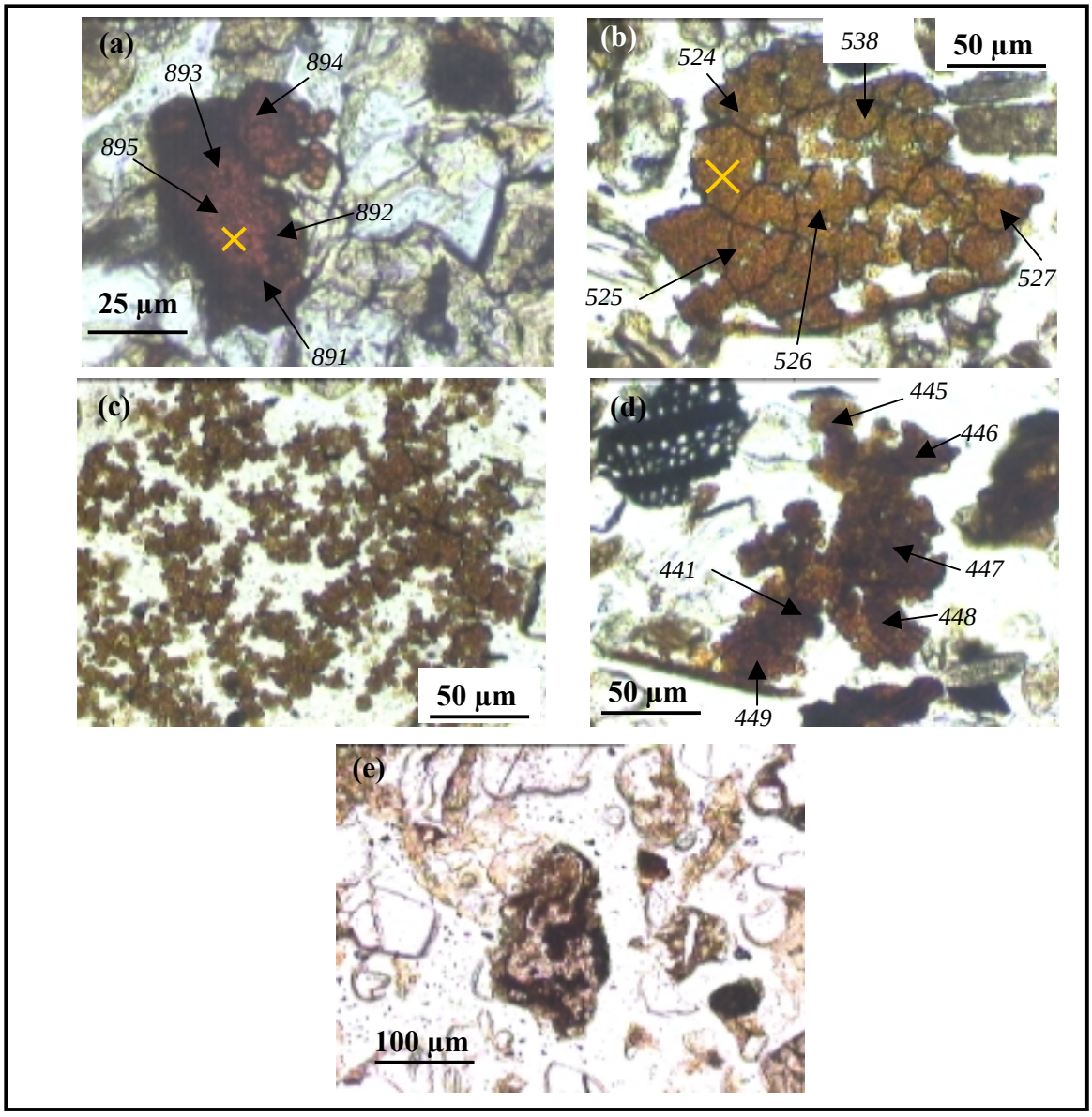


Figure IV.44 : *La Petite Faye* – Différents exemples de morphologie des phases rouges observées ; agrégat rouge (Redagr) (a) & (e) échantillon E1A11 (zone 1, 25 cm) et agrégat rouge brun (Redas) (b), (c) & (d) E1A14(zone 1, 80 cm). Les numéros indiqués correspondent aux analyses réalisées à la microsonde électronique et les croix jaunes symbolisent les point d'analyses en microsonde Raman avec en (a) spectre E1A11b ; (b) aucun spectre n'a pu être obtenu.

Cependant toutes les phases rouges observées à la Petite Faye ne correspondent pas à de la goethite. Leurs compositions sont pourtant proches, riches en Fe et O, contenant très souvent As (Fig. IV.39.a & IV.42).

Des essais d'acquisition de spectre ont été tentés sans résultat sur les phases formant des agrégats rouge brun (Fig. IV.44.b) indiquant la présence de matériaux à faible section efficace ou très mal cristallisés. On peut encore émettre l'hypothèse que le Laser vert utilisé ici ne convient pas à ce genre de matériaux et qu'une analyse au Laser rouge permettrait peut-être d'acquérir de plus amples informations. D'après ces résultats, les autres phases rouges correspondent vraisemblablement à des oxyhydroxydes de fer amorphes plus ou moins arséniés.

Selon leurs concentrations en As, deux groupes principaux de phases rouges se distinguent : l'un étant plus arsénié que l'autre. Seule leur chimie peut distinguer ces deux groupes optiquement très hétérogènes. Leurs compositions chimiques semblent correspondre à une solution solide entre deux pôles. On a donc distingué le groupe ***Redas***, plus riche en As et ***Redfe***, le plus riche en Fe. Les moyennes et les écart-types calculés sur ces deux groupes indiquent les compositions moyennes suivantes :

- ***Redas (Fig. IV.42) :*** Fe = 40 ± 8 %at. et As = 17 ± 4 %at., %det = 64 ± 8 (N = 22) (Tabl. IV.12 - Annexe II) ; cette phase peut également contenir un peu de S (de l'ordre de 3 %at.). Redas correspond à une phase de formule $\mathbf{Fe_7(AsO_4)_3.nH_2O}$. Les essais d'acquisition de spectre micro-Raman sont indiqués en figure IV.44.a. Des exemples d'analyses concernant ce groupe sont également donnés Fig. IV.44.b & d (analyses n° 524 à 527, 538, 441, 445 à 449).
- ***Redfe (Fig. IV.42):*** Fe = 66 ± 7 %at. et As = 4 ± 2 %at , %det = 76 ± 7 (N = 29); S a été détecté avec environ 1%at mesuré. Sa formule estimée est de type $\mathbf{Fe_x(OH)_y.(n(H_2O)\ ?)}$. La goethite, identifiée précédemment, appartient à ce groupe. Cependant toutes les phases présentant de telles compositions ne montrent pas un degré de cristallinité aussi organisé que la goethite.

Ainsi, comme à Enguialès, plus ces oxyhydroxydes de fer sont amorphes, plus ils paraissent aptes à piéger As (*e.g.* Redas).

- ***Les phases hétérogènes plombifères*** - Le diagramme de répartition ternaire met en évidence deux phases présentant des compositions qui sont proches de la beudantite et d'un sulfate de plomb (anglesite?). Cependant ces phases sont très hétérogènes optiquement et difficiles à identifier du fait de leur très petite taille.

- *La beudantite* **$PbFe_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$** - Uniquement observée au sein des stériles de la Petite Faye, la beudantite appartient au super-groupe alunite-jarosite (Jambor, 1999). Nous l'avions déjà identifié par DRX (cf. chapitre II) mais elle est difficilement repérable et analysable du fait de sa très petite taille, souvent inférieure à 5 µm, et se présente sous forme de petits globules noirs (Fig. IV.45.a). Les analyses EPMA (Tabl. IV.12 – Annexe II) montrent que cette beudantite est relativement bien contrainte entre deux pôles de composition théorique beudantite 1, très riche en Pb (Pb = 11,3 %at., S = 11,3 %at., Fe = 33,8 %at., As = 11,3 %at.) et beudantite 2, sans S mais plus riche en As (Pb = 7,3 %at., S = 0,0 %at., Fe = 33,4 %at., As = 18,0 %at.) (Fig.IV.45.b). A la Petite Faye, la composition moyenne obtenue sur ce minéral est homogène et correspond d'avantage à celle de la beudantite 2 avec cependant des concentrations en S et As plus élevées. Les concentrations moyennes obtenues sont : Pb = 8 ± 2 %at., S = 5 ± 3 %at, Fe = 25 ± 7 %at., As = 17 ± 6 %at., %det = 66 ± 15, Fe/As = 1,5 et Fe/Pb = 3,3 (25 analyses). Malgré tout, les concentrations mesurées sont ici relatives du fait du manque de précision de l'analyse en raison des petites tailles des beudantites.
- *Les sulfates de plomb* – Ces phases se présentent sous forme de petits grains noirs d'environ 1 à 2 µm (Fig. IV.45.c). Aucun spectre en microspectrométrie Raman n'a pu être acquis en raison de la taille des grains. Elles ont été difficilement identifiées et les analyses EPMA montrent qu'elles sont composées de Pb, S ainsi que d'un peu de As et Fe (environ 2 %at. chacun) (Fig. IV.45.b). La composition moyenne de ces phases est la suivante : Pb = 40 ± 11 %at., S = 28 ± 7 %at., %det = 75 ± 9 et Pb/S = 1,4 (N = 26). Les concentrations en As très faibles semblent indiquer qu'il est probablement adsorbé sur ce sulfate. Il s'agit donc d'une phase de formule **$Pb_7(SO_4)_5.nH_2O$** mal ou non cristallisée puisqu'aucun spectre Raman ou DRX n'ont permis d'identifier cristallographiquement cette phase. Cependant l'absence de diffractogramme montrant la présence d'un tel sulfate peut aussi s'expliquer par la rareté de ce dernier.

II.3.2 – Cas particulier de phases fixant As : les « flocons »

Ces « flocons » correspondent à des phases brunes observées lorsque l'on passe d'une granulométrie grossière (où les phases décrites précédemment sont observées) à une granulométrie fine et une absence quasi-totale de porosité dans les stériles (Fig. IV.46). Ces

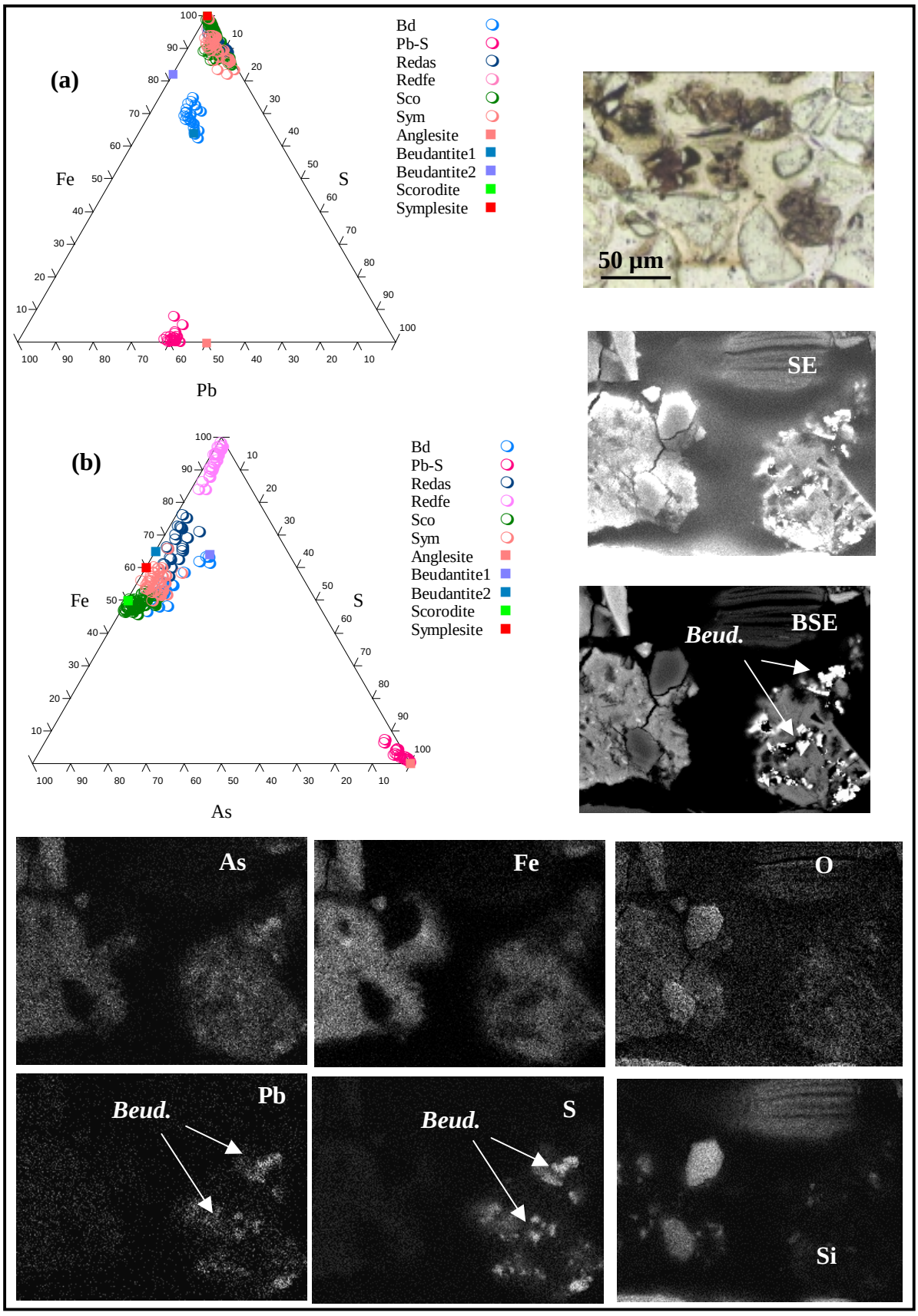


Figure IV.45: *La Petite Faye* - Vue générale en microscopie optique au niveau de l'échantillon E1A11 de la Petite Faye, cartes de répartition élémentaire MEB pour As, Fe, O, S, Pb et Si réalisées sur des grains de beudantite (***Beud.*** blanc en BSE) noyée dans une phase résineuse arséniée ferrifère (gris clair en BSE) et (a)

triangles de répartition ternaire Pb-Fe-S et (b) S-Fe-As des analyses microsonde avec Bd = beudantite, Sco = scorodite, Sym = symplesite et Pb-S = sulfate de plomb;

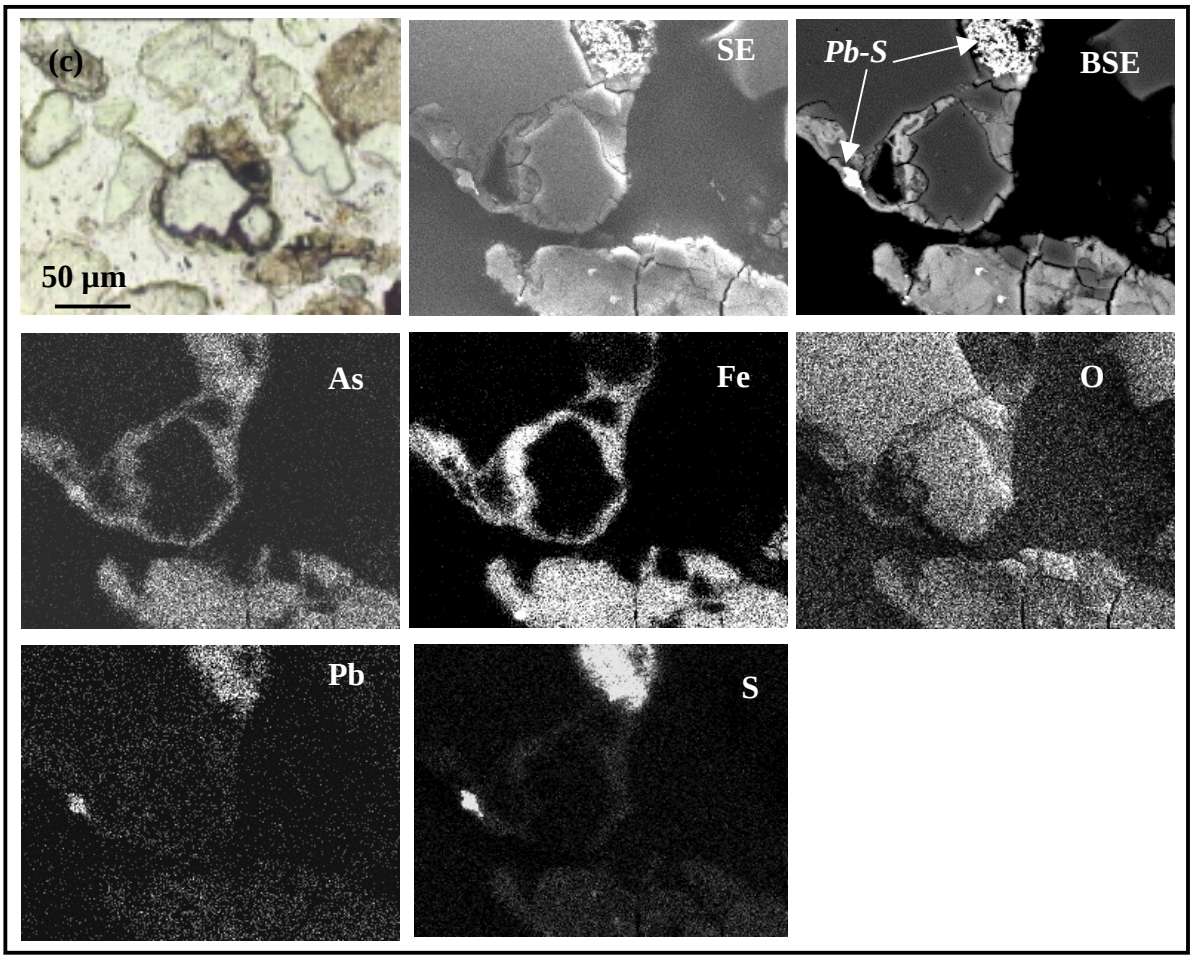


Fig. IV.45 (suite) : *La Petite Faye* - (c) Photo en microscopie optique d'une zone de l'échantillon E1A11 et cartes de répartition élémentaire MEB pour As, Fe, O, Pb et S montrant la présence de sulfate de plomb (***Pb-S***) légèrement arséniée (voir triangle en (a) & (b)) confirmée par les analyses microsonde sur cette zone.

phases sont riches en As et Fe comme le montrent les cartes de répartition élémentaire MEB Fig. IV.46. Cependant les analyses EPMA indiquent qu'elles sont également très riches en Si, Al et K. Lors de ces analyses, on peut supposer que ces phases étant très fines, les concentrations en Si, Al et K sont attribuables à la matrice silicatée sous-jacente aux flocons. Ces flocons correspondent donc vraisemblablement à des argiles qui, lorsqu'elles sont riches en Fe, piègent As : les argiles sont de bons capteurs d'arsenic (Nriagu, 1996). Les concentrations mesurées au cœur des flocons sont stables et lorsque l'on procède à des analyses en périphérie, celles-ci varient fortement sous l'effet de composition de la matrice (Fig.IV.46). L'hétérogénéité chimique de ces phases est visible dans tous les échantillons où elles ont été observées et ces variations suivent à peu près les mêmes tendances d'un échantillon à l'autre.

II.4 - Synthèse sur la minéralogie et la chimie des différentes phases :

La synthèse sur la caractérisation des phases piégeant As et constitutives des stériles au sein de tous les sites étudiés est présentée tableau IV.13.

Quelles que soient les phases considérées, ces résultats mettent en exergue le fait que, excepté les minéraux arséniés comme la beudantite ou la scorodite, les phases amorphes présentent des teneurs en As plus importantes que les minéraux. Ces observations sont confirmées par les expériences d'extractions séquentielles réalisées sur différents échantillons d'Enguialès (Annexe I & Tabl. IV.14 – Annexe II). En effet nous avons voulu apporter une quantification de la proportion de As liée aux « oxydes » de fer cristallisés ou amorphes, ou aux composés organiques...Cependant, cette approche par extractions chimiques apparaît inadéquate pour nos matériaux ; en effet les concentrations obtenues sont fortement minorées par rapport à celles obtenues en analyses roche totale. Cela peut s'expliquer par le rapport solide/solution, utilisé lors de ces expériences, trop faible pour nos matériaux qui contiennent de très fortes concentrations en Fe et As. Malgré tout, ces expériences nous apportent des informations qualitatives complémentaires et montrent que les plus fortes concentrations en As ont été mesurées dans la fraction F3b *i.e.* celle correspondant à ce qui est lié au fer amorphe (Tabl. IV.14 - Annexe II).

Cependant les produits amorphes n'assurent pas tous le piégeage de As dans les mêmes proportions. Par exemple à Enguialès, la phase amorphe résineuse est très riche en As, mais le groupe ***RC2*** (am-FeOOH) présente des concentrations beaucoup plus faibles (plus élevées cependant que celles mesurées dans les oxyhydroxydes de fer cristallisés : As inférieures à 4

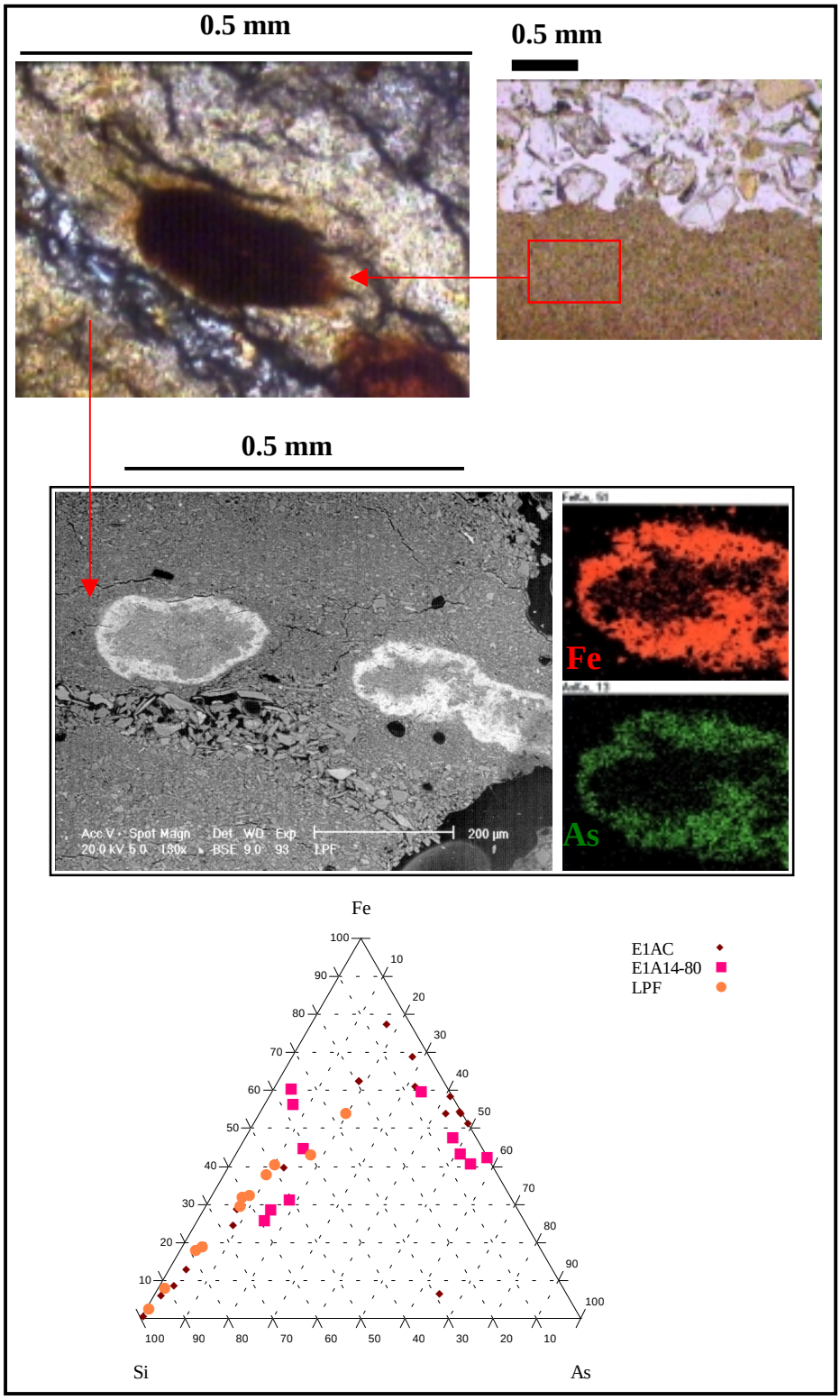


Figure IV.46 : *La Petite Faye* – Echantillon LPF – Localisation de flocons dans un horizon à granulométrie fine. Cartes de répartition élémentaire MEB pour Fe (en rouge) et As (en vert) sur un de ces flocons et répartition dans un diagramme ternaire Si-Fe-As des analyses de microsonde électronique effectuées sur différents échantillons indiquant la variabilité de composition de ces phases ; E1AC = échantillon dans la zone 1 à 5-10 cm de profondeur, E1A14-80 = échantillon dans la zone 1 à 80 cm de profondeur, LPF = échantillon de la zone 3 (lits limoneux fins).

%at).

Phases	La Petite Faye		Enguialès		Cheni
Phase résineuse	As : +++, Fe : +++ $FeAsO_4.2H_2O$ mal cristallisée ou amorphe, $Fe_3(AsO_4)_2.nH_2O$ à $Fe_7(AsO_4)_5.nH_2O$		As : +++, Fe : +++ am-$Fe_2(AsO_4).nH_2O$		n.d.
Phases rouges	Redas	Redfe	Rouge clair	Rouge foncé	As : ++, Fe : +++ am-FeOOH ± As
	As : ++, Fe : +++ $Fe_7(AsO_4)_3.nH_2O$ mal cristallisé ou amorphe	As : + , Fe : ++++ α-FeOOH ± As, $Fe_x(OH)_y.nH_2O$	As : +, Fe : +++ α-FeOOH, am-FeOOH ± As	As, Fe : ++++ α-Fe_2O_3	
Phase floconneuse	n.d.		As , Fe : +++, S : ++, K : + $(K, H_3O)Fe_3(AsO_4,SO_4)_2(OH)_6$, argiles ± As		n.d.
Phase jaune	n.d.		As : ++, Fe : +++ α-FeOOH, am-FeOOH ± As		n.d.
Phase plombifère	As : +++, Fe : ++, Pb :+++, S :+++ $PbFe_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$				n.d.
	As, Fe, Pb :+++, S :++ $Pb_7(SO_4)_5.nH_2O$ amorphe ou mal cristallisé				
Phase particulière	As : ++, Fe : ++ argiles ± As		As : ++, Fe, Bi : +++, Al : ++, P $BiAl_3(PO_4)_2(OH)_6$, $BiAl_3(AsO_4)_2(OH)_6$		n.d.

n.d. = non détecté ; + : peu abondant, ++ : abondant, +++ : très abondant.

Tableau IV.13 – Récapitulatif des compositions minéralogiques et chimiques des principales phases analysées.

Il en est de même à la Petite Faye où les produits amorphes ***Redas*** contiennent plus de As que les oxyhydroxydes de fer type goethite ; mais ces produits amorphes contiennent autant de As que certains minéraux arséniés ferrifères comme c'est la cas pour la beudantite (As ~ 18 %at. pour la beudantite et As ~ 17 %at. pour ***Redas***). La composition chimique de la phase résineuse, qu'elle corresponde à $FeAsO_4.2H_2O$ ou à un matériau amorphe (micro-Raman), est identique à celle d'Enguialès. A Cheni, la phase résineuse n'a pas été observée hors environnement riche en sulfure. La chimie de la phase résineuse analysée dans des environnements riches en sulfures à Cheni est proche de celle d'Enguialès ou de la Petite Faye. Il s'agit d'une phase peu ou pas cristallisée, très riche en As et en Fe. Les spectres

obtenus en microspectrométrie Raman sont les mêmes (Tabl. III.4 - Annexe II) et les rapports Fe/As au niveau de ces phases sont compris entre 1 et 1,5, que l'environnement immédiat soit riche ou non en sulfures (Tabl. Analyses EPMA – Annexe II).

III – Discussion et conclusion :

Les phases et minéraux décrits précédemment ne sont pas répartis uniformément au sein de tous les stériles. Ceci est le cas à Enguialès et à la Petite Faye où certains alios ou horizons sont plus riches en tel minéral ou en telle autre phase.

- ***A Cheni***, notre étude a porté sur des néo-formations très ponctuelles, caractéristiques d'un micro-système et qui ne reflètent pas le système dans sa globalité. Les études antérieures (Roussel, 1998) ont démontré que l'effet des stériles sur le réseau hydrographique aval était faible. A l'exutoire du drain (secteur où sont localisés les encroûtements), les concentrations en As sont infimes. Ainsi, nos observations actuelles sur ces encroûtements vont dans le sens d'un piégeage efficace de As par am-FeOOH. Ce piégeage peu stable à long terme permet malgré tout un relargage actuel négligeable de As et donc un impact mineur sur le milieu. Nos résultats démontrent que As ne sera pas remobilisé tant que le piégeage de As est assuré par les gels amorphes, que le pH n'évolue pas et que ces gels ne se transforment pas en matériaux mieux cristallisés. En effet, toutes les observations faites précédemment au niveau des autres sites indiquent que les oxyhydroxydes de fer bien cristallisés contiennent moins de As.

- Dans les alios d'***Enguialès***, l'observation de l'agencement des phases les unes par rapport aux autres nous permet de connaître leur paragenèse et donc l'évolution de la remobilisation de As au sein des stériles. Nous avons constaté l'existence de deux types de ciment : un ciment ocre et un ciment rouge (cf. chapitre II) dont la couleur traduit leur composition minéralogique.

Le ciment ocre (99E53, 0E18) est essentiellement composé d'arséniate de fer amorphe (phase résineuse) et de jarosite (phase floconneuse) qui cimentent des goethites (phases jaunes ou rouge clair), des quartz, muscovites et quelques oxydes de titane. C'est la phase amorphe qui contient le plus de As ; cependant les phases cristallisées comme la jarosite ou la goethite piègent également As. L'adsorption de As sur la goethite est favorisée par les conditions acides du site (pH = 3) qui correspondent aux conditions optimales d'adsorption de As sur α-FeOOH (cf. chapitre I).

Le ciment rouge (1E312, 99E103) doit sa couleur aux oxyhydroxydes de fer arséniés amorphes (phase rouge clair), aux jarosites, goethites et hématites. Là encore les phases amorphes piègent le plus As.

D'une façon générale, les phases amorphes résineuses, dans le cas du ciment ocre, et rouge clair, dans le cas du ciment rouge, sont toujours observées en périphérie, encroûtant ou recoupant les autres phases, signant une formation successive dans le temps. Ces deux phases amorphes, résineuse ou rouge clair, sont rarement observées ensemble indiquant que la phase rouge clair amorphe est le résultat de l'évolution de la phase résineuse par remobilisation de As.

En reprenant les résultats précédents du chapitre III et en y ajoutant ceux de ce chapitre, on en déduit les étapes successives de remobilisation et de piégeage de As au sein des phases formées au fur et à mesure. Celles-ci sont résumées dans la figure IV.47 et ci-dessous, ainsi qu'en figure 8 p. 173 où les réactions chimiques sont décrites:

Altération successive des sulfures en périphérie des couloirs de ravinement par H_2O ↓

- précipitation de phases néoformées résineuses (am-$FeAsO_4.nH_2O$) de façon successive en fonction de l'altération des sulfures ;
- évolution progressive de la phase résineuse (am-$Fe_2AsO_4.nH_2O$) engendrant la formation des phases rouges (am-FeOOH + As), surtout au niveau des horizons superficiels des alios sous l'effet de lixiviation par les AMD ou les eaux météoriques ;
- précipitation de jarosites issues des eaux de drainage acides ;
- cristallisation d'oxyhydroxydes de fer (*e.g.* α-FeOOH + As, α-Fe_2O_3 + As) résultant de la pseudomorphose d'une partie des sulfures, du relargage progressif de As des (am-FeOOH + As), qui évoluent vers des états de cristallinité mieux ordonnés, de l'évolution des jarosites par départ de S avec une faible augmentation de pH; les minéraux présentant des sites de charge vacants vont pouvoir piéger As en proportions variables.

Certaines des étapes présentées ci-dessus sont itératives et synchrones. Ainsi, la répartition spatiale des alios présentées au chapitre II s'explique par cette évolution. Les alios

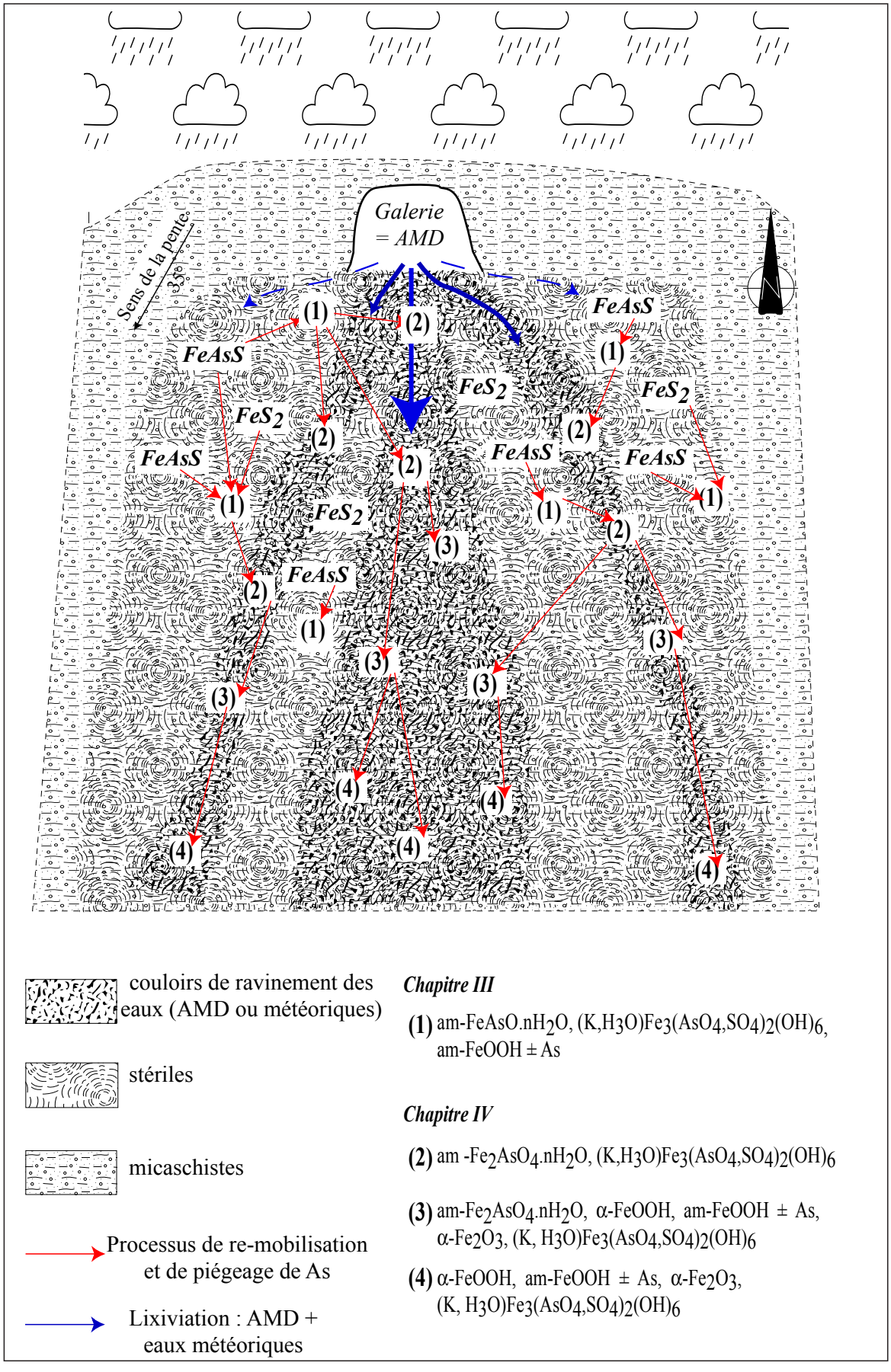


Figure IV.47 : *Enguialès* - Schéma général d'altération des stériles

à ciment ocre situés au sommet de la pente constituent les stériles les moins soumis à l'altération et donc probablement les derniers à avoir été déversés. Ils présentent des teneurs en As supérieures aux alios à ciment rouge situés en bas de la pente. A ce niveau, plus aucun alios à ciment ocre n'a été observé car toute la phase résineuse constitutive de ce ciment a été entièrement altérée par relargage de As. Les alios présentant la superposition des deux types de ciment (ciment rouge sur ciment ocre) sont des formations intermédiaires. Il y a donc une forte remobilisation de As avec le temps du fait de l'instabilité du piégeage de As au sein des oxyhydroxydes de fer peu cristallisés.

Le réaménagement de ce site en 1997 a déplacé les phénomènes de lixiviation dus aux AMD vers le nouveau point d'exhaure en aval ; ainsi, il faut savoir si les processus d'altération décrits ci-dessus ont toujours lieu et si les alios permettent un inertage stable de As. Même si le piégeage de As observé précédemment semble important au vu des teneurs mesurées dans les alios, qu'en est-il avec l'évolution des conditions du milieu? Au chapitre V, nous testerons la stabilité du piégeage actuel de As et les possibles évolutions de celui-ci notamment avec les changements des conditions pH. Pour cela, nous nous baserons sur des essais de lixiviation effectués en laboratoire sur les ciments ocres et rouges.

- ***A la Petite Faye***, les conditions de milieu et l'état d'altération des stériles sont différents. Les horizons de la zone 1, compris entre 20 et 80 cm de profondeur, présentent une granulométrie plus grossière que le reste des stériles de cette zone et une forte porosité. Les minéraux arséniés ou plombifères sont uniquement observés ici (cf. chapitre II). De plus, la répartition des porteurs d'arsenic est assez homogène. Contrairement à Enguialès, les phases les plus riches en As et Pb correspondent majoritairement à des minéraux bien cristallisés [$FeAsO_4.2H_2O$ et $PbFe_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$] ; cependant une partie de As et Pb est également piégée au sein d'oxyhydroxydes de fer mal cristallisés ou amorphes ($Fe_7(AsO_4)_3.nH_2O$ et $Fe_x(OH)_y.nH_2O$). Au chapitre V, nous étudierons la stabilité des phases amorphes et cristallisées afin d'estimer si As et Pb sont efficacement piégés, en nous basant sur les résultats d'études antérieures.

Evolution of Arsenic Ironpan Developed within Tailings of a Former Metallic Mine – Enguialès, Aveyron, France *(Soumis à Applied Geochemistry)*

Authors : Alexandra COURTIN-NOMADE*[1,2], Hubert BRIL[1,2], Catherine NEEL[1,2] and Jean-François LENAIN[1].

[1] Laboratoire d'Analyse Structurale et Hydrothermalisme, Université de Limoges, 123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges cedex, France.
[2] UMR 6532 HydrAsa-CNRS, 123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges cedex, France.

Abstract: Arsenopyrite-rich waste from a former metallic mine were spread out over the sloping side of a deep valley after processing. Over the past 30 years, they have been submitted to rainfall and acid water originating from the abandoned mine galleries. This intensive leaching leads to the formation of thin layers of arsenic-iron crusts (named ironpan) on the tailings surface acting as a cement. The ironpans are mainly composed of amorphous arsenate iron hydrates and crystallised materials such as scorodite, jarosite, goethite, hematite. Their characterisation by XRD, SEM, EMPA and Raman microspectroscopy allow (1) to establish their paragenetic succession, (2) to evidence the progressive decrease of their As-content and (3) to emphasise the consequences of the temporary immobilisation of As in the very acidic and oxidized conditions prevailing in such environments.

Keywords: tailings, ironpan, arsenic, iron oxyhydroxides, Raman microspectroscopy.

Introduction

Sulphide oxidation is large-scale process occurring in mine waste deposits. It induces the acidification of surface and groundwater, called “acid mine drainage” (AMD) and the release of potentially toxic elements from the metal ore (Johnson and Thornton, 1987; Webster *et al.*, 1994). Nevertheless, some of these elements can be temporarily fixed in different ways:

precipitation as oxides, hydroxides or sulphates (Herbert, 1997), and adsorption onto different materials (Bigham *et al.*, 1990; Karathanasis and Thompson, 1995).

Due to its presence as a high-grade element accompanying many types of ore deposits (Au, W, Sb, Zn ores), arsenic is present in numerous mining areas. Because of its toxicity, its solubility has been extensively studied (e.g. Azcue *et al.*, 1994; Hunt and Howard, 1994; Roussel *et al.*, 2000). Richardson and Vaughan (1989) studied the early stages of arsenopyrite oxidation by spectroscopic investigations and Nesbitt *et al*. (1995) underlined that the three constituents of this mineral are oxidized at different rates. According to local chemical conditions, As, Fe and S may be exported in drainage waters (Nesbitt *et al.*, 1995; Savage *et al.*, 2000), precipitated as authigenic minerals (Scott, 1987; Jambor, 1999) or amorphous material or can be adsorbed onto iron oxides, hydroxides, or suspended material (Pierce and Moore, 1982; Tsung-Hui *et al.*, 1994; Manning *et al.*, 1998). Knowledge of As speciation and successive oxidation states is thus required for predicting the later remobilization of this element.

Enguialès mine tailings were chosen for this study because of their high initial As content, the acidity of the local stream (pH<3.5) and the large quantities of exported iron oxyhydroxides. Moreover, As-rich iron cements are well developed as weathering crusts within the dumps.

The objectives of this paper are (i) to study the As-Fe concentrations in these crusts, (ii) to characterise the mineralogical form of these products (iii) understand the different stages of their formation, (iv) to test their stability in order to forecast the As release induced by leaching of the tailings.

Materials and Methods

Field study. The Enguialès tungsten deposits, located near the Lot river, belong to «La Châtaigneraie» district in the southern part of the French Massif Central. C. Derré, (1983)

showed evidence of multi-stage vein deposit composed of bismuthinite, arsenopyrite, chalcopyrite, pyrite, muscovite and ferberite in a quartz gangue; the economic mineralization consisted of wolframite, scheelite, pyrite and arsenopyrite.

The mining activity ended in 1979 and 180 000 m^3 of arsenopyrite-rich waste (100 to 300 ppm of As) were abandoned on the bedrock made of micaschists. The tailings spread out along a steep slope (~35°) covering 22 500 m^2 (Fig. 1). For 20 years, they have been ravined by rainfall and drained by very acidic surface waters (pH ~ 2.6) coming from the mine galleries. In 1997, some remediation work was undertaken, which consisted only of collecting underground waters originating from the former galleries and gathering them in one dewatering. The entrance to these galleries was then sealed.

Sampling. Decimetric-thick indurated layers were found in the most recent-gullying within the waste or within the pile of tailings (Fig. 2). They are rich in iron and have a yellow-brown to red colour (Table 1). According to their position in the slope, these crusts were named ironpan by reference to their composition. Two main colours of cement were observed, a red cement and an ochre one, always found in the same order : the red one is systematically found above the ochre one (Fig. 2). In the gullies, the red one is directly in contact with atmospheric conditions whereas in the pile of tailings, it is located in zones where permeability is high due to a coarse granulometry.

Three representative samples of various textures and colours were collected from different places within the tailings (Fig. 1) : R_f is a fine-grained red cement, R_c is a coarse-grained red cement and O_c is a coarse-grained ochre one. A sample of the non-hardened tailings was also analysed in order to find out the bulk waste composition.

Analytical methods. After collection, the samples were air-dried at room temperature. A fraction of each sample was gently ground in a mortar to less than 2 mm. Chemical and mineralogical analyses were performed by ICP-MS/AES, AAS flame or furnace mode (Varian spectrAA-800 Zeeman) and X-ray diffraction. The powder XRD analyses used CuKα radiation and a Siemens D5000 diffractometer equipped with a diffracted-beam graphite monochromator to remove the fluorescence effect. XRD patterns were collected from 4 to 80°2θ with a 0,04°2θ step and 20-s count time per step.

A part of the collected ironpan was prepared as thin sections. The material was then hardened with a paste in order to strengthen its cohesion. The morphological analyses were carried out by optic microscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM) equipped with an Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) system. Micro-morphological analyses were performed on (i) cemented material, (ii) magnetically separated and hand-picked Fe-oxides and (iii) thin sections.

The ironpans characterisation was completed by electron microprobe analysis (EMPA - cameca probe SX-50) and Raman microspectroscopy (XY 800 Dilor). The radiation source for Raman spectroscopy was a green laser with low energy output, about 5 to 10 mw, to avoid local heating in the sample. The scans were usually collected from 60 to 1579 cm^{-1} and from 3000 to 3900 cm^{-1}, with a scan time of 15 minutes (300s per window).

Results

Ironpans chemistry and petrography. ICP chemical analyses on non-indurated tailings indicate a predominance of SiO_2 (about 75%). Iron and arsenic total concentrations were respectively 3.76% (Fe_2O_3) and 139 ppm (As) whereas they were higher for the fine fraction (<2mm): 5.31% (Fe_2O_3) and 282 ppm (As) (Table 1).

Ironpans are composed of millimetric to centimetric fragments of quartz, other silicates or micaschists resulting from crushing of ore (Fig. 2) poorly cemented by Fe-oxides. The chemical composition of the cements varied for the three collected samples (Table 1).

SEM morphological studies made on the raw samples show four Fe and/or As-Fe bearing phases : (i) In the fine-grained red sample R_f (Fig. 3) As-rich acicular crystals of jarosite were present everywhere on the sample surface. Also present in the coarse-grained red sample Rc, these sulfates coated the primary minerals. However, in this sample As was not detected by EDS unlike the R_f sample; (ii) In samples R_c and O_c, framboïdal aggregates were observed, these were composed of an agglomeration of As-Fe rich needle shaped crystals (Fig. 4a & c); (iii) An amorphous gel, showing the typical mudcrack-type texture that develops from dehydration in samples O_c and R_c. This gel was considered amorphous by reference to its aspect under optical microscopy and SEM. It was mainly composed of Fe with minor amounts of As and S (Fig. 4b & c); (iv) Iron-bearing rods were developed on this gel as well as As-bearing framboïdal aggregates (Fig. 4b & c).

Optical microscopy observations on thin sections were performed in order to clarify the texture and the relationships between the recognised mineral phases in these ironpans. Coarse fragments of gangue minerals or ore residues were coated by five types of phase present in various amount in all samples (Table 2). These unidentified phases were classified, based on colourimetric and textural characters: (a) resinous, (b) fleecy, (c) yellow, (d) red and (e) dark-reddish phases; (a), (d) and (e) were the most abundant. EDS analyses performed on these different phases show the predominance of iron but they often contained As too. SEM cartography (Fig. 5) showed their different chemical compositions and a strong As/Fe correlation, particularly in the resinous phase. SEM observations also revealed further information about the relationships between the above defined phases and the other identified minerals. Quartz shows fissural voids filled with either iron oxyhydroxides (red or dark

reddish phases) or by the resinous phase. The red and dark-reddish phases often rhythmically presented botryoidal minerals, probably goethite and hematite (concentrically banded spheroidal masses) (samples R_c and R_f). The red phase also presented subparallel aggregates and radial growths, especially in sample R_f, i.e. the successively encrusting layers tended more and more to lose their radial texture to become layers of parallel fibers (Ramdohr, 1969). We also noted that these iron oxyhydroxides were sometimes surrounded by jarosite. Only a few traces of jarosite were identified: because of its frailty, the jarosite was probably broken off during the preparation of the thin sections. In the case of sample O_c, the resinous phase always encrusted the red and dark reddish phases. This resinous phase had desiccation cracks characteristic of former gel precipitation, as did the yellow phase. The yellow phase also presented zoned structures. Finally the primary and authigenic minerals were sometimes completely surrounded by the fleecy phase as observed in sample R_f.

Mineralogy. *Well identified phases:* Microscopical observations already allowed us to identify the primary ore (quartz, muscovite, tourmaline, chlorite). In addition, X-ray diffractograms of the three magnetically separated samples indicated the presence of wolframite and anatase which were also common in the ore and surrounding rocks (Fig. 6). The other peaks can be attributed to the authigenic cements and correspond to sulphates and oxides crystallised to different stages: Sample R_c contained jarosite ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$), samples R_f and O_c jarosite and goethite (α-FeOOH).

Raman microspectroscopy provided more precise information on crystallisation over short or intermediate crystallographic ranges. Raman microspectroscopy does not require any sample preparation, is precise (analysis on 1µm diameter, 4 µm in thickness) and gives structural information. The identification of the above mentioned phases was made or confirmed by this technique (Table 3). Thus goethite was identified as the main constituent of the red and the

yellow phases. Moreover goethite was defined as a hydrated form (limonite). In sample R_f it was associated with lepidocrocite (γ-FeOOH) which presented the radial texture observed previously. The hypothetical presence of questioned hematite was confirmed by Raman microspectroscopy and appeared to be the main constituent of the dark reddish phase along with α-FeOOH. Well crystallised jarosite was identified and appeared as a light yellow crystal. Anatase, ilmenite and wolframite were also recognised as well as some traces of Bi-bearing phases as waylandite ($BiAl_3(PO_4)_2(OH)_6$). Well crystallised scorodite ($FeAsO_4.8H_2O$) was sometimes observed in sample R_c. The same observations can be made concerning arsenopyrite and pyrite. Finally the resinous phase (which contained the highest concentration of As) shows large spectral lines with peaks, ranging from 850 to 880cm^{-1} ,characteristic of arsenate. However, their large width seems to indicate that these arsenate were not well crystallised. Raman microspectroscopy analyses on the fleecy phase showed no peak indicating that it is mainly composed of amorphous or poorly crystallised material.

Amorphous or supposed phases: Beyond identification of minerals by XRD or Raman microspectroscopy, all the defined phases were not well identified. EMPA analyses coupled with statistical methods allowed us to estimate potential mineral phases or to confirm that these phases were amorphous.

EMPA analyses indicated that all these phases were highly hydrated with a Loss of Ignition (LOI) of about 25-35%. In a general way our optical classification was confirmed by microprobe analyses. An overview of the compositions obtained by EMPA analyses of the different defined phases is given in table 2. Interpretation of these data are based on Kernel density estimation (Wand and Jones, 1995) of the concentrations variables. This was performed on log ratios in order to avoid sub-composition variation (Aitchison, 1986). We

searched for density peaks that may have corresponded to the predominant valence ratio of the elements constituting the minerals.

The density estimate of the log ratio Fe/As, concerning the five optically defined phases, indicated that they all presented well defined chemical compositions except the fleecy phase. In terms of ratio, Fe/As was the most discriminant according to the optical classification, i.e. the ratio for which each phase was the most homogeneous and the best differentiated in colour. Only 59% and 62% of the fleecy and the red phases analyses respectively are well classified (Table 4) unlike the other phases EMPA analyses were quite well classified. It indicates that the resinous phase was the most As-rich phase with a composition close to $Fe_7(AsO_4)_4(OH)_9$. The different phases could be classified from the highest to the lowest As concentrations: resinous>yellow>fleecy>red>dark reddish. This classification was confirmed by the density function estimate of the log ratio Fe/As (Fig. 7). Some of the peaks observed on the density function estimate, difficult to identify as being mineral, could just have corresponded to an artifact created by the misclassified data. In this way, the distinction between the red and dark reddish phases appeared to be ambiguous (Fig. 7). The concretionnal texture of these phases does not allow precise discrimination. We noticed that a part of the fleecy phase population was dispersed and could have been attributed to a misclassification. Nevertheless, EMPA analyses indicated that, despite the non-negligible concentrations in As (5.77 ± 2.7 %wt.) and Fe (26.65 ± 7.51 %wt.), this phase was also rich in Al (2.86 ± 2.8 %wt.) and Si (3.76 ± 4.5 %wt.) which may indicate the presence of clays.

In short, the variability of data can be interpreted as several sources of error due to variability in composition, substitutions, solid-solutions, a too large window measurement compared to the crystal size. Despite these observations, the contribution of the optical classification appears to be essential.

Discussion

The Enguialès ironpans, either on the surface or buried, correspond to oxidized layers referred to as paleosurfaces (Jambor, 1994). They are a good indicator that sulphide oxidation began long before the mine was decommissioned. From the time of the remediation works in 1997, the leaching of the studied ironpans, which currently correspond to "weathering crusts", has been due only to meteoric runoff.

Cement formation. *Cementing processes:* Few traces of primary sulphides were observed especially in the ochre cement. This observation infers that their oxidation, by AMD and by the surface waters, allowed the release of the greatest part of S, As, Fe throughout the dumps. A certain amount of these elements was exported by the local stream whereas the ironpans contributed to the immobilisation of other quantities. Under different redox conditions, the seepage by As-Fe-rich waters in the dumps entailed the precipitation of authigenic phases which cemented the tailings. Their evolution lead to the formation of two main kinds of cements: the ochre one that was always located under the red one. Although these ironpans present obvious Fe/As association, they differ widely in their mineralogical and chemical compositions. They present very different As concentrations and Fe/As ratios.

Eh/pH conditions: Identified authigenic mineral phases were iron sulphates, iron oxyhydroxides, arsenate iron hydroxides and numerous iron-dominant amorphous or poorly crystalline phases. Oxidation of pyrite and arsenopyrite in a silicated environment produces mainly goethite and jarosite but the latter may be transformed subsequently into goethite or a goethite-hematite association (Sornein, 1980; Kosakevitch, 1981). Indeed, hematite is usually associated with other iron oxides, mainly with goethite (Cornell and Schwertmann, 1996). Both thermodynamic and experimental data indicate that goethite and hematite are the most stable Fe^{III} oxide phases (Cornell and Schwertmann, 1996) and that jarosite is a "hardly

soluble phase" (Alpers *et al.*, 1989). These three minerals can persist together under surface conditions after long exposure even if the pH conditions required for jarosite precipitation disappear (Nordstrom and Munoz, 1986; Stahl *et al.*, 1993). Conversely, Krause and Ettel (1988) showed a relatively high solubility of apparently amorphous Fe-As precipitates (which could be close to the composition of our resinous phase) with $-\log C_{As(V)}$ ranging from 3.5 to 4 $mol.L^{-1}$ at pH 3.

At Enguialès, the formation of jarosite in all samples was in agreement with field observations of acidic conditions. The presence of goethite, which can precipitate and persist for a large range of pH/Eh, was also consistent with the actual pH/Eh conditions. These ironpans were composed of the ochre and the red cement that had phases with different stability properties. Jarosite, goethite and hematite were the main constituents of the red cement, which always undergoes leaching, but they are considered to be thermodynamically stable under current conditions. Conversely the leaching of the ochre cement, mainly composed of the As-rich resinous phase, appeared to be unstable under the acidic conditions measured at Enguialès (pH ~ 2.6) and lead to considerable release of As into surface waters.

As-bearing phases: Arsenic is co-precipitated or adsorbed on to several phases as well as on to identified minerals. It can be adsorbed on jarosite or, as suggested by Scott (1987) for the alunite-jarosite family, can substitute for SO_4 in the mineral lattice. Arsenic is also associated with all other iron oxyhydroxides. This affinity is well documented; indeed As can form mono- or bidentate complexes with α-FeOOH as shown by FTIR or EXAF investigations (Lumdson *et al.*,1984; Savage *et al.*, 2000). At Enguialès, Jarosite, determined by XRD and SEM, often contained arsenic (As ~ 2%wt.). As for goethite, its Raman spectra presented wider peaks than for a "pure" goethite which can indicate that (i) goethite was poorly crystallised or (ii) that arsenic was trapped in the goethite structure. EMPA data show that

compositions of As-enriched goethite and hematite were variable. Kosakevitch (1981) also observed this fact for co-precipitated minerals in a subsurface environment (e.g. the gossan deposits in Um ad Damar, Arabia). Indeed As concentration in hematite (As = 1.42 ± 1.2 %wt.) was lower and less homogeneous than in goethite (As = 3.22 ± 1.72 %wt.). According to its crystallinity, statistical results suggests that goethite can be a reasonably good sink for As.

In the two main kinds of ironpans (ochre or red), As was present as well crystallised arsenate species such as scorodite or as poorly crystallised phases (As = 17.07 ± 5.09 %wt.). In the fleecy phase, arsenic was also found in minor quantities (As = 5.77 ± 2.7 %wt.). Moreover As was associated with clay minerals, (particularly with chlorite as was suspected by EMPA analyses and Raman microspectroscopy) which could be a good sink for As, (Yan-Chu, 1994) or with iron oxyhydroxides.

Cement stability. The previous observations lead us to point out the importance of the amorphous phases in As trapping. In order to understand the behaviour of As in the different phases identified, a paragenetic succession was establish based on their geometrical relationship. The knowledge of the capacity of the different phases to trap As and their stability in current conditions coupled with the paragenetic succession gave us information on As behaviour from the oxidation of the sulphide until its final mineralogical form. This latter phase which was leached the most in the system, was the most susceptible to be destabilise and so release As.

As seen by SEM and microscopic observations, three main kinds of ironpan phases could be pointed out: the resinous, the red and the dark reddish phases. At Enguialès, sulphide deposition was the last event in the ore deposition and arsenopyrite preceded pyrite (Derré, 1983). The resinous phase appears to have been the first stage after the oxidation of the

sulphides. From SEM observations it was established that the resinous phase was the first alteration product of arsenopyrite. As indicated by EMPA data, its mudcrack-type texture as well as its relative homogeneity in composition also suggested its rapid re-precipitation from As-Fe rich waters. Thus it confirms that it represented the first step of As-Fe immobilisation as recorded by Roussel *et al.* (1999) in a former gold mine's tailings. The resinous phase was also present as a coronitic association and filled the cracks of the slightly altered sulphides (arsenopyrite or early-altered pyrite). This phase could also fills the cracks in the quartz or surround other gangue minerals. It was predominantly found in the ochre cement (i.e. at the ironpans' base).

The red and the dark reddish phases corresponded to the most evolved stages. They were together found as traces in the ochre cement. They were encrusted by the resinous phase and also filled the cracks in primary minerals (quartz, muscovite...). But they were the main constituents of the red cement (i.e. in the upper layers of the ironpans) which is more susceptible to be leach. Only the most stable minerals persisted in these upper layers. Indeed, the red and the dark reddish phases mainly corresponded to goethite and to hematite respectively.

With no distinction in their chronological formation, two phases, the yellow and the fleecy, appeared as intermediate terms between the resinous and the red-dark reddish phases. They were mainly observed in the red cement. Textural (observations of collomorphous structure) and mineralogical information indicated that the yellow phase corresponded to an As-rich gel or to a poorly crystallised goethite thus to an intermediate term with the red phase. The fleecy phase seemed to be a mixture between As-rich mineral phases and clays but it cannot be accurately placed in the chronology.

In this way, the general plan proposed for the formation of these ironpans is as follows (Fig. 8): AMD transported elements such as Fe and As issued from sulphides' oxidation (Fig. 8 -

stage 1 & 2). These elements precipitated successively during dry periods first of all as an ochre cement (Fig. 8 - stage 3). With the partial release of arsenic by leaching, some of this cement evolved into a red cement (Fig. 8 – stage 4). This evolution is due to greater leaching of the upper layer. Mineralogical information indicates that As is precipitated and/or adsorbed on to iron oxyhydroxides or sulphates in part but a fraction of As seem to be released and transported by runoff water.

Conclusion

The ability of iron oxyhydroxides to strongly trap arsenic is a well-known process. At Enguialès, As (the most readily oxidized species) and Fe are released from the primary ore and re-precipitated together under different mineralogical forms. This Fe-As re-precipitation leads to the ironpans' formation at one epoch in the tailings evolution. These neo-formed phases present various Fe/As ratios and different stabilities (amorphous gel, poorly crystallised arsenate or secondary minerals as goethite, lepidocrocite, hematite, jarosite). As concentrations in the amorphous products are high (~ 17.07 %wt.) as well as Fe concentrations (~ 22.98 %wt.). However, this first stage in As trapping leads to its progressive release followed by a re-precipitation with other iron oxyhydroxides or iron sulphate. These latter phases act as a quantitatively "weak mineralogical sink" for As e.g. in goethite, As ~ 3.22%wt or in jarosite, As ~ 2%wt.

Under the acidic and oxidized on-site conditions, this evolution from amorphous As-rich phases towards As-poor and ordered structures implies progressive As release. The knowledge of the paragenetic succession seems to be incomplete. In order to better understand why As is released as well as finding out its release kinetics, the way As is trapped by the different minerals or phases must be acquired by structural data (e.g. TEM), especially

on the As-rich amorphous products. *In fine*, these ironpans appear to be only a poor sink for As because of their progressive recrystallisation towards the more stables phases which composed the red cement. Therefore, a study of the hydrological system located downhill from the Enguialès tailings will allow to quantify the actual impact of As release.

Acknowledgements:

We wish to thank Dr. J.M. Bény from the CRSCM-CNRS, ISTO/Orléans, for the Raman microspectroscopy analyses and the PDZR program for financial support. We also thank Pr A. Meunier for reading an early version of the manuscript.

References

Aitchison, J., 1986. The statistical analysis of compositional data. Chapman & Hall (Eds.), 416p.

Alpers, C.N, Nordstrom, D.K., Ball, W.B., 1989. Solubility of jarosite solid solutions precipitated from acid mine waters, Iron Mountain, California, U.S.A. Sci. Géol. Bull. 42 (4) 281-298.

Azcue, J., Muroch, A., Rosa, F., Hall, G., 1994. Effects of abandoned gold mine tailings on the arsenic concentrations in water and sediments of Jack of Clubs Lake, B.C. Environ. Techno. 15, 669-678.

Bigham, J.M., Schwertmann, U., Carlson, L., Murad, E., 1990. A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. Geochim. Cosmochim. Acta 54, 2743-2758.

Cornell, R., Schwertmann, U., 1996. The Iron Oxides, Structure, Properties, Reactions, Occurence and Uses. VCH (Eds.).

De Faria, D.L.A., Venâncio Silva, S., de Oliveira, M.T., 1997. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. J. of Raman spectroscopy 28, 873-878.

Derré, C., 1983. La province à Sn-W ouest européenne. Histoire des divers types de gisements du Massif central, des Pyrénées et du Portugal. Distribution des gisements. Thèse de doctorat, Univ. Paris VI, 2 vol., 345p. + annexes.

Dünnwald, J., Otto, A. 1989. An investigation of phase transitions in rust layers using raman spectroscopy. Corrosion Science 29 (9), 1167-1176.

Griffith, W.P., 1970. Raman Studies on Rock-forming Minerals. Part 2. Minerals containing MO3,MO4, and MO6 Groups. J. Chem. Soc., (A) 286-291.

Herbert, R.B., 1997. Properties of goethite and jarosite precipitated from acidic groundwater, Dalarna, Sweden. Clays and Clay minerals 45 (2) 261-273.

Hunt, L.E., Howard, A.G., 1994. Arsenic Speciation and distribution in the Carnon Estuary following the acute discharge of contaminated water from a disused mine. Marine Pollution Bulletin 28, 33-38.

Jambor, J.L., 1994. Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products in The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes, Short course handbook, Waterloo, Ontario, May 1994, Jambor, J.L., Blowes, D.W., (Eds.) 22, 59-102.

Jambor, J.L., 1999. Nomenclature of the alunite supergroup. Can. Mineral. 37, 1323-1341.

Johnson, C.A., Thornton, I., 1987. Hydrological and chemical factors controlling the concentrations of, Fe, Cu, Zn and As in a river system contaminated by acid mine drainage. Wat. Res. 21, 359-365.

Karathanasis, A.D., Thompson, Y.L., 1995. Mineralogy of iron precipitates in a constructed acid mine drainage wetland. Soil Sci. Soc. Am. J. 59, 1773-1781.

Kosakevitch, A., 1981. Etude morphogénétique des textures de remplacement et de remplissage dans les chapeaux de fer. Rapport BRGM 176p.

Krause, E., Ettel, V.A., 1988. Solubility and stability of scorodite, $FeAsO_4.2H_2O$: New datad and further discussion. Am. Min., 73: 850-854

Lumsdon, D.G., Fraser, A.R., Russel, J.D., Livesey, N.T., 1984. New infrared band assignments for the arsenate ion adsorbed on synthetic goethite (α-FeOOH). J. Soil Sci., 35: 381-386.

Manning, B.A., Fendorf, S.E., Goldberg, S., 1998. Surface structures and stability of Arsenic(III) on goethite: Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. Envi. Sci. Techno 32, 2383-2388.

Myneni, S.C.B., Traina, S.J., Waychunas, G.A., Logan T.J., 1998. Experimental and theoretical vibrational spectroscopic evaluation of arsenate coordination in aqueous solutions, solids, and at mineral-water interfaces. Geochim. Cosmochim. Acta 62 (19/20), 3285-3300.

Nesbitt, H.W., Muir, I.J., Pratt, A.R., 1995. Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water, and implications for mechanism of oxidation. Geochim. Cosmo. Acta 59, 1773-1786.

Nordstrom, D.K., Munoz, J.L., 1986. Geochemical thermodynamics: Palo Alto, Ca., Blackwell Scientific Publications, 477 p.

Pierce, M., Moore, C., 1982. Adsorption of Arsenite and Arsenate on Amorphous Iron hydroxide. Wat. Res. 16, 1247-1253.

Ramdhor, P., 1969. The ore minerals and their intergrowths, Pergamon Press, 1174 p.

Richardson, S., Vaughan, D.J., 1989. Arsenopyrite: a spectroscopic investigation of altered surfaces. Miner. Mag. 53, 223-229.

Roussel, C., Bril, H., Fernandez, A., 1999. Evolution of sulphide-rich mine tailings and immobilization of As and Fe. C.R. Acad. Sci. Paris Earth and Planetary Sciences 329, 787-794.

Roussel, C., Bril, H., Fernandez A., 2000. Involvement in evaluation of environmental impact caused by mine wastes. J. Environ. Qual. 29 (1), 182 - 188

Sasaki, K., Tanaike, O., Konno, H., 1998. Distinction of jarosite-group compounds by raman spectroscopy. Can. Mineral. 36, 1225-1235.

Savage, K.S., Tingle, T.N., O'Day, P., Waychunas, G.A., Bird, D.K., 2000. Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California. Applied Geochem. 15, 1219-1244.

Scott, K.M., 1987. Solid solution in, and classification of, gossan-derived members of the alunite-jarosite family, northwest Queensland, Australia. Am. Mineral. 72, 178-187.

Serna, C.J., Parada Cortina, C., Garcia Ramos, J.V., 1986. Infrared and Raman study of alunite-jarosite compounds. Spectrochim. Acta, 42A (6), 729-734.

Sornein, J.F., 1980. Altération supergène de minéralisations ferrifères: les chapeaux de fer du gisement de sidérite de Batère et du gisement de pyrite de Sain Bel. Thèse doct. Ing. E.N.S.M., Paris, 180 p.

Stahl, R. S., Fanning, D. S., James, B. R., 1993. Goethite and jarosite precipitation from ferrous sulfate solutions. Soil Sci. Soc. Am. 57, 280-282.

Thibeau, R.J., Brown, C.W., Heidersbach, R.H., 1978. Raman spectra of possible corrosion products of iron. Applied spectroscopy 32 (6), 532-535.

Thierry, D., Persson, D., Leygraf, C., Delichere, D., Joiret, S., Pallotta, C. Hugot-LeGoff, A., 1988. In situ Raman spectroscopy combined with X-ray photoelectron spectroscopy and nuclear microanalysis for studies of anodic corrosion film formation on Fe-Cr single crystal. J. Electrochem. Soc. 135, 305-310.

Tsung-Hui, H., Shang-Lien, L., Cheng-Fang, L., Dar-Yuan, L., 1994. Characterization of arsenate adsorption on hydrous iron oxide using chemical and physical methods. Colloids and Surfaces A: Physiochem. Eng. Aspects 85, 1-7.

Wand, M.P., Jones, M.C., 1995. Kernel smoothing. Chapman & Hall (Eds), 212 p.

Webster, J.G., Nordstrom, D.K., Smith, K.S., 1994. Transport and natural attenuation of Cu, Zn, As, and Fe in the acid mine drainage of Leviathan and Bryant Creeks. In Alpers, C.N., Blowes, D.W. (Eds), Environmental Geochemistry of sulfide oxidation. Am. Chem. Soc. Symp. Series 550, 244-260.

Yan-Chu, H., 1994. Arsenic distribution in soils. In: Arsenic in the Environment, part I : Cycling and Characterization. Eds. Wiley, Jerome O. Nriagu, Series Editor, 34-36.

Figure captions

Figure 1 : Site map and main sampling points with Rf: fine-grained red cement; Rc: coarse-grained red cement; Oc: coarse-grained ochre cement.

Figure 2 : Ironpan developed in a recent gully: (a) Ironpan profile showing the organisation of the different cements. The coarse grains are consolidated by the red or the ochre cements; (b) photograph of the red cement under lens.

Figure 3: SEM secondary electron image of acicular crystals of jarosite with its associated EDS spectrum (sample 99E103).

Figure 4: SEM secondary electron images of (a) As-Fe rich framboidal aggregates; (b) As-Fe amorphous gel showing desiccation cracks; framboidal aggregates and iron-bearing rods were developed on its surface, (c) framboidal aggregates on the surface of the amorphous gel developed on quartz grain.

Figure 5: Transmitted light photomicrograph of, and X-ray images (SEM) of back scattered electron (BSE), silicium (Si), potassium (K), iron (Fe), and arsenic (As) in sample 99E53. It gives evidence of the differences in chemical composition between the three defined cements and the strong association of As with Fe especially in the resinous cement.

Figure 6: XRD spectra of the three samples; Cl=Chlorite; M=Muscovite; T=Tourmaline; Q=Quartz; G=Goethite; W=Wolframite; A=Anatase; J=Jarosite.

Figure 7 : Density function estimate of Log Fe/As.

Figure 8 : Proposed ironpans development plan in Enguialès mine’s tailings.

Table 1: Main characteristics of the three selected samples; Chemical compositions determined by ICP-AES (or ICP-MS).

Elements	R_c coarse-grained red cement	O_c coarse-grained ochre cement	R_f fine-grained red cement	Non-indurated waste materials	
				Fraction > 2 mm	Fraction < 2 mm
Colour (munsell code)	5 Yr 5/8	10 Yr 7/8	2.5 Yr 3/6	n.a	n.a
Loss of Ignition (%)	25.63	12.62	7.21	1.73	2.64
S_{tot} (%)	2.28	0.83	0.49	0.04	0.14
SiO_2 (%)	15.39	39.39	24.65	79.49	73.18
Al_2O_3 (%)	8.20	15.56	11.08	10.51	13.83
Fe_2O_3 (%)	42.09	17.74	39.53	3.76	5.31
K_2O (%)	1.64	2.34	1.25	1.73	2.24
MgO (%)	1.53	1.48	1.58	0.95	1.24
Na_2O (%)	0.16	0.46	0.25	0.30	0.40
CaO (%)	n.d.	0.13	0.14	0.16	0.21
P_2O_5	0.18	0.19	0.72	n.d.	n.d.
TiO_2	0.57	0.64	0.66	n.d.	n.d.
MnO	0.23	0.05	0.33	n.d.	n.d.
W (ppm)	5650	1607	32052	1387	759
As (ppm)	40304	57550	13446	139	282
Bi (ppm)	680	685	1413.21	n.a	n.a
Pb (ppm)	96	207.801	184	20.80	37.30
Zn (ppm)	110	90.96	200	50.80	58.30
Cu (ppm)	105	58.73	654	41.80	38.38

n.d.: not detected
n.a.: not analysed

Table 2: As and Fe mean values measured in the different phases expressed in wt.% or in mole number (in parenthesis); N: number of analysis*; SD*: Standard deviation, LOI: Loss of ignition in %.

	Resinous phase N=218	Fleecy phase N=91	Yellow phase N=33	Red phase N=267	Dark reddish phase N=90
As	17.07	5.77	9.66	3.22	1.42
	(0.228)	(0.077)	(0.129)	(0.043)	(0.019)
SD	5.09	2.7	1.72	1.72	1.2
Fe	22.98	26.65	29.84	43.89	51.82
	(0.419)	(0.486)	(0.544)	(0.786)	(0.928)
SD	5.43	7.51	7.79	7.95	8.38
LOI	32.8	35.9	25	29	28

Table 3: Minerals detected by Raman microspectroscopy.

Sample	Phase	Mineral	Spectral lines observed (cm^{-1})	Reference (cm^{-1})
R_c				
	Black grain	Wolframite	92-175-211-270-298-353-400-542-694-775-880	400-770-880 (4)
	Red	Goethite	244-299-397-551-680-974-1128-1279-1324	248-303-397-485-554-680-1002-1120-1255 (2)
	Black grain	Ilménite	163-257-335-458-585-684	
	Black grain	Pyrite	344-380-434	347-382-434 (9)
	Dark reddish	Hematite	222-292-408-470-614-657-1317	225-247-299-412-500-613-1300 (5)
	Red	Goethite	250-299-396-477-554-682-993-1125-1291-3142	248-303-397-485-554-680-1002-1120-1255 (2) / 298-397-414-474-550 (3)
	Red	Goethite + Bi, As, Al, Fe, P rich phase	99-139-183-192-220-262-301-329-396-444-479-562-623-689-783-868-1004-1102-1303	248-303-397-485-554-680-1002-1120-1255 (2)
	Red	Scorodite	82-96-107-143-153-172-181-190-214-240-276-292-315-339-383-416-487-551-616-687-800-809-831-892-2952-3049-3204-3510	81-94-104-117-132-142-153-169-180-213-219-234-250-275-291-313-337-376-381-389-421-450-484-620-799-806-828-872-889-3035-3512 (8)
O_c				
	Resinous	Arsenate	250-509-684-807-881	(6)
	Red	Goethite + As	85-237-295-393-471-550-685-824-986-1113-1295	248-303-397-485-554-680-1002-1120-1255 (2)
	Yellow	Goethite	91-250-301-396-483-556-696-995-1129-1302	248-303-397-485-554-680-1002-1120-1255 (2)
	Resinous	Arsenate	489-670-855 (large lines as glasses)	(6)
	Black grain	Anatase	143-197-314-394-515-637-793	143-196-319-395-514-637-795 (9) / 144-197-400-515-519-640 (4)
	Black grain	Wolframite	92-132-178-209-271-329-400-502-691-772-880	329-400-428-452-700-772-812-881 (4)
R_f				
	Red	Lepidocrocite + As	144-217-251-308-347-374-526-626-651-1062-1084-1296-2884	255-380-528-654-4054-1307 (2) / 252-380 (3)
	Dark reddish	Hematite	83-218-285-397-482-590-642-690-1085-1299	219-236-282-295-396-492-596-1300 (1 & 5)
	Red	Goethite	86-244-250-301-397-480-554-690-997-1108-1308	248-303-397-485-554-680-1002-1120-1255 (2)
	Red	Jarosite	138-168-222-236-259-298-311-354-431-449-571-623-640-706-842-1005-1010-1090-1098-1117-1154-1185-3415-3623-3654	223-301-357-434-453-576-624-1006-1102-1153 (10) / 442-560-625-1015-1112-1161 (7)

(1) de Faria et al., (1997), (2) Dünnwald & Otto (1989), (3) Thibeau et al., (1978), (4) Griffith (1970), (5) Thierry et al., (1988), (6) Myneni et al., (1998), (7) Serna et al., (1986), (8) Moelo, Y. (personal communication) (9) Bény, J.M. (personal communication) (10) Sasaki et al., (1998)

Table 4: Classification matrix (number of analyses for each phase which are well classified) and Fe/As ratio for each phase; % correct corresponds to the percent of the well classified analyses regarding the considered phase.

	Fleecy phase	Yellow phase	Resinous phase	Red phase	Dark reddish phase	% correct	Fe/As
Fleecy phase	55	24	2	9	1	60	5.5
Yellow phase	5	27	1	0	0	82	3.8
Resinous phase	0	12	206	0	0	94	1.7
Red phase	54	4	0	165	44	62	20.1
Dark reddish phase	2	1	0	19	68	76	81.4
Total	116	68	209	193	113	75	

Figure 1 : Site map and main sampling points with Rf: fine-grained red cement; Rc: coarse-grained red cement; Oc: coarse-grained ochre cement.

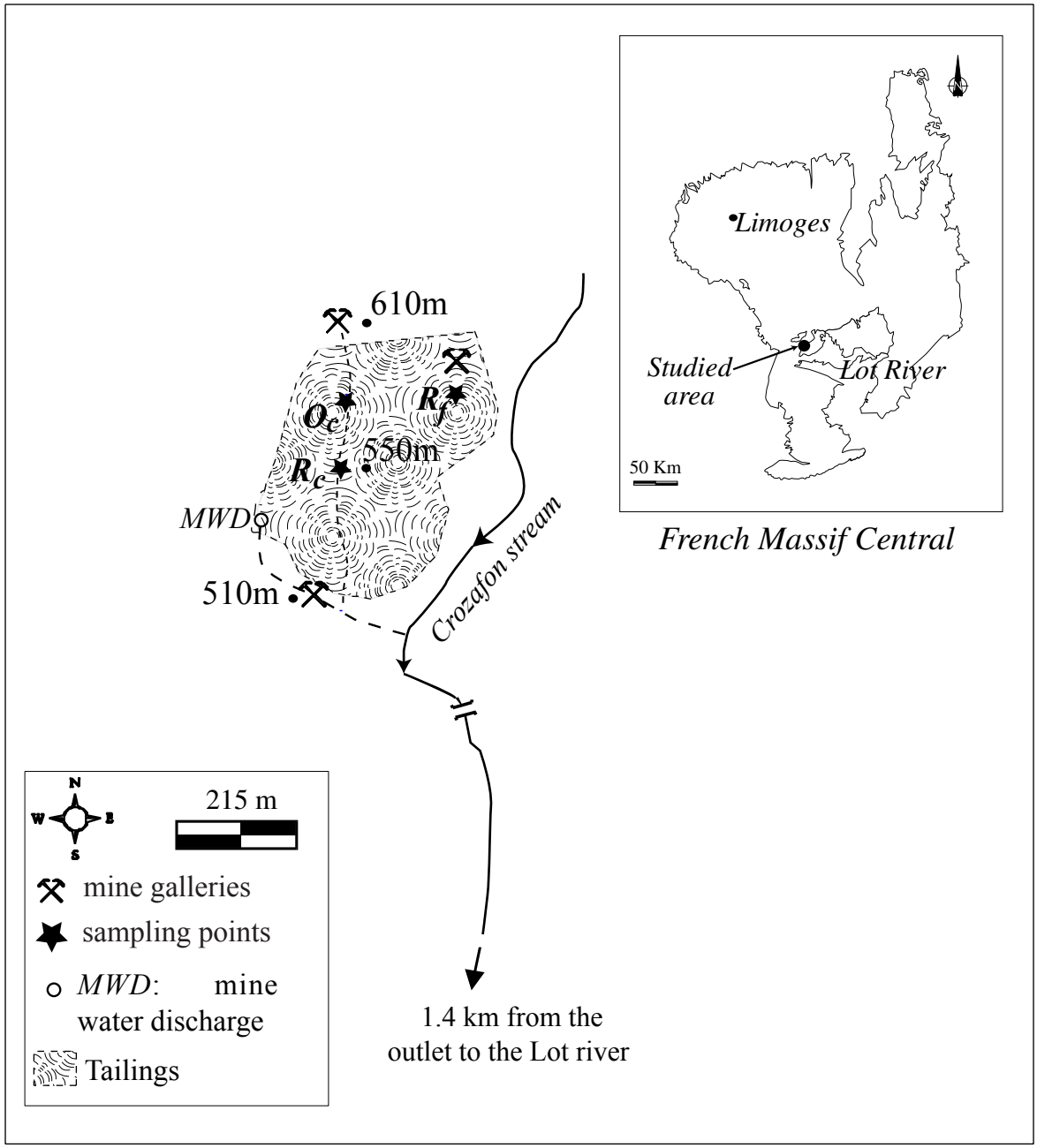


Figure 2 : Ironpan developped in a recent gully: (a) Ironpan profile showing the organization of the different cements. The coarse grains are consolidated by the red or the ochre cements; (b) photography of the red cement under lens.

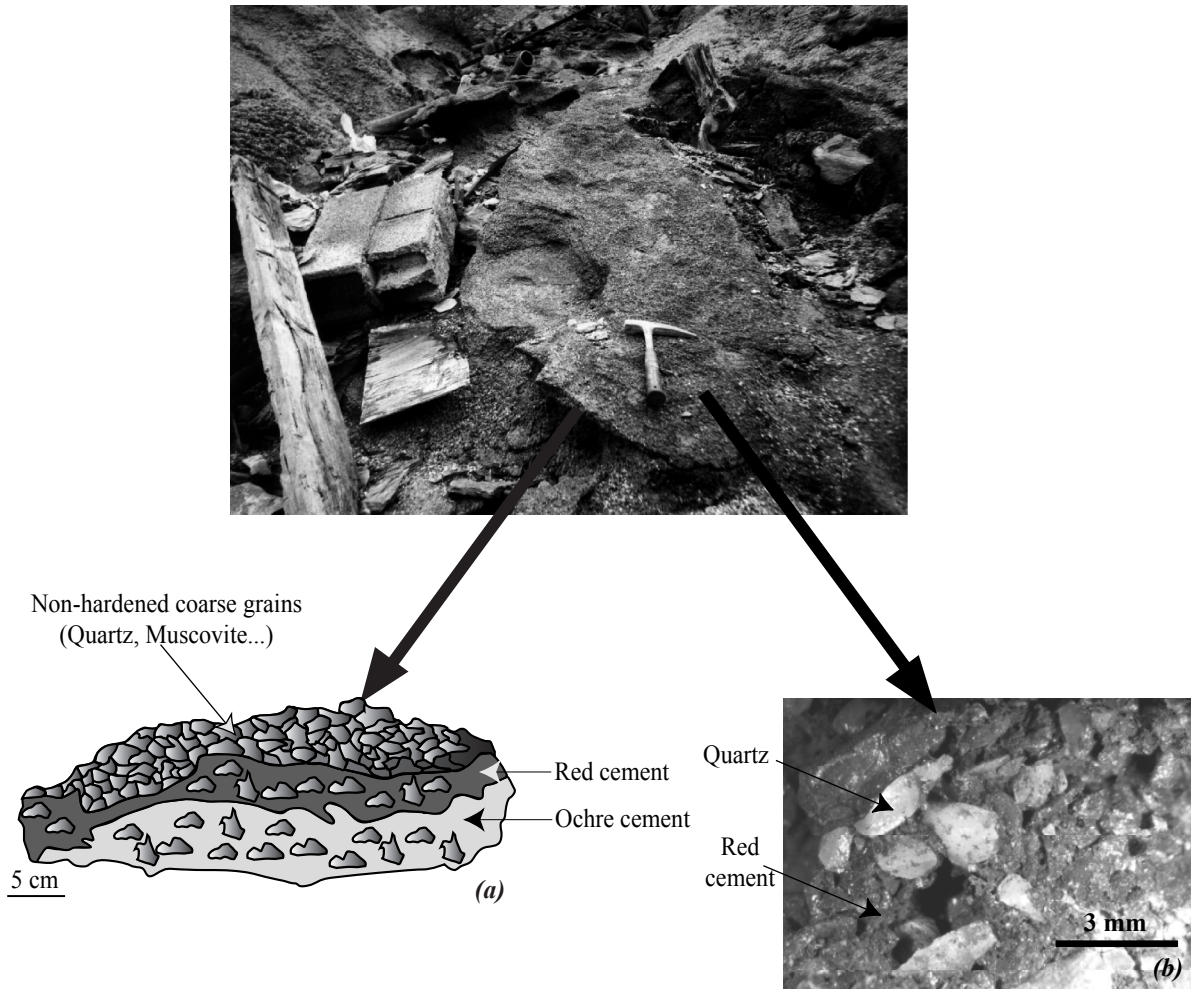


Figure 3: SEM secondary electron image of acicular crystals of jarosite with its associated EDS spectrum (sample 99E103)

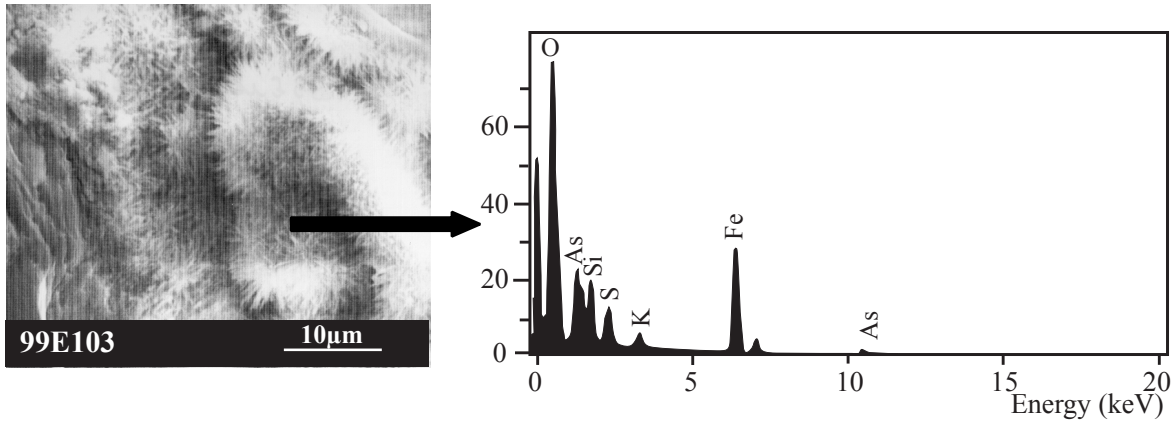


Figure 4: SEM secondary electron images of (a) As-Fe rich framboidal aggregates; (b) As-Fe amorphous gel showing dessication craks; framboidal aggregates and iron-bearing rods were developped onto its surface, (c) framboidal aggregates onto the surface of the amorphous gel developped on quartz grain.

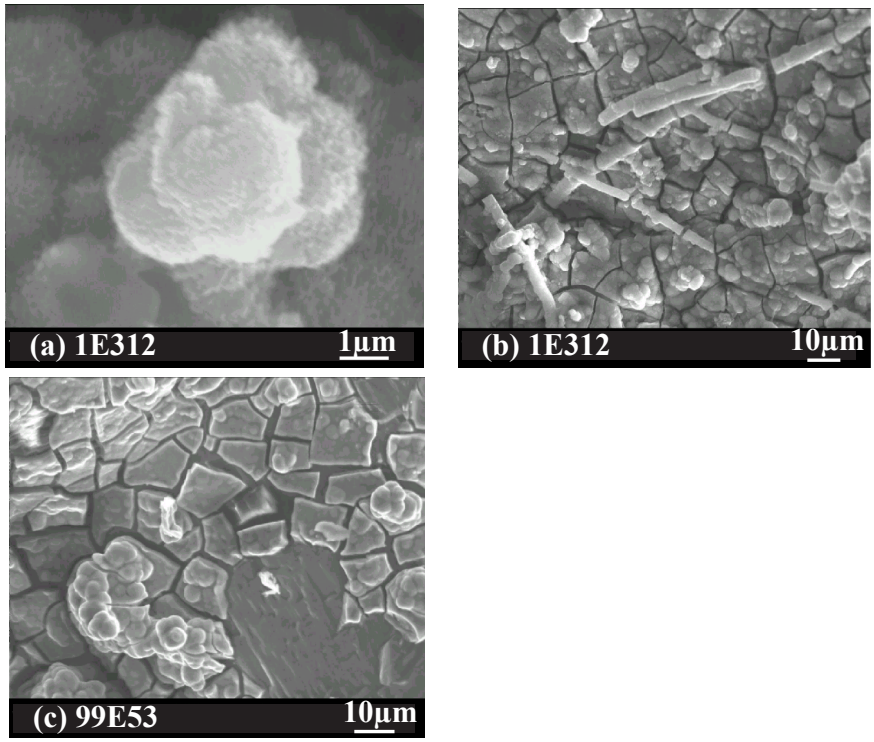


Figure 5: Transmitted light photomicrograph of, and X-ray images (SEM) of back scattered electron (BSE), silicium (Si), potassium (K), iron (Fe), and arsenic (As) in sample 99E53. It underscores the differences in chemical composition between three defined phases and the strong association of As with Fe especially in resinous phase.

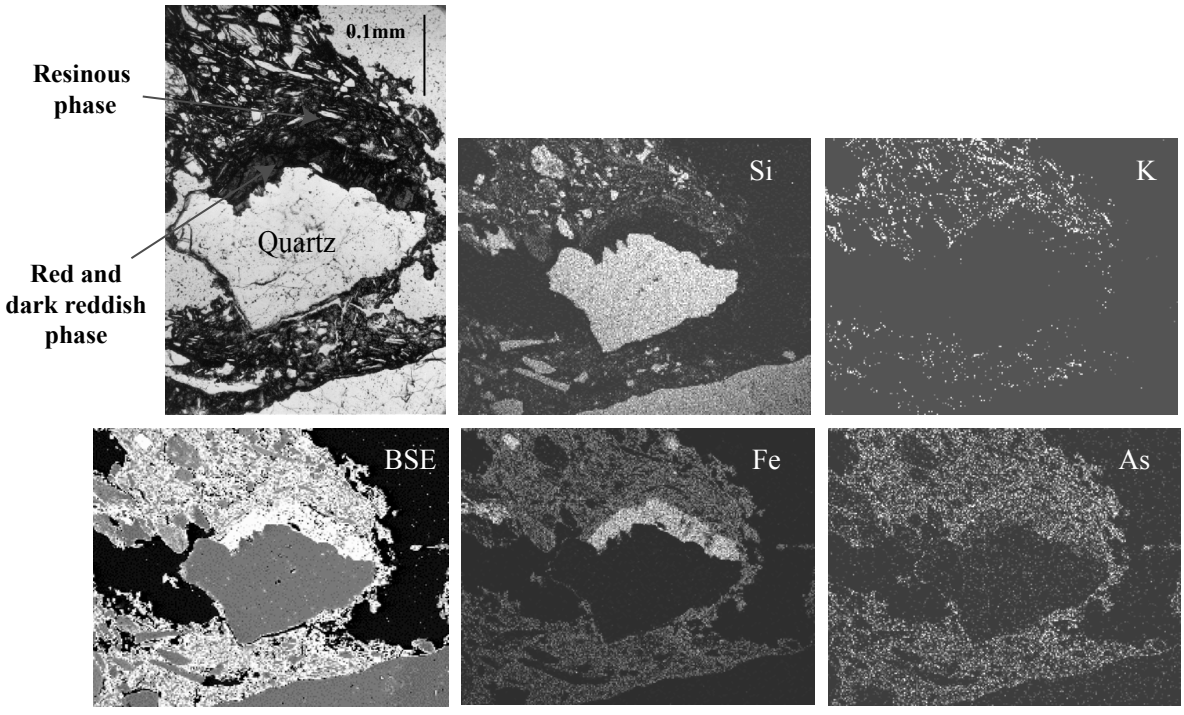


Figure 6: XRD spectra of the three samples : Cl=Chlorite; M=Muscovite; T=Tourmaline; Q=Quartz; G=Goethite; W=Wolframite; A=Anatase; J=Jarosite

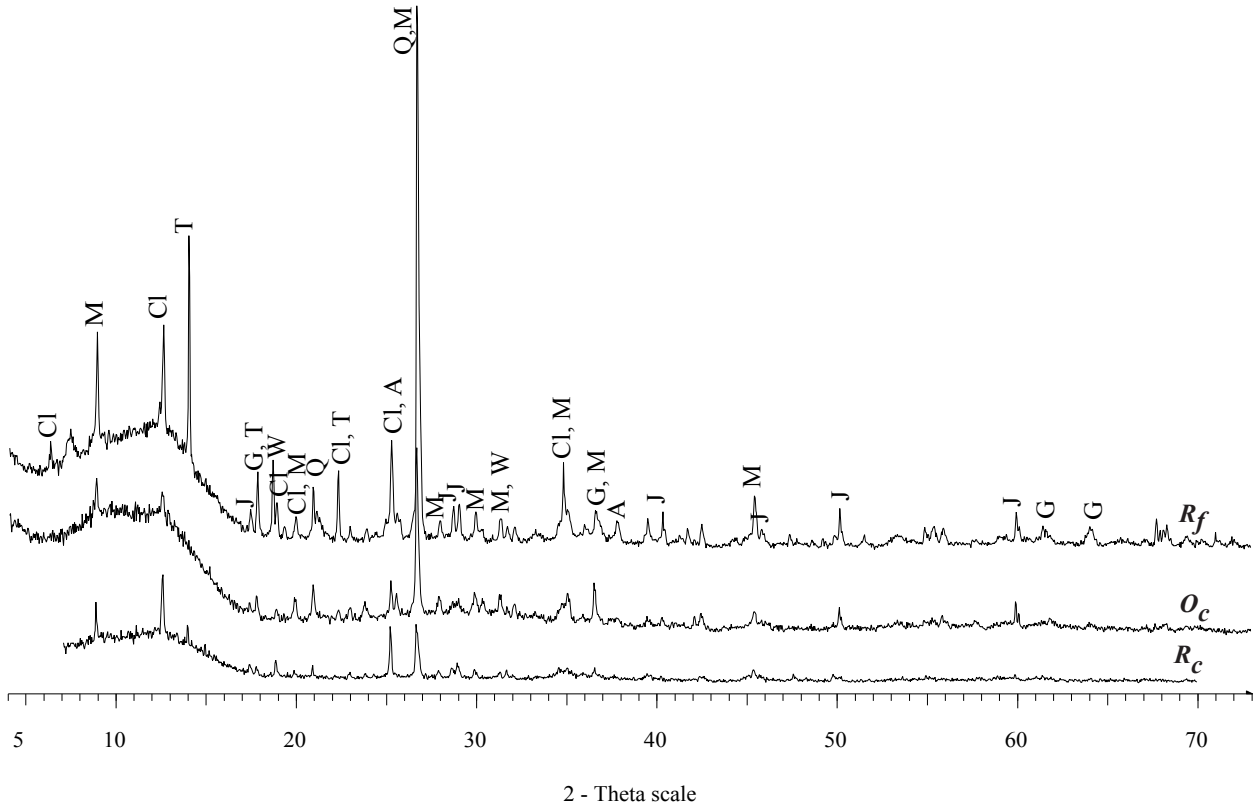


Figure 7 : Density function estimate of Logratio Fe/As

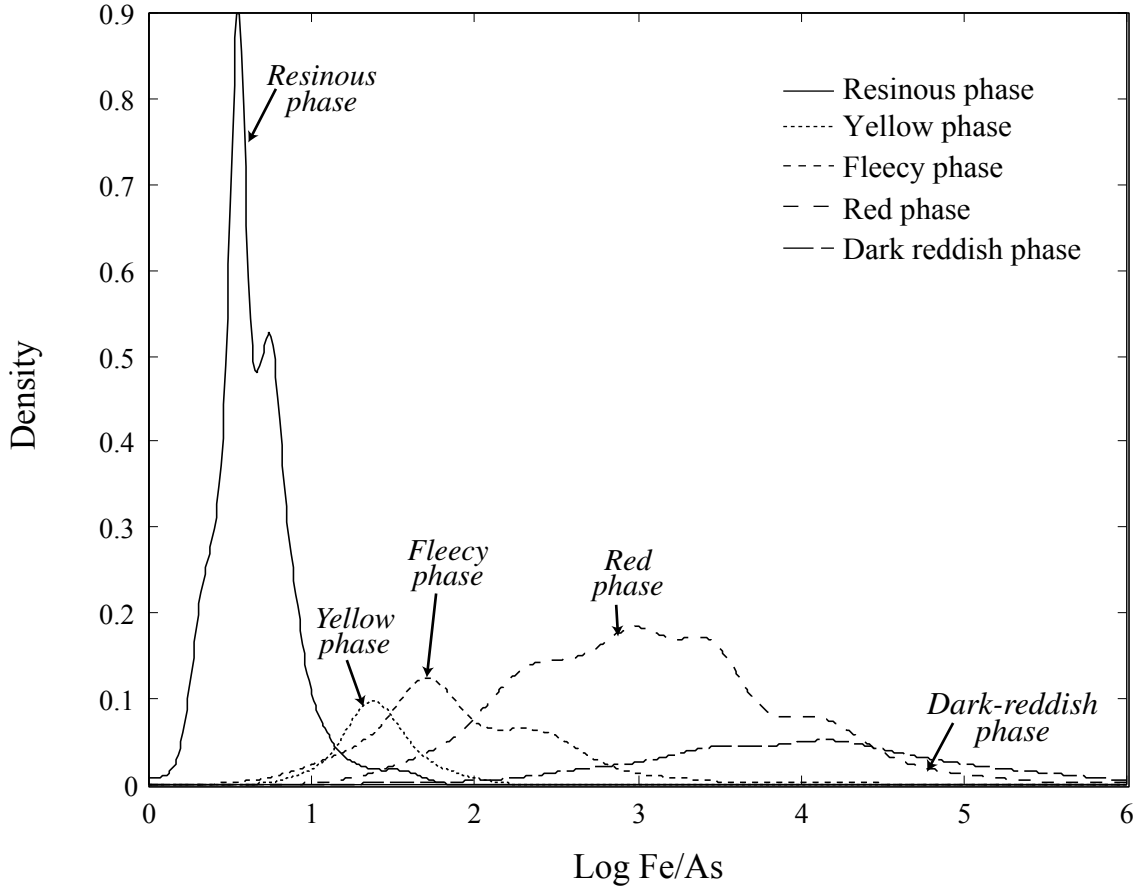
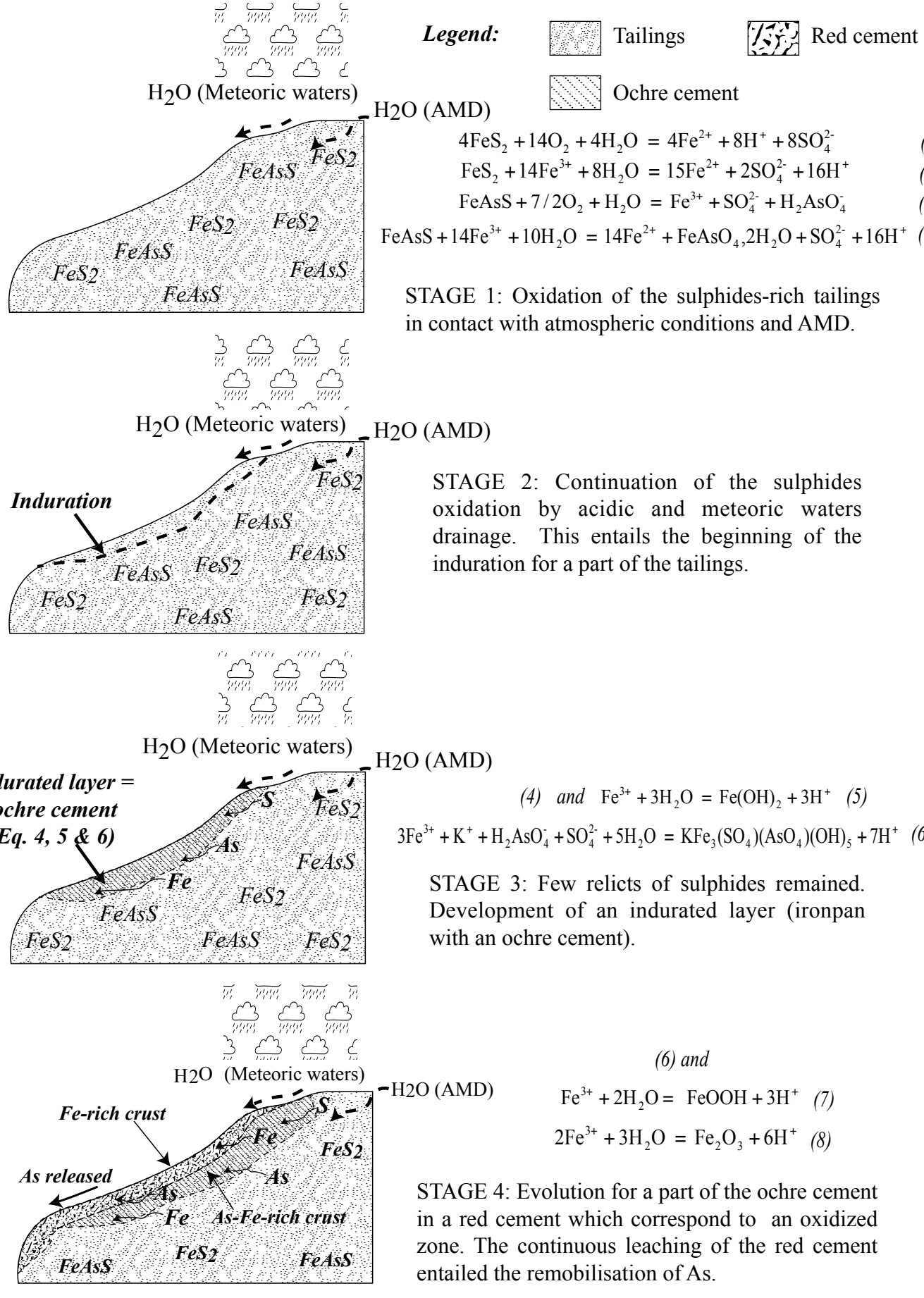


Figure 8: Proposed ironpans development plan in Enguialès mine's tailings.



$$4FeS_2 + 14O_2 + 4H_2O = 4Fe^{2+} + 8H^+ + 8SO_4^{2-} \quad (1)$$

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O = 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \quad (2)$$

$$FeAsS + 7/2O_2 + H_2O = Fe^{3+} + SO_4^{2-} + H_2AsO_4^- \quad (3)$$

$$FeAsS + 14Fe^{3+} + 10H_2O = 14Fe^{2+} + FeAsO_4,2H_2O + SO_4^{2-} + 16H^+ \quad (4)$$

STAGE 1: Oxidation of the sulphides-rich tailings in contact with atmospheric conditions and AMD.

STAGE 2: Continuation of the sulphides oxidation by acidic and meteoric waters drainage. This entails the beginning of the induration for a part of the tailings.

(4) and $Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_2 + 3H^+$ *(5)*

$$3Fe^{3+} + K^+ + H_2AsO_4^- + SO_4^{2-} + 5H_2O = KFe_3(SO_4)(AsO_4)(OH)_5 + 7H^+ \quad (6)$$

STAGE 3: Few relicts of sulphides remained. Development of an indurated layer (ironpan with an ochre cement).

(6) and

$$Fe^{3+} + 2H_2O = FeOOH + 3H^+ \quad (7)$$

$$2Fe^{3+} + 3H_2O = Fe_2O_3 + 6H^+ \quad (8)$$

STAGE 4: Evolution for a part of the ochre cement in a red cement which correspond to an oxidized zone. The continuous leaching of the red cement entailed the remobilisation of As.

CHAPITRE V

- DOMAINE DE STABILITÉ DES PORTEURS DE As –

- CAS DE LA PETITE FAYE ET D'ENGUIALES -

Dans le chapitre IV, nous avons vu que As était piégé à la fois par des minéraux, principalement des arséniates de fer(III), des oxyhydroxydes de fer ou oxydes de fer(III), des sulfates mais aussi par des phases ferrifères amorphes. Afin de connaître la stabilité de ce piégeage, nous avons testé en réacteurs « batch » (mode statique), ou en nous basant sur les données bibliographiques, l'équilibre thermodynamique des différents minéraux ou phases identifiés comme porteurs de As. Au vu des conclusions exposées au chapitre IV, cette approche n'a pas été réalisée sur le matériel de Cheni. En ce qui concerne les alios d'Enguialès, trois échantillons ont été sélectionnés présentant des caractéristiques de couleurs et de textures différentes. Ils ont été soumis à des expériences de lixiviation en réacteurs fermés (les conditions d'expériences sont données en Annexe I). Pour Enguialès, ce type d'approche a été choisi du fait de l'homogénéité minéralogique au sein d'un même échantillon. Cela n'est pas le cas à la Petite Faye, où, au chapitre IV, nous avons vu que la minéralogie des stériles variait beaucoup d'un horizon à l'autre.

Après avoir rappelé les principales propriétés thermodynamiques et les solubilités des différents porteurs d'arsenic, nous présenterons les travaux effectués sur les alios d'Enguialès afin d'estimer les différences dans le relargage de As au niveau des ciments ocre et rouges.

I - Stabilité des porteurs d'arsenic :

L'identification de la répartition et de la forme du piégeage de As au sein des stériles des différents sites va nous permettre d'étudier la stabilité géochimique de ces porteurs d'arsenic dans les conditions actuelles et de prédire leur comportement à long terme. Nous rappellerons brièvement les conditions géochimiques mesurées au sein des stériles des deux sites étudiés et présenterons les conditions de milieu favorables à la formation et à la stabilité des phases précédemment identifiées (cf. chapitre IV).

I.1 – Le site d'Enguialès:

Les porteurs d'arsenic à Enguialès sont les produits amorphes, la jarosite, la goethite et l'hématite. Les stériles sont ici caractérisés par des pH acides (2,8 ± 0,3) et des conditions oxydantes (Eh = 480 ± 50 mV). Alors que l'hématite se forme sur une large gamme de pH, la goethite cristallise en général pour des pH>3 et la jarosite, pour des pH<3 (Stahl *et al.*, 1993).

Il y a peu de différences de stabilité thermodynamique entre la goethite et l'hématite qui apparaissent tous deux très stables entre pH 5 et 9, dans la gamme des conditions naturelles aqueuses (Welham *et al.*, 2000). Si l'on compare leurs solubilités en fonction du pH (Cornell

& Schwertmann, 1996), on constate que celles-ci sont très faibles, et proches (Fig. V.1). Le minimum de solubilité pour ces deux minéraux est obtenu pour des pH de 8 ($a_{Fet} \approx 10^{-12}$) mais même à pH = 2,8, cette solubilité reste faible ($a_{Fet} \approx 10^{-5,5}$).

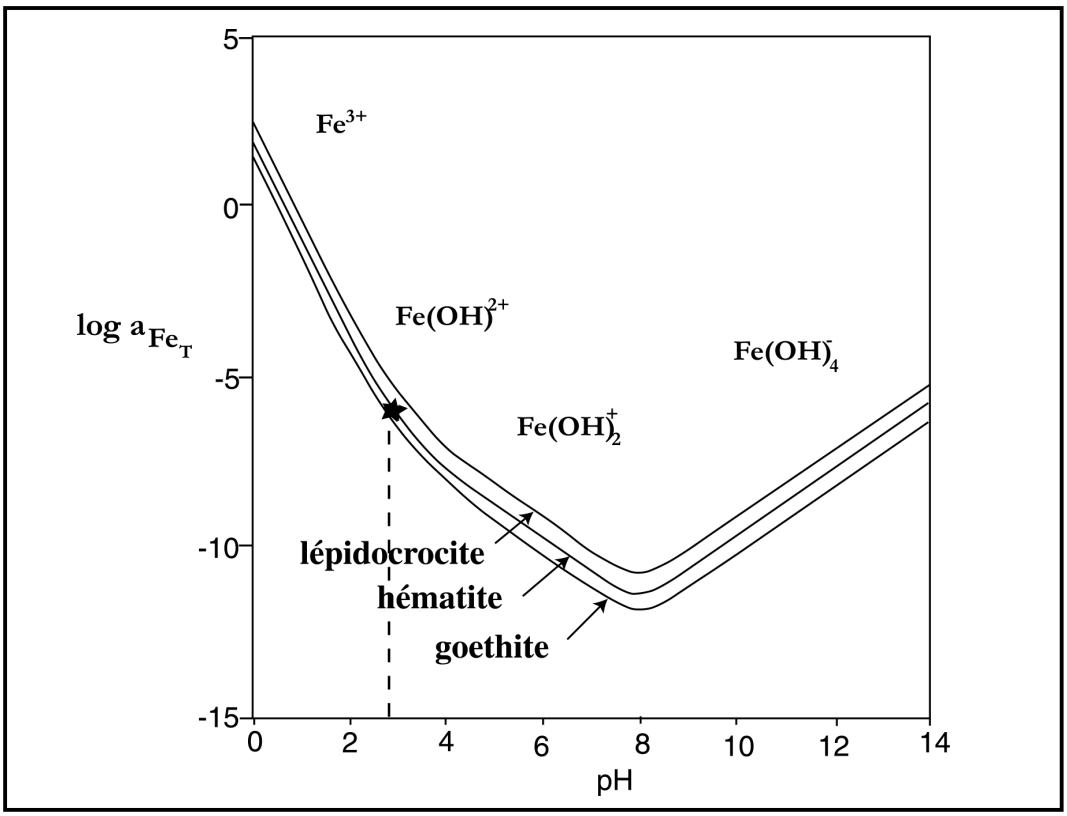


Figure V.1 : Diagramme de solubilité de la goethite, de l'hématite et de la lépidocrocite en fonction du pH (d'après Cornell et Shwertmann, 1996).

Les propriétés thermodynamiques de ces deux minéraux permettent donc d'assurer un piégeage efficace de As qu'ils contiennent (1%at. < As < 4%at.).

Dans les environnements riches en sulfates, la jarosite peut également précipiter. Un diagramme de stabilité pE-pH pour le système Fe-S-K-O-H à 25°C est proposé figure V.2, d'après lequel on peut estimer l'équilibre thermodynamique des jarosites et goethites dans les conditions géochimiques actuelles. Pour pE = 9,25 (avec Eh = [(2,3RT)/F].pE d'où, à 25°C, pE = Eh/0,059) et un pH = 2,8, la goethite semble être l'espèce dominante la plus stable. En fait, la goethite est un minéral stable à pH>3 et sa vitesse de précipitation est plus rapide que celle de la jarosite, notamment à basse température.

La jarosite et la goethite peuvent co-exister dans la nature, suggérant que les phénomènes de « transformation » de la jarosite en goethite, par hydrolyse ou simple dissolution et re-précipitation, sans réduction de Fe(III) et re-oxydation de Fe(II), peut être un processus très lent (Stahl *et al.*, 1993 ; Welham *et al.*, 2000).

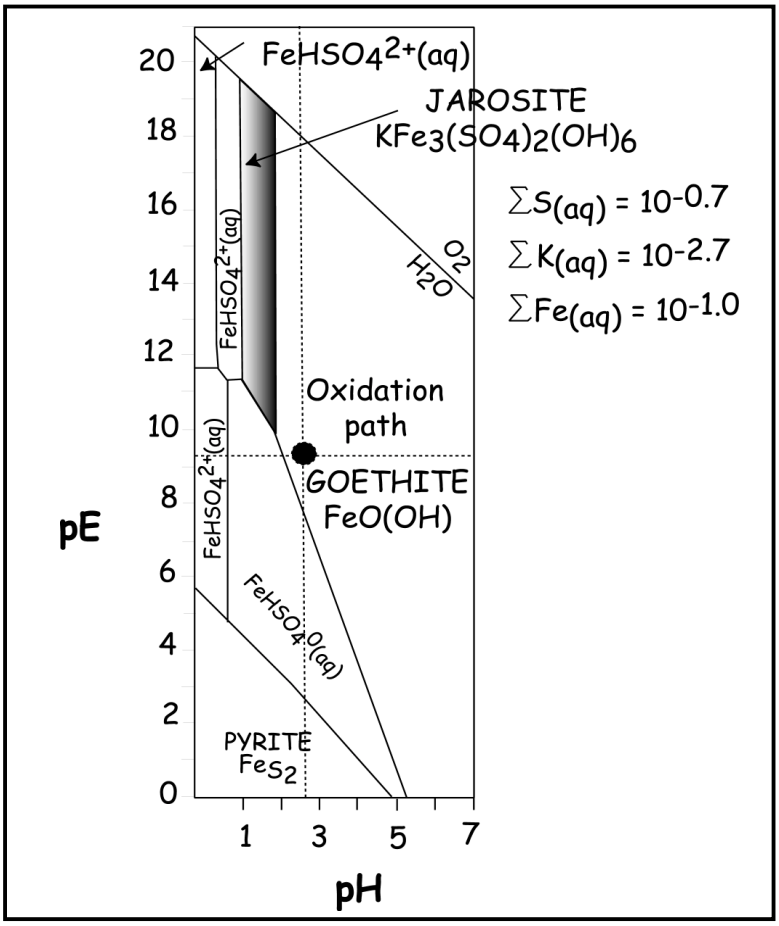


Figure V.2 : Domaine de stabilité du système Fe-S-K-O-H à 25°C (d'après Alpers *et al.*, 1989)

Ces cinétiques lentes sont en partie une explication de la persistance de jarosite dans d'anciens sols présentant des pH relativement élevés (Stahl *et al.*, 1993). Une fois formée, la goethite peut persister dans des conditions métastables qui correspondent à celles plus favorables à la jarosite. La jarosite peut également précipiter à partir des solutions de drainages acides de mines uniquement lorsque les pH sont inférieurs à 2,8 ; pour des eaux plus basiques il y a formation de schwertmannite ($Fe_8O_8(OH)_6SO_4$) et de goethite (Bigham *et al.*, 1996).

Il apparaît donc qu'une fois formées, la jarosite, la goethite ou l'hématite peuvent persister longtemps dans des conditions métastables et sont donc par conséquent des minéraux intéressants sur le long terme dans le piégeage de As.

I.2 – Le site de la Petite Faye:

Au niveau de ce site, ce sont également les produits amorphes qui assurent le piégeage de As mais aussi des minéraux comme la beudantite ou la scorodite. Peu de données sur la solubilité de la beudantite sont disponibles. Cependant, Roussel *et al.* (2000) indiquent que cette solubilité est probablement faible pour des pH compris entre 2 et 4,5 *i.e.*. aux valeurs de pH mesurées au sein des stériles de ce site. Le diagramme de stabilité élaboré est basé sur une dissolution congruente de la beudantite (Fig. V.3). Ce diagramme montre que les concentrations en Pb restent inférieures aux normes de potabilité standard U.S. ou française ($Pb<2{,}4.10^{-7}$ $mol.L^{-1}$). Les produits de solubilité sont estimés à $Ksp = 10^{-15}$ pour des pH compris entre 2 et 4,5 et $Ksp = 10^{-21}$ sur toute la gamme de pH.

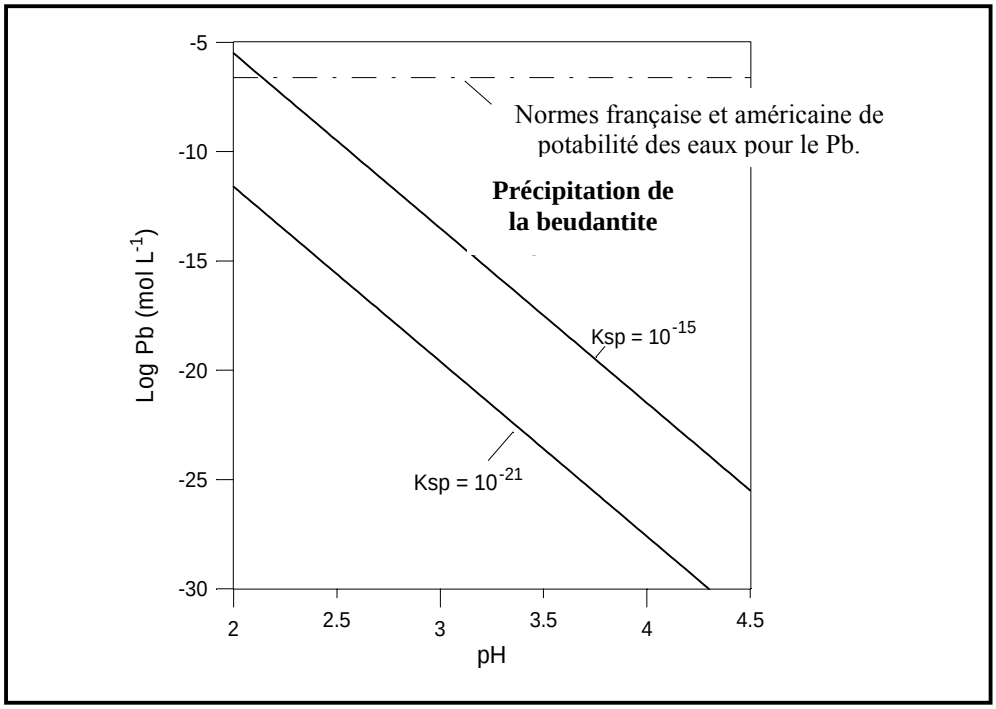


Figure V.3: Solubilité de la beudantite en fonction du pH (d'après Roussel *et al.*, 2000)

Pour la scorodite, nous nous sommes basés sur les travaux effectués par Krause et Ettel (1988) qui ont mesuré sa solubilité et ont comparé leurs résultats avec la synthèse des travaux antérieurs sur la solubilité de précipités amorphes $FeAsO_4$ $2H_2O$ (Fig. V.4). D'après ces travaux, la solubilité de la scorodite est environ 100 fois plus faible que celle des précipités amorphes. Sa dissolution incongruente a été observée au-delà de pH 2,4 en raison de l'hydrolyse. Le minimum de solubilité est inférieur à 0,1 mg/L pour un pH = 4. En considérant les conditions géochimiques actuelles, pour un pH compris entre 3 et 3,5, la solubilité estimée est inférieure à 0,05 mg/L.

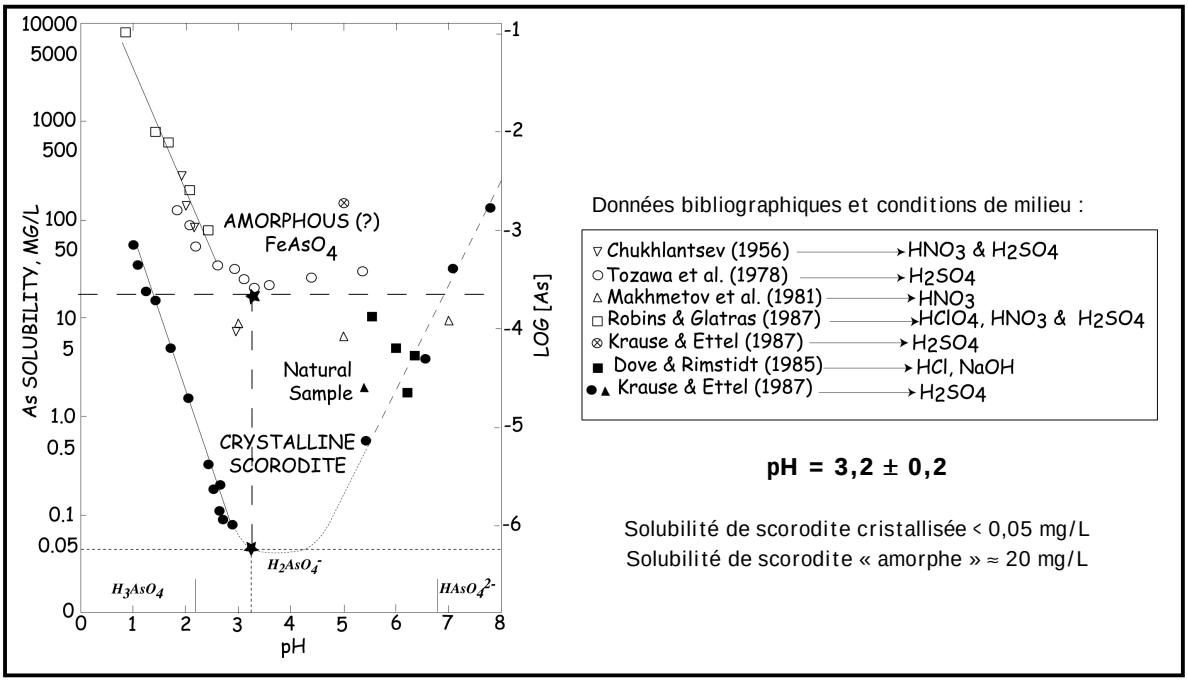


Figure V.4 : Diagramme de solubilité estimée pour les précipités amorphes $FeAsO_4$ et la scorodite $FeAsO_4.2H_2O$ et positionnement des conditions géochimiques actuelles à la Petite Faye (modifié d'après Krause et Ettel, 1988).

Cependant, nous avons vu qu'à la Petite Faye, la scorodite correspondait à une phase mal cristallisée formée par précipitation en conditions superficielles (T < 105°C). Des travaux antérieurs montrent que la scorodite formée par précipitation est plus soluble que le matériel cristallisé à partir d'amorphes $FeAsO_4$ à hautes températures pendant 14 jours (Dove et Rimstidt, 1985), ou formé en autoclave à 160 °C pendant 24 heures (Dutrizac et Jambor, 1988). Dutrizac et Jambor (1988) montrent que lorsque la scorodite est formée à des températures inférieures à 105°C, comme c'est le cas à la Petite Faye, la partie résiduelle amorphe du matériel peut augmenter la solubilité apparente du minéral. Donc, pour les conditions géochimiques actuelles caractéristiques du site, la solubilité estimée doit être très certainement majorée. Welham *et al.* (2000) ont recalculé le diagramme de solubilité de la scorodite en fonction du pH pour le système fer-arsenic en tenant compte des données pour les complexes d'arséniate de fer(III). Il apparaît que la solubilité minimale pour la scorodite précipitée, *i.e.* mal cristallisée, est proche de celle mesurée pour les produits amorphes $FeAsO_4.2H_2O$ dans le diagramme de solubilité de Krause et Ettel (1988). Ainsi, la solubilité de la scorodite à la Petite Faye est plus élevée que celle de $FeAsO_4.2H_2O$ bien cristallisé, proche de 20 mg/L, soit 400 fois plus élevée (Fig. V.4 & V.5). De plus, le domaine de stabilité de la scorodite est très restreint, compris entre pH 1-4 et $a_{As(V)}>10^{-5}$ (Welham *et al.*, 2000).

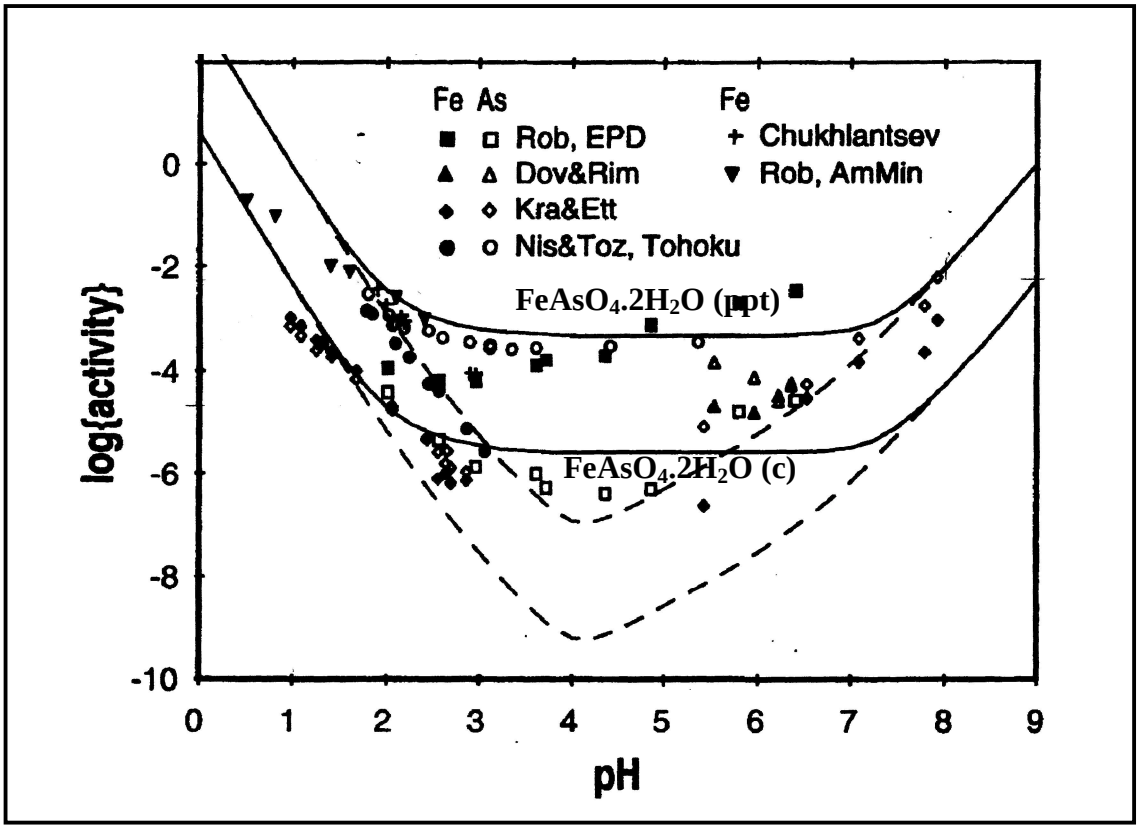


Figure V.5 : Effet de l'incorporation des données sur les complexes d'arséniates de Fe(III) dans les calculs de la solubilité de la scorodite pour les espèces $FeAsO_4.2H_2O$ amorphes (ppt) et cristallisées (c). Les données expérimentales sur la solubilité de la scorodite sont également indiquées. Les lignes en pointillés représentent les calculs qui ne tiennent pas compte des complexes Fe-As alors que les lignes pleines prennent en compte ces complexes (d'après Welham *et al.*, 2000).

A pH modéré (pH>4), la scorodite risque de se «transformer» en goethite et donc de relarguer As en solution. En effet, nous avons vu à Enguialès que bien que la goethite soit capable d'assurer efficacement un piégeage de As sur le long terme, celui-ci est beaucoup plus faible quantitativement par rapport aux concentrations en As dans la scorodite ($Fe/As_{goehtite} \approx 40$ et $Fe/As_{scorodite} \approx 1$).

Actuellement, seule la beudantite assure efficacement le piégeage de As. Pour la scorodite, une variation des conditions de pH augmente rapidement la solubilité de ce minéral ce qui constitue une source potentielle de relargage.

II – Etude hydrogéochimique des eaux de la Petite Faye – Zone 1:

Nos études minéralogiques ont porté sur la zone 1 qui est riche en minéraux arséniés et plombifères. Les données présentées ci-dessus indiquent que ces minéraux n'assurent pas toujours un piégeage efficace de As et Pb à moyen ou long terme. Afin de constater s'il y a

relargage de ces éléments ou s'il existe une remobilisation rapide de ceux-ci, un suivi hydrogéochimique de la zone sur six mois a été réalisé.

Les résultats de cette étude sont présentés dans l'article «*Comparaison du piégeage et du relargage d'éléments traces métalliques (ETM) dans d'anciennes haldes de mine – Effet des conditions de milieu*» p. 193-212. Nous rappellerons ici brièvement quelques points majeurs.

Les eaux de cette zone sont caractérisées par des pH peu acides (6,5 ± 0,2) et des potentiels redox caractéristiques de conditions faiblement oxydantes (225 ± 60 mV). Les 70 premiers centimètres de la zone 1, *i.e.* là où les concentrations en As (5,3%) et Pb (1,5%) sont les plus élevées, sont toujours désaturés. Les analyses d'eaux indiquent des concentrations faibles en arsenic (<0,1 mg/L) mais qui augmentent après des épisodes pluvieux (0,25 mg/L). Quant à Pb, les concentrations mesurées dans l'eau de la nappe ne sont pas significatives. La non remobilisation de Pb confirme l'efficacité du piégeage assuré par la beudantite alors que celui de As assuré par la scorodite est moins fiable avec des concentrations relarguées qui peuvent être élevées.

III - pHpznc des alios d'Enguialès :

III.1 Définition du pHpznc :

En solution, la nature de la surface des oxydes se modifie par suite de la chimisorption des molécules d'eau pouvant se dissocier pour donner des groupements hydroxylés (Djafer, 1990). Ces particules hydratées présentent une charge électrique de surface qui est générée par deux phénomènes (Sposito, 1992; Jolivet, 1994 ; Stumm & Morgan, 1995; Bordas, 1998):

- Des substitutions isomorphiques au niveau du réseau cristallin des minéraux argileux aboutissant à un déficit de valence, qui entraîne l'apparition d'une densité de charge permanente (σ_0) négative. Cette charge est indépendante de la nature de la solution.
- Des réactions chimiques en solution au voisinage de la surface, dépendant du pH, de la force ionique et de la composition de la solution ainsi que des réactions se déroulant sur la surface du solide.

Ces sites de surface sont ionisables et se comportent comme des amphotères selon :

$$S\text{-}OH_2^+ \leftrightarrow S\text{-}OH + H^+ \qquad Ka_1^s = [H^+].\{S\text{-}OH\}/\{S\text{-}OH_2^+\}$$

$$S\text{-}OH \leftrightarrow S\text{-}O^- + H^+ \qquad Ka_2^s = [H^+].\{S\text{-}O^-\}]/\{S\text{-}OH\}$$

{} : concentration en sites de surface ($mol.g^{-1}$)

[ ] : concentration molaire ($mol.L^{-1}$)

On obtient alors trois types de sites $\left(\equiv S-OH_2^+;\equiv S-OH;\equiv S-O^-\right)$ donnant naissance à une densité de charge de surface protonique (σ_H), positive pour les pH acides, les fonctions de surface se comportant comme une base, et négative pour les pH basiques, les fonctions de surface se comportant comme un acide (Fig. V.6).

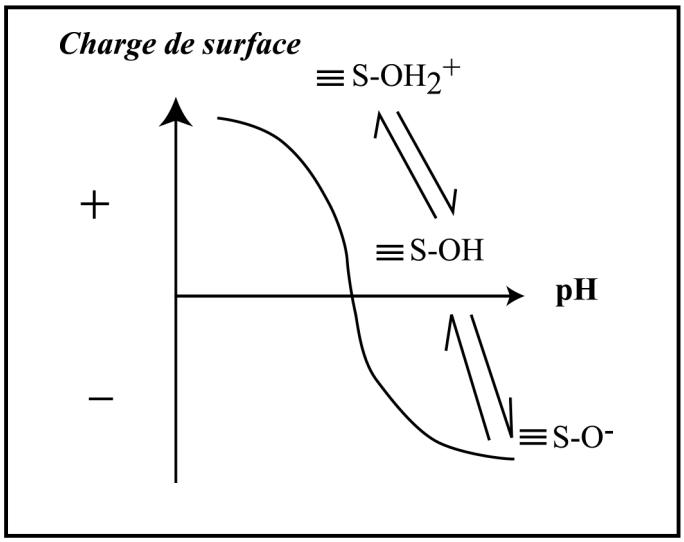


Figure V.6 : Charge de surface d'un solide en fonction du pH.

La répartition ionique au voisinage de la surface chargée d'un oxyde est usuellement décrite par le modèle de la double-couche électrique d'après Gouy-Chapman et modifié par Grahame. Cette répartition au niveau de l'interface oxyde/solution se fait en deux régions distinctes appelées couche interne et couche externe. La couche interne contient les ions spécifiquement adsorbés non hydratés dont le centre est situé sur le plan interne d'Helmholtz (I.H.P). La partie diffuse de la double couche commence à partir du plan externe d'Helmholtz (O.H.P) (Fig. V.7).

Stumm *et al.* (1970) ont invoqué un point de charge nulle issu d'un état de référence, par rapport auquel s'expriment les réactions acido-basiques des groupes hydroxyles, à la surface des oxydes. Ce point de charge nulle est important car il caractérise tous les colloïdes amphotères et les suspensions. Il a été comparé avec la valeur du pH pour laquelle une particule colloïdale est «électrocinétiquement non chargée» (le point isoélectrique i.e.p) (Sposito, 1998). Plusieurs points de charge nulle ont été définis :

Points de charge nulle conventionnels (d'après Sposito, 1998)	
Symbole IUPAC	Nom
pHpznc	Point de charge nette protonique zéro
pHznc	Point de charge nette zéro
pHzc	Point de charge zéro

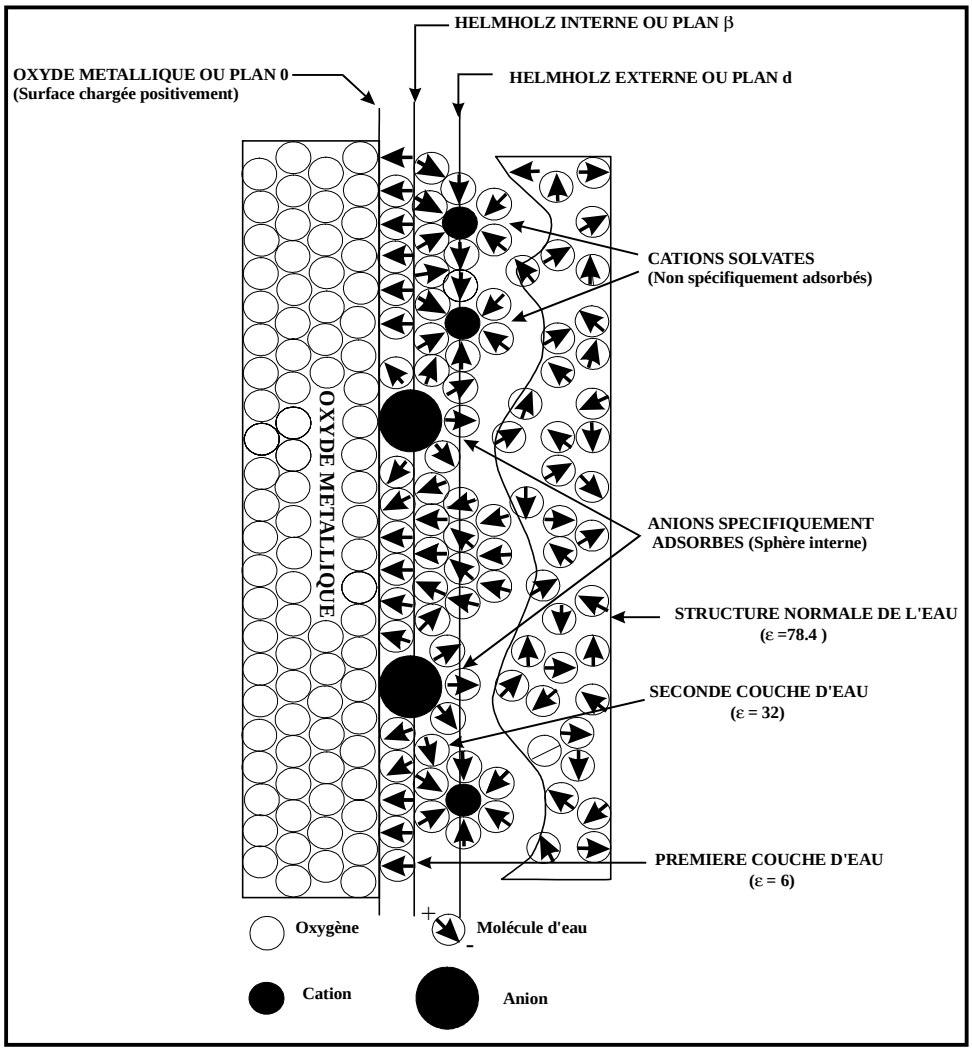


Figure .V.7 : Modèle schématique de la double couche électrique à l'interface solution aqueuse/oxyde métallique, montrant des éléments du modèle Gouy-Chapman-Stern, incluant les anions spécifiquement adsorbés et les cations solvatés non spécifiquement adsorbés.
L'oxyde métallique, ou plan-zéro, est défini par la localisation des sites de surface qui peuvent être protonés ou déprotonés. Le plan interne d'Helmoltz, ou plan-β, est défini par le centre des anions ou des cations spécifiquement adsorbés. Le plan externe d'Helmholtz, ou plan-d, correspond au début de la couche de diffusion de contre-ions. L'estimation des constantes diélectriques de l'eau, ε, sont indiquées pour les première et deuxième couches les plus proches de l'interface solide/solution. (d'après Brown *et al*., 1999).

Dans notre étude nous essayerons de déterminer le pHpznc car c'est la valeur la plus accessible mais aussi la plus importante pour le milieu étudié. Ce pHpznc définit le pH du milieu pour lequel la densité de surface protonique (σ_H) s'annule. Ce point caractérise donc globalement l'acidité de surface. Quand pH<pHpznc, la charge est positive ; a contrario quand pH> pHpznc, elle est négative. La valeur du pHpznc, directement liée à la nature de l'oxyde, dépend de plusieurs facteurs que sont : la polarisation des groupes de surface par le cation, la structure cristalline et la morphologie des particules et enfin des traitements physico-chimiques et thermiques de l'oxyde.

La charge de surface d'un oxyde est couramment mesurée par titrage potentiométrique. En général ce type d'approche est réalisé sur des solides simples et rarement sur des solides naturels. Cependant, quelques études ont montré que les titrages potentiométriques pouvaient également s'appliquer à des sols et des sédiments (Mouvet et Bourg, 1983 ; Wang *et al.*, 1997a & b ; Davranche, 2000).

Le principe de la méthode consiste à ajouter une quantité connue d'ions H^+ ou OH^- à une suspension d'oxyde dans une solution d'électrolyte indifférent de force ionique donnée (cf. Annexe I). Il existe une concentration particulière des ions déterminant le potentiel dans la solution pour laquelle la charge de surface est nulle, quelle que soit la force ionique de l'électrolyte : c'est le pHpznc.

A pH fixé, la densité de charge augmente avec la concentration de l'électrolyte. Une seule courbe de titrage acido-basique de la suspension ne permet pas de placer le pHpznc. Nous avons procédé à trois titrations acido-basiques avec trois forces ioniques différentes (I= 0/ 0,01 / 0,1 M).

Si on obtient, pour un oxyde donné et différents électrolytes de concentrations variables, le même point d'intersection des courbes σ_H = f(pH), ce point est le pHpznc et aucune adsorption réellement spécifique n'a lieu. Au contraire, si l'électrolyte contient un ion spécifiquement adsorbé, le point d'intersection des courbes σ_H = f(pH) se déplace et ne correspond plus au pHpznc établi avec des électrolytes «indifférents» (non spécifiquement adsorbés). L'adsorption spécifique des cations déplace le point d'intersection vers les pH plus bas, celle d'anions l'élève (Lyklema, 1984; Jolivet, 1994).

En règle générale, les valeurs de pHpznc pour les silicates, l'humus, les minéraux argileux et la plupart des oxydes ou hydroxydes de manganèse sont inférieures à 4, alors que ceux pour l'aluminium, la calcite et les oxydes et hydroxydes de fer sont supérieures à 7 (Sposito, 1998).

III.2 – Titrations potentiométriques de surface des alios:

L'étude des propriétés des interfaces solide/solution à partir de titrations acido-basiques doit nous permettre de déterminer les propriétés de surface des alios en solution et de mettre en évidence les instabilités de surface. Les titrations de surface ont été effectuées sur les deux principaux types d'alios à Enguialès avec l'échantillon 1E312 à ciment rouge et l'échantillon 99E53 à ciment ocre. La titration de surface des alios a été réalisée avec un rapport solide/solution 1/10 et pour trois valeurs de force ionique imposées par $NaNO_3$ (Annexe I). On note que les pHpznc obtenus pour les deux alios sont compris entre 2,8 et 3,7, valeurs caractéristiques de ceux mesurés pour SiO_2, compris entre 2 et 4 (Dzombak et Morel, 1990).

Nous aurions pu nous attendre à des pHpznc plus élevés, caractéristiques des oxydes de fer en raison des fortes concentrations en fer mesurées dans les alios.

- Pour 1E312, la charge de surface ne varie pas avec la force ionique du milieu ce qui indique qu'il n'y a pas adsorption spécifique sur l'alios des ions Na^+ et NO_3^- qui servent à imposer la force ionique (Fig. V.8). Les trois titrations effectuées montrent peu de variations au niveau du pHpznc compris entre 3,7 et 3,8. Il en est de même des pKa intrinsèques de surface (tabl. V.1).

Echantillon	Force ionique	pKa1s(int)	pKa2s(int)	pH_{pznc}	pH eau
1E312	0	1,83	4,04	3,8	3,1
RC	0,01	2,04	4,07	3,7	
	0,1	1,98	4,15	3,7	
99E53	0	1,00	4,60	2,8	2,4
OC	0,01	0,95	4,65	2,8	
	0,1	1,00	4,61	2,8	

Tableau V.1 : Constantes d'acidité intrinsèque de surface et pHznpc des alios 1E312 (ciment rouge : RC) et 99E53 (ciment ocre : OC).

On note que le pHpznc est supérieur au pH de l'échantillon mesuré dans l'eau indiquant que la surface de ces alios est chargée positivement. Cela implique que l'adsorption des anions et des complexes chargés négativement va être favorisée donc que As peut être facilement adsorbé à la surface de l'échantillon 1E312.

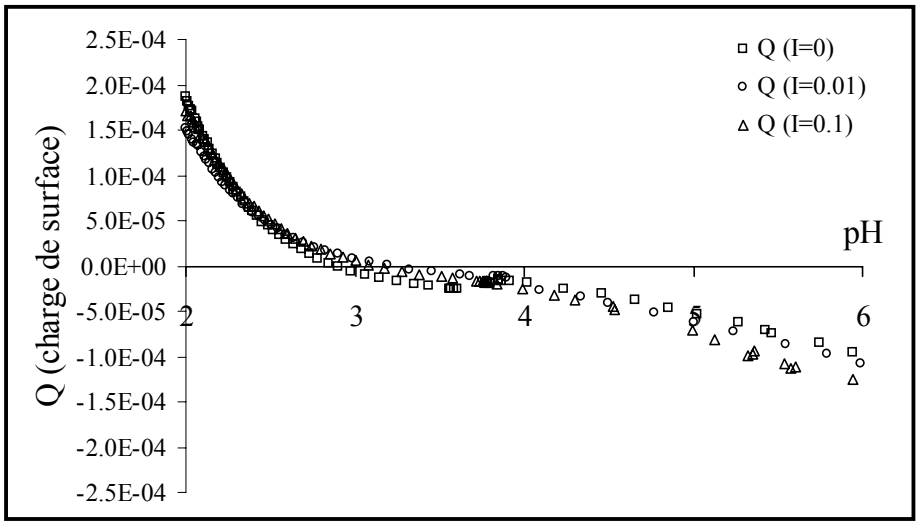


Figure V.8 : Titrations de surface de l'alios 1E312 (RC) en fonction de la force ionique I ($mol.L^{-1}$).

Les charges de surface pour cet échantillon peuvent être dues à la présence de fer amorphe, celui-ci ayant déjà été observé lors de la caractérisation minéralogique des ciments rouges. En effet, de telles analyses ont déjà été faites, par exemple vis-à-vis

d'hématite synthétique incluant à sa surface du fer amorphe (Djafer, 1990 ; Penners, 1985). La présence de fer amorphe sur la surface a pour effet d'augmenter le nombre de sites actifs d'adsorption d'ions H^+ ou OH^-. On peut donc supposer des interactions de As avec ces produits amorphes riches en Fe à l'interface solide/solution.

- Pour 99E53, un déplacement mineur des courbes a été observé. Ainsi, la courbe de titrage à 0,1M, pour σ_H=0, indique une valeur de pH égale à 2,8. Par contre, les courbes de titrage obtenues en milieu 0M et 0,01M présentent un point d'intersection à pH=2,7 (Fig. V.9). Ce déplacement est négligeable et ne permet pas de dire qu'il y a adsorption spécifique à la surface de cet alios. Les pKa intrinsèques de surface varient peu comme pour l'échantillon précédent (tabl. V.1).

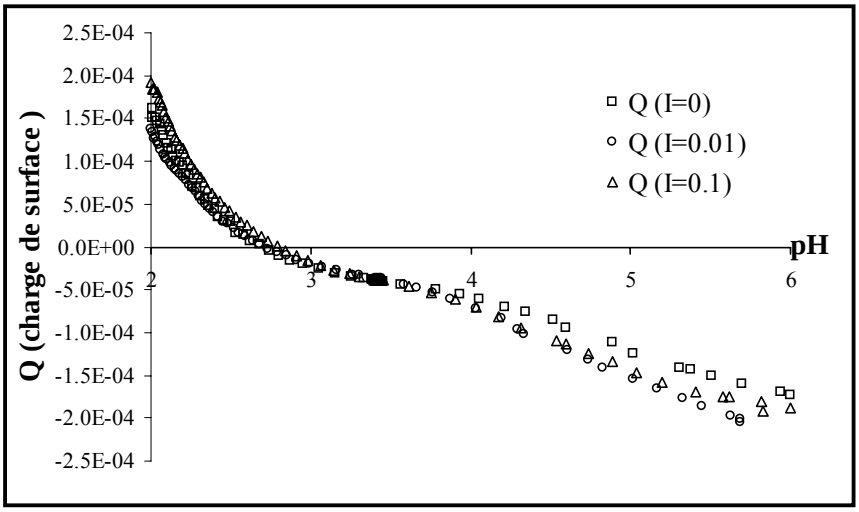


Figure V.9 : Titrations de surface de l'alios 99E53 (OC) en fonction de la force ionique I (mol.L^{-1}).

On note également de façon moins marquée que dans le cas 1E312, que le pHpznc est supérieur au pH de l'eau mesuré sur 99E53, impliquant que la surface de cet alios est également chargée positivement et que l'adsorption d'anions et de complexes chargés négativement est favorisée. Les mêmes remarques faites pour l'alios précédent peuvent donc être réitérées.

Quel que soit le type de ciment, les surfaces de ces alios sont donc chargées positivement ce qui est rarement observé pour les solides naturels, généralement chargés négativement (Stumm et Morgan, 1995 ; Wang *et al.*, 1997a & b). On constate également que l'écart entre le pHpznc et le pH de l'eau est plus élevé pour le ciment rouge que celui du ciment ocre. Les

informations que nous apportent les titrations de surface de ces alios vont nous permettre de mieux comprendre les études de solubilité menées ci-après.

IV – Étude de solubilité de As et Fe au sein des alios – Essais de lixiviation :

Comme les alios d'Enguialès concentrent As, leur stabilité géochimique doit être étudiée afin de prévoir leur comportement vis-à-vis de cet élément en tenant compte de leur évolution dans le temps. Deux échantillons représentatifs des alios étudiés ont été sélectionnés : un alios à ciment ocre (99E53) et l'autre à ciment rouge (1E312). Ce sont les mêmes échantillons sur lesquels ont été réalisées les titrations de surface. Selon les analyses en roche totale, les rapports molaires sont les suivants : l'échantillon 99E53 présente un rapport molaire Fe/As = 2,9 alors que l'échantillon 1E312 présente un rapport plus élevé Fe/As = 9,8. Après avoir trié les minéraux primaires de ceux constitutifs des ciments, nous avons placé ces derniers en réacteurs fermés (batch), selon le protocole présenté en Annexe I, en faisant varier le pH sur une large gamme (2 à 10). Les résultats sont présentés Fig. V.10.

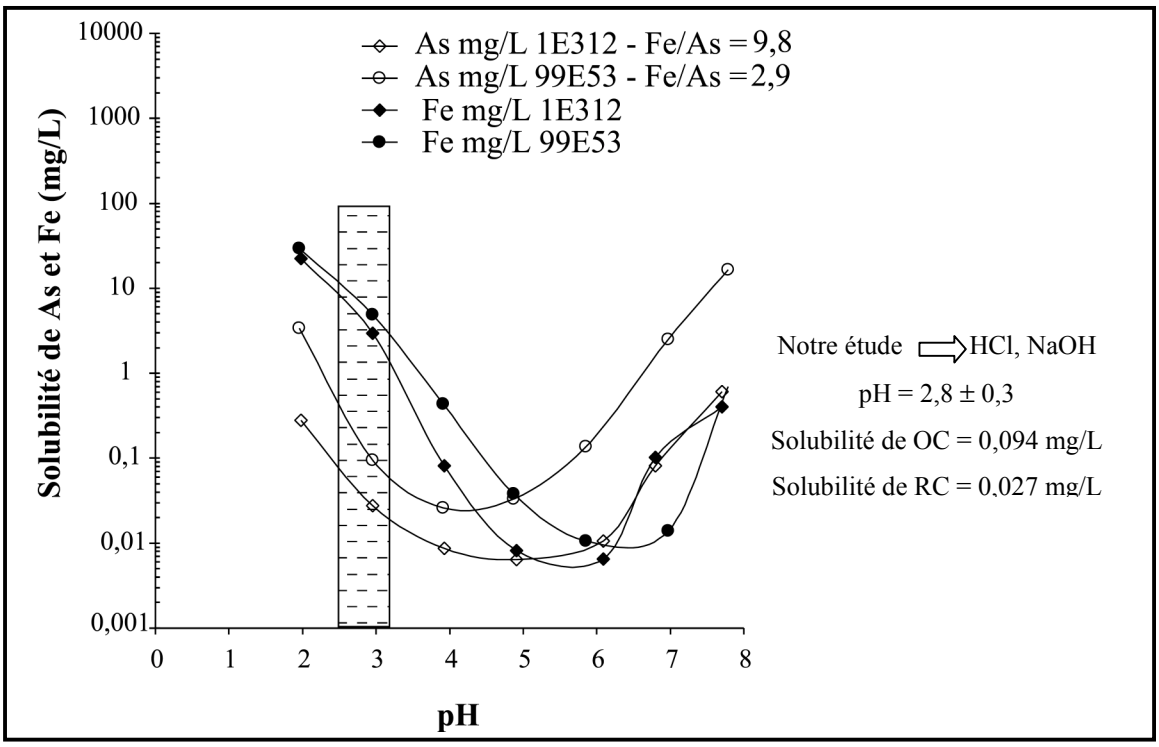


Figure V.10 : Diagramme de solubilité apparente des alios à ciment rouge (RC - 1E312) et à ciment ocre (OC - 99E53) ; la zone hachurée indique la solubilité estimée pour Fe et As selon le pH actuel au sein des stériles.

Ces résultats indiquent que, quel que soit le type de ciment, les plus fortes solubilités sont atteintes pour des pH supérieurs à 6 et inférieurs à 3. Le minimum de solubilité (0,025 mg/L)

de l'alios 99E53 est à pH = 4,2 alors que celui de 1E312 est très faible (0,006 mg/L) à pH = 4,9. Ces pH étaient prévisibles d'après les résultats acquis par titrations de surface.

On constate qu'avec l'augmentation du rapport Fe/As, le minimum de solubilité est atteint pour des valeurs plus élevées de pH et s'étend sur une plus large gamme de pH. En effet, ce minimum s'étend sur une unité de pH pour 1E312 alors qu'il est mieux contraint pour 99E53. Nous avons comparé nos données avec celles de Vircikova *et al.* (1995) qui ont étudié les solubilités des précipités amorphes avec des rapports Fe/As variant de 1,6 à 14,4 (Fig. V.11).

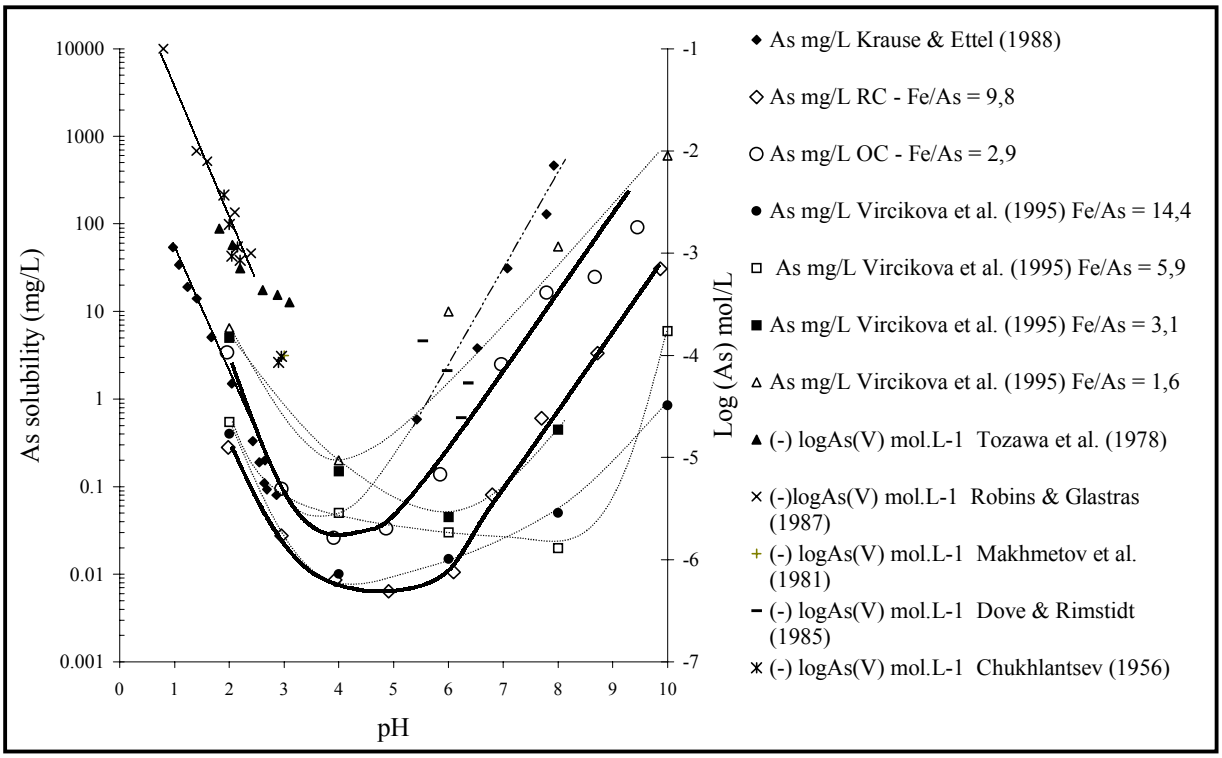


Figure V.11 : Comparaison des solubilités apparentes des alios d'Enguialès avec celles mesurées lors d'études antérieures sur de la scorodite, des précipités amorphes $FeAsO_4$ et des précipités présentant des rapports molaires Fe/As variables. RC = Ciment Rouge et OC = Ciment Ocre. Les courbes de cette étude sont représentées en traits gras.

La solubilité minimale mesurée pour l'échantillon 99E53, qui présente un rapport Fe/AS d'environ 2,9, est environ dix fois inférieure à celle obtenue par Vircikova *et al.* (1995), pour un rapport Fe/As de 3,1, mais ce minimum est atteint pour la même valeur de pH *i.e.* environ de 4. Cependant, les deux courbes de solubilité (notre étude et les données bibliographiques) montrent exactement les mêmes tendances de comportement sur les gammes de pH étudiées. De plus, la solubilité minimale obtenue pour l'échantillon 1E312 (Fe/As = 9,8), qui présente un rapport dans la gamme de ceux étudiés par Papassiopi *et al.*, (1988) et Vircikova *et al.*, (1995), montre les mêmes tendances *i.e.* s'étendant sur des gammes de pH plus larges et obtenue pour des pH plus « basiques ».

Les solubilités estimées pour les conditions actuelles de pH (2,8 ± 0,3) sont faibles pour les deux types de ciment considérés. Cependant, cette solubilité est plus élevée pour 99E53 qui est comprise entre 0,4 et 0,07 mg/L, alors que pour 1E312, elle est mesurée entre 0,07 et 0,02 mg/L.

On constate qu'une faible variation de pH peut engendrer une forte augmentation de la solubilité des ciments. Cela est notamment vrai pour les alios à ciment ocre comme l'échantillon 99E53 alors qu'il est justement le plus riche en As. Cette sensibilité aux variations de pH confirme l'instabilité du piégeage de As au sein des ciments ocre, et donc des produits amorphes, comme notre schéma d'évolution des alios l'avait déjà laissé supposé (cf. chapitre IV). As apparaissant toujours lié à Fe, nous avons voulu savoir si leur solubilité était identique. Les concentrations mesurées lors des expériences de lixiviation sont reportées figure V.10. Les minima de solubilité pour Fe sont obtenus pour des pH plus élevés que ceux mesurés pour As. Pour 99E53, le minimum de solubilité de 0,009 mg/L est obtenu pour des pH entre 6,1 et 6,6 et celui de 1E312 est atteint pour des pH moins basiques (pH = 5,7) et des concentrations plus faibles (Fe = 0,005 mg/L). Dans les conditions actuelles de pH à Enguialès, les concentrations peuvent varier entre 10 et 3 mg/L pour 99E53 et entre 8 et 2 mg/L pour 1E312. Fe est donc actuellement plus fortement remobilisé que As. Contrairement à ce qui a été observé précédemment, quand le rapport Fe/As est faible, le minimum de solubilité est atteint pour des pH plus basiques.

Le comportement géochimique de As au sein des alios est différent de celui de Fe ; As est plus stable pour des conditions de pH plus acides. Pourtant nous avons vu précédemment que As était lié aux produits amorphes riches en Fe. Afin de pouvoir expliquer la dissolution de Fe, un diagramme présentant la concentration de Fe en fonction du pH a été calculé. Nous nous sommes basés sur les données thermodynamiques de Bard *et al.*, (1985), Dove et Rimstidt (1985) et Morel et Hering (1993) (Fig. V.12.a & b, Tabl. V.1 & 2 – Annexe II). Nous avons tenu compte des complexes arséniates As(V) – Fe(III) tels la scorodite précipitée (*i.e.* mal cristallisée et qui correspond le mieux, minéralogiquement et chimiquement, à la phase résineuse), les sulfates et de toutes les espèces de Fe(III). Pour les deux alios, il apparaît que la concentration du fer en solution est due à la dissolution de matériaux de composition type scorodite aux pH les plus acides. Puis avec l'augmentation du pH, la dissolution des alios est contrôlée par les sulfates jusqu'aux pH faiblement acides. Par la suite, ce sont les espèces hydroxylées telles que $Fe(OH)_2^+$ ou $Fe(OH)_4^-$ qui prédominent pour les pH peu acides à basiques (Fig. V.12.a & b).

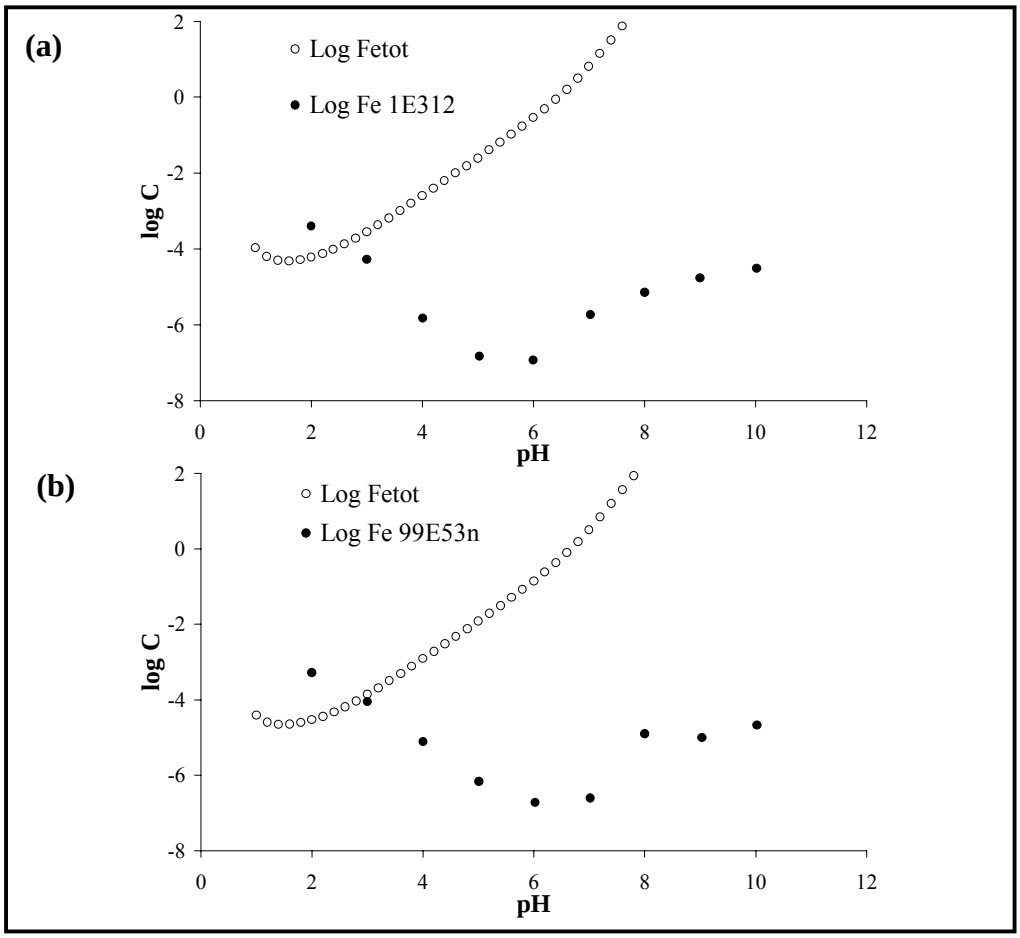


Figure V.12 : Diagramme de solubilité du fer calculée en fonction du pH (ronds blancs) ; comparaison avec les données de solubilité des alios obtenues d'après les expériences de lixiviation (ronds noirs).

V – Conclusion :

Alors qu'au chapitre IV, le piégeage de As a été davantage envisagé selon un aspect quantitatif, les expériences de lixiviation présentées ici nous ont permis de dégager l'aspect qualitatif dans l'immobilisation de As. Une synthèse des interprétations et résultats est présentée dans l'article p. 193-212 où nous avons comparé les particularités géochimiques et physiques des sites de la Petite Faye et d'Enguialès.

Cette étude sur la solubilité des minéraux riches en As et Pb indique qu'à la Petite Faye, la remobilisation de ces éléments est faible. Ils sont fixés au sein de phases amorphes peu abondantes, très instables (oxyhydroxydes de fer) comparativement au piégeage assuré par des minéraux bien cristallisés (scorodite mais surtout beudantite). Les faibles solubilités de ces minéraux néoformés situés dans la zone 1, actuellement non saturée, assurent un piégeage efficace. Ainsi, notre étude indique un impact mineur des stériles sur le milieu environnant : la configuration des haldes et la faible granulométrie des stériles sont aussi des facteurs qui

favorisent le piégeage de As. A l'appui de ces observations, on peut noter que les concentrations de As mesurées dans les eaux interstitielles de la Petite Faye décroissent de l'amont vers l'aval (C. Néel, L.A.S.E.H., *comm. pers.*).

A Enguialès, nous avons souligné précédemment que les courbes de solubilité de As et Fe variaient : les mécanismes mis en jeu sont différents pour les deux éléments qui sont pourtant liés (*e.g.* Fe est libéré à pH acide sous l'effet de dissolution du solide, puis ce sont les phénomènes de dissolution/désorption qui prévalent…). En effet les cinétiques qui ont précédé les expériences de lixiviation ont indiqué que As et Fe étaient libérés simultanément, confirmant leur association. Ainsi les données thermodynamiques issues de la bibliographie couplées aux expériences de lixiviation (batch) permettent de prédire la stabilité des alios. Le piégeage de As peut être ainsi résumé :

- au sein « d'oxydes » de fer bien cristallisés, As apparaît efficacement immobilisé mais selon un aspect qualitatif plutôt que quantitatif puisque les rapports Fe/As sont faibles.
- au sein des produits amorphes présentant un rapport As/Fe élevé, ce piégeage est plus temporaire : c'est donc l'aspect quantitatif qui domine par rapport au qualitatif.

En outre, les stériles d'Enguialès sont soumis à des lixiviations plus importantes que ceux de la Petite Faye où la lixiviation se fait par une infiltration d'eau beaucoup plus lente. La configuration en pente des haldes participe également à l'instabilité des alios et la granulométrie grossière des stériles ne favorise pas le piégeage de As. Toutes ces observations indiquent une influence actuelle de la lixiviation des stériles sur le réseau hydrographique situé en aval des haldes, par relargage d'une partie de As. L'étude portant sur ce système hydrographique est présentée au chapitre VI.

Comparaison du piégeage et relargage d'Eléments Traces Métalliques (ETM) dans d'anciennes haldes de mines – Effets des conditions de milieu

(Soumis au Bulletin de la Société Géologique de France)

Alexandra COURTIN-NOMADE[1], Catherine NEEL[1], Hubert BRIL[1] et Jean-Claude Bollinger[2]

[1] L.AS.E.H, UMR 6532 HydrAsa-CNRS, 123, Avenue A. Thomas, 87060 Limoges Cedex ; [2] L.S.E.E, 123, Avenue A. Thomas, 87060 Limoges Cedex

Mots clés. – Arsenic, ETM, Mine, Stabilité thermodynamique, Minéraux néoformés.

Résumé. – Les stériles de deux anciens sites miniers (La Petite Faye en Creuse et Enguialès dans l'Aveyron) ont été étudiés afin de connaître le devenir des éléments traces métalliques (ETM) issus de l'oxydation des sulfures. Ces deux sites présentent des conditions géochimiques proches (acides et oxydantes) mais celles-ci dépendent d'un paramètre qui les oppose dans leur évolution à savoir pour la Petite Faye, une faible lixiviation des stériles contrairement à Enguialès. Nous nous sommes plus particulièrement attachés à étudier les phases néo-formées et leur rôle dans l'immobilisation des ETM. Après avoir caractérisé chimiquement et minéralogiquement ces stériles, nous avons estimé, selon les conditions géochimiques existantes dans ces deux sites, les solubilités des différentes phases secondaires. Ces estimations montrent pour les deux sites la présence de phases minérales présentant des solubilités faibles dans les conditions géochimiques actuelles. A la Petite Faye, la scorodite et la beudantite assurent principalement le piégeage de As et Pb. Un suivi hydrologique sur le site a confirmé le piégeage efficace de As et Pb puisque les concentrations relevées dans les eaux de la nappe montrent des teneurs très faibles en As (< 0,1 $mg.L^{-1}$) et en Pb non significatives. A Enguialès, on note un piégeage majoritaire de As par des phases amorphes.

Après une remobilisation de As issu de ces amorphes, il est, dans un second temps, piégé par la goethite, l'hématite ou la jarosite mais dans des proportions beaucoup plus faibles. Ce relargage est mis en évidence par des expériences réalisées en batchs montrant une remobilisation plus importante de As issu des phases amorphes. Cependant à l'heure actuelle, les propriétés thermodynamiques des oxyhydroxydes de fer ou sulfate de fer assurent une immobilisation efficace de l'arsenic.

Comparison of the trapping and mobilisation of Metallic Trace Element (MTE) in former mine tailings – Environment's conditions effects

Key words. – Arsenic, MTE, Mine tailings, Thermodynamic stability, Neo-formed minerals.

Abstract. – **Introduction.** - Mining activities cause different kinds of pollution as Acid Mine Drainage (AMD), remobilisation of toxic elements (As, S, Pb...) and immobilisation of the Metallic Trace Elements (MTE) due to the oxidation of sulphides contained in the mine tailings. The knowledge of the neo-formed minerals are of importance since it informs about their thermodynamic stability in oxidizing conditions [Webster *et al.,* 1994].

In the 20th century, mining activities have been extremely developed in the French Massif Central. The mine wastes were generally abandoned without any remediation until the end of the years 70. We studied two sites of this region in the aim to forecast the fate of MTE in the tailings and their incidence on the environmental pollution. The two sites present similar geochemical characteristics (e.g. high As concentration, silicated surrounding…) but different stages and conditions of evolution. The MET repartition, especially As and Pb, in the alteration products were analysed as well as their stability in the current conditions.

Sites description. – At "La Petite Faye" (Creuse dpt.) the tailings (35000 t of treated ore) have been disposed in a settling basin (fig. 1a) and set aside since 1964. The tailings are mainly constituted by quartz, feldspar and mica. The geochemical conditions on the first 68 cm depth are characterised by oxidized and acidic (mean pH ~ 3.2 ± 0.3). We focussed on the zone presenting the highest As, Fe and Pb contents (tabl. 1).

In the second site (Enguialès - Aveyron dpt.), the mining activity stopped in 1979. The tailings (~ 300000 t) were spread out on a steep slope (~ 35°) (fig. 1b). They are characterised by high As and Fe contents (tabl. 2), oxidized and acidic geochemical conditions (pH ~ 2.8 ± 0.3). This site has been partly remediated. The formation of ironpans is observed. They are constituted by coarse grains of quartz, muscovite and tourmaline which were covering by an ochre cement itself recovered by a red one.

The tailings of each site were characterised chemically (ICP-MS/AES) and mineralogically (XRD, SEM and EMPA) so as to identify the oxidation products of sulphides. Water sampling (site 1) and solubility experiences (site 2) have also been realised in order to characterised the stability of the newly oxidised phases which trap the MTE.

Results and discussion. – In the two sites, materials present high As and Pb concentrations (tabl. 1 & 2) issued from the sulphides oxidation. These elements are re-trapped in neo-formed phases.

Neo-formed minerals - *"La Petite Faye"* : The main secondary minerals are scorodite ($FeAsO_4.2H_2O$) and As-enriched beudantite ($PbFe_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$) (fig. 2a). Other phases were observed by SEM (Fig. 2): (i) S-Pb rich complex (As-rich anglesite [$Pb(SO_4)_x(AsO4)_y$]) sinked in a As-Fe rich matrix (symplesite Fe3(AsO4)2.8H2O) and (ii) As-bearing red aggregates made of more or less crystallised iron oxyhydroxides (fig.3).

"Enguialès" : Secondary minerals such as goethite and jarosite have been detected by XRD in both ochre and red cement, also containing hematite(fig. 4b). All these iron compounds are

As-rich, with goethite being the as the As-richest (As = 3.5 %wt.) and hematite the poorest (As = 1.4 %wt.). XRD spectra also indicate presence of amorphous phases (dome at 6.72 Å) and no arsenate was detected. The As/Fe-richest phase is amorphous and have a homogeneous composition with a ratio Fe/As = 1.73 (fig. 4a). It represents the main constituent of the ochre cement.

Interface solid/solution – *"La Petite Faye"* *:* Data from Krause & Ettel [1988] indicate a low solubility of scorodite (<0.05 mg L^{-1}) in a pH range from 3 to 4.5. When the pH increase scorodite may transform into goethite within a release of As[Welham *et al.*, 2000]. The solubility of beudantite is probably low assuring efficient trapping for a pH range from 2 to 4.5 [Roussel *et al.*, 2000]. A hydrogeochemical study reveals that the tailings upper 70cm are always unsatured so that the groundwater and neo-formed minerals can never balanced (fig. 6a). The groundwater pH is relatively stable (6.5 ± 0.2) and the redox potential, slightly oxidant (224 ± 58 mV). As concentrations are mainly lower than 0.1 mg L^{-1} except in april when they increase following a previous rainy period (decrease of the pH/Eh values due to dilution) (fig. 6b). Pb concentrations in groundwater are not significant. Currently, the stability of the neo-formed minerals only depends on rainfall waters seepage and equilibrium with interstitial waters. The low As and Pb concentrations in waters confirm their efficient immobilisation in the studied zone.

"Enguialès" *:* Batchs experiences were lead in order to estimate the solubility of the ochre and the red cement (fig. 7). In actual conditions, we obtained a solubility of 0.094 mg L^{-1} for the ochre cement (Fe/As = 1.73) and 0.027 mg L^{-1} for the red cement (Fe/As =20.1). As suggested by Krause & Ettel [1988] and Vircikova *et al.* [1985] the higher the Fe/As ratio of precipitates is, the more basic and the larger are the range of pH values corresponding to the minimal solubility. Furthermore, the solubility is lower for the more crystallised components than for the amorphous phases. Considering the current geochemical conditions, these

estimated solubilities indicate a high As mobilisation potential especially from the ochre cement. The main As bearing-constituents of the red cement (goethite, jarosite or hematite), have all a high thermodynamic stability which mean that they can endure in metastable conditions inducing an efficient As trapping.

Conclusion. – This study allow us to evaluate the importance of MTE re-mobilisation and re-trapping in the two sites. Sulphides oxidation implies immediate releases of MTE and a part of them is recombined through different forms. Under supergene conditions, the efficiency of this re-trapping is very variable and depends on two main parameters: 1/ the thermodynamic stability of the secondary phases formed and 2/ the stability of the geochemical conditions. The latter depends on the tailings layout, their granulometry and the hydrological context. At "La Petite Faye", the permanently unsaturated tailings can be considered as a system closed to water incomes. The greatest part of As is immobilised in well-crystallised arsenate (scorodite, beudantite) while a part of it is trapped in amorphous phases (iron oxyhydroxides). The stability and low solubility of these oxidation products assure an efficient As immobilisation. On the contrary, at "Enguialès", the neo-formed phases are continuously submitted to runoff, enhancing the re-mobilisation of As after its first trapping in amorphous phases. Although the system is opened to continuous water incomes runoff, the solubilised As is to be trapped toward more stable phases (goethite, jarosite, hematite).

All in all, the two hydrochemical systems tend to a more and more efficient As immobilisation.

INTRODUCTION - L'extraction minière engendre une pollution multiforme due à l'oxydation des sulfures contenus dans les stériles. Ainsi leur mise en conditions atmosphériques peut entraîner des drainages acides de mines (AMD) [Ritchie, 1994], une remobilisation des éléments toxiques (As, S, Pb...) [Webster *et al.,* 1994], une pollution potentielle due à la présence de ces éléments traces métalliques (ETM) immobilisés dans les sédiments, les sols, par piégeage plus ou moins stable [Hudson Edwards *et al.,* 1999]...L'un des aspects de l'immobilisation des ETM est la formation de nouvelles phases plus stable thermodynamiquement dans des conditions oxydantes [Webster *et al.,* 1994].

Dans le Massif central, l'exploitation minière a été très développée au 20ème siècle. De ce fait, les résidus miniers abondants qu'elle a engendrés ont été disposés en haldes qui n'ont fait l'objet de réhabilitation sur le plan environnemental que lorsque les fermetures d'exploitation ont eu lieu après la fin des années 70. Nous nous sommes intéressés à deux sites de cette région qui n'ont pas ou peu été réhabilités. L'un se situe dans la Creuse (Site de La Petite Faye) et l'autre dans l'Aveyron (site d'Enguialès). Le but de cette étude est de connaître le devenir des ETM au sein de ces haldes en observant : la formation de nouveaux minéraux, l'incidence sur la pollution du milieu environnant. La comparaison de ces deux sites présentant des caractéristiques géochimiques proches (e.g. fortes teneurs en As, encaissant silicaté...), un mode de stockage des déchets, des stades et des conditions d'évolution différents nous permettra d'établir un schéma sur le devenir des ETM remobilisés lors de l'oxydation des sulfures. Pour cela nous avons étudié tous les produits d'altération, la répartition des ETM, plus particulièrement As et Pb, au sein de ces produits et leur stabilité dans les conditions actuelles.

OUTILS ET METHODES – Pour chaque site, les conditions géochimiques des stériles ont été déterminées et une étude de caractérisation minéralogique a été menée afin de connaître la

répartition des ETM au niveau des phases néoformés et la capacité d'immobilisation de ces phases vis à vis des ETM. Pour La Petite Faye, des échantillons d'eau ont été prélevés, filtrés à 0,45µm puis acidifiés avec HCl *in situ*. Les concentrations en As dans l'eau ont été mesurées par absorption atomique au four graphite (VARIAN SpectrAA-800 Zeeman). Le pH (KCl 3M HI 1230B combined electrode) et le potentiel d'oxydoréduction (Eh) (Platinum METROHM electrode) ont été déterminés selon les normes AFNOR X31-117 (1981) (pour le solide) et X31–103 (1995) (pour les solutions) respectivement. La composition chimique des stériles a été obtenue par analyse en roche totale (ICP/MS-AES). Les différentes méthodes de caractérisation minéralogique utilisées pour ces deux sites sont la diffraction des rayons X (DRX - diffractomètre Siemens D5000 équipé d'une anticathode CuKα), la microscopie électronique à balayage (MEB Philips XL-30 ; tension d'accélération entre 15 et 30 kv) couplé à un système de spectrométrie de dispersion d'énergie (EDS) et la microsonde électronique (CAMECA probe SX-50 ; accélération de voltage de 20 keV ; fenêtre d'ouverture de 4 nA). Les expériences en réacteurs fermés type « batchs » ont été précédées de tests de cinétiques préalables réalisées à pH = 6 afin de déterminer les temps nécessaires pour atteindre des concentrations à l'équilibre. Le rapport solide/solution choisi est égal à 1/10 et la force ionique a été fixée par une solution de $NaNO_3$ à 10^{-2}M. Le pH a été réajusté tout au long des expériences par des solutions HCl, NaOH. Une fois les temps d'équilibre déterminés, les batchs ont été réalisés sur une gamme de pH de 2 à 10 et à force ionique $NaNO_3$ à 10^{-2}M. Les pH sont ajustés tout au long des expériences et le prélèvement est effectué lorsque le temps d'équilibre est atteint.

DESCRIPTION DES SITES – Le minerai exploité était différent pour chacun des sites et les deux haldes en résultant présentent des configurations dissemblables.

La Petite Faye : L'arrêt d'exploitation minière à La Petite Faye a eu lieu en 1964. Les stériles (35 000 t) ont été déposés dans un bassin de décantation (fig. 1a). Trois zones présentant un développement végétal et des conditions hydriques différents ont été distinguées : l'importance de la recolonisation végétale et le degré de saturation augmentent de la zone 1 à la zone 3.

Les stériles issus du traitement du minerai ont été versés sous forme de boue liquide dans le bassin de décantation au fur et à mesure de l'exploitation. Dans la zone 1, ils sont caractérisés par une granulométrie fine sablo-limoneuse et présentent des concentrations en As, Fe et Pb supérieures à celles des stériles des zones 2 et 3 (tabl. 1). Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la zone 1. Après l'arrêt de l'exploitation, ces stériles ont évolué en un anthroposol dans lequel différents horizons ont été distingués. Les différents horizons de la zone 1 sont caractérisés par des conditions géochimiques (moyenne des mesures effectuées jusqu'à 68 cm de profondeur) assez stables, typiques de milieux oxydants, avec des pH acides ($pH_{moy} = 3,2 \pm 0,3$).

Enguialès : l'activité minière de ce site a cessé en 1979. Les stériles représentent environ 300 000 t déversés à même la pente topographique (≈ 35°) sur environ 22 000 m^2 (fig. 1b).

Les stériles plus grossiers qu'à La Petite Faye, de granulométrie granulo-sableuse, sont disposés en tas qui ont été ravinés par des AMD et par les eaux météoriques. La réhabilitation qui a eu lieu sur le site a eu pour objectif d'obstruer les accès de galerie et de réunir toutes les eaux d'exhaure en un seul point. Il n'y a donc plus d'AMD et seules les eaux de pluie continuent à circuler au sein de ces stériles. Les conditions géochimiques sont oxydantes et toujours très acides avec des valeurs de $pH = 2,8 \pm 0,3$.

Contrairement à La Petite Faye, il n'y a pas de développement d'anthroposol mais l'oxydation se manifeste par des indurations locales des stériles riches en oxyhydroxydes de fer (alios)

particulièrement bien développées au sein des ravines. Ces alios sont constitués des grains de quartz, muscovite et tourmaline, constituants majeurs des stériles. Ces minéraux sont liés par un ciment riche en Fe et As, ocre au contact du substrat micaschisteux, rouge quelques centimètres au dessus (tabl. 2).

RESULTATS ET DISCUSSION - Les matériaux des deux sites sont à des stades d'évolution différents. Ils présentent des concentrations en As (La Petite Faye : entre 4 et 6 % et Enguialès: entre 4 et 8 %) et Pb (La Petite Faye : entre 1 et 2 %) très élevées. Ces éléments, issus majoritairement de l'altération des sulfures, sont re-piégiés au sein de phases néoformées. Alors qu'à La Petite Faye , les DRX mettent en évidence des minéraux arséniés secondaires, à Enguialès les phases cristallisées secondaires sont difficilement détectables.

Minéraux néoformés –

La Petite Faye : les phases secondaires principales sont des minéraux arséniés tels que la scorodite $FeAsO_4 \cdot 2(H_2O)$ ou la beudantite $PbFe_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$. La scorodite se présente en plages jaunes, d'aspect craquelé, très homogènes en composition, de taille variant de 25 à 100 µm. La beudantite, qui appartient au super-groupe alunite-jarosite [Jambor, 1999], apparaît sous forme de petits globules noirs d'environ 5 µm (fig. 2a). Les analyses à la microsonde électronique montrent que cette beudantite est enrichie en As (fig. 3) et nous renseignent sur l'importance de Fe quant au piégeage de As et Pb par divers minéraux plus ou moins cristallisés (fig. 3). Ces nouvelles phases apparaissent très complexes et peuvent se présenter sous différentes formes : (i) des matrices arséniées et ferrifères incluant des objets plus petits enrichis en S et Pb; il s'agit de phases de compositions proches de celles de la symplesite $[Fe^{++}_3(AsO_4)_2 \cdot 8(H_2O)]$ ou d'un arséniate de plomb de formule proche d'une anglesite dopée $[Pb(SO_4)_x(AsO_4)_y]$ (fig. 2) ; (ii) des agrégats rouge foncé (fig. 2) présentant

des rapports Fe/As ≈ 15 correspondant vraisemblablement à des oxyhydroxydes de fer amorphes ou mal cristallisés plus ou moins arséniés (fig. 3).

***Enguialès* :** Des minéraux secondaires comme la jarosite ou la goethite ont été détectés dans les ciments ocres. De plus les spectres RX montrent des bombements à 6,72Å révélant la présence d'amorphes et aucune phase arséniée cristallisée n'a été identifiée malgré un tri magnétique rigoureux. L'étude de répartition de As au sein du matériel montre des concentrations localement très élevées. Les phases les plus riches en As et Fe, en plage de plusieurs centaines de microns, sont amorphes, de couleur jaune, d'aspect résineux et craquelé, très hydratées, avec des compositions homogènes présentant des rapports Fe/As = 1,73 (fig. 4a). Ces arséniates de fer hydratés sont abondants au sein des ciments ocres. Les ciments rouges sont composés de phases mieux cristallisées : ils sont plus riches en jarosite $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ et goethite (α-FeOOH) qui est fréquemment associée au sein de textures collomorphes à de l'hématite (α-Fe_2O_3). L'hématite présente également des textures turbostratiques voisinant avec des remplissages fissuraux de goethite cryptocristalline (fig. 4b). Tous ces minéraux contiennent As jusqu'à 3,5 %wt pour la goethite, 2 %wt. pour la jarosite et 1,4 %wt. pour l'hématite.

Equilibre solution/solide –

***La Petite Faye* :** La scorodite est considérée comme stable en conditions oxydantes acides [Vink, 1996]. Selon Krause et Ettel (1988), sa solubilité est minimale (< 0,05 mg/L d'As) pour des pH compris entre 3 et 4,5 (fig. 5). Dans les conditions géochimiques actuelles, As contenu dans la scorodite est stable. Cependant, du fait de sa sensibilité aux conditions Eh/pH, ce minéral n'est pas garant d'une immobilisation vis à vis de As à long terme : à pH modéré (≈ 4), il peut se transformer en goethite (Welham *et al.*, 2000) ce qui implique un relargage de

As. Par contre la beudantite, dont le produit de solubilité est sans doute faible [Roussel *et al.*, 2000], assure un piègeage de As et Pb entre pH 2 et 4,5.

Equipée d'un piézomètre, la zone 1, qui présente de très fortes teneurs en As et Pb, a fait l'objet d'un suivi hydrogéochimique. Des prélèvements réguliers ont permis de suivre l'évolution des concentrations en As en parallèle avec les battements de la nappe. Les 70 premiers centimètres sont toujours désaturés, le niveau de la nappe montant au maximum à 2 m de profondeur (fig. 6a). Le pH des eaux, peu acide, varie très peu (6,5 ± 0,2). A l'inverse le potentiel redox, caractéristique de conditions faiblement oxydantes, varie nettement (224 ± 58 mV) (fig. 6b). Les analyses d'eaux indiquent des concentrations en arsenic « faibles », majoritairement inférieures à 0,1 mg/L. Un pic de concentration à 0,25 mg/L est cependant observé lors du prélèvement effectué au mois d'avril (fig. 6a). Il est à associer à une remontée du niveau de la nappe que l'on peut attribuer aux fortes précipitations en mars, comme en témoigne la diminution des valeurs de Eh/pH sous l'effet de la dilution. En ce qui concerne Pb, les concentrations mesurées dans l'eau de la nappe ne sont pas significatives. Cependant puisque la partie supérieure de la zone est constamment désaturée, la solubilité des minéraux néoformés est uniquement influencée par les eaux interstitielles s'infiltrant en périodes pluvieuses. Si on considère que ces transferts sont verticaux et non horizontaux, les faibles concentrations en As et Pb dans la nappe sont un argument supplémentaire en faveur de l'immobilisation de ces éléments au sein des stériles de la zone 1.

***Enguialès* :** Dans ce site, la phase la plus riche en As est un arséniate de fer amorphe, plus abondante au sein du ciment ocre que dans le ciment rouge. Ces ciments présentent des rapports Fe/As différents : 1,73 pour le ciment ocre et 20,1 pour le ciment rouge . Les données de Krause et Ettel [1988] indiquent des solubilités apparentes relativement élevées pour des arséniates, cristallisés ou non, avec cependant un minimum (environ 15 mg/L d'As) pour des

pH de l'ordre de 3,5. Les expériences en batch que nous avons menées sur les deux types de ciments nous ont permis d'estimer leur solubilité. Ces batchs, réalisés sur une durée de 162 heures, ont donné une solubilité minimale pour le ciment ocre de l'ordre de 0,026 mg/L et pour le ciment rouge, de l'ordre de 0,006 mg/l (fig. 7). On note donc dans ce dernier cas (au rapport Fe/As plus élevé) une solubilité minimale plus basse pour des pH plus basiques et sur une plus large gamme de pH. En considérant les conditions géochimiques actuelles, on obtient des solubilités moyennes pour le ciment ocre et le ciment rouge respectivement de 0,094 et 0,027 mg/l à pH = 2,8. Les données sur la solubilité des arséniates de fer obtenues par Vircikova *et al.* [1995] pour différents rapports Fe/As, montrent les mêmes tendances (fig. 7). En effet, plus ce rapport augmente et plus la solubilité minimale (< 0,05 mg/L) s'étend sur de large gamme de pH et vers des pH basiques [Vircikova *et al.*, 1995 ; Papassiopi *et al,*. 1988]. De plus, la solubilité diminue avec l'augmentation du rapport Fe/As. Considérant les conditions géochimiques à Enguialès, ces estimations de solubilité montrent une forte potentialité de relargage de As à partir des arséniates de fer observés. Par contre, les phases mieux cristallisées, telles la jarosite ou la goethite, au sein desquelles As est également adsorbé ou co-précipité, apparaissent comme des minéraux stables sur le long terme [Stahl *et al.*, 1993]. La présence concomitante de ces deux minéraux, constituants majoritaires du ciment rouge, est en accord avec les cinétiques de dissolution lente de la jarosite ou sa possible transformation en goethite.

CONCLUSION – L'étude des phases solides secondaires et de leurs interactions avec des solutions naturelles (Petite Faye) ou artificielles (Enguialès) nous a permis d'évaluer l'importance de la re-mobilisation et du re-piégeage des ETM mais aussi d'estimer l'efficacité de ce dernier. L'oxydation des sulfures implique la re-mobilisation immédiate des ETM dont une partie se recombine sous diverses formes. En conditions supergènes, l'efficacité de leur

re-piégeage est très variable et dépend de deux paramètres principaux: 1/ la stabilité thermodynamique des phases secondaires et 2/ la stabilité des conditions géochimiques du milieu, elle même fonction notamment de la configuration des haldes, du contexte hydrologique et de la granulométrie des haldes. Ainsi à la Petite Faye, As et Pb sont immobilisés sous deux formes : la majeure partie est piégée au sein de minéraux bien cristallisés (beudantite, scorodite) et une faible proportion au sein de phases amorphes (oxyhydroxydes de fer). La stabilité de ce piégeage est assurée par les faibles solubilités des minéraux néoformés situés dans la zone 1, actuellement non saturée. De plus, seule l'eau interstitielle est retenue et le risque de remobilisation des ETM dans l'eau de la nappe est faible.

A contrario à Enguialès les phases néoformées sont continuellement lixiviées et les possibilités de re-mobilisation de As plus élevées. Cependant on note que cette « ouverture » du système n'empêche pas celui-ci d'évoluer vers un re-piégegage de plus en plus stable de As (goethite, jarosite, hématite) précédé de piégeages intermédiaires (phases amorphes).

L'étude couplée de ces deux systèmes, qui présentent des stades d'évolution différents, montre qu'ils tendent vers un meilleur piégeage des ETM.

REFERENCES

HUDSON-EDWARDS K.A., SCHELL C., MACKLIN M.G. (1999) – Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, Southwest Spain. - *Appl. Geochem.*, 14, 1015-1030.

JAMBOR J.L. (1999) – Nomenclature of the alunite-jarosite supergroup. - *Can. Mineral.*, 37, 1323-1341.

KRAUSE E., ETTEL V.A. (1988) – Solubility and stability of scorodite, $FeAsO_4.2H_2O$: New data and further discussion. - *Am. Mineral.*, 73, 852-854.

PAPASSIOPI N., STEFANAKIS M., KONTOPOULOS A. (1988) – Removal of arsenic from solutions by precipitation as ferric arsenates. *In* : Arsenic metallurgy fundamentals and applications, Phoenix, 1988.

RITCHIE A.I.M. (1994) – The waste-rock environment. *In* : J.L. JAMBOR & D.W. BLOWES, Eds, *The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes* - Short course handbook, Waterloo, Ontario, May 1994, 22, 134-139.

ROUSSEL C., NEEL C., BRIL H. (2000) – Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. - *Sci. Tot. Env.* , 263, 1-3, 209-219.

STAHL R.S., FANNING D.S., JAMES B.R. (1993) – Goethite and jarosite precipitation from ferrous sulfate solutions. - *Soil Sci. Soc. Am.*, 57, 280-282.

VINK B.W. (1996) – Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. - *Chem. Geol.*, 130, 21-30.

VIRCIKOVA E., MOLNAR L., LECH P., REITZNEROVA E. (1995) – Solubilities of amorphous Fe-As precipitates - *Hydrometallurgy*, 38, 111-123.

WEBSTER J.G., NORDSTROM D.K., SMITH K.S. (1994) – Transport and natural attenuation of Cu, Zn, As, and Fe in the acid mine drainage of Leviathan and Bryant Creeks. *In* C.N. ALPERS & D.W. BLOWES, Eds, Environmental Geochemistry of sulfide oxidation. - *Am. Chem. Soc. Symp.* Series 550, 244-260.

WELHAM N.J., MALATT K.A., VUKCEVIC S. (2000) – The stability of iron phases presently used for disposal from metallurgical systems –A review – *Min. Eng.*, 13, 8-9, 911-931.

LEGENDES DES TABLES

TABL. 1. - Compositions chimiques obtenues par analyse ICP-MS en roche totale (CRPG – Nancy) sur un profil pédologique de la zone 1.

TABL. 1. – Chemical compositions of the zone 1 soil profile (ICP-MS analyses, CRPG – Nancy)

TABL. 2. - Compositions chimiques des stériles et de deux ciments type - Analyses ICP-MS en roche totale (CRPG - Nancy).

TABL. 2. – Chemical compositions of the tailings and the two kinds of cements – Analyses by ICP-MS (CRPG – Nancy).

LEGENDES DES ILLUSTRATIONS

FIG. 1. - (a) configuration de La Petite Faye ; (b) carte simplifiée d'Enguialès.

FIG. 1. – (a) La Petite Faye layout; (b) Enguialès simplified map.

FIG. 2. – *La Petite Faye* - Image en électrons rétrodiffusés (a) vue générale d'une lame mince montrant la présence de scorodite, de complexes riches en S et Pb incluent dans une matrice arséniée férrifère ; (b) deux types d'agrégats rouges avec (i) un oxyhydroxyde de fer arsénié et (ii) un oxyhydroxyde de fer faiblement arsénié.

FIG. 2. – *La Petite Faye* - Backscattered-electron image (a) general view of a thin section showing scorodite, beudantite and S-Pb-rich complex include in Fe-As-rich matrix ; (b) two kinds of red aggregates with (i) an As-rich iron oxyhydroxides and (ii) an As-poor iron oxyhydroxides.

FIG. 3. – *La Petite Faye* - Diagramme ternaire de répartition As-Fe-Pb - analyses par microsonde électronique.

FIG. 3. – *La Petite Faye* - Ternary repartition diagram As-Fe-Pb– EMPA.

FIG. 4. – *Enguialès* - Image en électrons rétrodiffusés (a) Phase amorphe riche en Fe et As ; (b) Texture turbostratique d'hématite et remplissage fissural de goethite cryptocristalline.

FIG. 4. – *Enguialès* - Backscattered-electron image (a) Fe-As rich amorphous phase ; (b) Hematite turbostratic texture and goethite fissural filling.

FIG. 5. – *La Petite Faye* - Solubilités de la scorodite ($FeAsO_4.2H_2O$) et de précipités amorphes ($FeAsO_4$).

FIG. 5. – *La Petite Faye* - Estimate solubility of apparently amorphous precipitates ($FeAsO_4$) and of scorodite ($FeAsO_4.2H_2O$).

FIG. 6. – *La Petite Faye* - Dans la zone 1 (a) Variations du niveau de la nappe et des concentrations en As ; (b) Variations Eh/pH.

FIG. 6. – *La Petite Faye* - Zone 1 (a) Variations of the water table and of the As concentrations ; (b) Eh/pH variations.

FIG. 7. – *Enguialès* - Solubilités estimées des ciments ocre et rouge, de précipités amorphes ($FeAsO_4$) et de la scorodite ($FeAsO_4.2H_2O$).

FIG. 7. – *Enguialès* - Solubility of the ochre & red cements, of the apparently amorphous ($FeAsO_4$) precipitates and of scorodite ($FeAsO_4.2H_2O$) .

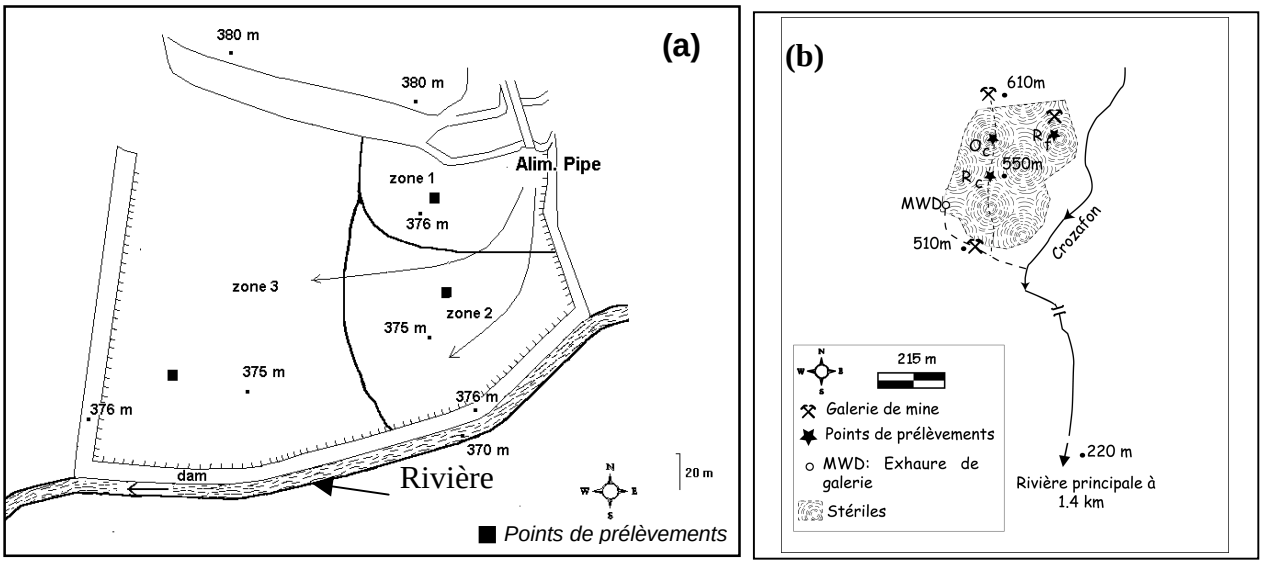


FIG. 1.

Profondeur (cm)	Fe_2O_3 (%)	S total (%)	As (ppm)	Pb (ppm)
1.5	8,17	0,12	48000	9841
4	9,66	0,13	59560	10495
20	8,35	0,26	53824	17048
50	7,6	0,34	52727	20874
300	2,86	0,14	968	190

TABL. 1

	Fe_2O_3 (%)	As (ppm)	S total (%)
Stériles « bruts » < 2 mm	5,31	282	0,14
Ciment rouge	42,09	40304	2,28
Ciment ocre	19,29	82847	1,05

TABL. 2.

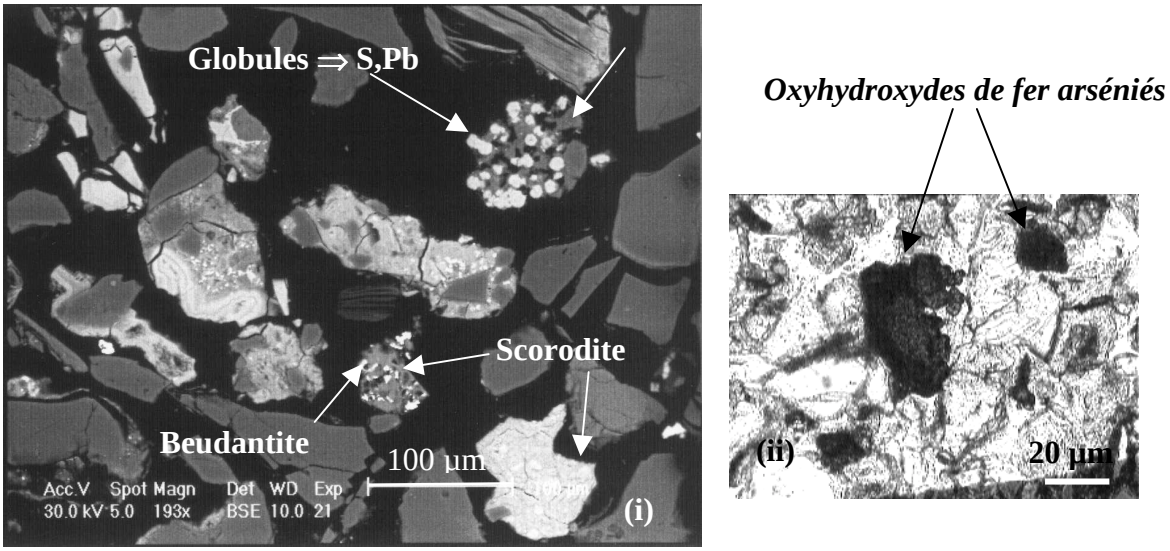

Globules ⇒ S,Pb
Scorodite
Beudantite
100 µm
Acc.V Spot Magn Det WD Exp
30.0 kV 5.0 193x BSE 10.0 21
(i)
Oxyhydroxydes de fer arséniés
(ii)
20 µm

FIG. 2.

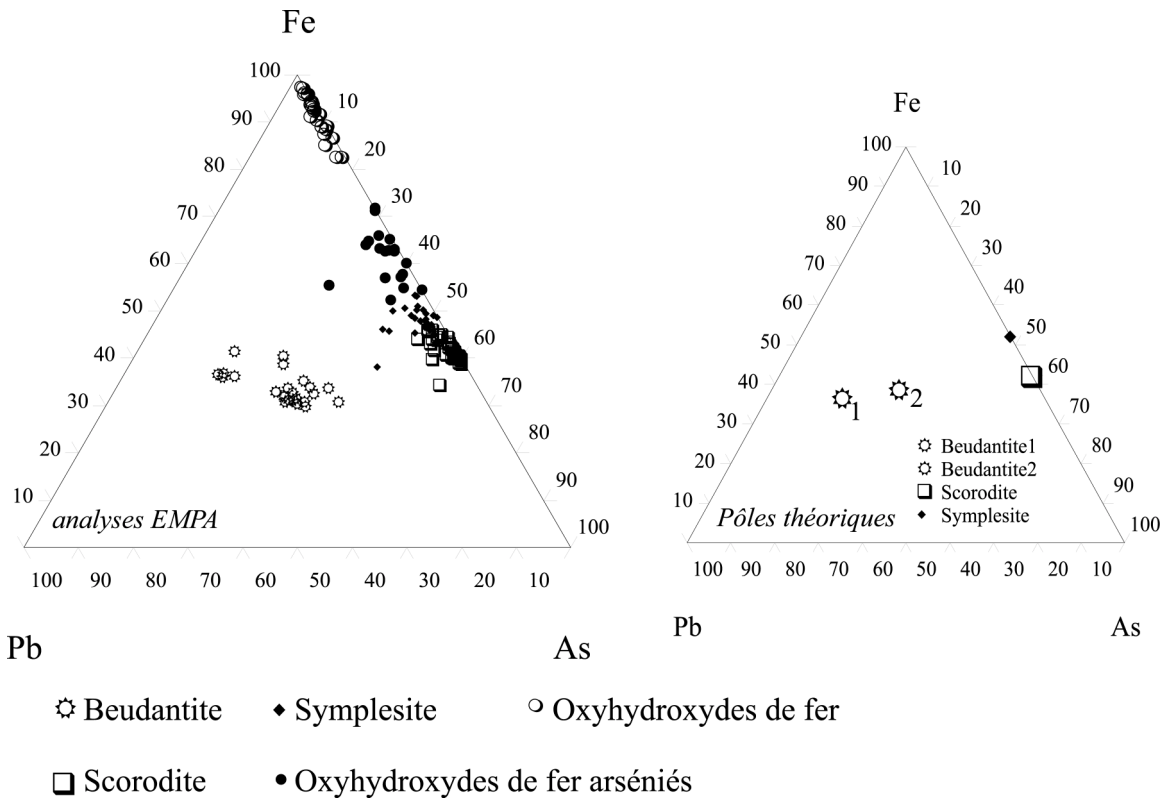

Fe
Pb
As
analyses EMPA
Pôles théoriques
Beudantite1
Beudantite2
Scorodite
Symplesite
Beudantite
Symplesite
Oxyhydroxydes de fer
Scorodite
Oxyhydroxydes de fer arséniés

FIG. 3

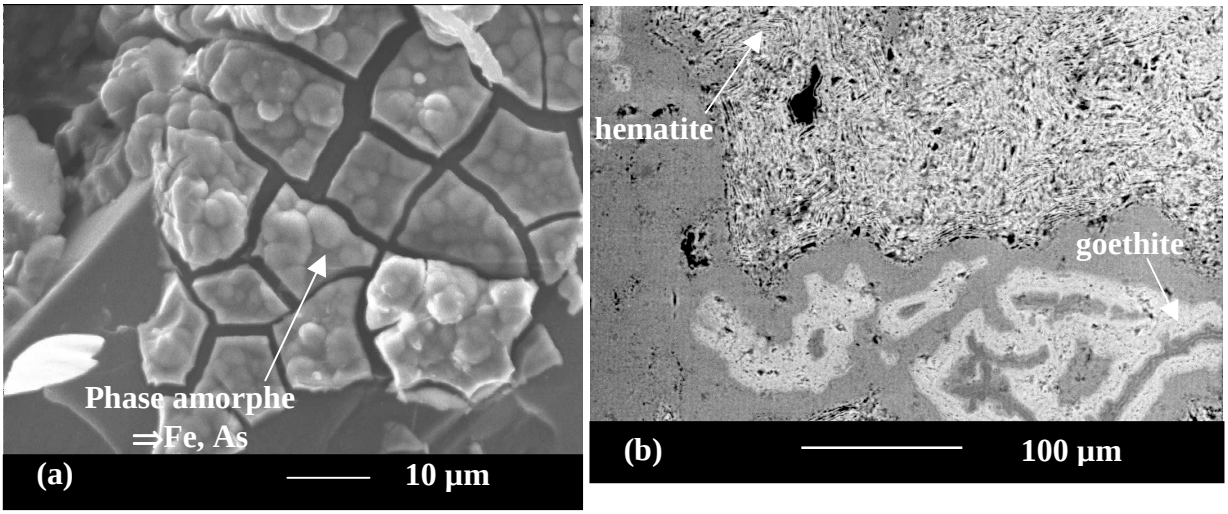

Phase amorphe
⇒Fe, As
(a)
10 µm
hematite
goethite
(b)
100 µm

FIG. 4.

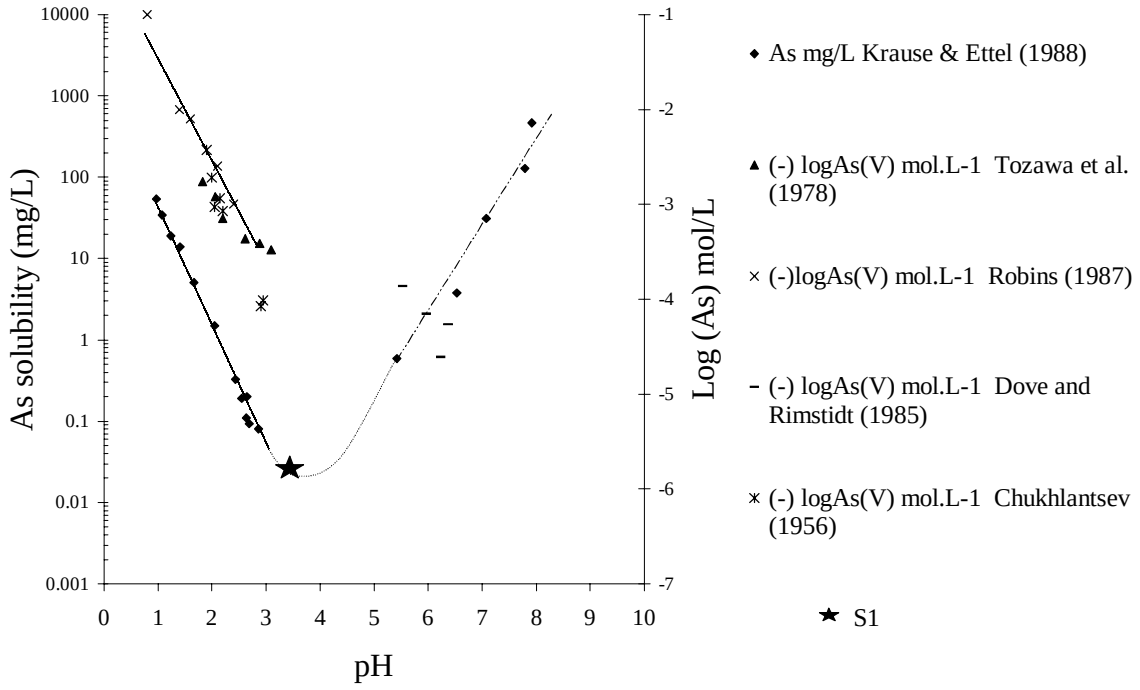

As solubility (mg/L)
Log (As) mol/L
pH
10000
1000
100
10
1
0.1
0.01
0.001
-1
-2
-3
-4
-5
-6
-7
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
As mg/L Krause & Ettel (1988)
(-) logAs(V) mol.L-1 Tozawa et al. (1978)
(-)logAs(V) mol.L-1 Robins (1987)
(-) logAs(V) mol.L-1 Dove and Rimstidt (1985)
(-) logAs(V) mol.L-1 Chukhlantsev (1956)
S1

FIG. 5

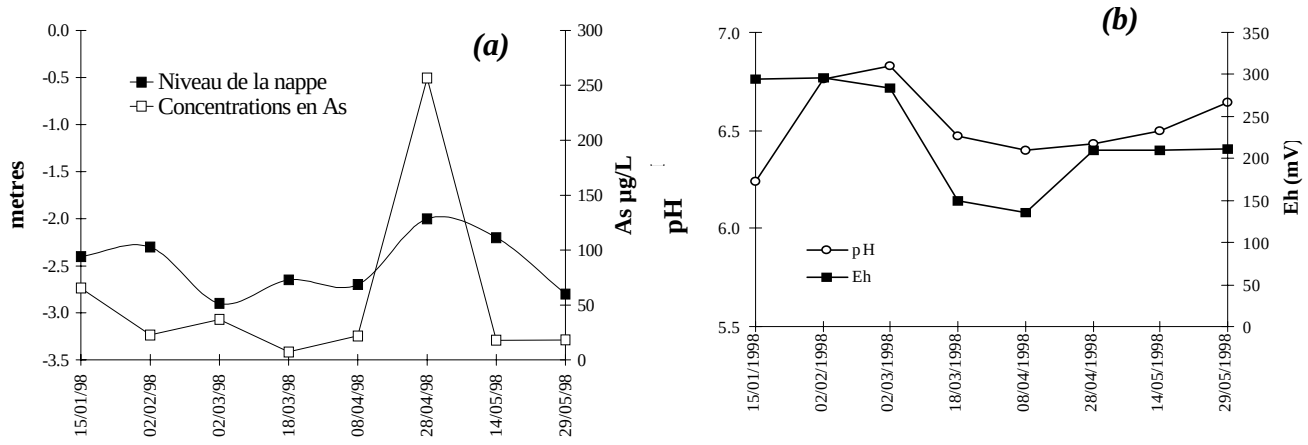

(a)
Niveau de la nappe
Concentrations en As
metres
As µg/L
pH
(b)
pH
Eh
Eh (mV)
15/01/98
02/02/98
02/03/98
18/03/98
08/04/98
28/04/98
14/05/98
29/05/98

FIG. 6.

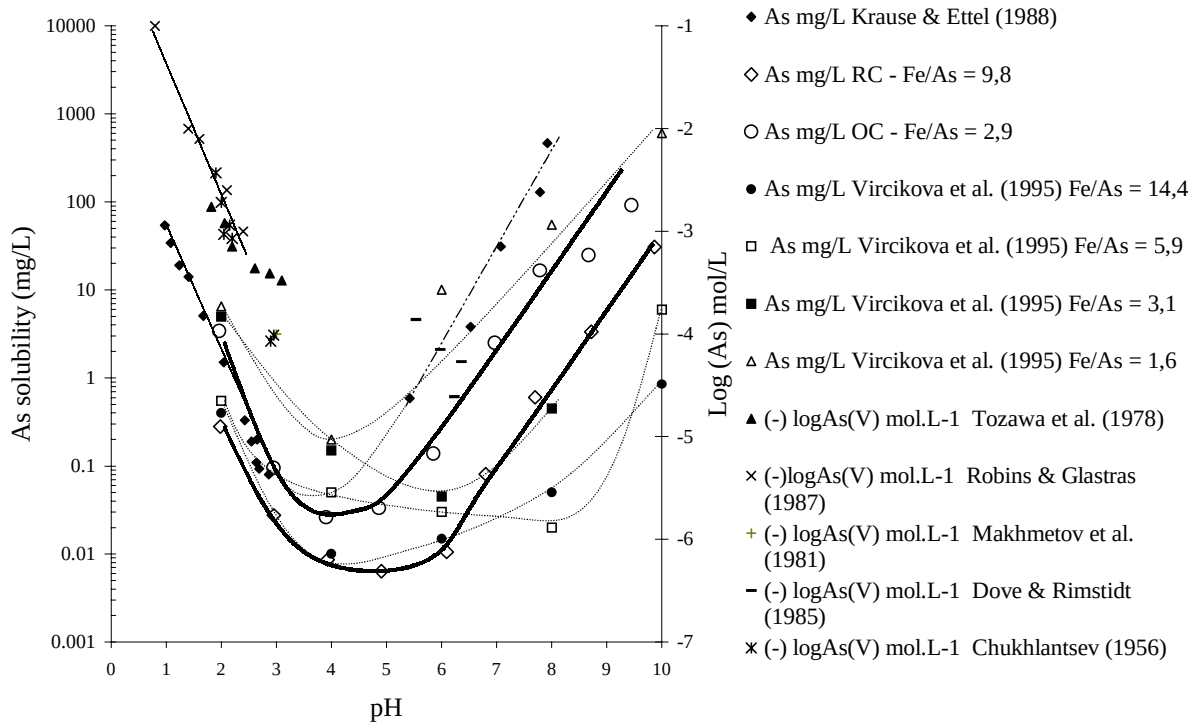

As solubility (mg/L)
Log (As) mol/L
pH
As mg/L Krause & Ettel (1988)
As mg/L RC - Fe/As = 9,8
As mg/L OC - Fe/As = 2,9
As mg/L Vircikova et al. (1995) Fe/As = 14,4
As mg/L Vircikova et al. (1995) Fe/As = 5,9
As mg/L Vircikova et al. (1995) Fe/As = 3,1
As mg/L Vircikova et al. (1995) Fe/As = 1,6
(-) logAs(V) mol.L-1 Tozawa et al. (1978)
(-)logAs(V) mol.L-1 Robins & Glastras (1987)
(-) logAs(V) mol.L-1 Makhmetov et al. (1981)
(-) logAs(V) mol.L-1 Dove & Rimstidt (1985)
(-) logAs(V) mol.L-1 Chukhlantsev (1956)

FIG. 7.

CHAPITRE VI

- ÉTUDE DU SYSTÈME HYDROGRAPHIQUE EN AVAL DES HALDES D'ENGUIALÈS –

- CAS D'UN DRAINAGE ACIDE DE MINE À FORTES CONCENTRATIONS EN As –

- RÉACTIONS À L'INTERFACE SOLIDE/SOLUTION -

Au chapitre V, nous avons vu qu'une partie des acteurs du piégeage de As à Enguialès permettaient de l'immobiliser de façon efficace sur le long terme tant que les conditions géochimiques du milieu varient peu. Nous savons cependant (cf. chapitre II) que les haldes de ce site sont situées en amont d'un réseau hydrographique local. Nous devions donc étudier l'effet actuel de ces haldes sur le milieu hydrologique. La synthèse de cette étude est présentée dans l'article intitulé «*Acid Mine Drainage and the Chemical Attenuation Efficiency of Neo-formed As-Fe-Bearing Materials*» situé en fin de chapitre. Nous rappellerons ici les principales caractéristiques du milieu et présenterons certaines particularités minéralogiques des dépôts. De plus, une étude prospective a été menée afin de savoir comment se comportaient les sédiments des différents lits de rivières par rapport au piégeage ou au relargage de As.

I – Le réseau hydrographique en aval des haldes d'Enguialès :

I.1 – Configuration générale et chimie de l'eau :

Une carte du réseau hydrographique du site d'Enguialès est donnée Figure 1 p.242. Celui-ci est constitué par la collecte de toutes les eaux d'exhaure de galeries de mines, depuis les travaux de réhabilitation. A ces eaux viennent s'ajouter un rû, constitué par les eaux météoriques qui lessivent les stériles, en provenance des haldes de mine en amont. Ces eaux (exhaure + rû = *« site (1) »*) rejoignent celles du Crozafon, petit cours d'eau local à caractéristiques d'eaux souterraines (pH = 5,9 – 6,4) qui se jette dans le Lot à environ 2 km en aval de cette confluence.

Les cours d'eau constituant ce réseau hydrographique sont dépourvus de vie biologique aquatique, végétale ou animale. Seule exception, les eaux d'exhaure qui présentent des encroûtements de végétaux très épais avec à leur surface des nodules de fer et d'aluminium (Fig. 2 p.243) Le lit du ruisseau est totalement recouvert d'un dépôt ocre, excepté le rû en provenance des haldes. Enfin, toutes ces eaux, sauf le Crozafon avant sa confluence avec le *site (1)*, sont caractérisées par des pH très acides ; celui-ci peut varier entre 2,7 pour les eaux d'exhaure et 3,7 pour les eaux du Crozafon après confluence avec le *site (1)*. Les conditions sont très oxydantes avec des Eh d'environ 480 à 550 mv. Les conductivités électriques (C.E.) diminuent de l'amont vers l'aval avec des valeurs particulièrement élevées pour les eaux d'exhaure (entre 900 et 1600 $\mu S.cm^{-1}$ selon les périodes de l'année). Les concentrations en As peuvent atteindre 2,6 $\mu mol.L^{-1}$, soit 200 ppb, à l'exhaure et de très fortes teneurs en Fe (jusqu'à 3100 $\mu mol.L^{-1}$ soit 170 ppm) sont mesurées jusqu'à la confluence avec le Crozafon.

Tous ces paramètres sont soumis à des variations saisonnières. L'ensemble de ces résultats est présenté dans le tableau 1 p.240.

I.2 – Chimie et minéralogie du dépôt ocre :

Les sédiments dans le lit du ruisseau sont constitués par un dépôt ocre essentiellement composé de fer. Les concentrations en S et As mesurées au sein de ces dépôts sont élevées (Tabl. VI.1). On note que le dépôt du *site (1), i.e.* après l'apport des eaux en provenance des stériles, présente des concentrations en As, mais également en S et Fe, beaucoup plus élevées par rapport aux autres points de prélèvements, ce qui semble être en faveur d'une influence des haldes sur la composition de ces dépôts. Enfin, les pertes au feu élevées indique un fort degré d'hydratation du matériel.

Teneurs (%)	Exhaure (0E110)	Site (1) (0E510)	Crozafon + site (1) (0E610)
SiO_2	< L.D.	3,5	5,5
Al_2O_3	< L.D.	1,1	1,6
Fe_2O_3	62,9	63,2	57,1
MnO	< L.D.	< L.D.	< L.D.
MgO	< L.D.	0,1	0,2
CaO	< L.D.	< L.D.	< L.D.
Na_2O	< L.D.	< L.D.	< L.D.
K_2O	0,1	0,2	0,2
P_2O_5	< L.D.	< L.D.	< L.D.
S tot	4,4	3,2	3,4
As (ppm)	1210	2268	1327
Cu (ppm)	46	200	119
W (ppm)	48	1561,4	1384
PF	37,4	31,8	34,9
Total	100,3	99,9	99,6

<L.D. : inférieur à la limite de détection

Tableau VI.1 : Composition chimique en analyse roche totale du dépôt ocre prélevé à trois endroits différents : à l'exhaure de galerie, au niveau de *site (1)* et après sa confluence avec le Crozafon.

Ce dépôt ocre a été caractérisé minéralogiquement par des techniques classiques de DRX, FTIR et MET. Les analyses par DRX montrent que ces ocres sont composés de quartz, muscovite, tourmaline, kaolinite, goethite, schwertmannite, de produits amorphes (surtout à l'amont) et peut-être de ferrihydrite. La proportion et la présence de ces phases varient selon le lieu de prélèvement. Ce dépôt est plus riche en minéraux primaires à l'aval qu'à l'amont (Fig. 3 p.244). Afin de savoir où est localisé As, nous avons étudié les différentes phases constitutives de ce dépôt ocre. L'affinité de la schwertmannite pour As, déjà remarquée dans

des études antérieures (Cornell et Schwertmann, 1996) nous a conduit à étudier ce minéral par FTIR et MET afin de savoir si dans les conditions prévalant sur le site étudié, il pourrait piéger As : la schwertmannite dopée en As présente un déplacement des raies du spectre FTIR par rapport à celles obtenues sur une schwertmannite pure (Bigham *et al.*, 1994). Cela n'est pas le cas (Fig. 4 p.245) et deux explications peuvent être avancées : soit la schwertmannite ne contient pas de As, soit As est adsorbé et non co-précipité. Pour lever cette ambiguïté, nous avons étudié au MET ce dépôt issu d'un prélèvement effectué en août 1999.

On note tout d'abord l'homogénéité du dépôt ocre au niveau des phases observées. Parmi ces phases, nous avons remarqué des cristaux automorphes en forme de baguette (Fig. VI.1.a). Ces baguettes bien cristallisées (cliché de diffraction, Fig. VI.1.b), sont riches en Ca et S ; elles correspondent à du gypse, non identifié par les méthodes de caractérisation précédentes. Outre ce minéral, des amas, formés de petites particules riches en Al et Si, qui sont également remarqués (Fig. VI.2), correspondent probablement à de la muscovite. Enfin, la phase la plus abondante correspond à des amas d'aiguilles aciculaires de taille nanométrique (Fig. VI.3.a). On observe de très petites taches dispersées sur les cercles de diffraction indiquant que le matériel est bien cristallisé mais cryptocristallin (fig. VI.3.b). Ainsi on observe au niveau de certains amas les plans de cristallisation du minéral (Fig. VI.3.c, d & e). Les analyses chimiques ponctuelles réalisées sur ce matériel indiquent qu'il est composé de Fe et S essentiellement. Cependant, les teneurs en S peuvent varier selon les amas. Il s'agit donc de la schwertmannite ($Fe_8O_8(OH)_{5,54}(SO_4)_{1,23}.nH_2O$), ou d'un oxyhydroxysulfate de fer de composition et de structure cristallographique très proches, présentant cependant une taille inférieure par rapport aux schwertmannites décrites dans des contextes similaires pour d'autres sites (Bigham *et al.*, 1990, 1994 & 1996).

Lors de cette étude, les analyses chimiques n'ont pas indiqué la présence de As. Pourtant, des analyses à la microsonde électronique, réalisées par la suite sur d'autres schwertmannites prélevées en décembre 1999, indiquent des concentrations en As qui peuvent varier de 0 à 4,4 %wt., ce qui est en accord avec les teneurs suggérées par Cornell et Schwertmann (1996). Les résultats obtenus ont été difficiles à interpréter car les analyses présentent des pourcentages de détermination très faibles du fait du fort degré d'hydratation des matériaux comme la schwertmannite ou d'autres produits amorphes. On observe ainsi que des phases amorphes riches en fer (Fe = 58,5 ± 9,5 %wt.) peuvent également piéger As (0 – 2,4 %wt.).

Le fait que nous n'ayons pu détecter As au sein de la schwertmannite lors des analyses MET peut être simplement dû à l'hétérogénéité dans la répartition de cet élément au sein de

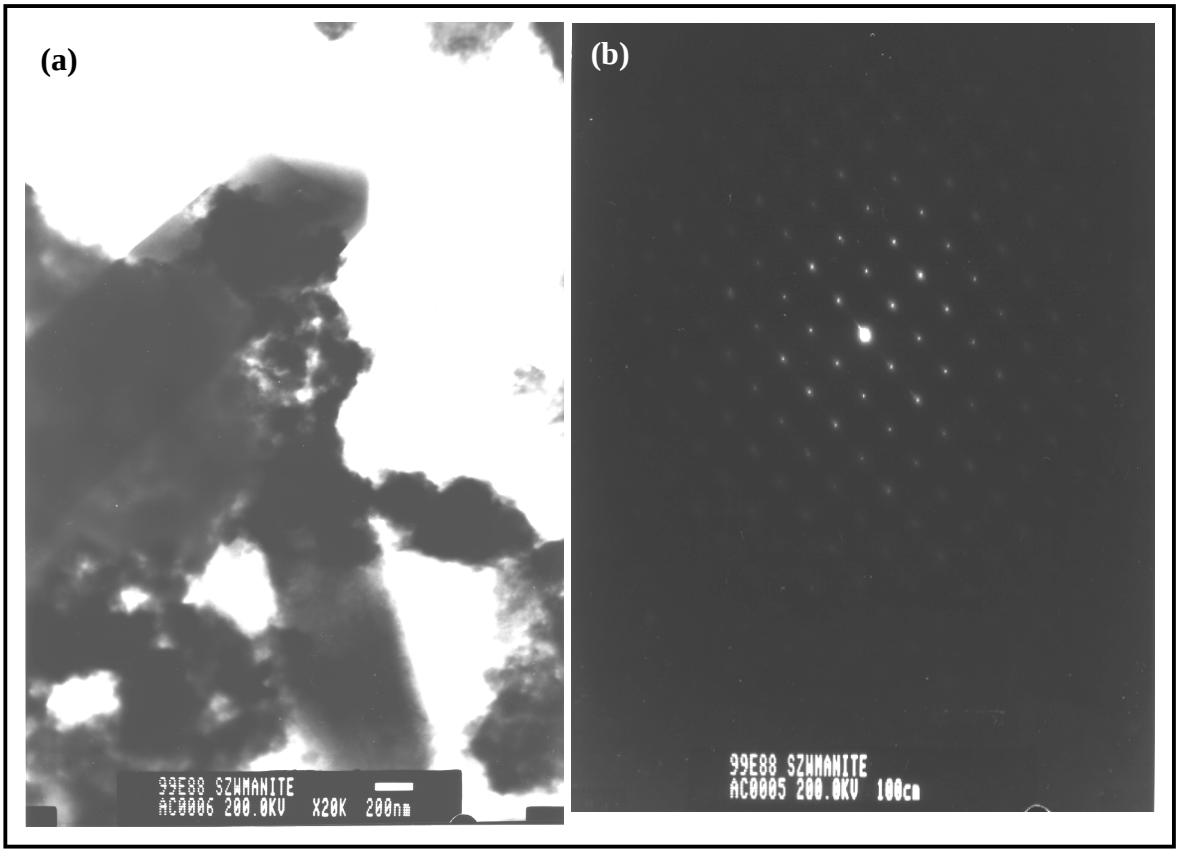


Figure VI.1 : (a) photographie MET de baguettes automorphes et (b) cliché de diffraction réalisé sur ces baguettes indiquant qu'elles correspondent à du gypse.

Figure VI.2 : Photographie MET d'amas riches en Al et Si

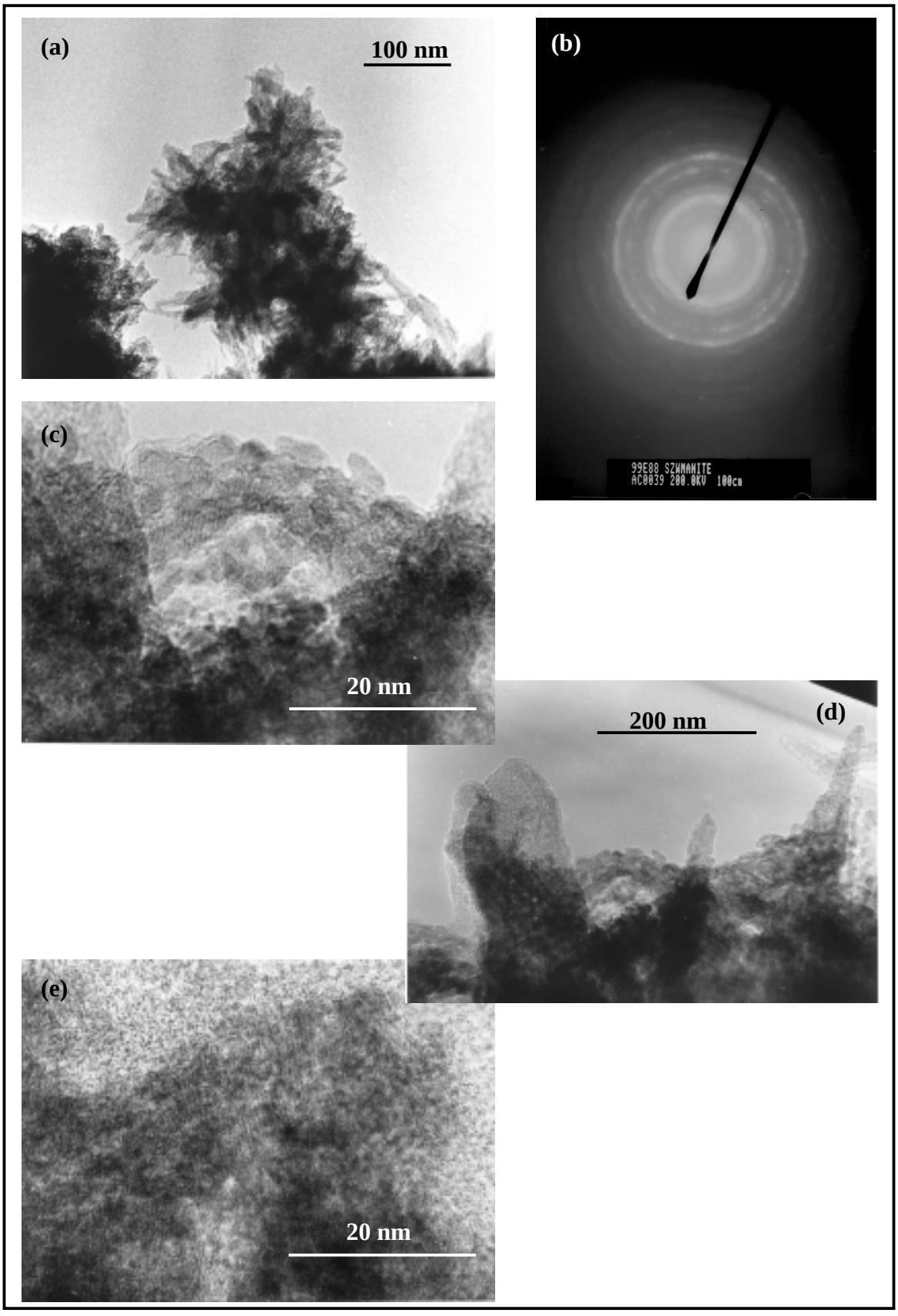


Figure VI.3 : (a) photographie MET d'aiguilles aciculaires agglomérées de schwertmannite ; (b) cliché de diffraction sur ces baguettes indiquant que les cristaux sont cryptocristallins ; (c), (d) & (e) photographies MET réalisées à plus fort grossissement sur les cristallites de schwertmannite avec (d) vue général montrant en (c) & (e) les plans cristallographiques de la schwertmannite.

cet oxyhydroxysulfate de fer. On peut également apporter une autre explication à ce phénomène. En effet, les analyses menées au MET et celles menées à la microsonde électronique ont été effectuées sur du matériel prélevé à deux dates différentes. Pour les analyses MET, l'échantillon a été prélevé fin août 1999 alors que celui utilisé pour les analyses microsonde a été échantillonné début décembre 1999. Ainsi, As peut être piégé à une certaine période de l'année (période hivernale) et relargué en période d'étiage à la période estivale.

I.3 – Synthèse des processus mis en jeu à l'interface solide/solution :

Une étude a été menée sur le réseau hydrographique afin de mieux comprendre les phénomènes qui contrôlent les concentrations en métaux et notamment en As dans les eaux.

I.3.1 – Contrôle des concentrations en métaux en solution :

Les concentrations en « métaux » (Me = As, Fe…) décroissent de l'amont vers l'aval du réseau hydrographique. Il s'agit soit à un effet de dilution, soit à une précipitation ou une adsorption des éléments tout au long du cours d'eau au sein du dépôt ocre.

Le chlore est généralement considéré comme un élément conservatif ; ainsi les concentrations mesurées en Cl dans les eaux à l'exhaure de galerie sont sensiblement identiques à celles mesurées dans le Crozafon (Tabl. 1 p.240). Afin de discriminer les effets de dilution, précipitation ou adsorption, nous avons calculé le rapport Me/Cl tout au long du réseau hydrographique.

Les rapports Me/Cl indiquent que le phénomène principal conduisant à la diminution des concentrations en Me en solution est la fixation par les précipités ocres (Tabl. 4 p.241). Sur deux dates de prélèvement (29/02/00 et 25/11/99), seule celle du 25/11/99 indique que le rapport As/Cl est stable entre l'exhaure de galerie et le *site (1)*, ce qui peut être attribué à un effet de dilution. Cependant, à cette date, le débit du rû est très faible mais son apport en As est effectif (0,31 µmol.L^{-1} soit 23 ppb de As). De plus aucune diminution des concentrations en As en solution n'a été détectée au niveau du *site (1).*

Le « contrôle chimique » des éléments (µmol s^{-1} km^{-1}) a été calculé selon [(flux en amont) - (flux en aval)]/[distance entre les points de prélèvements], avec le flux = (débit) x (concentrations molaires). Dans certains cas (Tabl. 5 p.241), l'atténuation des concentrations en éléments donne des valeurs négatives. Cela indique que les phénomènes de

précipitation/adsorption influent sur la diminution des concentrations en éléments mais également que les flux en aval sont supérieurs à ceux mesurés en amont (noté "+" dans le Tabl. 5 p.241). Ces valeurs négatives peuvent être expliquées par l'augmentation du débit du cours d'eau, ou bien peuvent refléter un mélange avec des eaux très riches en métaux. Cette dernière hypothèse prévaut pour expliquer la valeur négative du contrôle chimique de Al.

On observe des différences selon les dates de prélèvement dans le contrôle chimique des éléments en solution :

- **En novembre 1999**, les concentrations en Fe(II) diminuent à une vitesse de 2865 µmol s^{-1} km^{-1} entre l'exhaure de galerie et le *site (1)* alors que les flux en Fe(III) augmentent sur ce même intervalle. Cela s'explique par l'oxydation rapide de Fe(II) qui n'est pas immédiatement suivie de la précipitation de tous les produits d'oxydation (*i.e.* d'espèces ferriques). Les flux en Al et Mn diminuent également rapidement sur cet intervalle. En aval, As présente le taux de contrôle le plus bas alors qu'il y a une augmentation des flux pour tous les autres éléments.
- **En février 2000**, la situation est complètement différente. Les flux augmentent pour tous les éléments depuis l'exhaure de galerie jusqu'au *site (1)*, alors qu'un taux de contrôle chimique très élevé est calculé entre le *site (1)* et le système (*Crozafon + site (1)*).

Les variations des concentrations en éléments métalliques entre ces deux dates reflètent des variations saisonnières du système hydrochimique : les flux sont plus élevés et les eaux de drainage minier ont le pH le plus bas en février 2000 par rapport à novembre 1999, limitant la précipitation en amont. Le Crozafon présente également un pH plus élevé en février, favorisant la précipitation d'hydroxydes de fer après sa confluence avec les AMD.

I.3.2 – Equilibre à l'interface solide/solution :

Aucune phase solide riche en As n'a été observée en amont du système hydrologique (*i.e.* entre l'exhaure de galerie et le *site (1)*), comme le laissaient supposer les taux de contrôle chimique calculés précédemment. Cependant de telles phases sont observées après la confluence AMD - Crozafon. Par suite de réactions d'oxydation, les concentrations en Fe(III) dissout deviennent plus élevées que celles en Fe(II) après le *site (1)*, augmentant le potentiel de précipitation par des espèces ferriques. Ainsi, la co-precipitation de As a lieu après cet endroit car les arséniates As(V), principale espèce en raison des conditions pH/Eh, sont connus pour avoir de plus grandes affinités avec les espèces ferriques plutôt que ferreuses.

A l'exception des eaux prélevées dans le Crozafon, toutes les autres correspondent à des ASW classiques (Acid Sulfate Waters) avec des pH compris entre 2,7 et 3,7. D'après Bigham *et al.* (1990), de telles conditions sont optimales pour que la schwertmannite précipite. Les concentrations en Fe(III), exprimées en fonction du pH pour les eaux analysées dans notre étude (Fig. 5 p.246), sont en accord avec nos observations minéralogiques qui ont montré que la schwertmannite précipitait effectivement ici. Selon ce diagramme de stabilité (Fig. 5 p.246), si des variations de pH ont lieu, la schwertmannite peut être dissoute et la précipitation de jarosite (en conditions acides), ou de ferrihydrite (dans des conditions plus proche de la neutralité), peut avoir lieu. Ainsi une fixation efficace de As peut perdurer du fait des affinités de ces minéraux avec As.

On connaît également les affinités de As avec les oxydes de manganèse (Oscarson *et al.*, 1981). Malgré de fortes concentrations en Mn mesurées dans ces eaux (conséquence de l'altération de la wolframite), aucun précipité riche en Mn n'a été détecté au sein du dépôt ocre. Les concentrations en As en solution sont donc principalement contrôlées par sa co-précipitation avec les oxyhydroxydes de fer (goethite, schwertmannite et phases amorphes). Cette co-precipitation et l'encroûtement des lits des cours d'eau par le dépôt ocre qui en résulte, apparaît très limitant et efficace quant à la mobilité de As. Une extrapolation sur une année, basée sur les conditions mesurées au mois de février 2000 (*i.e.* dans le cas le plus extrême), montre que 21,5 kg y^{-1} de As sont issus de l'exhaure de galerie alors que seulement 5 kg y^{-1} de As arrivent à la confluence finale avec le Lot. Même pour des débits très élevés comme en février 2000, aucune coloration rouge des eaux n'a été observée. Nous avons également noté qu'il n'y avait aucune variation des concentrations en As entre les échantillons filtrés à 0,45 µm et ceux filtrés à 0,1 µm (Tabl. 1 p.240), indiquant qu'il y a une très faible quantité de matières en suspension riches en As et Fe.

Pour conclure, les concentrations en As en solution sont relativement faibles mais les flux les plus élevés sont mesurés à l'exhaure de galerie. Toutefois le contrôle chimique dû à la précipitation de Fe apparaît très efficace et nous avons estimé qu'au moins 75 % As_{tot} était piégé sur une distance de 350 m au niveau du réseau hydrographique étudié. Les précipités ocres sont composés de goethite, ferrihydrite, schwertmannite et de produits amorphes. Ils ne contiennent pas de As jusqu'à la confluence des AMD avec le Crozafon, mais deviennent riches en As à partir de cet endroit jusqu'à sa confluence avec le Lot. Le contrôle des concentrations en As dissout par son piégeage au sein des différents minéraux apparaît très

efficace et peut être considéré comme un mécanisme de contrôle stable quelle que soit l'évolution des conditions chimiques et hydrologiques du système.

Afin de tester les différentes hypothèses et observations faites au § I.2 et I.3, nous avons réalisé des expériences de lixiviation, paramétrées selon les conditions chimiques actuelles, sur les trois types de dépôt précédemment analysés en roche totale et qui ont été prélevés à la même période hivernale que ceux utilisés pour les analyses microsonde électronique (Tabl. VI.1).

II – Solubilité du dépôt ocre – expérimentation en réacteurs fermés :

Nous avons simulé la lixiviation du dépôt ocre en considérant les conditions actuelles de pH (Tabl. 1 p.240). Ainsi le pH des solutions a été fixé à 3 pour les dépôts prélevés à l'exhaure de galerie (0E110) et au niveau du *site (1)* (0E510). Le dépôt prélevé après la confluence *site (1)* + *Crozafon* (0E610) a été lessivé par une solution à pH =3,4. Comme pour les expériences de lixiviation précédemment présentées au chapitre V, nous avons choisi un rapport solide/solution de 1/10 et la force ionique a été fixée par une solution de $NaNO_3$ à 0,01M (cf. Annexe I). Le but est de déterminer les cinétiques de relargage des différents dépôts en fonction du temps à pH donné. Les expériences ont été menées jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint soit 208 heures pour l'échantillon 0E110 et 357 heures pour les échantillons 0E510 et 0E610. Pour cela, un suivi journalier des concentrations en Fe, As et S a été conduit. Les concentrations en As et Fe ont été dosées par absorption atomique à four graphite et celles en SO_4^{2-}, par chromatographie ionique. Toutes les expériences ont été doublées (notées a & b).

Dès le début des expériences, aucun relargage d'As n'a été mesuré dans aucun des lixiviats. En ce qui concerne Fe, après une forte remobilisation en début d'expérience, les teneurs mesurées dans les solutions ont rapidement décru jusqu'à atteindre l'équilibre (Fig. VI.4). Pour 0E110, environ 600 ppm de fer sont relargués dans la première demi-heure, ce qui représente environ 0,30% du fer total pour atteindre un équilibre à une trentaine de ppm soit 0,015% Fe_t (Fig. VI.4.a) au bout de 208 heures ; pour 0E510, 400 ppm sont remobilisés dès le début (0,20 %Fe_T) et l'équilibre est atteint vers 0,015% Fe_T soit 30 ppm (Fig. VI.4.b) après 357 heures ; enfin, après un maximum de 260 ppm de fer remobilisé (0,11% Fe_T), cet équilibre est atteint au bout de 357 heures, pour des concentrations de l'ordre de la dizaine de ppm en ce qui concerne le dépôt 0E610, soit environ 0,05% Fe_T (Fig. VI.4.c).

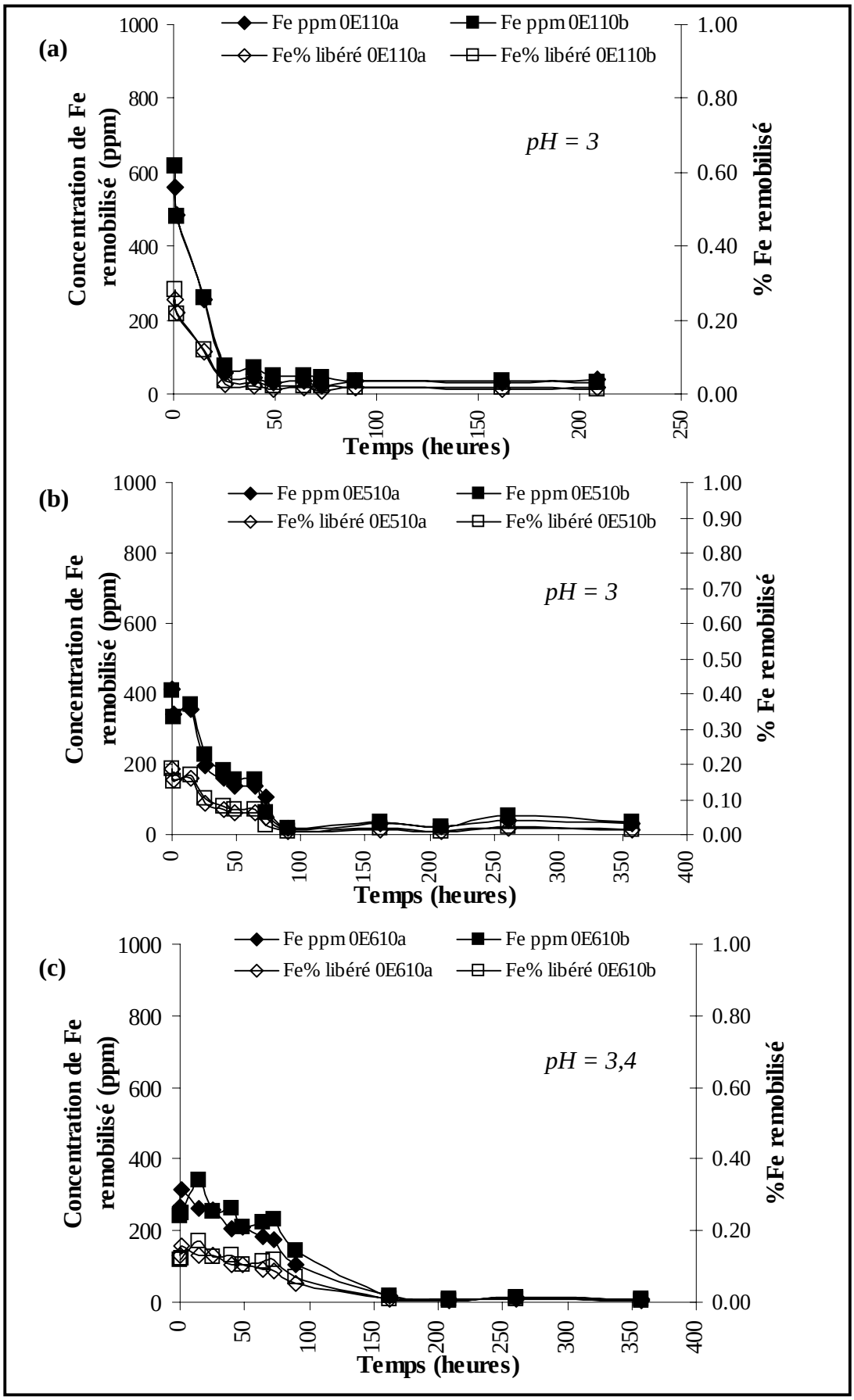


Figure VI.4 : Concentration de Fe remobilisé en fonction du temps lors d'expériences en réacteurs fermés réalisées à 25°C, sur les dépôts ocre d'Enguialès avec (a) 0E110 ; (b) 0E510 ; (c) 0E610.

Quant au soufre, analysé sous forme de sulfate, sa remobilisation augmente au cours des expériences (Fig. VI.5) ; un pseudo-équilibre est atteint en fin de simulation avec des concentrations qui atteignent environ 2000 ppm pour 0E110 (4,5% de SO_{4T}) (Fig. VI.5.a), 1600 ppm pour 0E510 (5,2% de SO_{4T}) (Fig. VI.5.b) et 1000 ppm pour 0E610 (3% de SO_{4T}) (Fig. VI.5.c).

Les phénomènes qui expliquent ces deux comportements différents de Fe et S peuvent être envisagés comme suit : pour Fe, après une importante remobilisation, celui-ci est réadsorbé au sein des sédiments, alors que pour SO_4, il n'existe pas de phénomène de réadsorption et cet élément est relargué jusqu'à ce qu'un équilibre à l'interface solution/solide soit atteint. On note donc que les plus fortes remobilisations en fer et soufre sont observées à l'exhaure de galerie, ce qui est en accord avec les concentrations mesurées sur le terrain (Tabl. 1 p.240). De plus, cette simulation nous permet de confirmer que la diminution des concentrations observées à l'aval du réseau hydrographique n'est pas due à l'augmentation du débit mais plutôt à un piégeage différent et plus efficace. Ainsi, alors que ces dépôts ocre contiennent des concentrations en As qui peuvent être élevées (jusqu'à plus de 2000 ppm pour le dépôt de *site (1)*), le piégeage de cet élément semble efficacement assuré au sein du dépôt ocre en période hivernale. Cela va dans le sens des concentrations mesurées au sein de ces échantillons à la microsonde électronique.

Afin d'estimer si des modifications minéralogiques ont eu lieu au cours de ces expériences, nous avons réalisé de nouveaux spectres de diffraction de RX sur les sédiments lixiviés. Les résultats sont présentées Fig. VI.6. Aucune modification minéralogique n'est décelable et on retrouve les espèces déjà identifiées. A l'exhaure de galerie, le dépôt ocre est constitué de goethite, schwertmannite. Ce dépôt est composé de goethite, muscovite, quartz, chlorite et schwertmannite sur le *site (1)* et de goethite, muscovite, quartz, clinochlore, coalingite et schwertmannite pour le Crozafon + *site (1)*. Il apparaît donc que As est piégé de façon stable au sein des dépôts ocre. On peut également supposer que As est libéré très rapidement et réadsorbé sans que cela puisse être mesurable après une demi-heure de batch.

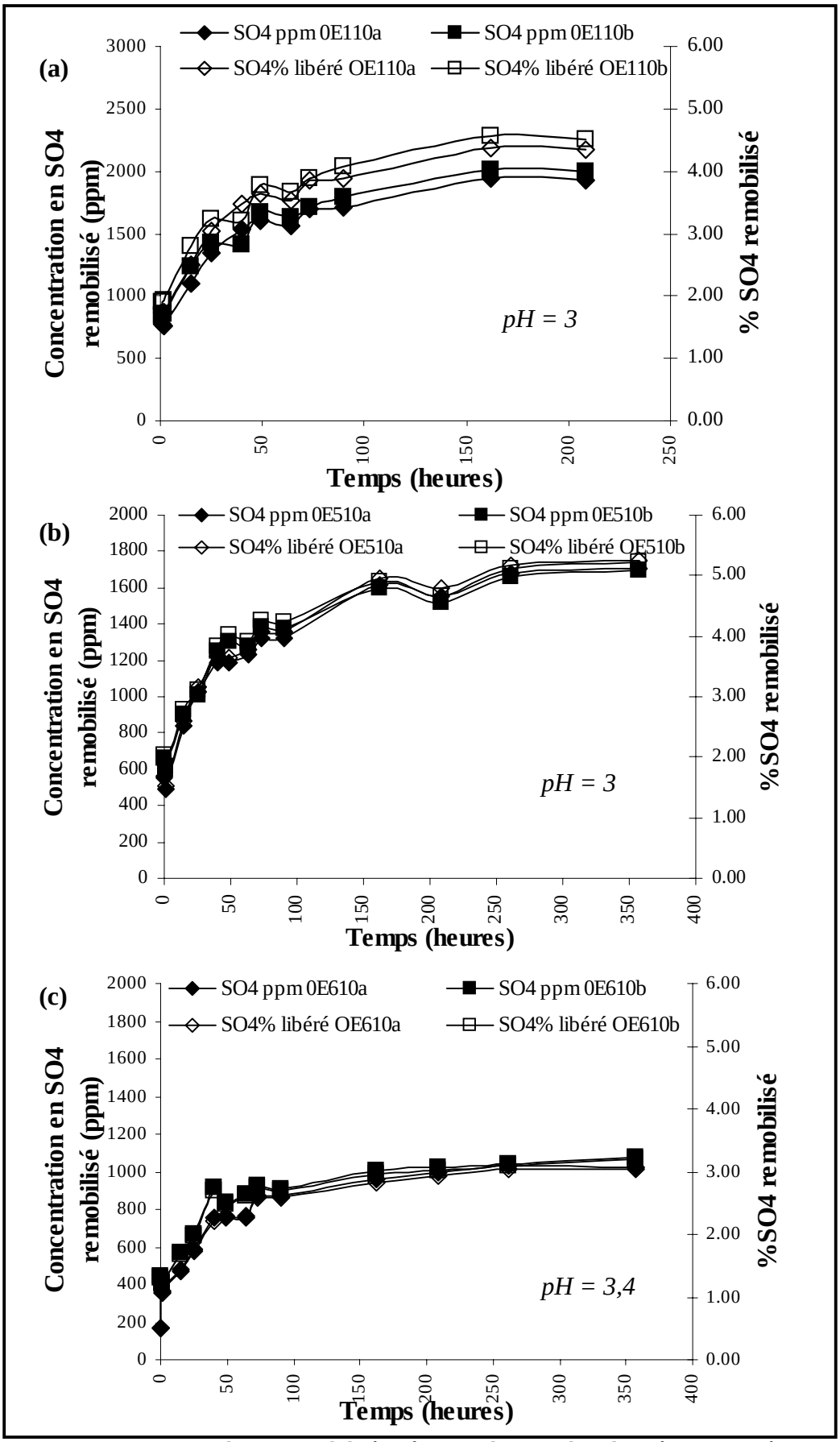


Figure VI.5 : Concentration de SO_4 remobilisé en fonction du temps lors d'expériences en réacteurs fermés réalisées à 25°C sur les dépôts ocres d'Enguialès avec (a) 0E110 ; (b) 0E510 ; (c) 0E610.

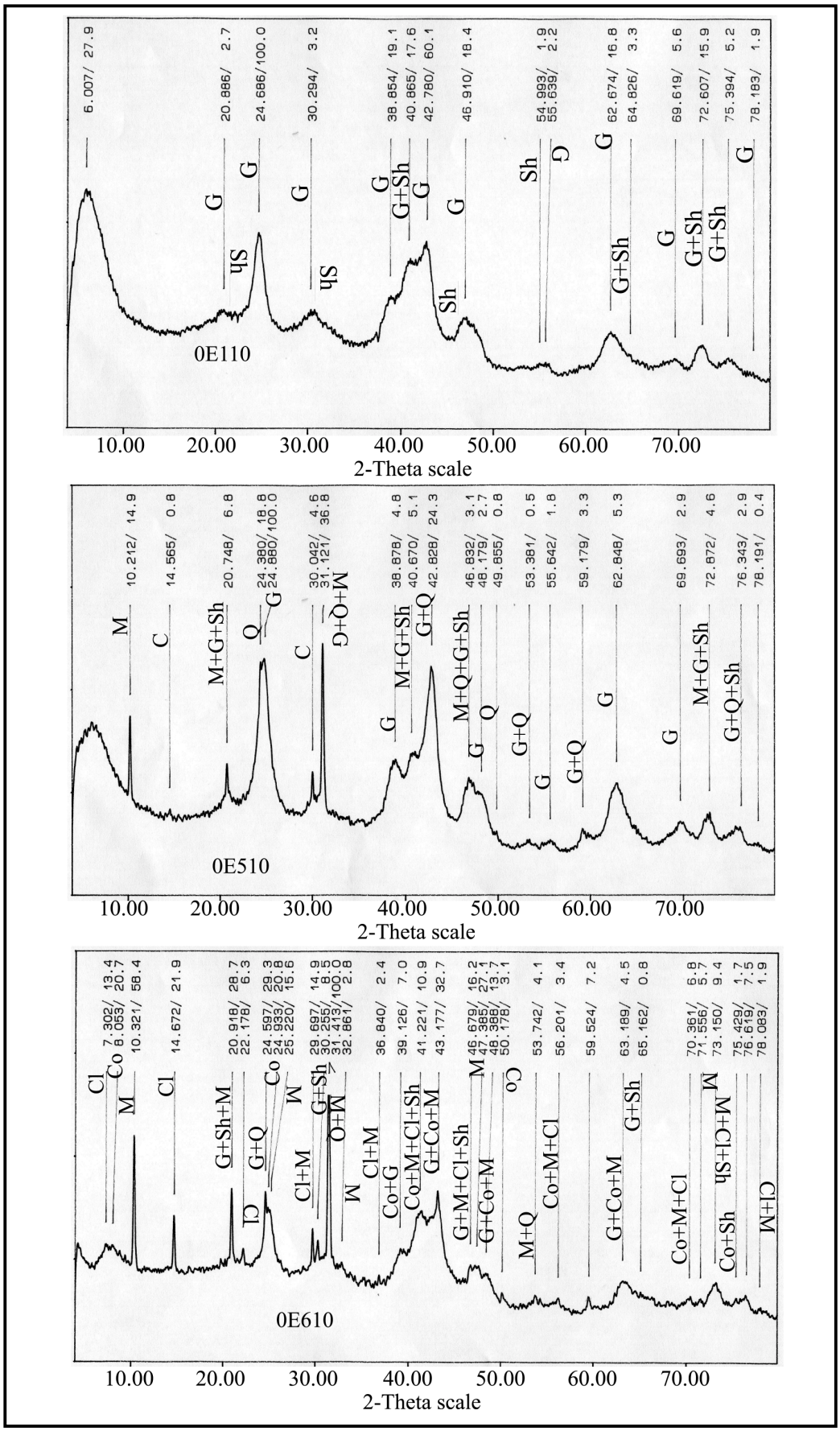


Figure VI.6 : Diffractogrammes de rayons X réalisés sur le dépôt ocre prélevé à différents endroits et soumis à la lixiviation en batchs avec 0E110 : exhaure de galerie, 0E510 : *site (1)* et 0E610 : Crozafon + *site (1) ; G = goethite, Sh = schwertmannite, Q= quartz, M = muscovite, C = Chlorite, Cl= Clinochlore, Co= Coalingite*

III – Conclusion:

D'une manière générale, les concentrations en As sont relativement faibles au niveau du réseau hydrographique en aval d'Enguialès. Le suivi hydrologique réalisé indique que 75%As_{tot} est piégé sur une courte distance (350 m) après la confluence avec le Crozafon. As est immobilisé par adsorption au sein du dépôt ocre essentiellement constitué par la goethite, la schwertmannite et des produits amorphes riches en fer (analyses EPMA). Ces minéraux ferrifères sont d'autant plus abondants qu'ils sont localisés à proximité de l'exhaure de galerie. Les tests de lixiviation menées sur le dépôt ocre indiquent que le piégeage de As est efficace dans les conditions actuelles du milieu puisqu'aucune concentration en cet élément n'a été mesuré au cours des expériences. De plus aucune modification minéralogique n'a été observée après ces tests permettant d'avancer que les minéraux constituant le dépôt ocre sont stables. Pourtant les observations MET effectuées sur la schwertmannite indique que la fixation de As par ce minéral varie en fonction des saisons ; il serait donc intéressant, afin de confirmer ces premiers résultats, de réaliser les mêmes expériences sur du matériel prélevé en période d'étiage afin de déterminer l'impact de ces variations dans la nature géochimique du dépôt ocre.

L'impact de la mobilisation de As en provenance des stériles sur le réseau hydrographique d'Enguialès s'avère donc limité aux eaux les plus proches des haldes (rû). Alors que ce système semble « auto-réguler » les quantités en As relargués, il apparaît q'un autre problème doit être considéré : il s'agit de l'acidité générée par le drainage des galeries de mine, accru depuis les travaux de réhabilitation du site, et des teneurs en fer très élevées.

ACID MINE DRAINAGE AND THE CHEMICAL ATTENUATION EFFICIENCY OF NEO-FORMED As-Fe-BEARING MATERIALS *(Soumis à Environmental Quality)*

Abstract: Knowledge about the behavior and fate of the pollutants carried by Acid Mine Drainage (AMD) is of major concern because mine effluents are more and more submitted to an official and authoritative control. Such knowledge provides helpful information and guide in order to supply recommendation and to take rational decision. We studied a small hydrologic system impacted by the arsenic-rich Acid Sulfate Waters (ASW) from a former W mine at Enguialès (Aveyron dpt. France). The streambed is covered by some ochreous material, as it is typically observed in such environment, and the aim of the study was to assess the quantitative effect of these precipitates on arsenic (As) attenuation and the stability of the immobilization. The ochreous materials were characterized using XRD, SEM, EMPA, FTIR, and ICP-MS and were found to be goethite, ferrihydrite, schwertmannite, and amorphous iron material. The precipitates present As concentrations ranging from 0 to 4.4 %wt.. Arsenic is removed from solution as soon as iron is mainly present as ferric species [Fe(III)], i.e. when AMD mixed with the unpolluted local stream. The As trapping by iron solid phases is very efficient as shown by high chemical attenuation rates, and the stability of immobilization appeared to be ensured whatever the potential hydrochemical conditions are.

Keywords: Arsenic, Acid mine drainage, Iron oxides, Schwertmannite, Ochres, Natural attenuation.

Authors: Alexandra COURTIN-NOMADE*[1,2], Christophe ROUSSEL[1], Hubert BRIL[1,2].
[1] Laboratoire d'Analyse Structurale et Hydrothermalisme, Université de Limoges, 123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges cedex, France.
[2] UMR 6532 HydrAsa-CNRS, 123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges cedex, France.
Corresponding author: Alexandra COURTIN-NOMADE. Tel: 05 55 45 74 13; Fax: 05 55 45 74 12; e-mail: courtin @unilim.fr.

INTRODUCTION

Quantitative prediction and interpretation of the chemical evolution of waters issued from acid mine drainage (AMD) as a function of time require knowledge about the solid-solution interaction and the effect of the physico-chemical parameters on the reactions (i.e. pH, Eh, solution composition...). The oxidation of sulfide ore deposits responsible of AMD produces very acidic waters with pH values ranging from 4 to –4 (Bigham et al., 1990; Ritchie, 1994; Nordstrom et al., 2000), and commonly leads to the formation of ochreous iron-precipitates (Chapman et al., 1983; McKnight and Bencala, 1989; Bigham et al., 1994; Webster et al., 1994; Hudson-Edwards et al., 1999). The oxidation also releases potentially toxic elements in the aqueous environment (e.g. As, Cu, Zn, Pb…). A natural tendency in regulating trace metal contents in AMD waters is often attributed to the precipitation and subsequent sedimentation of the Fe- and Mn-rich materials, i.e. by sorption and co-precipitation of dissolved species onto newly-formed solids, or onto existing inherited suspended materials (Oscarsson et al., 1981; Nordstrom, 1982; Chapman et al., 1983; Webster et al., 1994; Hudson-Edwards et al., 1999). Such associations have particularly been pointed out as a regulation mechanism in studies on As behavior (e.g. Roussel et al., 1998; Roussel et al., 2000). Arsenic mobility is affected by its physical and chemical forms (e.g. Mok and Wai, 1994) and is potentially mobile during water-sediment interactions. Arsenic speciation is very sensitive to the changes in redox conditions, inducing changes in the association with Fe hydroxides and sulfides at the water-sediment interface (Azcue et al. 1994). Dramatic variations can indeed occur in the geochemical environment and may lead to transformations or changes in the solubilities of the mineral phases constituting mine-drainage ochres (McKnight and Bencala, 1989).

We studied a natural stream affected by metalliferous AMD issued from a gallery outlet, which presents high amount of dissolved and particulate iron. The aim of the study was to describe As immobilization and release in water with regards to the formation and stability of

the ochre neoformed materials. This required both an accurate determination of the precipitate mineralogy and an investigation of the solution chemistry.

MATERIALS AND METHODS

Site description. The studied area is located downward the tailings of an abandoned tungsten mine at Enguialès, "La Châtaigneraie" district (French Massif Central). The As-Fe bearing ores were processed for W extraction, and the interaction between meteoric waters and remaining ores (in galleries and tailings), generates the typical conditions of a so-called AMD. The tailings are located above several streams, in which some are naturals and others are issued from former mine galleries (Fig. 1). The hydrogeochemical system can be simplified as follows: a rill issued from the drainage of the mine's tailings flows into the gallery outlet runoff (at a height of 510 m). At the gallery outlet, ochreous precipitates and freshwater algae are strongly developed on the streambed. The rill and gallery waters form a small stream (named "site (1)" in the following) which flows into an unpolluted local stream (Crozafon stream). The Crozafon streambed is mainly constituted of micaschists, which are totally covered by the ochres material after the confluence with site (1). Finally, mixed waters from site (1) and Crozafon flow into the Lot River (at a height of 220 m – Lot River annual discharge for 1999 = 96.3 m^3 s^{-1}). The ochreous precipitates are observed all along the streambed on approximately 2 km from up- to downstream. No macroscopic biological signs are visible along the different streams, excepted freshwater algae only observed at the gallery outlet.

Sample collection. Water samples were collected on two dates (11/25/99, 02/29/00) at five locations (Fig. 1). All samples were triplicate and filtered in the field with Millipore filters (two samples at 0.1 µm and one at 0.45 µm). One of the <0.1 µm sample and of the <0.45 µm

sample were acidified with HCl, and the second <0.1 µm sample was unprocessed. Samples were then carried to the laboratory and stored at 4°C until analyzed. Redox potential (Eh) and pH were measured in situ using respectively a Metrohm (6.400.230) platinum electrode and a HI 1230B combined electrode (3*M* KCl) connected to a HI 9025C pH/mV meter. Electrical conductivity (EC) and temperature were obtained using a microprocessor conductivity meter (HI 933100). Stream discharges were also performed at each sampling point.

Streambed's rocks (mainly micaschists) which present ochre deposits, were collected at the same dates at three locations: *Gallery outlet, Site (1)* and *Crozafon + site (1)*. Ochre samples were dried at room temperature and brushed off from their silicate substrate.

Water chemistry. Total concentrations for Mg, K, Ca, Na, NH_4, Cl, SO_4, NO_3, PO_4 were measured by ionic chromatography (Dionex DX-100). Dissolved Al, Mn, Cu, As and Fe were analyzed by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) on a Varian SpectrAA-800 Zeeman. Total dissolved Fe and Fe(II) were determined by the 1,10 - phenanthroline method (AFNOR French Norm - NF T 90-017). Chemical activities and saturation indices (SI) were calculated using the computer program MINTEQA2 (Allison et al., 1991).

Characterization of solids. Ochre samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) on powder preparation, scanning electron microscopy (SEM) and electron microprobe analyses (EMPA). The XRD has been performed using the CuKα radiation (step size = 0.04°2θ; counting time = 20 s per step) on a Siemens D5000 diffractometer, equipped with a diffracted-beam graphite monochromator in order to remove the fluorescence effect. Fourier transform infrared spectra were obtained from a mixture (1:1) of the sample with KBr. Spectra were recorded using a Perkin Elmer Spectrum 1000 instrument. Scanning electron

microscopy was carried out on a Phillips XL-30 model combined with an energy dispersive spectrometer (EDS). The Electron Microprobe Analyses (EMPA) were obtained using a CAMEBAX microprobe SX-50 equipped with 4 wavelength dispersive spectrometers (WDS) (15 kV, 4 nA, 15 or 20 s counting time). The global chemical compositions of the ochres were determined by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS).

RESULTS

Water chemistry. Results of the water analyses are presented in Table 1. The charge balance is lower than 10% or is close around this value for all analyses, indicating that results are acceptable and valid. The gallery and rill waters have a relatively high mineralization, a sulfate-magnesian to sulfate-magnesian-calcic chemical facies with low pH values (around 3.0), whereas the Crozafon water has a low mineralization, and a chloride-sodic to chloride-sulfate-sodic facies with slightly acid pH (5.9-6.4). The total Fe concentration is very high for the two sampling dates at the gallery outlet (6.8 10^{-4} and 3.1 10^{-3} mol L^{-1}) and we measured that Fe(II) and Fe(III) concentrations were approximately equal. The Fe(II) proportion is also high in the rill waters, and is higher than Fe(III) in the Crozafon (upstream the confluence with AMD). Manganese (Mn) and aluminum (Al) concentrations are high, either in AMD than in the Crozafon, and As concentrations are relatively low but are above the European Community drinking water standards (1.3 10^{-7} mol L^{-1}) at the gallery outlet and in the rill. However, waters collected in February have higher concentrations in dissolved species and lower pH than in November. Furthermore, the stream discharges showed the same trend: they are higher in February comparing to November.

The chemical equilibria calculation using MINTEQA2 (Tab. 2), indicates an oversaturation for goethite, ferrihydrite, and other iron oxyhydroxides. It also strongly suggests that Al is mainly present as $AlOHSO_4$.

Solids. Samples from the gallery outlet macroscopically consist of ochre materials, which encrust algae. The SEM observations of the algae indicate a complete recovering by some Fe-Al-bearing nodules (Fig 2a), without any As or other elements. On the contrary, the EDS analyses of the ochre deposits collected at location *Crozafon + site (1)* reveal mineral phases which contain Fe, Al, S, K, Cl and As (Fig. 2b).

The bulk chemical composition of the ochres mainly consists of Fe_2O_3, SiO_2, Al_2O_3, with high amounts of S (total), W and As (Tab. 3). Weight loss at 1000 °C also indicates a high hydration degree.

The X-ray diffraction patterns (Fig. 3) indicate the presence of schwertmannite ($Fe_{16}O_{16}(SO_4)_3(OH)_{10}.10H_2O$), goethite ($\alpha$-FeOOH), ferrihydrite, quartz, muscovite, kaolinite, and minor amounts of tourmaline. Typical diffraction domes of iron amorphous products are observed at 6.72 and 3.33 Å. The EMP analyses also indicate the presence of amorphous iron hydroxides (Fe = 58.5 ± 9.5 %wt.) with hydration degree as high as 28.5% and minor amount of As (0 – 2.4 %wt.). These amorphous products are particularly abundant at the gallery outlet.

The infrared spectrometry well confirms the presence of schwertmannite (Fig. 4). In addition to the typical OH-stretching band (3292 cm^{-1}) and H_2O deformation (1637 cm^{-1}), bands at 1190, 1126, 1040 and 978, 610 cm^{-1} are attributed respectively to the strong splitting of the ν_3 (SO_4) and to ν_1 (SO_4) - ν_4 (SO_4) (Bigham et al., 1994). Vibrations at 704 cm^{-1} are due to Fe-O stretching.

The EMP analyses of schwertmannite show an average composition ($Fe_8O_8(OH)_{5.54}(SO_4)_{1.23}.nH_2O$) which is consistent with the ideal formula ($Fe_8O_8(OH)_x(SO_4)_y.nH_2O$,) given by Bigham et al. (1996), where $8-x = 2y$ and $1<y<1.75$. Our analyses also indicate various As amounts (0 - 4.4 %wt.), in agreement with some other studies where this mineral was found to contain 0.6 to 7 %wt. As (Cornell and Schwertmann,

1996). However, FTIR patterns do not show any shifting compared to the vibration bands of pure schwertmannite (Bigham et al., 1994). This suggests an As adsorption onto this mineral, rather than its co-precipitation.

DISCUSSION

Chemical attenuation. Metal concentrations (Me) may decrease along the mainstream as a result of the dilution or removal from solution by precipitation or adsorption. Chloride can generally be considered as a conservative element and, as shown in Table 1, waters from the mine site and the Crozafon water have similar Cl concentrations. Thus, the Me/Cl ratios were calculated along the stream. They allow to discriminate the dilution, precipitation, and dissolution effects.

The Me/Cl ratios indicate that the major effect on the decrease in element concentrations is the removal from solution by solid phases (Tab. 4). Only the stability of the As/Cl ratio, which is observed between the gallery outlet and site (1) on 11/25/99, may be attributed to a dilution effect. However, the very low discharge of the rill at this date induces a negligible dilution effect, also balanced by an As contribution from the rill. No decrease in As concentration was measured at site (1) at this date.

The chemical attenuation rates (µmol s^{-1} km^{-1}) were calculated as follows: [(upstream mass flow) - (downstream mass flow)]/[stream length between sampling sites], with mass flow = (discharge) x (molar concentration). In some cases (Tab. 5), chemical attenuation rates provide a negative value indicating that, although the precipitation-adsorption effects are very effective in decreasing concentrations, fluxes may be higher downstream than upstream (noted as "+" in Tab. 5). This may be due to the increase of the stream discharge, or it may also result from a mixing with metal-rich waters. This last reason only explains the negative value of Al attenuation rates.

In November, Fe(II) concentration decreased at a rate of 2865 µmol s^{-1} km^{-1} between the gallery outlet and site (1), whereas Fe(III) mass flow increased over this interval. This reflects a rapid oxidation of Fe(II), which is not followed by the immediate precipitation of the whole of the oxidation products (i.e. ferric species). Mass flows also decreased at a high rate for Al and Mn over this interval. Downstream, As had the highest attenuation rate, when there was an increase in the mass flow of all other elements.

In February, the situation is completely different because mass flows increased for all elements between the gallery outlet and site (1), whereas very high attenuation rates were calculated between site (1) and the outlet of the studied system (*Crozafon +site 1*).

The variations in the metal attenuation between the two sampling dates reflect seasonal changes in the hydrochemical system : discharges are higher and mine drainage waters have slightly lower pH in February than in November, limiting the upstream precipitation, and the Crozafon stream has also a slightly higher pH in February, facilitating the precipitation of Fe-hydroxides after its confluence with mine drainage.

Solid-solution equilibrium and AMD exportation. As expected from the chemical attenuation rates, we did not find As-rich solid phases upstream the hydrologic system (i.e. between gallery outlet and site 1), but such phases were observed after the confluence of the AMD (mixed waters from site 1) and the Crozafon. Due to the oxidation reaction, dissolved ferric concentrations [Fe(III)] become higher than ferrous concentrations [Fe(II)] after site 1, increasing the precipitation potential of ferric species. Thus the (co-)precipitation of As after this point occurs because arsenate [As(V) forms], which are the main As forms (according to pH/Eh conditions), are known to have a greatest affinity for ferric than for ferrous species.

Excepted the waters collected in the Crozafon stream, the others correspond to classical ASW (Acid Sulfate Waters) with pH ranging between 2.7 to 3.7. According to Bigham et al. (1990),

such conditions are optimal for schwertmannite precipitation. The plot of Log a_{Fe}^{3+} against pH for water samples (Fig. 5) is also in strong agreement with our mineralogical observations, which have shown that schwertmannite precipitation effectively occurred on this site. According to the stability diagram (Fig. 5), if pH variation occurs, schwertmannite should be dissolved and K-jarosite (in acidic conditions) or ferrihydrite (in near neutral conditions) should precipitate. A good chemical attenuation should then again be obtained for As because of its high affinity for these minerals.

Despite high Mn concentrations measured in waters, no Mn-rich precipitates were detected in the ochre materials, and As concentration is mainly controlled by the iron oxyhydroxide precipitates. The co-precipitation of As with Fe-hydroxides (goethite, schwertmannite, and amorphous phases) and the subsequent encrustation on the streambed appear to be very efficient in limiting As mobility. An extrapolation on the whole year, based on the conditions measured on 02/29/00 (i.e. in the extreme case), reveals that 21.5 kg y^{-1} As are provided at the mine outlet whereas only 5 kg y^{-1} As pass through the final outlet (i.e. at the confluence with the Lot river) of the studied system. Even in case of relatively high discharge (02/29/00), no reddish coloration of the water was observed and there was no variation of As concentrations between samples filtered through 0.45 µm and 0.1 µm (Tab. 1), indicating a very low amount of As-Fe-rich suspended particulate material.

CONCLUSION

Although As concentration is relatively low, mass fluxes may be considered as high at the gallery outlet. However, the chemical attenuation due to iron precipitation is very efficient, and it can be estimated that at least 75 % As_{tot} is trapped over a 350 m interval. The ochre precipitates were found to be composed of goethite, ferrihydrite, schwertmannite and amorphous products. They do not contain any As until the AMD flows into the Crozafon

stream, but become rich in As from this mixing point to the outlet of the studied system. The regulation of dissolved As by its trapping in the different minerals is very effective and may be considered as a stable attenuation mechanism, whatever the hydrological and chemical conditions that may occur in this system.

ACKNOWLEDGMENTS

We wish to thank the PDZR program (EEC) for financial support, Professor J.C. Bollinger from the LSEE and Dr R. Granet from the LSCN.

REFERENCES

AFNOR French Norm, NF T 90-017. 1997. Essais des eaux – Dosage du fer – Méthode spectrométrique à la phénantroline-1, 10, Juin 1982. *In* Détermination des substances chimiques de l'eau, recueil des Normes Françaises, 2nde edition.

Allison, J.D., D.S. Brown, and K.J. Novo-Gradac. 1991. MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems : version 3.0 user's manual. US EPA, Report EPA/600/3-91/021.

Azcue, J.M., A. Mudroch, F. Rosa, and G.E.M. Hall. 1994. Effects of abandoned gold mine tailings on the arsenic concentrations in water and sediments of Jack of Clubs Lake, B.C. Environ. Tech. 15:669-678.

Bigham, J.M., U. Schwertmann, L. Carlson, and E. Murad. 1990. A poorly crystallized oxyhydroxy-sulphate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. Geochim. Cosmochim. Acta 54:2743-2758.

Bigham, J. M., L. Carlson, and E. Murad. 1994. Schwertmannite, a new iron oxyhydroxy-sulphate from Pyhäsalmi, Finland, and other localities. Mineral. Mag. 58:641-648.

Bigham, J. M., U. Schwertmann, S. Traina, R. L. Winland, and M. Wolf. 1996. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. Geochim. Cosmochim. Acta 60:2111-2121.

Chapman, B.M., D.R. Jones, and R.F. Jung. 1983. Processes controlling metal ion attenuation in acid mine drainage. Geochim. Cosmochim. Acta 47:1957-1973.

Cornell, R., and U. Schwertmann. 1996. The Iron Oxides, Structure, Properties, Reactions, Occurence and Uses. VCH (eds).

Hudson-Edwards, K.A., C. Schell, and M.G. Macklin. 1999. Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. Appl. Geochem. 14:1015-1030.

Oscarsson, D.W., P.M. Huang, C. Defosse and A. Herbillon. 1981. Oxidation power of Mn(IV) and Fe(III) oxides with respect to As(III) in terrestrial and aquatic environments. Nature 291:50-51.

McKnight, D.M., and K.E. Bencala. 1989. Reactive iron transport in an acidic mountain stream in Summit County, Colorado : a hydrologic perspective. Geochim. Cosmochim. Acta 53:2225-2234.

Mok, W.M., and C.M. Wai. 1994. Arsenic in the environment, part I : cycling and characterization. J.O. Nriagu (ed.). Wiley. New York.

Nordstrom, D.K. 1982. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary minerals. In Acid sulfate weathering. Soil Sci. Soc. Am. Spec. Pub. 10:37-56.

Nordstrom, D.K., C.N. Alpers, C.J. Ptacek, and D.W. Blowes. 2000. Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron mountain, California. Environ. Sci. Technol. 34:254-258.

Ritchie, A.I.M. 1994. The waste-rock environment in The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes, Short course handbook. *In* J.L. Jambor and D.W. Blowes (eds) Waterloo, Ontario. 22:134-139.

Roussel, C., H. Bril, and A. Fernandez. 1998. Hydrogeochemical survey and mobility of As and heavy metals on the site of a former gold mine (Saint-Yrieix mining district, France).

Hydrogeol. 1:3-12.

Roussel, C., H. Bril, and A. Fernandez. 2000. Arsenic speciation : involvement in evaluation of environmental impact caused by mine wastes. J. Environ. Qual. 29:182-188.

Webster, J.G., D.K. Nordstrom, and K.S. Smith. 1994. Transport and natural attenuation of Cu, Zn, As and Fe in the acid mine drainage of Leviathan and Bryant Creeks. *In* C.N. Alpers and D.W. Blowes (eds) Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation. Am. Chem. Soc. (Washington, DC).

FIGURES CAPTIONS

Figure 1 : Map of the sampling location.

Figure 2 : SEM photography and corresponding chemical composition given by EDS of (a) freshwater algae and Fe-Al rich nodules; (b) ochre precipitates.

Figure 3 : X-ray powder patterns; G = goethite; S = schwertmannite; Q = quartz; M = muscovite; T = tourmaline; F = ferrihydrite.

Figure 4: Infrared pattern of schwertmannite

Figure 5 : Plot of Fe^{3+} activity versus pH for data calculated by MINTEQA2 for the five sampling sites at the two considered dates. Dotted lines indicate schwertmannite domain. Solubility lines for goethite Gt : log a_{Fe}^{3+} = 1.40-3pH, jarosite Jt-K : log a_{Fe}^{3+} = -0.30-2pH, ferrihydrite Fh : log a_{Fe}^{3+} = 5.0-3pH and schwertmannite Sh : log a_{Fe}^{3+} = 2.67-2.60pH (Bigham et al., 1996)

Table 1: Chemical analyses (µmol L^{-1}) and discharges measured at five locations from up- to downstream of the hydrologic system. Results from two sampling dates are presented. Abbreviations : n.d = no data; d.l. = detection limit; § = estimated from temperature and electric conductivity.

	11/25/99					02/29/00				
Elements	Gallery outlet	Rill	Site (1)	Crozafon	Crozafon + Site (1)	Gallery outlet	Rill	Site (1)	Crozafon	Crozafon + Site (1)
As (< 0.1 µm)	0.20	0.31	0.20	< d.l.	< d.l.	2.6	0.12	0.80	< d.l.	0.04
As (< 0.45 µm)	0.21	0.31	0.20	< d.l.	< d.l.	2.6	0.12	0.80	< d.l.	0.04
Fe total (< 0.45 µm)	700	45	350	< d.l.	110	3100	78	1300	39	340
Fe(II)	340	16	41	2.4	17	1500	33	290	32	97
Fe(III)	340	32	300	0.77	91	1600	45	1000	7.5	240
Na	310	87	260	190	200	220	95	180	200	190
K	52	20	35	40	40	53	25	25	46	29
Mg	1900	1100	1300	110	370	2400	680	1200	83	450
Ca	1200	410	740	73	220	750	240	470	53	170
Mn	180	120	96	< d.l.	22	190	68	94	1.4	28
Cu	16	29	2.7	< d.l.	0.63	17	16	8.2	< d.l.	2.8
Al	1100	1700	580	n.d.	77	1500	660	530	310	200
Cl	240	260	240	190	200	230	210	250	300	250
NO_3	0	0	6.9	66	53	20	18	38	64	41
SO_4	5300	4400	3500	150	810	8100	2600	3500	470	1100
pH	3.09	3.20	3.12	5.88	3.71	2.74	2.98	3.02	6.43	3.20
Eh (mV)	481	551	545	355	510	535	538	530	300	495
E.C (µS cm^{-1})	936	619	606	42	165	1610	619	857	38.3	311
T°C	13.7	6.9	7.4	5.3	5.5	13.7	9	10.7	9	9.3
Charge balance (%)	4.5	-1.8	-0.2	4.9	3.7	8.2	-10.7	10.3	7.7	9.2
Discharge (L s^{-1})	2	0.13	3.3	30	34§	3.5	0.5	18.5	36	56§

Table 2: Minerals at equilibrium (-1< SI <1) with water chemistry calculated by MINTEQA2.

Site	*Date*	*$AlOHSO_4$*	*Ferri-hydrite*	*alunite*	*gypsum*	*Maghe-mite*	*K-jarosite*	*Na-jarosite*	*am-$Al(OH)_3$*
Galleries outlet	11/25/99	+	+	+	+				
	02/29/00	+	+						
Rill	11/25/99	+	+	+		+			
	02/29/00	+				+		+	
Site (1)	11/25/99	+	+						
	02/29/00	+	+						
Crozafon	11/25/99		+				+		
	02/29/00	+						+	+
Crozafon + Site (1)	11/25/99	+	+	+					
	02/29/00	+	+						

Table 3: Chemical composition of the ochres (ICP). All results are expressed in %, except W and As expressed in mg Kg^{-1}.

Element	Concentration
Weight Loss	28.5
S_{tot}	2.9
SiO_2	19.51
Al_2O_3	5.47
Fe_2O_3	43.88
K_2O	0.93
MgO	0.39
Na_2O	0.07
P_2O_5	0.05
TiO_2	0.21
MnO	0.03
W	1671
As	814

Table 4: Molar ratio Me/Cl for several elements.

	11/25/99					02/29/00				
Ratios	Gallery outlet	Rill	Site (1)	Crozafon	Crozafon + Site (1)	Gallery outlet	Rill	Site (1)	Crozafon	Crozafon + Site (1)
As/Cl (x 1000)	0.8	1.2	0.8	0	0	11.2	0.6	3.1	0	0.2
Fe(II)/Cl	1.4	0.1	0.2	0	0.1	6.3	0.2	1.2	0.1	0.4
Fe(III)/Cl	1.4	0.1	1.2	0	0.5	7.0	0.2	4.1	0	1.0
Al/Cl	4.6	6.5	2.4	n.d.	0.4	6.6	3.1	2.1	1.0	0.8
Mn/Cl	0.8	0.5	0.4	0	0.1	0.8	0.3	0.4	0	0.1
SO_4/Cl	22.2	16.8	14.6	0.8	4.0	34.5	12.2	13.9	1.5	4.4

Table 5: Chemical attenuation rates (µmol s^{-1} km^{-1}) for different species along the mainstream. Symbol '+' indicates an increase in the mass flux.

		11/25/99					02/29/00				
Site interval	Lenght (km)	As	Fe(II)	Fe(III)	Al	Mn	As	Fe(II)	Fe(III)	Al	Mn
Outlet to Site (1)	0.19	+	2865	+	1507	226	+	+	+	+	+
Site (1) to Crozafon+Site (1)	0.25	3	+	+	+	+	50	191	23173	+	806

Figure 1

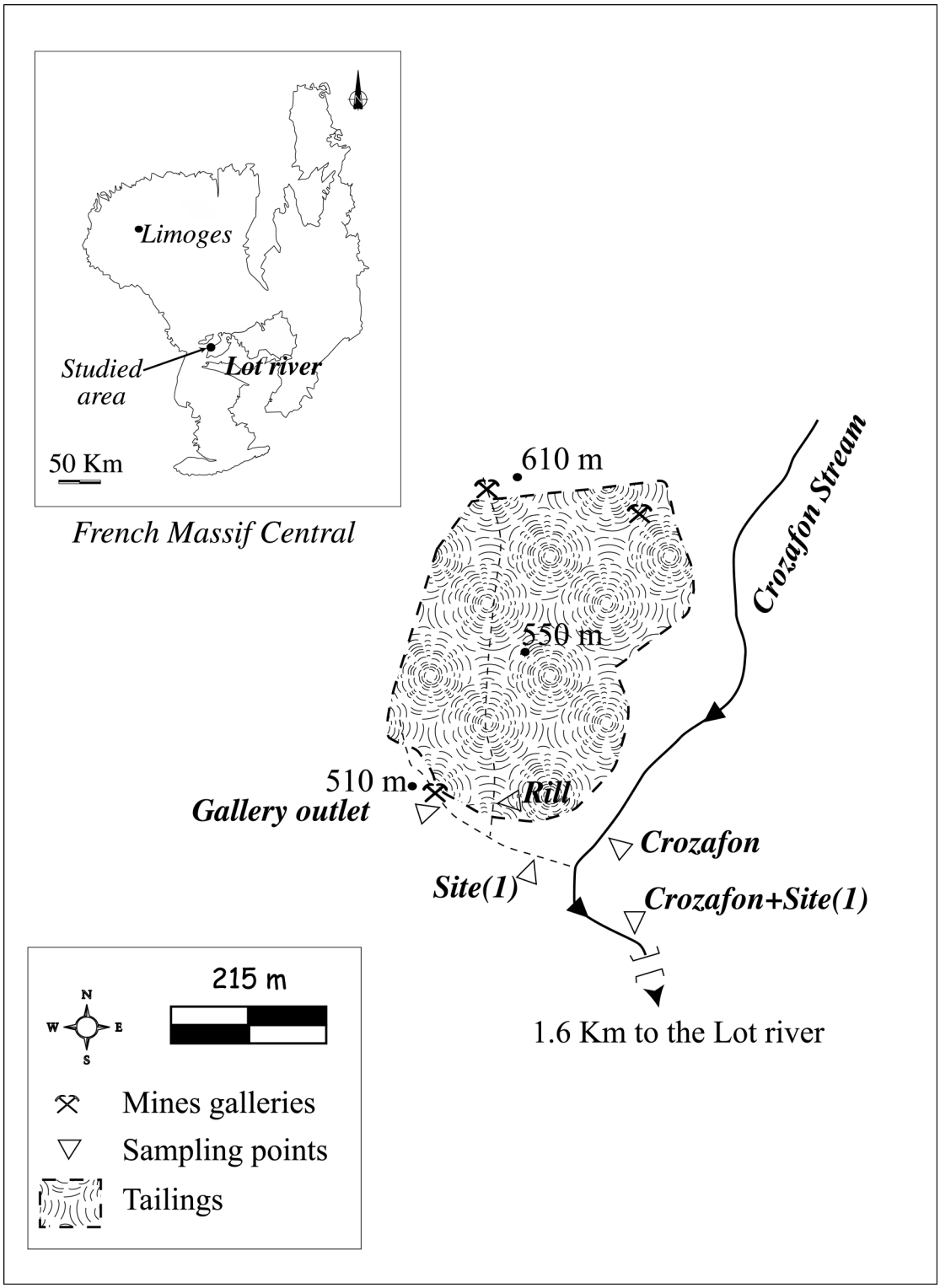

Limoges
Studied area
Lot river
50 Km
French Massif Central
610 m
550 m
510 m
Gallery outlet
Rill
Crozafon Stream
Crozafon
Site(1)
Crozafon+Site(1)
1.6 Km to the Lot river
215 m
N
W
E
S
Mines galleries
Sampling points
Tailings

Figure 2

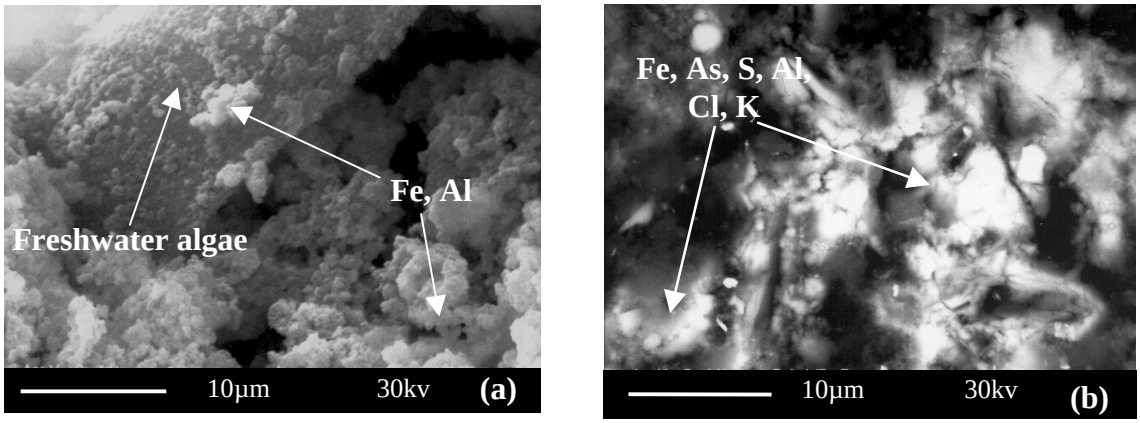


Figure 3

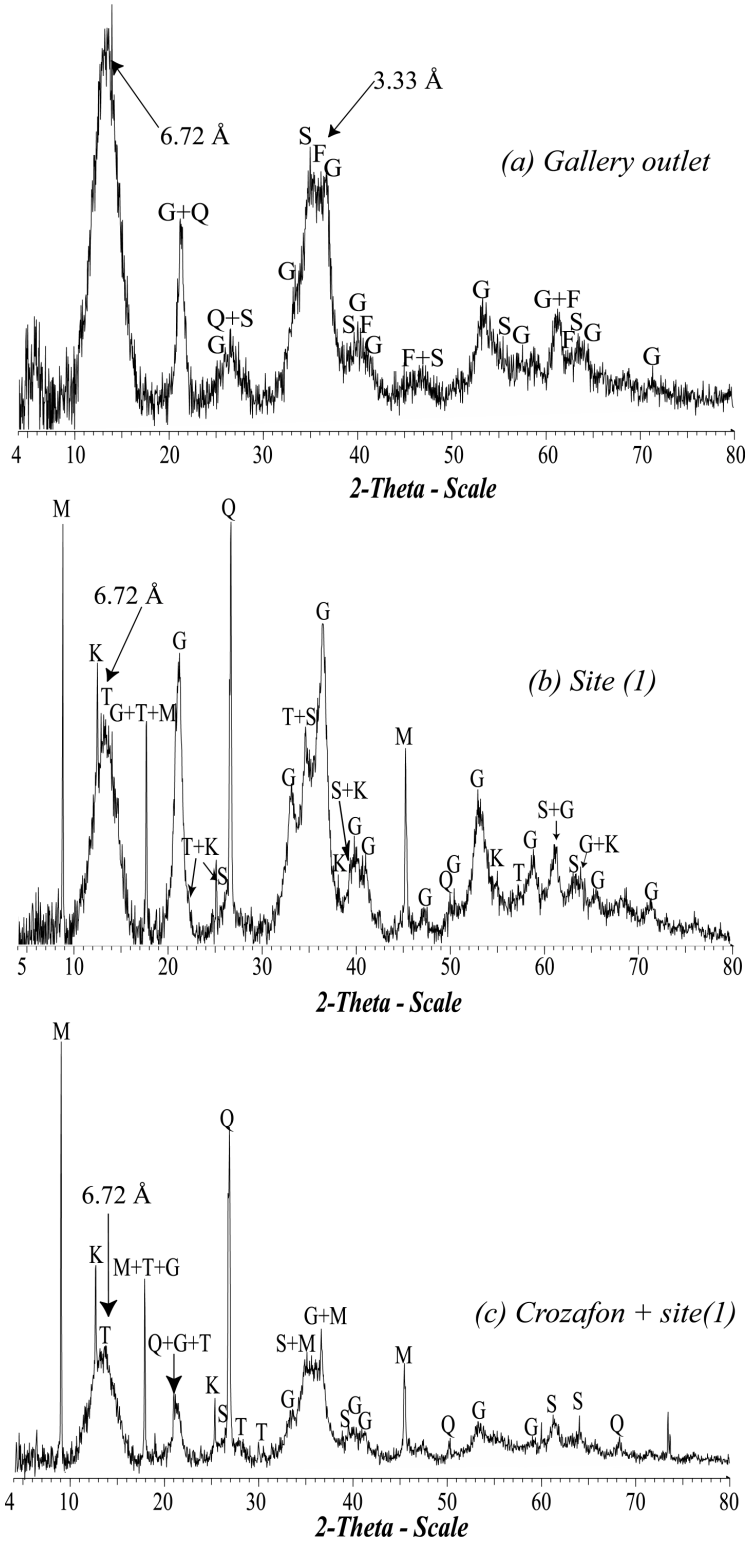

6.72 Å
3.33 Å
(a) Gallery outlet
2-Theta - Scale
6.72 Å
(b) Site (1)
2-Theta - Scale
6.72 Å
(c) Crozafon + site(1)
2-Theta - Scale

Figure 4

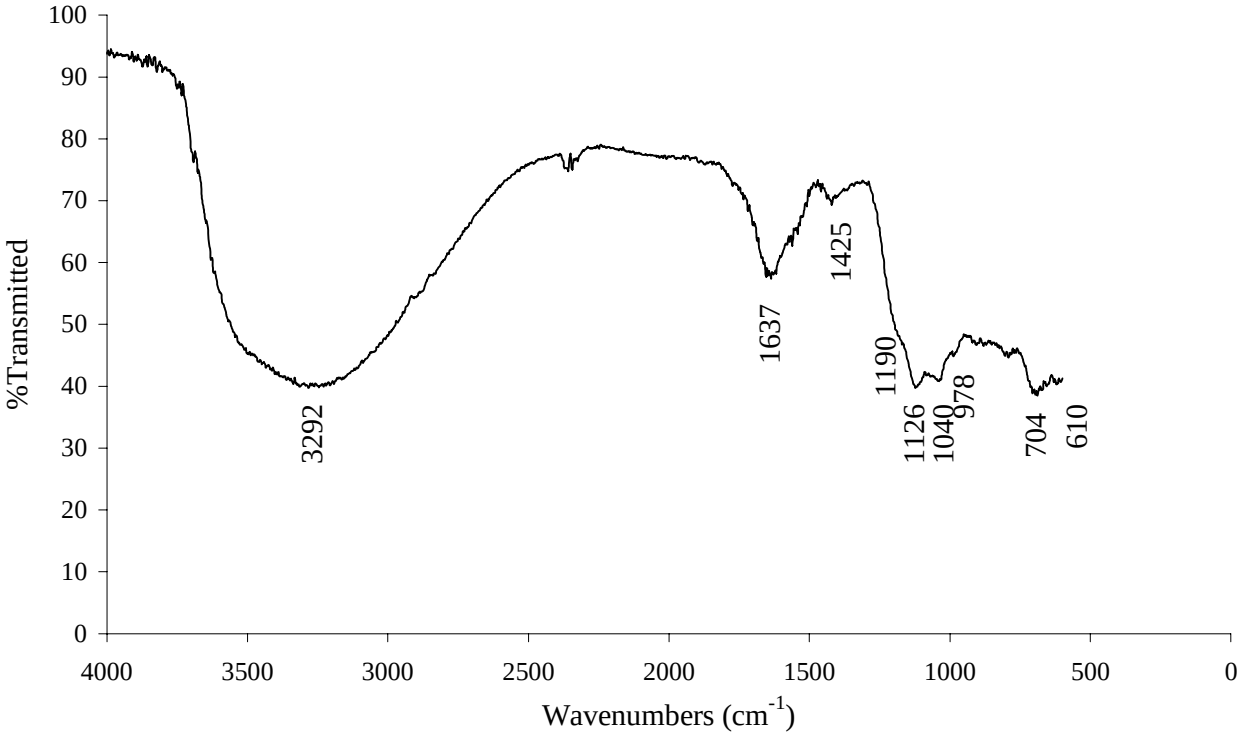
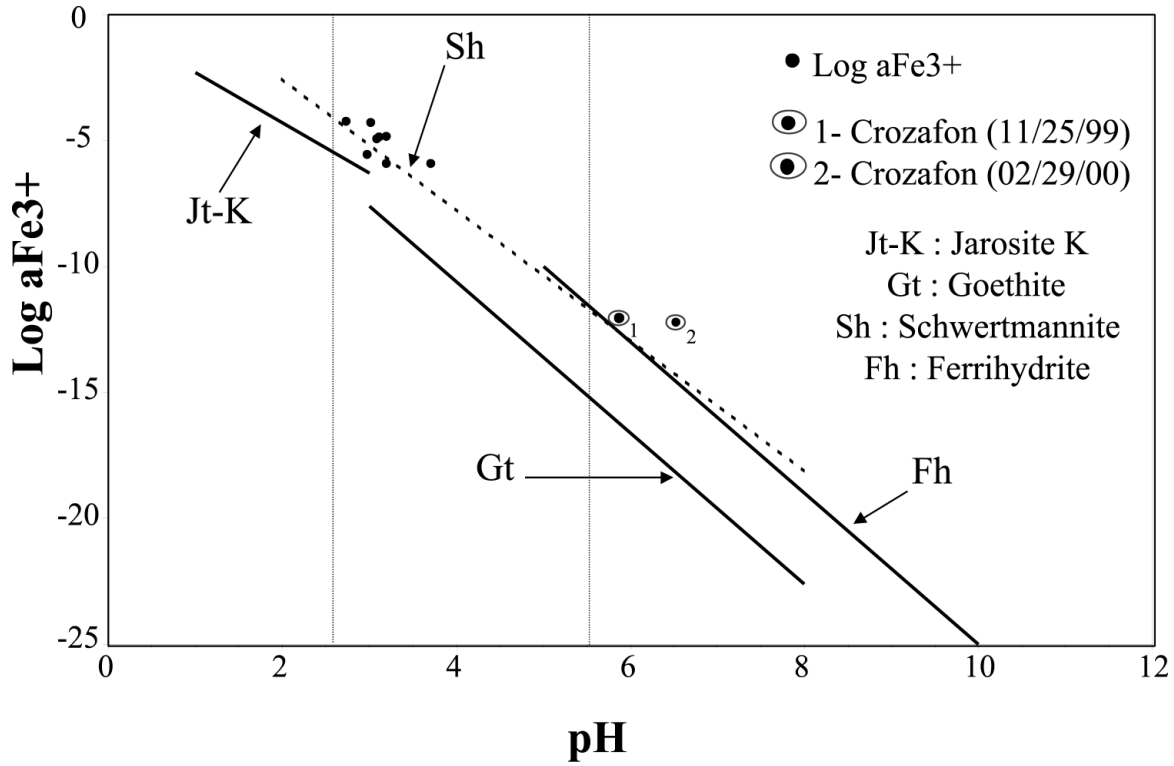

%Transmitted
Wavenumbers (cm-1)
3292
1637
1425
1190
1126
1040
978
704
610

Figure 5


Log aFe3+
pH
Sh
Jt-K
Gt
Fh
Log aFe3+
1- Crozafon (11/25/99)
2- Crozafon (02/29/00)
Jt-K : Jarosite K
Gt : Goethite
Sh : Schwertmannite
Fh : Ferrihydrite
0
-5
-10
-15
-20
-25
0
2
4
6
8
10
12

- CONCLUSION GÉNÉRALE -

Les trois sites miniers que nous avons étudiés présentent des compositions chimiques et minéralogiques primaires voisines. Néanmoins, les caractéristiques physiques des stériles (granulométrie, configuration…) et les conditions géochimiques (taux de lixiviation *i.e.* rapport eau/roche, conditions pH/Eh, …) dans lesquelles ont évolué les haldes, sont différentes (Chap. II).

L'utilisation de techniques de caractérisation chimiques et structurales, ponctuelles et globales (DRX, micro-Raman, MEB + EDS, MET, EPMA + WDS, FTIR, bilans géochimiques, mesures des charges de surface...) nous a permis, depuis les termes sources que sont les sulfures jusqu'aux phases néo-formées issues de leur oxydation, d'identifier l'état des phases solides. Nous en avons déduit les principales étapes dans la remobilisation de As, Fe, Pb et S à l'issue desquelles nous proposons un schéma général d'altération des stériles miniers. L'affinité de As avec les oxyhydroxydes de fer, déjà connue est vérifiée ici et nous avons remarqué que As était re-piégé en quantités plus importantes lorsque les phases néo-formées étaient amorphes. Cependant, cette «fixation» sur les oxyhydroxydes de fer amorphes est temporaire : ce piégeage constitue un terme intermédiaire entre les premiers produits d'altération des sulfures (Chap. III) et les phases bien cristallisées abondamment observées lorsque tous les sulfures ont été altérés (Chap. IV). Le piégeage de As par ces phases bien cristallisées (*e.g.* la scorodite, la beudantite, la goethite ou encore la jarosite) est plus efficacement assuré car elles présentent des produits de solubilité faibles et des stabilités thermodynamiques plus grandes .

Nous avons présenté l'historique de l'altération depuis les termes sources jusqu'à des produits finaux à un stade t, plus évolués.

Le travail effectué sur les premiers stades d'altération des sulfures (Chap. III) a permis de mettre en évidence l'apparition de phases néo-formées. Elles sont issues de la mobilisation de As, Fe et S à partir des sulfures suivie de la re-précipitation de ces éléments ; cela conduit à la formation de produits d'altération amorphes dont les deux principaux sont : am-$Fe_{1<x<1,5}As.nH_2O$ (phase résineuse) et am-FeOOH ± As (phase brun-rouge). Ces produits résultent de différents processus, qui sont variables d'un site à l'autre, avec deux facteurs essentiels : le rapport eau/roche et les conditions de pH/Eh.

Les autres phases dépendent essentiellement du contexte. Ainsi, à Cheni, le confinement des sulfures favorise la formation de produits d'altération composés uniquement de S. Ils sont le résultat du départ de As et Fe, pseudomorphosent les sulfures et sont synchrones de la formation des deux phases majeures néo-formées (résineuse et brun-rouge). Les rapports

eau/roche élevés et les conditions géochimiques acides et oxydantes à Enguialès et à la Petite Faye font que cette phase n'y a pas été observée.

Enfin, la quantité d'éléments disponibles constituant la minéralogie primaire influe également sur la possibilité de formation des différentes phases. C'est pourquoi à Enguialès, les fortes teneurs en S et les conditions acides favorisent la précipitation de jarosite arséniée qui peut constituer un produit intermédiaire dans l'altération des sulfures, entre am-$Fe_{1<x<1,5}As.nH_2O$ et am-FeOOH ± As.

Les objets ont ensuite été étudiés à l'échelle globale des sites. Soumis aux conditions chimiques et physiques du milieu, les termes sources (sulfures) et les produits intermédiaires sont déstabilisés en aval. En effet certains produits formés dans les premiers stades d'altération sont métastables (en fonction des conditions du milieu) et de nouvelles phases précipitent.

- *A Cheni*, lorsqu'aucun sulfure ne subsiste, seules sont observées des phases rouge amorphes, am-FeOOH, qui contiennent environ 5%at. d'As. Les conditions proches de pH = 7 favorisent le piégeage de As par ces amorphes.
- *A Enguialès*, les premiers produits d'altération amorphes sont localisés en amont des haldes alors que les termes plus évolués, mieux cristallisés, sont généralement situés plus en aval du système. Cette répartition géographique permet de reconstituer les principales étapes de remobilisation de As en tenant compte des épisodes successifs d'altération des stériles. En effet, en fonction de l'époque à laquelle ils ont été déversés sur la pente, les stériles ont été soumis à des conditions de lixiviations différentes. De plus leur chimie et leur granulométrie a fortement évolué au fur et à mesure de l'exploitation du minerai. Ainsi la disposition spatiale des phases néo-formées s'explique par l'hétérogénéité chimique des stériles, leurs conditions d'altération et la configuration en pente des haldes. C'est pourquoi en amont du système (altération faible), As est présent en concentrations très élevées (As ≈ 22%at.), majoritairement piégé au sein de phases amorphes am-$Fe_2As.nH_2O$, identiques cristallographiquement à la phase résineuse am-$Fe_{1<x<1,5}As.nH_2O$ observée en périphérie des sulfures, quoique un peu appauvrie en As. De plus, leur composition, plus hétérogène, signe le début du relargage de cet élément. Plus en aval du système *i.e.* au niveau de stériles plus évolués, ce départ progressif de As conduit à la précipitation d'oxyhydroxydes de fer, cristallisés ou non : am-FeOOH ± As, α-FeOOH ± As, α-Fe_2O_3 ± As et de jarosites arséniées $(K, H_3O)Fe_3(AsO_4,SO_4)_2(OH)_6$; les conditions

acides favorisent la fixation d'une partie seulement de As (maximum de 6%at. de As) par ces phases.

- *A la Petite Faye*, l'absence quasi-complète des sulfures indique une altération poussée des stériles. La mobilisation de As apparaît limitée spatialement à la zone 1, avec une re-précipitation *in situ* au sein de phases néo-formées généralement bien cristallisées : il s'agit majoritairement de beudantite ($PbFe_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$) et de scorodite ($FeAsO_4.2H_2O$). La persistance de produits amorphes, tels que des oxyhydroxydes de fer plus ou moins arséniés (4%at. < As < 17%at.) est plus rare. La meilleure cristallinité des produits fixant As confirme un degré de maturité plus élevé du système, assurant une stabilité de ce piégeage.

Cette caractérisation minéralogique des différentes phases néo-formées constituant les stériles permet d'aboutir à la définition des conditions de milieu. Elles sont déterminantes dans la présence de telle phase ou telle autre et donc dans la stabilité de l'ensemble.

Nous avons donc examiné de façon prospective l'exportation de As (Chap. V & VI). Pour cela, l'étude des propriétés thermodynamiques des différentes phases fixant cet élément a été entreprise. Nous en avons déduit les conclusions suivantes :

- *A Cheni*, les encroûtements étudiés correspondant à des néo-formations particulières et très ponctuelles à l'échelle d'un micro-système, nous ne pouvons prédire l'impact du relargage de As qui en résulte. Nous estimons au vu des études antérieures, que les teneurs en As relarguées sont négligeables et sans effet sur les cours d'eau en aval (fraction < 0,45 µm) (Roussel, 1998).
- *A Enguialès*, les stériles sont soumis à des lixiviations très importantes. La configuration en pente des haldes participe de manière physique à l'instabilité des néo-formations et la granulométrie grossière des stériles n'est pas un facteur favorable au piégeage de As. Cependant, dans les conditions actuelles de pH, les expériences de lixiviation (Chap. V) nous ont permis de mettre en évidence une efficacité différente du piégeage de As par les phases amorphes (résineuse) et cristallisées étudiées:
  - La première fixation de As par la phase résineuse est importante en quantité (jusqu'à 22%at. de As) mais elle est temporaire et permet donc la remobilisation de As relargué plus en aval ;

- As est alors en partie re-piégé efficacement par les composés ferrifères cristallisés comme la goethite ou la jarosite mais en proportions plus faibles (environ 6%at.).

Le système actuel des haldes évolue toujours par oxydation des stériles au contact des conditions atmosphériques et des eaux météoriques. Malgré une lixiviation de ces haldes moins importante et par des eaux moins acides grâce au réaménagement du site, le problème des AMD a été déplacé avec la collecte de toutes les eaux d'exhaure d'anciennes galeries en un seul point situé en aval du site.

Ces observations, qui laissaient supposer que la lixiviation des stériles avait une influence sur le réseau hydrographique local en aval des haldes, sont confirmées. L'étude du système hydrographique actuel et du dépôt ocre (Chap. VI) qui recouvre le lit du ruisseau a montré un apport de As par le rû en provenance des haldes (jusqu'à 25 $\mu g.L^{-1}$). Cependant le piégeage de As par adsorption au sein des précipités ocres apparaît efficace dans les conditions actuelles, extrêmement acides. Les phases solides (goethite, schwertmannite ou produits amorphes riches en fer) qui constituent ces précipités sont à l'origine de cette fixation efficace. Malgré tout, des doutes subsistent sur l'influence possible de variations saisonnières sur le piégeage par la schwertmannite. De plus, l'acidité générée par la lixiviation des stériles et les quantités en fer remobilisé très élevées (jusqu'à 170 $mg.L^{-1}$ à l'exhaure de galerie) inhibent ici tout développement végétal ou vie dans les cours d'eau.

In fine, il semble que le réaménagement de ce site permette de minorer les quantités d'As relargué par une lixiviation moins importante mais qui génère toujours malgré tout beaucoup d'acidité. Les haldes situées en amont du réseau hydrographique et les galeries drainées constituent donc un réservoir d'As qu'il conviendrait de surveiller et surtout de réaménager (*e.g.* confinement des stériles par des géo-membranes, traitement chimique des stériles…).

- *A la Petite Faye*, les faibles solubilités des minéraux riches en As (et Pb) indiquent que la remobilisation potentielle de ces éléments est improbable. De plus ces minéraux néoformés sont situés dans une zone en permanence désaturée, où les conditions rédox varient peu. Ces phases permettent donc d'assurer un piégeage relativement efficace. Enfin la configuration des haldes et la granulométrie fine des stériles sont aussi des facteurs qui favorisent le piégeage actuel de As. Ainsi, notre étude indique une exportation limitée des ETM issus des stériles, ce qui est confirmé par le suivi hydrochimique effectué.

La synthèse des résultats obtenus est présentée en considérant le devenir de As d'abord relargué puis immobilisé de manière plus ou moins pérenne. Les différentes étapes d'altération des stériles des trois sites et les produits de néo-formation en résultant sont présentés dans le tableau ci-après.

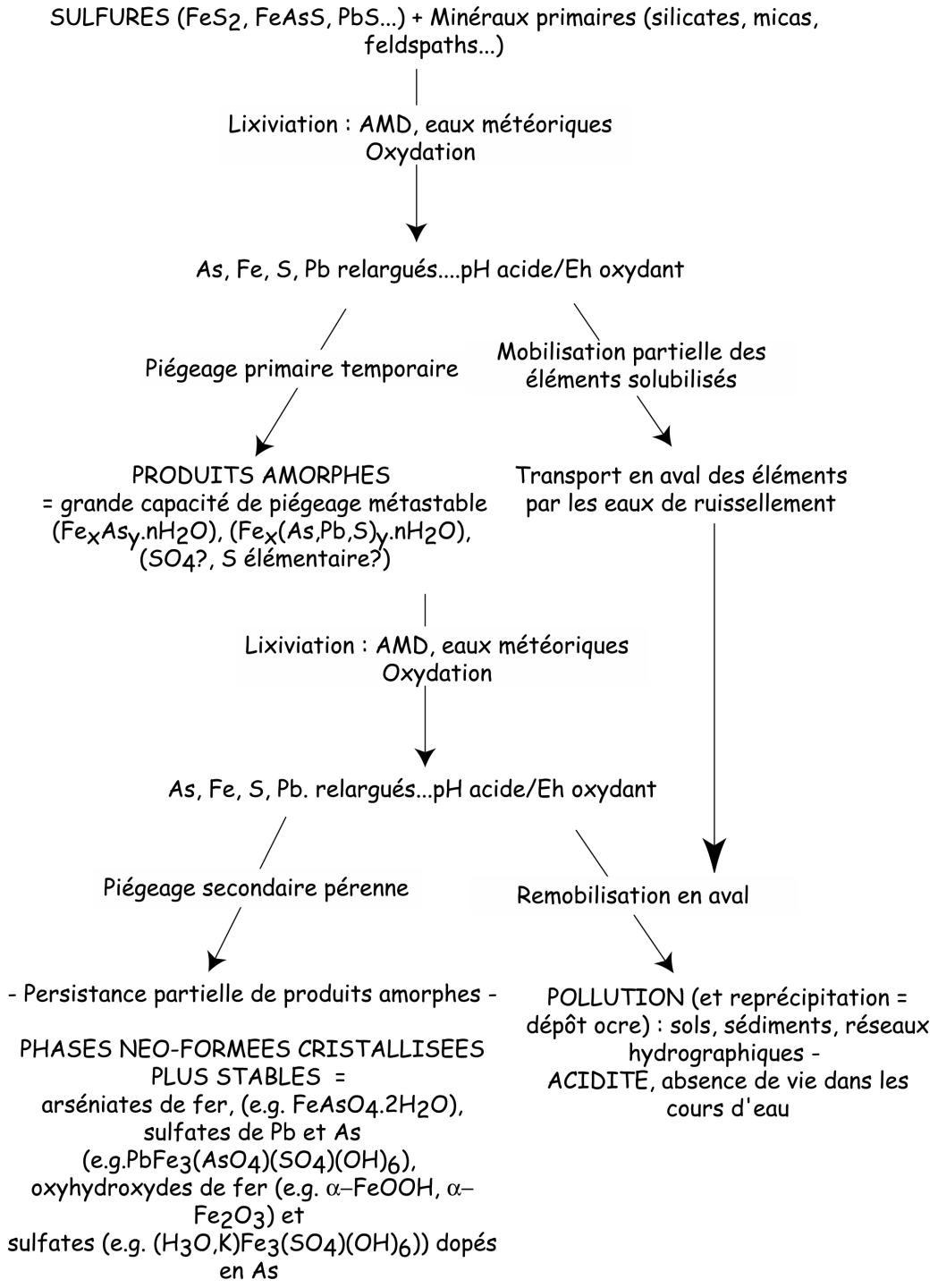
	Cheni	**La Petite Faye**	**Enguialès**
FACTEURS INFLUANT SUR LE RELARGAGE DE As			
Cessation de l'activité minière	1944	1964	1979
Configuration des haldes	Bassin de décantation – Bassin I	Bassin de décantation – Zone 1	Déversement en pente
Interaction solide/solution	Zone de battement de nappe = « système semi-ouvert » ; alternance saturation/désaturation	Zone désaturée en permanence = « système à l'équilibre »	Lixiviation par les eaux météoriques = « système ouvert »
PROCESSUS D'IMMOBILISATION DE As			
Granulométrie	Limono-sableuse	Sablo-limoneuse	Sableuse
Minéraux primaires	Quartz, muscovite, feldspaths	Quartz, muscovite, feldspaths, illite (?), chlorite (?)	Quartz, muscovite, tourmaline, wolframite, anatase, scorodite
Sulfures	Arsénopyrite (Asp) Pyrite (Py) ↓	Arsénopyrite (Asp) Pyrite (Py), Galène ↓	Arsénopyrite (Asp) Pyrite (Py) ↓
Sulfures + Phases néo-formées	Asp, Py Résineuse, Grise, Brun-Rouge ↓	Asp, Py Résineuse, Brun-Rouge, phases globulaires plombifères ↓	Asp, Py Résineuse, Floconneuse, Brun-Rouge ↓
Phases néo-formées contenant As	Hydroxyde de fer amorphe (Rouge)	Scorodite (Rx), beudantite (Bd), hydroxyde de fer amorphe plus ou moins arsénié (Redas & Redfe), sulfate de plomb amorphe	Arséniate de fer amorphe (Rx), jarosite (CF1), goethite (CJ2 & RC2), hématite (RF), hydroxyde de fer amorphe (CF3, CJ1 & RC1), argiles (CF2)

- MOBILITÉ DE L'ARSENIC -

Tableau récapitulatif concernant les trois sites d'étude en tenant compte :

- des principaux facteurs influant sur le relargage de As ;
- des processus d'immobilisation de As à partir de l'altération des termes sources (sulfures) jusqu'aux phases secondaires néo-formées.

Notre étude de ces différents sites a permis d'apporter des conclusions particulières à chaque site, mais aussi et surtout, des conclusions générales sur les processus auxquels sont soumis les sites miniers. De ces conclusions nous proposons un **modèle général** original de la remobilisation de As, prenant en compte les différents paramètres influant sur le relargage, le piégeage et la stabilité de cet élément, et applicable à des sites miniers riches en As, S, Fe et Pb.



MODÈLE GÉNÉRAL D'ALTÉRATION DES STÉRILES MINIERS riches en sulfures, impliquant la remobilisation de As et son piégeage au sein des différentes phases néo-formées.

En prolongation de ce travail, la détermination de la nature minéralogique de la phase grise autour des sulfures altérés peut être entreprise en recourant à la technique XPS. De plus, l'approfondissement dans la connaissance des mécanismes assurant le piégeage de As doit être effectué. Notre travail a permis de déterminer les étapes de remobilisation de As et les quantités libérés. Les processus étant bien définis et les porteurs de As identifés, il apparaît important de lever les ambiguïtés sur sa fixation : s'agit-il d'adsorption plutôt que de co-précipitation, principalement au sein de la jarosite et de la goethite. Pour cela une méthode de séparation efficace des phases à l'échelle micrométrique doit être élaborée afin de recourir à des techniques de type EXAFS ou FTIR permettant de connaître les relations de As avec ces sulfates et oxyhydroxydes de fer. Cela devrait nous permettre de mieux connaître le devenir du piégeage de As et de confirmer nos résultats.

Les acquis de ce travail permettent d'aborder d'une autre manière la complexité de systèmes ou districts disposant d'importants réservoirs de métaux ou métalloïdes comme par exemple le Haut bassin de l'Isle (Haute Vienne – Dordogne), pour lequel l'arsenic et les ETM proviennent :

- des haldes des anciennes mines,
- des galeries et des stériles très hétérogènes des mines en cours de fermeture,
- du fonds géochimique régional,
- des sédiments de la rivière.

Toutes ces sources présentent des caractéristiques très différentes parmi lesquelles on peut citer des zones étendues avec des teneurs de quelques centaines de ppm As, des sites très localisés avec des teneurs de l'ordre du pour cent et surtout des formes actuelles variées des porteurs d'As : sulfures, sulfates, amorphes etc.

- RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES -

AFNOR X 31-107 (1983) – Qualité des sols - Analyse granulométrique par sédimentation – Méthode de la pipette.

AFNOR (1994) – Qualité des sols, AFNOR (Ed.), Paris, 250 p.

Aggett J., O'Brien G.A. (1985) -Detailed model for the mobility of arsenic in lacustrine sediments based on measurements in lake Ohakuri. *Environ. Sci. Technol.,* 19, 231-238.

Aggett J., Roberts L.S (1986) - Insight into the mechanism of accumulation of arsenate and phosphate in hydro lake sediments measuring the rate of dissolution with ethylenediaminetetraacetic acid. *Environ. Sci. Technol.,* 20, 183-186.

Aitchison J. (1986) - *The statistical analysis of compositional data.* Chapman & Hall, London and New York, 416 p.

Aitchison J. (1997) - The one-hour course in compositional data analysis or compositional data analysis is simple, in: Proceedings of IAMG'97 - *The 1997 Annual Conference of the International Association for Mathematical Geology,* Pawlowsky-Glahn (Eds.) , V., CIMNE, Barcelona, Part I, 3-35.

Aitchison, J. (1999) - Biplots of Compositional Data - (disponible sur demande par e-mail).

Aitchison, J. (2000) – NEWCODA: routines pour MATLAB®5 (disponible sur demande par e-mail)

Aitchison, J., Barcelo-Vidal C., Martin-Fernandez J.A., Pawlowsky-Glahn V. (2000) – Log-ratio analysis and compositional distance. *Math. Geol.* 32 (3), 271-275.

Alpers C.N, Nordstrom D.K., Ball W.B. (1989) - Solubility of jarosite solid solutions precipitated from acid mine waters, Iron Mountain, California, U.S.A. *Sci. Géol. Bull*., 42, 281-298.

Al-Shukry R. (1993) – Détermination de la pollution des sédiments d'un cours d'eau par les métaux lourds (Cu, zn, Cd, Pb, Ni). Etude de leur accumulation et de leur relargage: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Thèse de doctorat, Univ. Limoges*, 133 p.

Anderson M.A, Malotky D.T. (1979) - The adsorption of protolyzable anions on hydrous oxides at the isoelectric pH. *J. Colloid Interface Sci*., 72, 413-427.

Anderson M.A., Ferguson J.F., Gavis J. (1976) - Arsenate adsorption on amorphous aluminium hydroxide. *J. Colloid Interface Sci*., 54, 391-399.

Apte S.C., Howard A.G., Morris R.J., McCartney M.J. (1986) - Arsenic, antimony and selenium speciation during a spring phytoplankton bloom in a closed experimental ecosystem. *Marine Chem.,* 20, 119-130.

Azcue J.M., Muroch A., Rosa F., Hall G.E.M. (1994) - Effects of abandoned gold mine tailings on the arsenic concentrations in water and sediments of Jack of Clubs Lake, B.C. *Environ. Technol.*, 15, 669-678.

Bard A.J., Parsons R., Jordan J. (1985) – *Standard potentials in aqueous solution*, Marcel Dekker, New York.

Baur W.H., Onishi B.M. (1978) – Arsenic. In : Wedepohl K.H. (Ed.), *Handbook of Geochemistry,* part II-3, Springer-Verlag, Berlin.

Belzile N., Tessier A. (1990) - Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 103-109.

Bhumbla D.K., Keefer R.F. (1994) - Arsenic mobilization and bioavaibility in soils. In : *Arsenic in the Environment*, chap 3, J.O. Nriagu (Eds), Wiley, N.Y.

Bigham J. M., Schwertmann U., Traina S., Winland R. L., Wolf. M. (1996) - Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 2111-2121.

Bigham J.M., Carlson L., Murad E. (1994) – Schwertmannite, a new iron oxyhydroxy-sulfate from Pyhäsalmi, Finlet, and other localities. *Min. Mag*., 58, 641-648.

Bigham J.M., Schwertmann U., Carlson L., Murad E. (1990) - A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 2743-2758.

Blowes D.W., Ptacek C.J., Jambor J.L. (1994) - Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. In : *The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes* Mineralogical Association of Canada, Jambor, J.L., Blowes, D.W. (Eds.), Waterloo, Ontario, 365-379.

Bogdanoff S., Cirodde J.L., Ploquin A., Ramboz C. (1987) – Recherche du tungstène dans le district de la Châtaigneraie (Cantal, Aveyron – Massif central français). Geochimie des schistes de la Châtaigneraie. *Chron. Rech. Min.*, 487, 11-30.

Bordas (1998) – Remobilisation de micro-polluants métalliques à partir de sédiments de rivière naturellement pollués en présence de complexants organiques synthétiques. *Thèse de doctorat, Univ. Limoges*, 170 p.

Bowen H.J.M. (1979) – *Environmental chemistry of the elements*. Academic Press, New York.

Boyle R.W., Jonasson I.R. (1973) - The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element for geochemical prospecting. *J. Geochem. Explor.,* 2, 252-296.

Brannon J.M., Patrick W.H. Jr (1987) - Fixation, transformation and mobilization of arsenic in sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 21, 450-458.

Brown G.E. Jr, Henriche V.E., Casey W.H., Clark D.L., Eggleston C., Felmy A., Goodman D.W., Grätzel M., Maciel G., McCarthy M.I., Nealson K.H., Sverjensky D.A., Toney M.F., Zachara J.M. (1999) – Metal oxide surfaces and their interactions with the aqueous solutions and microbial organisms. *Chem. Rev.*, 99, 77-174.

Brugerie O. (1998) – Impact environnemental de quatre anciennes mines métalliques du Massif Central. *Mémoire de D.E.R, Univ. Limoges*.

Buckley A.N., Walker W. (1988) – The surface composition of arsenopyrite exposed to oxidizing environments. *Appl. Surf. Sci.*, 35, 227-240.

Cano F. (1997) – Les haldes des mines d'or de Cheni (Haute-Vienne) : un bassin versant miniature en proie à l'érosion. *Mémoire de maîtrise, Univ. Limoges*.

Catalan L.J.J., Yanful E.K., St-Arnaud L. (2000) – Field assessment of metal and sulfate fluxes during flooding of pre-oxidized mine tailings. *Adv. Environ. Res.*, 4, 295-306.

Cherry J.A., Shaikh A.U., Tallman D.E., Nicholson R.V. (1979) - Arsenic species as an indicator of redox conditions in groundwater. *J. Hydro.*, 43, 373-392.

Chukhlantsev V.G. (1956) – The solubility products of a number of arsenates. *J. Anal. Chem.* (USSR), 11, 565–571.

Compère B. (1998) – Partage de l'arsenic entre le sol, substrat et biosphère dans les sols pollués par l'industrie minière. Exemple de La Petite Faye (Creuse). *Mémoire de D.E.R, Univ. Limoges*.

Cooper M., Vidal-Torrado P., Lepsch I.F. (1998) – Genesis of an oxisol-alfisol soil sequence in Piracicaba (SP), Brazil. *Congrès Mondial des Sciences du Sol, Montpellier, 20-26 Août 1998*.

Cornell R.M., Schwertmann U. (1996) - *The iron oxides*, VCH, Weinheim.

Cunningham D., Collins J., Cummins T. (1998) – Anthropogenically-triggered iron-pan formation in some Irish soils over various time-spans. *Congrès Mondial des Sciences du Sol, Montpellier, 20-26 Août 1998*.

Dagnelie P. (1975) - *Analyse statistique à plusieurs variables*. Presses agronomiques, Gembloux, 362 p.

Daus B., Weiβ H., Wennrich R. (1998) - Arsenic speciation in iron hydroxide precipitates. *Talanta*, 46, 867-873.

Davranche M. (2000) – Evaluation du potentiel de remobilisation de la charge en métaux lourds de solides pollués en milieu réducteur. *Thèse de doctorat, Univ. Limoges*, 207 p.

De Faria D.L.A., Venâncio Silva S., de Oliveira M.T., (1997) - Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *J. Raman Spectrosc.,* 28, 873-878.

Demange M., Nicolas V.A., Soler P., Giouse H. (1988) – Le batholite composite du Veinazès (Cantal, France) : pétrographie, géologie et géochimie. Relations avec le gisement tungstifère de Leucamp. *Bull. Soc. Géol. France*, 8, t. IV, n°5, 839-850.

Denaud C. (1996) – Dynamique géomorphologique des haldes des mines d'or de Cheni (Haute-Vienne). *Mémoire de maîtrise, Univ. Limoges*.

Derré, C. (1983) - La province à Sn-W ouest européenne. Histoire des divers types de gisements du Massif central, des Pyrénées et du Portugal. Distribution des gisements. *Thèse de doctorat, Univ. Paris VI,* 2 vol., 345p. + annexes.

Diakonov I.I. (1998a) - Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides. II. Estimation of the surface and bulk thermodynamic properties of ordered and disordered maghemite (γ-Fe_2O_3). *Eur. J. Mineral*., 10, 17-29.

Diakonov I.I. (1998b) - Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides. III. Surface and bulk thermodynamic properties of lepidocrocite (γ-FeOOH) to 500 K. *Eur. J. Mineral*., 10, 31-41.

Diakonov I.I., Khodakovsky I., Schott S., Sergreva E. (1994) - Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides : I- Surface and bulk thermodynamic properties of goethite (α-FeOOH) up to 500 K. *Eur. J. Mineral.,* 6, 967-983.

Djafer M. (1990) – Etude des propriétés électriques interfaciales d'un oxyde de fer: application à l'adsorption d'ions. *Thèse de doctorat, Univ. Paris VI,* 102 p.

Dove P.M., Rimstidt J.D. (1985) – The solubility and stability of scorodite, $FeAsO_4.2H_2O$. *Am. Mineral.*, 70, 838-844.

Dubourg T. (1998) – Conditions pétrologiques et géologiques de la recolonisation par la végétation des haldes de l'ancienne mine d'or de Cheni. *Mémoire de D.E.R, Univ. Limoges*.

Duchaufour P.(1994) – *Pédologie, sol, végétation, environnement*. Masson, Paris ($4^{ème}$ éd.), 324 p.

Dudas M.J. (1984) - Enriched levels of arsenic in post-active acid sulfate soils in Alberta. *Soil Sci. Soc. Am. J*., 48, 1451-1452.

Dunlop D.J., Özdemir O. (1997) – *Rock Magnetism, fundamentals and frontiers*. D. Edwards (Ed.), Cambridge University press, Cambridge, 573 p.

Dünnwald J., Otto A. (1989) - An investigation of phase transitions in rust layers using raman spectroscopy. *Corrosion Sci.,* 29, 1167-1176.

Durkin T.V., Herrmann J.G. (1994) – Focusing on the problem of mining wastes: an introduction to acid mine drainage. EPA Seminar Publication no. EPA/625/R-95/007 "*Managing environmental Problems at Inactive and Abandoned Metal Mine Sites*", Anaconda, MT, Denver, CO, Sacramento.

Dutreuil J.P., Bril H., Roussel C., Jarry L., Petit D., Minette F. (1997) – Grain size mineralogical controls on vegetal colonisation of tailings in a former gold mine (La Petite Faye, Massif central français, France). *Mineral. Deposit.* Amsterdam : H. Papupen, pp. 895-898.

Dutrizac J.E., Jambor J.L. (1988) – The synthesis of crystalline scorodite $FeAsO_4.2H_2O$. *Hydrometallurgy,* 19, 377-384.

Dzombak D.A., Morel F.M.M. (1990) – *Surface Complexation Modelling. Hydrous Ferric Oxide*, Wiley-Interscience, New York.

Fanning D.S., Fanning M.C.B. (1989) – *Soil Morphology, Genesis and Classification*. John Wiley & Sons, New York, 416p.

Fendorf S., Eick M.J., Grossl P., Sparks D.L. (1997) - Arsenate and Chromate Retention Mechanisms on Goethite. 1.Surface Structure. *Environ. Sci. Technol*., 2, 315-320.

Ferguson J.F., Gavis J. (1972) - A review of the arsenic cycle in natural waters. *Wat. Res.*, 6, 1259-1274.

Fergusson J.E. (1991) – *The heavy elements: Chemistry, environmental impact and health effects*. Pergamon Press, Oxford, 614p.

Ferris F.G., Tazaki K., Fyfe W.S. (1989) - Iron oxides in acid mine drainage environments and their associated bacteria. *Chem. Geol*., 74, 321-330.

Foster A.L., Brown G.E Jr, Tingle T.N., Parks G.A. (1998) - Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Am. Mineral.*, 83, 553-568.

Fuller C.C., Davis J.A. (1993) - Influence of coupling of sorption and photosynthetic processes on trace element cycles in natural water, *Nature*, 340, 52-54.

Gama S. (2000) – Evénements métallogéniques à W-Bi (Au) à 305 Ma en Châtaigneraie du Cantal: apport d'une analyse multi-spectrométrique (micro PIXE-PIGE et Raman) des minéraux et des fluides occlus à l'identification des sources de fluides hydrothermaux. *Thèse de doctorat, Univ. Orléans,* 228 p.

Goldberg S. (1986) - Chemical modeling of arsenate adsorption on aluminium and iron oxides minerals. *Soil Sci. Am. J.*, 50, 1154-1157.

Gleyzes C., Tellier S., Sabrier R., Astruc M. (2001) – Arsenic characterisation in industrial soils by chemical extractions. *Environ. Technol*., 22, 27-38.

Griffith W.P. (1970) - Raman Studies on Rock-forming Minerals. Part 2. Minerals containing MO3,MO4, and MO6 Groups. *J. Chem. Soc*. (A), 286-291.

Harrison J.B., Berkheiser V.E. (1982) - Anion interactions with freshly prepared hydrous iron oxides. *Clays Clay Mineral*, 30, 97-102.

Hemingway B.S. (1990) Thermodynamic properties for bunsenite, NiO, magnetite, Fe_3O_4 and hematite Fe_2O_3 with comments on selected oxygen buffer reactions. *Am. Mineral*., 75, 781-790.

Hingston F.J. (1970) - Specific adsorption of anions on goethite and gibbsite. *PhD thesis*, *Univ. of W. Australia Nedlands*.

Hingston F.J., Posner A.M., Quirk J.P. (1971) - Competitive adsorption of negatively charged ligands on oxide surfaces. *Discuss. Faraday Soc.,* 52, 334-342.

Hingston F.J., Posner A.M., Quirk J.P. (1974) - Anion adsorption by goethite and gibbsite. II. Desorption of anions from hydrous oxide surfaces. *J. Soil Sci*., 25, 16-26.

Holm T. R., Eterson M.A., Iverson D.G., Stanforth R.S. (1979) - Heterogeneous Interactions of arsenic in aquatic systems. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, 93, 711-736.

Hudson-Edwards K.A., Schell C., Macklin M.G. (1999) –Mineralogy and geochemistry of alluvium contamined by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. *Appl. Geochem.*, 14, 1015-1030.

Hunt L.E., Howard A.G. (1994) - Arsenic Speciation and distribution in the Carnon Estuary following the acute discharge of contaminated water from a disused mine. *Mar. Pollut. Bull.*, 28, 33-38.

Irgolic K.J., Stockton R.A. (1987) - Element-specific detectors for liquid chromatography : the determination of arsenic compounds. *Mar. Chem.,* 22, 265-278.

Jambor J.L. (1999) - Nomenclature of the alunite supergroup. *Can. Mineral.,* 37, 1323-1341.

Jambor J.L., Blowes D.W., Ptacek C.J. (2000) – Mine-waste mineralogy, remediation In : *Environmental Mineralogy*, Vaughan D.J. and Wogelius R.A., (Eds.), EMU notes in mineralogy, 2, 253-290.

Jarry L. (1996) – Caractérisation des matériaux en place et répartition de la végétation au niveau du bassin de décantation de la Petite Faye (Creuse). *Mémoire de Maîtrise, Univ. Limoges*.

Jolivet J.P. (1994) – *De la solution à l'oxyde*, Inter Editions/CNRS, Paris, 387p.

Karr C. (1975) – *Infrared and Raman Spectroscopy of Lunar and Terrestrial Minerals*. Academic Press, New York, 375p.

Kosakevitch A. (1981) - Etude morphogénétique des textures de remplacement et de remplissage dans les chapeaux de fer. *Rapport BRGM,* 176p.

Krause E., Ettel V.A. (1987) – Solubilities and stabilities of ferric arsenates. In : *Crystallization and Precipitation,* M.G.L. Strathdee, M.O. Klein and L.A. Melis (Eds), Proc. ISCAP'7 (Saskatoon, Canada), 195-210.

Krause E., Ettel V.A. (1988) - Solubility and stability of scorodite, $FeAsO_4.2H_2O$: New data and further discussion. *Am. Mineral*., 73, 850-854.

Langmuir D. (1969) - The Gibbs free energies of substances in the system $Fe\text{-}O_2\text{-}H_2O\text{-}CO_2$ at 25°C. *U.S. Geol. Survey Prof.,* Paper 650B, 180-184.

Le Chapelain J.R., Mignon R. (1987) - Recherche du tungstène dans le district de la Châtaigneraie (Cantal, Aveyron – Massif central français). Une décennie de recherche minière dans la Châtaigneraie. *Chron. Rech. Min.*, 487, 11-30.

Lemmo N.V., Faust S.D., Belton T., Tucker R. (1983) - Assessment of the chemical and biological significance of arsenical watershed. Part 1 : The fate and speciation of arsenical compounds in aquatic environments-a literature review. *J. Environ. Sci. Health,* A18, 335-387.

Lumsdon D.G., Fraser A.R., Russell J.D., Livesey N.T. (1984) - New infrared band assignments for the arsenate ion adsorbed on synthetic goethite (α-FeOOH). *J. Soil Sci.,* 35, 381-386.

Lyklema J. (1984) – Points of zero charge in the presence of specific adsorption. *J. Colloid Interface Sci.*, 99, 109-117.

Makhmetov M.Z., Sagadieva A.K., Chuprakov V.I. (1981) – Solubility of iron arsenate. *J. Appl. Chem.* (USSR), 54, 823-824.

Manceau A. (1995) – The mechanism of anion adsorption on iron oxides : Evidence for the bonding of arsenate tetrahedra on free $Fe(O,OH)_6$ edges. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 95, 3647-3653.

Manceau A., Charlet L. (1994) - The mechanism of selenate adsorption on goethite and hydrous ferric oxide. *J. Colloid Interface Sci.*, 168, 87-93.

Manceau A., Drits V.A. (1993) - Local structure of ferrihydrite and feroxyhite by EXAFS spectroscopy. *Clay minerals*, 28, 165-184.

Manning B.A., Fendorf S.E., Goldberg S. (1998) - Surface structures and stability of Arsenic(III) on goethite : Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environ. Sci. Technol.* , 32, 2383-2388.

Matera V. (2001) – Etude de la mobilité et de la spéciation de l'arsenic dans les sols de sites industriels pollués : estimation du risque induit. *Thèse de doctorat, Univ. Pau et Pays de l'Adour*, 260p.

Marignac, Ch., Weisbrod, A. (1986) - L'origine des gisements stano-wolframifères: une approche critique in *Abstract of European Meet. Tungsten Deposits, Toulouse*, 24-25.

Masscheleyn P.H., Delaune R.D., Patrick W.H. Jr (1991) - Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contamined soil. *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1414-1418.

McGuire M.M., Banfield J.F., Hamers R.J. (2001) – Quantitative determination of elemental sulfur at the arsenopyrite surface after oxidation by ferric iron : mechanistic implications. *Geochem. Transactions*, 4. Article disponible uniquement sur le site web http://hotdog.rsc.org/ej/GT/2001/b104111h.index.htm

Miklos A.A. de W. (1992) – Biodynamique d'une couverture pédologique dans la région de Botucatú, Brésil. *Thèse de doctorat, Univ. Paris VI*, 438p.

Mohr E.C.J., Van Baren F.A., Van Schuylenborg J. (1972) – *Tropical soils*. 3rd ed. The Hague-Paris-London, 481 pp.

Moniz A.C., Buol S.W. (1982) – Formation of an Oxisol-Ultisol transition in São Paulo, Brazil: I – Double-water flow model of soil development. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46, 1228-1233.

Morel F.M.M., Hering J.G. (1993) – *Principles and applications of aquatic chemistry*. John Wiley & Sons, New York, 608p.

Mouvet C., Bourg A.C.M. (1983) – Speciation (including Adsorbed Species) of Copper, Lead, Nickel and Zinc in the Meuse River. Observed Results compared to Values calculated with a Chemical Equilibrium Computer Program. *Wat. Res.*, 17, 641-649.

Muir I.J., Nesbitt H.W., Pratt A.R. (1993) – Surface oxidation of arsenopyrite upon exposure to air and water. *Geol. Assoc. Can. Mineral. Assoc. Can. Program Abs.*, A84.

Munsell A.H. (1980) – *A color notation*. Baltimore M.D., Munsell Color Company.

Myneni S.C.B., Traina S.J., Waychunas G.A., Logan T.J., (1998) - Experimental and theoretical vibrational spectroscopic evaluation of arsenate coordination in aqueous solutions, solids, and at mineral-water interfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 62, 3285-3300.

Nakamoto K. (1986) – *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 4th edition, John Wiley & Sons, New York, 436 p.

Néel C., Bril H., Courtin A., Dutreuil J.P. (2001) – Factors affecting natural development of soil on 35-year-old sulphide-rich mine tailings. Soumis pour publication dans *Geoderma.*

Nénert S. (1986) – La minéralisation aurifère des districts de Bénévent l'Abbaye et Laurière dans leur contexte géologique et métallogénique. *Thèse de doctorat, Univ. Limoges*, 260 p.

Nénert S., Bril H., Floc'h J.P. (1997) – Les districts aurifères du Haut-Limousin Massif central français : approche minéralogique et géochimique. *Chron. Rech. Min.*, 526, 3-15.

Nesbitt H.W., Muir I.J., Pratt A.R., 1995 - Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water, and implications for mechanism of oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 1773-1786.

Nicolas V.A. (1985) – Le gisement wolframifère de Leucamp dans son environnement géologique (Châtaigneraie du Cantal, France). *Thèse de doctorat de l'E.N.S. des Mines, Paris,* 384 p.

Nordstrom D.K., Alpers C.N, Ptacek C.J., Blowes D.W. (2000) – Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain, California. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 254-258.

Nriagu J.O. (1996) – *Arsenic in the environment, Part I: Cycling and characterization*, 26, Nriagu J.O., Series Editor, John Wiley & Sons, New York.

Oscarson D.W., Huang P.M., Defosse C., Herbillon A. (1981) - Oxidative power on Mn(IV) and Fe(III) oxides with respect to As(III) in terrestrial and aquatic environments. *Nature*, 291, 50-51.

Oscarson D.W., Huang P.M., Liaw W.K. (1980) - The oxidation of arsenite by aquatic sediments. *J. Environ. Qual.,* 9, 700-703.

Papassiopi N., Stefanakis M., Kontopoulos A. (1988) - Removal of arsenic from solutions by precipitation as ferric arsenates. In : *Arsenic metallurgy fundamentals and applications*, Phoenix.

Penners N.H.G. (1995) – The preparation and stability of homodisperse colloidal hematite (α-Fe_2O_3). *Thesis, Agricultural Univ., Wageningen, The Netherlands*.

Philip G. M., Watson D. F. (1988) - Angles mesure compositional differences. *Geology,* 16, 976-979.

Pierce M.L, Moore C.B. (1982) - Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Wat. Res.*, 16, 1247-1253.

Pokrovski G. (1996) - Etude expérimentale du comportement du Germanium, du Silicium et de l'Arsenic et de la complexation de l'Aluminium avec la silice dans les solutions naturelles. *Thèse de doctorat , Univ. Toulouse*, 174 p.

Ramdhor P. (1969) - *The ore minerals and their intergrowths*, Pergamon Press, Heidelberg, 1174p.

Richardson S., Vaughan D.J. (1989) - Arsenopyrite : a spectroscopic investigation of altered surfaces. *Min. Mag.*, 53, 223-229.

Ritchie A.I.M. (1994) - The waste-rock environment. In : *The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes*, Mineralogical Association of Canada, J.L. Jambor and D.W. Blowes (Eds) Waterloo, Ontario, 22, 134-139.

Robie R.A., Hemingway B.S., Fischer J.R. (1978) - Thermodynamic properties of minerals and related substances and 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures. *Bull. Geol. Survey*, 1452.

Robins R.G., Glastras M.V. (1987) – The precipiattion of arsenic from aqueous solution in relation to disposal from hydrometallurgical processes. In : *Research and Development in Extractive Metallurgy. Aust. Inst. Min. Metall., Adelaide*, 223p.

Robins R.G. (1990) – The stability and solubility of ferric arsenate : an update, In *EPD Congress'90*, Gaskell D.R. Eds., TMS, 93-104 pp.

Roig J.Y., Calcagno P., Bouchot V., Maluski H., Faure M. (1997) – Modélisation 3D du paléochamp hydrothermal As-Au (330-300Ma) le long de la faille d'Argentat (Massif Central français). *Chron. Rech. Min.*, 528, 63-69.

Roig J.Y., Truffert C., Courrioux G., Bouchot V.(1999) – Where are the root zones of the Margeride pluton (Massif Central, France)?. *4th Hutton Symposium*, Clermont-Ferrand, September 20-25th 1999.

Roubelat A.S. (1997) – La Petite Faye, sols pollués par l'industrie minière. *Mémoire de Maîtrise, Univ. Limoges*.

Roussel C. (1998) – Hydrochimie, bilans géochimiques et spéciation de l'arsenic et des métaux (Pb, Zn, Cu) dans les haldes d'une anciennes mine d'or (Cheni, Haute-Vienne). *Thèse de doctorat, Univ. Limoges*, 248 p.

Roussel C., Bril H., Fernandez A. (2000) – Arsenic speciation : Involvement in evaluation of environmental impact caused by mine wastes. *J. Environ. Qual.,* 29, 182-188.

Roussel C., Néel C., Bril H. (2000) – Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. *Sci. Total Environ*., 263, 209-219.

Sadiq M., Zaida T.H., Mian A.A. (1983). *Water, Air, Soil Pollution*, 20, 369-377.

Sasaki K., Tanaike O., Konno H., (1998) - Distinction of jarosite-group compounds by raman spectroscopy. *Can. Mineral.*, 36, 1225-1235.

Schindler P.W., Stumm W. (1987) - The surface chemistry of oxides, hydroxides and oxide minerals. In : Stumm W. (Ed), *Aquatic surface chemistry*. J. Wiley, N.Y., 83-110.

Scott K.M. (1987) - Solid solution in, and classification of, gossan-derived members of the alunite-jarosite family, northwest Queensland, Australia. *Am. Mineral.*, 72, 178-187.

Serna C.J., Parada Cortina C., Garcia Ramos J.V. (1986) - Infrared and Raman study of alunite-jarosite compounds. *Spectrochim. Acta*, 42A, 729-734.

Shaw S.C., Groat L.A., Jambor J.L., Blowes D.W., Hanton-Fong C.J., Stuparyk R.A. (1998) – Mineralogical study of base metal tailings with various sulfide contents, oxidized in laboratory columns and field lysimeters. *Environ. Geol.*, 33, 209-217.

Sheidegger A.M, Sparks D.L. (1996) - A critical assessment of sorption/desorption mechanisms and the soil mineral/water interface. *Soil Sci.,* 161, 813-831.

Sidhu P.S, Gilkes R.J., Cornell R.M., Posner A.M, Quirk J.P. (1981) - Dissolution of iron oxides and oxyhydroxides in hydrochloric and perchloric acids. *Clays Clay Minerals*, 29, 269-276.

Sigg L., Stumm W., Behra P. (1994) – *Chimie des milieux aquatiques*. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. 2ème édition, Masson, Paris, 391 p.

Spadini L., Manceau A., Schindler P.W., Charlet L. (1994) – Structure and stability of Cd^{2+} surface complexes on ferric oxides. *J. Colloid Interface Sci.,* 168, 73-86.

Sposito G. (1984) - *The surface chemistry of soils*. Oxford University Press, New York, 234p.

Sposito G. (1992) – Characterization of particle surface charge. In : *Environmental particles*, Vol. 1, J. Buffle and H.P. van Leeuwen (Eds.), Lewis Publishers: Boca Raton, 291-314.

Sposito G. (1998) – On points of zero charge. *Environ. Sci. Technol*., 32, 2815-2819.

SPSS Inc. (2000) - SYSTAT version 10.

Stahl R.S., Fanning D.S., James B.R. (1993) - Goethite and jarosite precipitation from ferrous sulfate solutions. *Soil Sci. Soc. Am.,* 57, 280-282.

Stumm W. (1992) - *Chemistry of the solid-water interface*. Wiley Interscience, New York, 428p.

Stumm W., Huang C.P., Jenkins S.R. (1970) - Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed systems. *Croat. Chem. Acta*, 42, 223-245.

Stumm W., Morgan J.J (1995) – *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York, 1040p.

Sun X., Doner H.E. (1996) - An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FITR. *Soil Sci.*, 161, 865-872.

Sun X., Doner H.E. (1998) - Adsorption and oxidation of arsenite on goethite. *Soil Sci.*, 163, 278-287.

Thibeau R.J., Brown C.W., Heidersbach R.H., (1978) - Raman spectra of possible corrosion products of iron. *Appl. Spectrosc.* 32, 532-535.

Thierry D., Persson D., Leygraf C., Delichere D., Joiret S., Pallotta C., Hugot-LeGoff A. (1988) - In situ Raman spectroscopy combined with X-ray photoelectron spectroscopy and nuclear microanalysis for studies of anodic corrosion film formation on Fe-Cr single crystal. *J. Electrochem. Soc.* 135, 305-310.

Tomassone R., Audran S., Lesquoy-de Turckeim E., Miller C. (1983) - *La régression - Nouveaux regards sur une ancienne méthode d'analyse statistique*, Masson (Eds), 177 p.

Tomassone R., Danzart M., Daudin J.-J., Masson J.-P. (1988) - *Discrimination et classification*, Masson (Eds.), 172 p.

Toniazzo V (1998) –Approche des mécanismes d'oxydation de la pyrite par *Thiobacillus Ferroxidans* grâce à la modélisation morphochimique de la surface minérale : rôle fondamental des phases superficielles oxydées. *Bull. Liais. Soc. Fr. Miné., Crista.*, 10, 106-111.

Tozawa K., Umetsu Y., Nishimura T. (1978) – Hydrometallurgical recovery or removal of arsenic from copper smelter by-products. *107th AIME Meeting*, Denver, Colorado, February 27-March 2, 1978.

Vircikova E., Molnar L., Lech P., Reitznerova E. (1995) – Solubilities of amorphous Fe-As precipitates - *Hydrometallurgy*, 38, 111-123.

Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K.L., Nuttal R.L. (1982) - The NBS tables of chemical thermodynamic properties, selected values for inorganic and C_1 et C_2 organic substances in SI units. *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 11 (Suppl.2), 1-392.

Wand, M.P., Jones, M.C. (1995) - *Kernel smoothing* (Monographs on statistics and applied probability, 60). Chapman & Hall, 212 p.

Wang F., Chen J., Chen J., Forsling W. (1997b) – Surface Properties of Natural Aquatic Sediment. *Wat. Res.*, 37, 1796-1800.

Wang F., Chen J., Forsling W. (1997a) – Modeling Sorption of Trace Metals on Natural Sediment by Surface Complexation Model, *Environ. Sci. Technol*., 31, 448-460.

Watson D. F., Philip G. M. (1989) - Measures of variability for geological data. *Math. Geol.* 21, 233-254.

Waychunas G.A. (1991) - Crystal chemistry of oxides and oxyhydroxides. In : *Oxide minerals : petrologic and magnetic signifiance*, 25-68, Reviews in Mineralogy 25, Mineralogical Society of America, Ed. Paul H. Ribbe.

Waychunas G.A., Davis J.A, Fuller C.C (1995) - Geometry of sorbed arsenate on ferrihydrite and crystalline FeOOH : Re-evaluation of EXAFS results and topological factors in predicting sorbate geometry, and evidence for monodentate complexes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 3655-3661.

Waychunas G.A., Fuller C.C., Rea B.A., Davis J.A. (1996) - Wide angle X-ray scattering (WAXS) study of « two-line » ferrihydrite structure : Effect of arsenate sorption and counterion variation and comparison with EXAFS results. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 60, 1765-1781.

Waychunas G.A., Rea B.A., Fuller C.C., Davis J.A. (1993) - Surface chemistry of ferrihydrite : Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 2251-2269.

Webb J.L. (1966) – *Enzyme and Metabolic Inhibitors*, vol III, Chapter 6, pp 595-615, Academic Press, New York and London.

Webster J.G. (1990) - The solubility of As_2S_3 and speciation of As in dilute and sulphide-bearing fluids at 25 and 90°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 1009-1017.

Webster J.G., Nordstrom D.K., Smith K.S. (1994) – Transport and natural attenuation of Cu, Zn, As, and Fe in the acid mine drainage of Leviathan and Bryant Creeks. In : *Environmental Geochemistry of sulfide oxidation,* C.N. Alpers & D.W. Blowes (Eds.). *Am. Chem. Soc. Symp.* Series 550, 244-260.

Wedepohl K.H. (1995) - The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 1217-1232.

Welham N.J., Malatt K.A., Vukcevic S. (2000) – The stability of iron phases presently used for disposal from metallurgical systems -–A review – *Min. Eng.*, 13, 911-931.

Yan-chu H. (1994) - Arsenic distribution in soils. In : *Arsenic in the environment, Part I* : Cycling and characterization. Ed J.O. Nriagu, 17-49, Wiley, N.Y.

- ANNEXE I -

OUTILS ET MÉTHODES

PREPARATION DES ECHANTILLONS

Préparation des lames minces

Tous les échantillons collectés ont été indurés par une résine GEOFIX , polymérisée à température ambiante avant la confection des lames minces. Cette résine permet d'assurer la cohésion de l'échantillon lors de la confection des lames minces polies. Ces imprégnations se font sous vide ; la résine remplace la porosité initiale de l'échantillon en remontant par capillarité.

Séparations granulométriques

L'échelle AFNOR a été utilisée comme référence pour réaliser les séparations granulométriques selon la norme AFNOR X 31-107 (AFNOR, 1983). Le tamisage des échantillons permet de séparer les fractions les plus grossières comprises entre 2 mm et 41 µm. Le prélèvement des fractions fines a été réalisé à la pipette de Robinson après agitation et sédimentation des échantillons ; ces fractions fines regroupent les fractions argileuses (<2µm) et silteuses (2 µm<limons fins<20 µm). Au préalable la matière organique contenue dans les échantillons est détruite par ajout d'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène 30%) à 50°C. La préparation est ensuite stabilisée à pH 8 – 8,5 par ajout de quelques gouttes d'ammoniaque (28%) et la défloculation obtenue par ajout d'hexamétaphosphate de sodium (solution à 102 g/L).

Séparations électromagnétiques basse densité

Ce type de séparation a nécessité l'utilisation d'un séparateur Frantz Isodynamic. Ces séparations ont été réalisées sur des fractions homogènes comprises entre 160 et 315 µm, sur des minéraux propres et secs. Au préalable les minéraux les plus ferromagnétiques ont été prélevés à l'aide d'un barreau aimanté. Les séparations sont répétées plusieurs fois (3 ou 4 fois) afin d'améliorer les résultats. Ce genre de séparation permet d'éliminer une grande proportion de minéraux primaires silicatés comme le quartz, la muscovite ou la tourmaline.

CARACTERISATION CHIMIQUE ET MINERALOGIQUE DES ECHANTILLONS

Composition chimique des échantillons

Les compositions chimiques globales d'une partie des échantillons bruts ainsi que celles des échantillons séparés magnétiquement ont été réalisées au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) de Nancy. Le dosage des éléments majeurs et traces a été réalisé par ICP-AES et ICP-MS, respectivement.

Parallèlement à ces analyses, des minéralisations pseudo-totales (persistance d'une partie du quartz) ont été réalisées selon deux protocoles sur certains échantillons séparés magnétiquement et finement broyés (<60 µm). L'un de ces protocoles est celui de Al-Shukry (1993) qui consiste en trois étapes : (i) attaque par 5 ml d'acide nitrique concentré et chauffage progressif de 120 à 200°C ; (ii) ajout au résidu sec d'un mélange de 10 ml HNO_3/$HClO_4$ (5:1) chauffé à 250°C ; (iii) ajout de 10 à 20 ml de HCl 6 *M* porté à ébullition. La solution est ensuite récupérée (les parois sont rincées à l'eau distillée) et filtrée à 0,45 µm. Le second protocole, majoritairement utilisé, consiste en une attaque des échantillons (50 mg) au four micro-onde (paliers de température successifs : de 100 à 200°C) par 2 ml H_2O_2, 5 ml HCl et 5 ml HF (48%). La solution résiduelle est complétée par un ajout d'acide borique. Ce protocole a été réalisé au laboratoire CNRS de l'ISTO (Institut des Sciences de la Terre d'Orléans).

Les solutions résultantes de ces attaques sont analysées par spectrométrie d'absorption atomique (AAS) électrothermique à four graphite. Le spectrophotomètre utilisé est un Varian SpectrAA-800 avec correction d'effet Zeeman. Pour des gammes de concentrations élevées, la technique de l'absorption atomique à flamme a été préférée. Les analyses sont alors effectuées au moyen d'un spectrophotomètre Varian SpectrAA 220. Ces analyses ont été réalisées en collaboration avec M. Al-Shukry au LSEE (Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement) de l'Université de Limoges.

Détermination du pH dans les solides

La mesure du pH des solides a été réalisée dans l'eau distillée selon le protocole norme AFNOR X 31 – 103 (sol/eau distillée = 2/5).

Détermination du pHpznc (potentiel de charge nulle)

Ces expériences ont été réalisées au LSEE (Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement).

Au préalable, sur chaque poudre d'échantillon, la Capacité d'Échange Cationique (CEC) a été déterminée par la méthode au cobalthexammine selon la norme NF X 31-130 (AFNOR, 1994). 5 g de solide sont mélangés à 5mL d'une solution 0,017 M de chlorure de cobalthexammine pendant 3 h. La suspension de solide est centrifugée à 4500 $tr.mn^{-1}$ pendant 10 mn et le lixiviat analysé. La méthode consiste en un échange entre les cations retenus par le solide et les ions cobalthexammine de la solution aqueuse. Les ions cobalthexammine restant dans le filtrat sont dosés à 470 nm avec un spectrophotomètre SHIMADZU UV-160A. Les cations déterminés par différence représentent la CEC.

La charge de surface d'un oxyde est généralement mesurée par titrage potentiométrique. Pour cela nous avons utilisé un titrateur automatique Metrohm DMS 716 en mode DET (mode dynamique) pour une dérive de 0,5 mV/mn, un temps d'attente de 500 s et une densité de points de 1. Les mesures ont été effectuées avec une électrode de verre combinée (Ag / AgCl / KCl 3M) Metrohm 6.0233.100. Trois courbes de titrations acido-basiques (NaOH 0,1M & HCl 0,1M, force ionique fixée par $NaNO_3$ = 0M, 10^{-1}M & 10^{-2}M) ont été réalisées pour chaque échantillon (1g pour 100 ml de solution de $NaNO_3$)

Le principe de la méthode consiste à ajouter une quantité connue d'ions H^+ ou OH^- à une suspension d'oxyde dans une solution d'électrolyte indifférent de force ionique donnée. Il existe une concentration particulière des ions déterminant le potentiel dans la solution pour laquelle la charge de surface est nulle, quelle que soit la force ionique de l'électrolyte : c'est le pHpznc.

Les constantes d'acidité de surface ont été déterminées selon le modèle de complexation de surface de Stumm (1992). Ce modèle, basé sur la théorie de la double couche de Gouy et Chapman, montre que la charge électrostatique de surface du solide résulte de réactions acide-base de surface. En milieu aqueux, le comportement de ces surfaces ($\equiv S-OH$) est donc semblable à celui d'un diacide (Sigg *et al.,* 1994) et les réactions peuvent être décrites par analogie avec les composés amphotères :

$$[S]_{tot} = [S\text{-}OH_2^+] + [S\text{-}OH] + [S\text{-}O^-] \qquad (1)$$

[S]tot : nombre total de sites de surfaces

$$S\text{-}OH_2^+ \leftrightarrow S\text{-}OH + H^+ \qquad (2)$$

$$S\text{-}OH \leftrightarrow S\text{-}O^- + H^+ \qquad (3)$$

où S-OH représente un groupe OH de surface.

Les constantes d'acidité attribuées à ces deux réactions sont :

$$Ka_1^s = [H^+].\{S\text{-}OH\}/\{S\text{-}OH_2^+\} \quad (4)$$

$$Ka_2^s = [H^+].\{S\text{-}O^-\}]/\{S\text{-}OH\} \quad (5)$$

{} : concentration en sites de surface ($mol.g^{-1}$)

[ ] : concentration molaire ($mol.L^{-1}$)

Le pH pour lequel la charge de surface Q est globalement nulle est le pH_{pznc} :

$$PH_{pznc} = (pKa_1+pKa_2)/2 \quad (6)$$

On obtient pour chaque point de titration la charge de surface Q selon :

$$Q = (Ca-Cb+[OH^-]-[H^+]/m \quad (7)$$

Avec Q : charge de surface en mol.g-1

Ca : quantité d'acide ajouté en $mol.L^{-1}$

Cb : quantité de base ajoutée en $mol.L^{-1}$

m: prise d'essai en $g.L^{-1}$

$$\text{si } pH < pH_{pznc}\ Q = [S\text{-}OH_2^+] \text{ et } [S\text{-}O^-] = 0 \text{ d'où } Ka_2 = ([S]_{tot}\text{-}Q).[H^+]/Q \quad (8)$$

La surface est chargée positivement.

$$\text{si } pH > pH_{pznc}\ Q = [S\text{-}O^-] \text{ et } [S\text{-}OH_2^+] = 0 \text{ d'où } Ka1 = Q.[H^+]/([S]_{tot}\text{-}Q) \quad (9)$$

La surface est chargée négativement.

Les constantes d'acidité du solide sont déterminées en traçant $pKa_{int} = f(Q)$ et en prenant l'ordonnée à l'origine de chaque droite ; $[S]_{tot}$ est assimilée à la CEC. On en déduit le pHpznc selon l'équation (6).

Diffraction des rayons X (DRX)

Les échantillons sont broyés finement et disposés dans un porte-échantillon à surface striée. Deux appareils ont été utilisés pour l'acquisition des diffractogrammes de poudre:

1/ un diffractomètre « Diffraktometer D5000 » de Siemens (Laboratoire Commun d'Analyse de l'Université de Limoges - collaboration avec M. Laval). Celui-ci est équipé d'une anticathode de cuivre et d'un monochromateur en graphite destiné à éliminer la fluorescence. Les diffractogrammes sont acquis avec un pas de 0,04°2-θ et un temps de comptage de 6, 10 ou 20 secondes/pas selon les échantillons considérés.

2/ Un diffractomètre INEL équipé d'une anticathode au cobalt disponible (CRSCM-ISTO ; collaboration avec Mme Élisabeth Rodriguès). Les échantillons sont broyés très finement et disposés dans des capillaires. Les diffractogrammes sont acquis avec un pas de 0,0312°2-θ et un temps de comptage de 10 secondes/pas et ce, sur un domaine angulaire compris généralement entre 5 et 120°2-θ.

L'analyse de tous les spectres de diffraction est réalisée à l'aide du logiciel EVA 5.0.

Microscopie optique

Les lames minces ont été étudiées à l'aide d'un microscope optique Nikon en lumière polarisée, polarisée analysée et en réflexion.

Expériences thermomagnétiques

Ces expériences ont été réalisées au laboratoire commun BRGM/ Université d'Orléans Laboratoire de Magnétisme des Roches (LMRO) en collaboration avec M. Sébastien Nomade. L'appareil utilisé consiste en une sonde thermique CS3 couplée à un susceptibilimètre KLY-3S kappabridge (AGICO, Geofysica). Il est relié à un système informatique afin de suivre les différentes étapes de chauffe et de refroidissement. Les expériences ont pour but de mesurer les variations de susceptibilité au sein de l'échantillon en fonction de la température. Pour ce faire, l'échantillon est chauffé (environ 0,1 à 0,2 g de poudre) et sa susceptibilité est mesurée tous les 3°C environ. Une variation brusque de la susceptibilité (augmentation ou diminution) à des températures caractéristiques (température de transformation ou de Curie) indique la présence d'un ou plusieurs minéraux magnétiques dans la roche (ferromagnétique ou paramagnétique).

Micro-analyse et micro-imagerie électroniques (microsonde électronique, MEB et MET)

Microsonde électronique

Les analyses ont été réalisées en collaboration avec MM. Hubert Rémy et Michel Fiallin au Centre d'Analyse Electronique de Paris (CAMPARIS) des Universités Paris 6 et 7.

La microsonde électronique utilisée est un appareil type CAMECA SX50 équipé de quatre spectromètres en dispersion de longueur d'onde (WDS). Chaque spectromètre est muni d'un

cristal différent : fluorure de lithium (LiF) et de deux cristaux multicouches organiques de la série des phtaliques (PET et TAP). Cette microsonde électronique permet aussi l'utilisation d'un spectromètre de dispersion d'énergie (EDS). Cette technique a toujours été mise en œuvre en parallèle lors des analyses. Ces dernières sont toujours précédées d'une métallisation des lames minces au carbone. La tension d'accélération des électrons utilisée est de 15 kV et l'intensité du faisceau de 4 nA.

Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les observations MEB ont été effectuées au Laboratoire Commun de Microscopie Électronique de l'Université de Limoges en collaboration avec M. Pierre Lortholary, ou au laboratoire HydrAsa de l'Université de Poitiers. Le microscope électronique utilisé est un Philips XL-30 équipé d'un spectromètre en dispersion d'énergie (EDS). La tension d'accélération des électrons utilisée est généralement de 30kV. Deux modes de détection des électrons sont disponibles : secondaires ou rétrodiffusés. Le mode « électrons secondaires » est utilisé pour les observations morphologiques et le mode « électrons rétrodiffusés » permet de localiser les éléments lourds et leur répartition. Ainsi l'acquisition de cartes de répartition élémentaire en analyse X a également été effectuée. Les échantillons ont été étudiés bruts, en lame mince ou sous forme de poudre fixée sur du SCOTCH® double-face. Avant d'étudier leur chimie et leur morphologie, les échantillons sont toujours métallisés respectivement au carbone ou à l'or.

Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Les observations MET ont été réalisées en collaboration avec M. Gilles Trolliard au Laboratoire Commun de Microscopie Électronique de l'Université de Limoges. Le microscope électronique utilisé est un appareil JEOL 2010 équipé d'un système d'analyse chimique LINK QX 2000. Deux modes de préparation d'échantillons ont été effectués. Le premier mode consiste à inclure l'échantillon en poudre dans une résine puis à réaliser des coupes à l'ultramicrotome (couteau de diamant). Cette technique a été réalisée par Mme Abrioux du laboratoire HydrAsa de Poitiers. La coupe ultramicrotomique est alors déposée sur une grille en cuivre. Le second mode consiste à mettre l'échantillon en poudre directement sur la grille. Quel que soit le mode de préparation, la grille de cuivre est ensuite déposée sur un porte-échantillon, celui-ci pouvant être refroidi à l'azote liquide à -175/-176°C selon la tenue de l'échantillon sous le faisceau. De nombreuses précautions de manipulation ont été prises à cause des risques d'amorphisation des échantillons sous le faisceau d'électrons.

Spectrométrie et microspectrométrie (IRTF et microspectrométrie Raman)

Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier

L'acquisition des spectres infrarouges a été réalisée au LCSN (Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles) de l'Université de Limoges ou au laboratoire CNRS de l'ISTO d'Orléans en collaboration avec M. Jean-Michel Bény.

Les spectres obtenus au LCSN ont été acquis avec un appareil PERKIN ELMER Spectrum 1000 sur un domaine 4000-600 cm^{-1}, en transmission. Les échantillons sont broyés en poudre fine puis mélangés à du KBr selon un rapport (1:1). Ils sont disposés sur un porte-échantillon, placé dans l'appareil puis analysés. Les analyses sont précédées de l'acquisition d'un spectre de KBr pur qui constitue le spectre de référence du milieu dispersant.

Les spectres obtenus à l'ISTO (Orléans), laboratoire CNRS, ont été acquis avec un appareil Magna-IR 760 Spectrometer Nicolet sur un domaine de 4000-400 cm^{-1}, en transmission. Les échantillons sont broyés en poudre fine puis mélangés à du KBr selon les proportions suivantes : 0,5 mg d'échantillon complété à 150 mg par du KBr. Le mélange est alors compacté sous forme de pastille. De même que précédemment, le spectre du KBr pur est acquis avant le spectre de l'échantillon étudié.

Microspectrométrie Raman

Les analyses ont été effectuées en collaboration avec M. Jean-Michel Bény au laboratoire CNRS de l'ISTO (Orléans). La diffusion Raman a été excitée par un laser Ar (514,5 nm). L'appareil utilisé est un XY 800 DILOR couplé à un microscope optique confocal Olympus qui permet de focaliser le faisceau laser excitateur sur une zone d'échantillon d'un diamètre de l'ordre du micromètre et sur environ 4 µm de profondeur. Le faisceau utilisé est un laser vert d'intensité réglée ici généralement à 5 mW, pouvant être augmentée à 10 mW. Une fois l'intensité bien adaptée, cette technique est non-destructive et permet de travailler sur des lames minces sans aucune préparation préalable. Les spectres ont été acquis le plus souvent dans les domaines 1573-60 cm^{-1} pouvant être étendu à 3770 cm^{-1}, avec un temps de comptage de 300s/fenêtre, soit en général 3 fenêtres. Ainsi la microspectrométrie Raman autorise l'analyse des particules avec une résolution spatiale de 1 µm. Cette technique donne une information moléculaire sur l'espèce chimique dans laquelle le métal est impliqué. Les composés mineurs, de même que ceux non ou mal cristallisés, peuvent ainsi être identifiés.

EXTRACTIONS CHIMIQUES

Le détail des extractions chimiques réalisées est donné dans le tableau ci-dessous. Celles-ci sont effectuées en choisissant un rapport solide/solution de 1/8. Ce protocole a été choisi car son utilisation sur des matériaux très riches en As est apparu efficace (Gleyzes *et al.*, 2001 ; Matera, 2001).

Fractions extraites	Réactif(s)	Mode opératoire
F1 : soluble dans $MgCl_2$	$MgCl_2$ (1 M), *pH=7 ajusté avec NaOH 0,1M*	8 ml, agitation 1h
F2 : acido-soluble	CH_3COONa (1 M) / CH_3COOH (1 M), *pH=4,5*	8 ml, agitation 15h
F3-Mn : facilement réductible	$NH_2OH.HCl$ (0,04 M) dans CH_3COOH 25%, *pH=2*	20 ml, 5h30 au bain-marie (96°C)
F3-Fe,a : moyennement réductible	$(NH_4)_2C_2O_4.H_2O$ (0,2 M) / $H_2C_2O_4$ (0,2 M), *pH=2*	40 ml, agitation 4h dans le noir
F3-Fe,c : difficilement réductible	$(NH_4)_2C_2O_4.H_2O$ (0,2 M) / $H_2C_2O_4$ (0,2 M) / $C_6H_8O_6$ (0,1 M), *pH=2*	40 ml, bain-marie (100°C), 30 min
F4 : oxydable	HNO_3 (0,02 M) / H_2O_2 30%, *pH=2* CH_3COONH_4 (3,2 M) dans HNO_3 20%	2,4 ml HNO_3 + 1,6 ml H_2O_2 Bain-marie (85°C), 2h + 1,6 ml H_2O_2 Bain-marie (85°C), 3h Refroidir 8ml (CH_3COONH_4 +HNO_3 20%) dans 24 ml d'eau, 30 min
F5 : résiduelle	HF/Eau régale *Eau régale : 1/3 HNO_3 + 2/3 HCl (v:v)*	Sur culot sec (40°C, 8h) 3 ml HF à 48% + 2ml HNO_3 + 6 ml HCl

Après chaque attaque, les solutions sont centrifugées à 4000 tr/min pendant 30 minutes. Le surnageant est pipeté pour analyses et ajusté à 50 ml. Les résidus sont lavés avec 8ml d'eau milli-Q et centrifugés pendant 30 minutes à 4000 tr/min. Le surnageant est pipeté et non conservé.

EXPERIENCES DE LIXIVIATION

Ces expériences ont été réalisées en réacteurs fermés type batch au LSEE et au LASEH. Elles sont précédées de tests de cinétiques préalables réalisées à pH = 6 afin de déterminer les temps nécessaires pour atteindre des concentrations à l'équilibre. Le rapport solide/solution choisi est égal à 1/10 et la force ionique a été fixée par une solution de $NaNO_3$ à 10^{-2}M. Le pH

a été réajusté tout au long des expériences par des solutions HCl, NaOH. Une fois les temps d'équilibre déterminés, les batchs ont été réalisés sur une gamme de pH de 2 à 10 et à force ionique fixée par $NaNO_3$ à 10^{-2}M. Les pH sont ajustés tout au long des expériences et le prélèvement est effectué lorsque le temps d'équilibre est atteint.

ANALYSES STATISTIQUE DES DONNEES DE COMPOSITION

L'approche par analyse statistique a été réalisée sur les données obtenues lors d'analyses à la microsonde électronique. En statistique, une composition est un ensemble de variables de proportions dont la somme est égale à 1 (Σvariables = 100%). Compte tenu des erreurs analytiques ou des techniques utilisées, les données recueillies ne somment jamais à 1 et un ajustement doit être réalisé avant tout traitement statistique. De la même manière, l'ajustement est impératif lorsque l'étude se restreint à un sous-ensemble de variables (= sous-composition). Ces ajustements correspondent à des projections dans des espaces appelés simplexes, i.e. triangles dans le cas de 3 variables, mais aussi tétraèdres pour 4 variables… Les simplexes sont des espaces fermés où la distance entre les points n'est plus euclidienne, ce qui empêche donc l'utilisation de la plupart des techniques statistiques usuelles. La moyenne arithmétique doit être remplacée par la moyenne géométrique.

Les variables de composition étant mathématiquement dépendantes par la contrainte Σvariables = 1, les corrélations sont biaisées négativement ; de plus, ces corrélations varient fortement ou changent de signe d'une sous-composition à une autre pour deux mêmes variables (Aitchinson, 1986). Tout ceci rend l'analyse des corrélations brutes difficilement interprétable et il en est de même pour toutes les analyses multivariées basées sur les matrices de variances/covariances des variables de composition. Toutes ces difficultés peuvent être levées en utilisant le log des rapports de variables (log-ratios). Les log-ratios et leur variance sont invariants à travers les sous-compositions.

Pour le géologue, l'avantage est d'avoir ici une information directe sur les stoechiométries minéralogiquement plausibles. Aitchinson (1986) a ainsi développé des méthodes multi-variées pour les compositions et définit une distance entre compositions, permettant la classification. Les transformations entre le simplexe et l'espace des log-ratios sont simples. Les axes linéaires estimés dans l'espace des log-ratios se retrouvent dans le simplexe en arcs de forme hyperbolique, ce qui correspond à une disposition naturelle des données que l'on rencontre très couramment.

Analyses multivariées

Analyse en Composantes Principales (ACP)

L'ACP est l'analyse factorielle la plus connue et de loin la plus utilisée mais parfois de manière peu judicieuse. Cette technique extrait du nuage de points des axes de plus grandes variations appelés composantes principales. Ces axes sont orthogonaux et de variance décroissante. Leur nombre est égal à celui des variables.

L'ACP ne tient pas compte d'une structure de groupes préétablie. Lorsque cette structure existe, les axes factoriels peuvent correspondre à des variations internes ou des différences entre groupes, ou le plus souvent, un mélange des deux. Si les variations internes sont plus fortes que les différences entre groupes, ces dernières seront le plus souvent « masquées ».

L'ACP est un simple changement de repère dans l'espace des variables : en conséquence, les méthodes statistiques les plus courantes fourniront des résultats identiques, qu'elles soient réalisées sur l'ensemble des variables de départ ou sur l'ensemble des composantes. En particulier, les distances utilisées par l'Analyse Factorielle Discriminante (AFD) sont indépendantes du repère choisi (Dagnelie, 1975 ; Tomassone, 1988) et de toute transformation linéaire des variables. L'utilisation de l'ACP en préalable à d'autres analyses statistiques est appelé processus d'orthogonalisation. L'orthogonalisation devient nécessaire en présence de variables mathématiquement dépendantes ou très fortement corrélées (inflation des variances, matrices singulières ou presque, problèmes de calculs par les logiciels, instabilité des coefficients estimés…) (Dagnelie, 1975 ; Tomassone, 1983 et 1988): l'ACP produit alors une ou plusieurs composantes nulles ou quasi-nulles qui peuvent être éliminées. Par exemple la contrainte Σ variables = 100% donne une composante nulle (le diagramme ternaire représente trois variables en deux dimensions).

Dans notre cas, nous avons utilisé les méthodes spécifiques mises au point par Aitchinson *et al.*, (2000) pour l'analyse des log-ratios, sous forme de routines pour MATLAB®5 (bibliothèque NEWCODA). Les AFD, les analyses de variance (ANOVA) et les tests multivariés ont été réalisés à partir des composantes principales (Fig. 1).

Analyse Factorielle Discriminante (AFD)

L'AFD est une méthode factorielle spécifiquement adaptée à l'existence d'une structure préalable, dans notre cas la classification optique. Le principe est le même que pour l'ACP dans son esprit, mais les axes factoriels extraits sont des axes de plus grandes différences entre groupes. L'AFD utilise le rapport variance entre groupes (inter) / variance dans les groupes (intra), *i.e.* qu'elle pondère la distance entre les moyennes des groupes par leur

variabilité. Les axes sont orthogonaux et limités à la fois par le nombre de variables et le nombre de groupes (min[V variables, G-1 groupes]).

Lorsque l'on souhaite expliciter des différences entre groupes, l'AFD est bien mieux adaptée que l'ACP (remarque: d'autres Analyses Factorielles existent, comme l'Analyse Factorielle Canonique, que l'on peut considérer d'un point de vue pratique comme un compromis entre les deux méthodes).

Analyse de la densité

Elle vise à estimer la concentration des données dans l'espace des variables. Les pics de densité permettent de mettre en exergue la présence de formes cristallines ou bien peuvent indiquer des sotechiométries prépondérantes dans le cas de solutions solides. L'estimateur le plus simple est l'histogramme, qu'il soit uni- ou pluri-dimensionnel, mais ses qualités statistiques sont médiocres. Une amélioration est obtenue en considérant la densité comme l'inverse de la distance entre les points ou l'inverse de la surface (volume) entourant chaque point ; c'est l'option choisie par Watson (1989) à partir d'un pavage de l'espace selon la méthode de Voronoï. L'espace choisi par Watson est une projection sur une calotte sphérique et non sur le simplexe. Il utilise une distance angulaire, ce qui conduit à des estimations un peu différentes. La méthode que nous avons choisie est encore différente : l'estimation de la densité s'effectue à partir des log-ratios, et les estimations sont éventuellement projetées dans le simplexe par transformation inverse, pour faciliter l'interprétation géochimique. Ceci présente l'avantage d'utiliser une méthode beaucoup plus efficace comme l'estimation « par noyau », sans le problème des frontières dues à la fermeture de l'espace. Cette méthode non paramétrique fournit une estimation lisse de la densité. Le noyau (Kernel) définit la pondération des données pour chaque point estimé, en fonction de la distance, selon la formule :

$$\hat{f}(x)=\frac{1}{nh}\sum_i K\left(\frac{x-Xi}{h}\right)$$

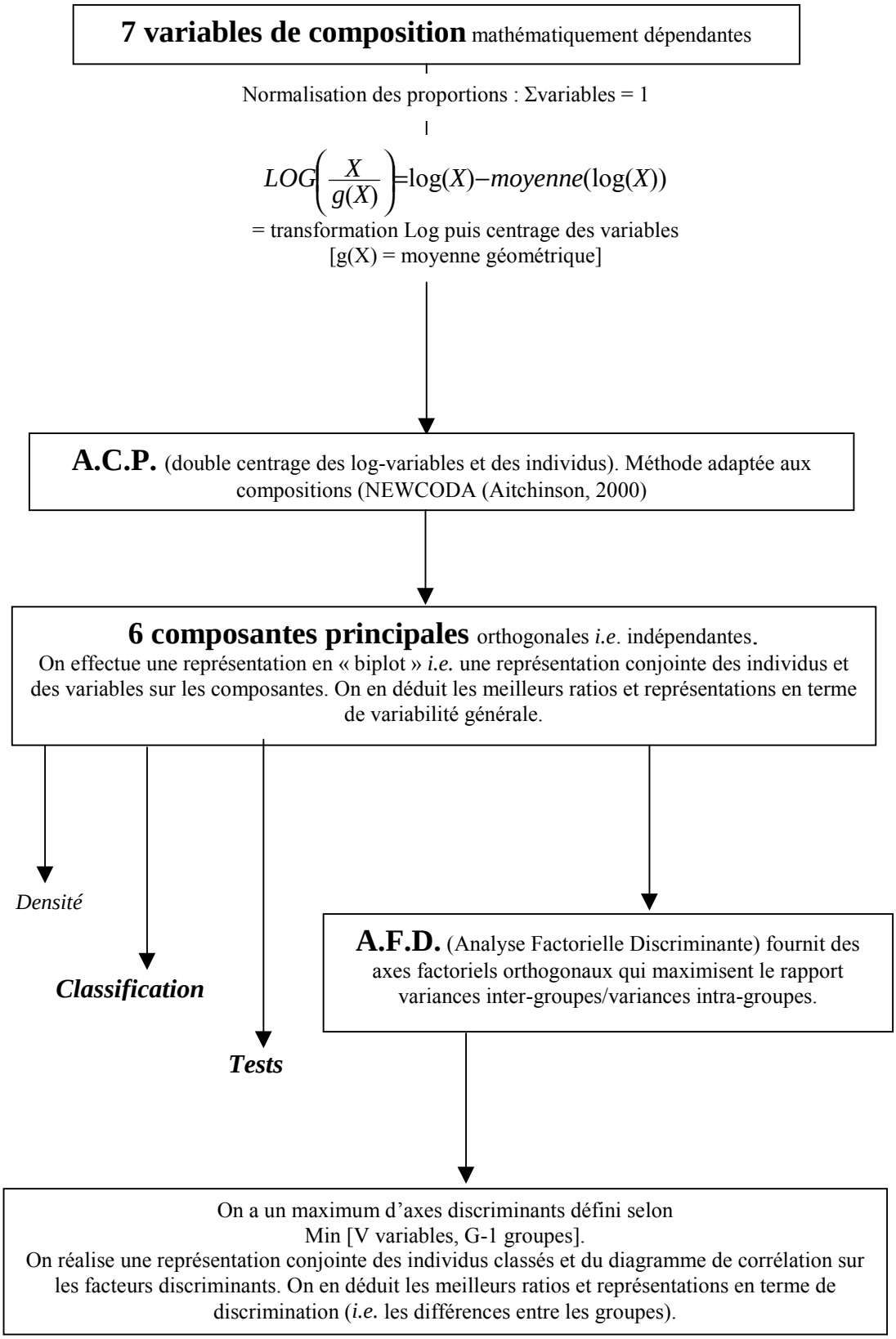
où $\hat{f}(x)$ est la densité estimée au point x, K le noyau, n le nombre de données, X le vecteur de données et h la largeur de fenêtre du noyau K i.e. la paramètre de lissage.

Dans notre cas, K correspond à la loi Normale réduite. Lorsque l'estimation est multivariée, la méthode la plus simple est d'utiliser un produit de noyaux (Wand & Jones, 1995).

Pour améliorer la détection des pics, nous avons utilisé une estimation à fenêtre variable (ref), qui se réalise en 2 passes :

- pré-estimation de la densité avec une fenêtre de taille réduite.
- Estimation finale de la densité avec une fenêtre modulée par la racine carrée de la pré-estimation (plus étroite dans les zones denses). Ceci permet d'obtenir plus de détails dans les zones de forte densité et au contraire de lisser plus fortement dans les zones de densité faible.

La figure 1 résume les démarches statistiques entreprises sur les données EPMA réalisées les échantillons d'Enguialès dans le cadre de cette étude.



N.B. : Pour une sous-composition (sous-groupe de variables *e.g.* après élimination d'un élément comme Ca), la démarche est reprise au début (normalisation et double centrage différent).

Figure 1 : Démarche statistique utilisée sur les données EPMA d'Enguialès.

- ANNEXE II -

DONNÉES EPMA, MICRO-RAMAN ET THERMODYNAMIQUES

Tableau III.1 – Analyses de composition EPMA des ***sulfures.***

- CHENI -

Minéraux	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeS2	FeS2	FeS2	FeS2	FeAsS	FeAsS
N° analyse (%pds)	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	8
As	38,31	42,225	48,113	41,338	38,892	0,947	2,114	0,486	0	0	42,629
S	17,079	16,594	9,869	18,17	15,942	42,573	28,091	42,071	40,903	42,537	20,352
Fe	27,52	29,006	26,004	30,385	27,455	38,633	36,184	40,511	38,591	40,119	33,925
Total	83,066	87,882	84,138	90,065	82,403	82,153	66,421	83,068	79,494	82,754	96,906
N° analyse (moles)	7	8	9	10	11	12	14	15	16	7	8
As	0,511	0,563	0,642	0,551	0,519	0,013	0,028	0,006	0,000	0,000	0,568
S	0,858	0,905	0,811	0,948	0,856	1,205	1,129	1,264	1,204	1,251	0,635
Fe	0,500	0,527	0,473	0,552	0,499	0,702	0,658	0,737	0,702	0,729	0,617

Minéraux	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeS2	FeS2	FeS2	FeS2	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS
N° analyse (%pds)	9	10	11	12	13	14	16	17	19	20	21
As	43,378	42,307	41,183	0,58	0,478	0,1	0,361	42,553	41,728	42,587	40,726
S	20,297	21,143	20,222	51,479	34,555	52,349	48,367	20,72	21,62	21,247	20,388
Fe	33,348	35,292	34,118	45,194	42,489	44,747	42,281	34,152	34,574	35,405	34,324
Total	97,023	98,742	95,523	97,253	77,522	97,196	91,009	97,425	97,922	99,239	95,438
N° analyse (moles)	9	10	11	12	13	14	16	17	19	20	21
As	0,578	0,564	0,549	0,008	0,006	0,001	0,005	0,567	0,556	0,568	0,543
S	0,633	0,659	0,631	1,606	1,078	1,633	1,509	0,646	0,674	0,663	0,636
Fe	0,606	0,642	0,620	0,822	0,773	0,814	0,769	0,621	0,629	0,644	0,624

Minéraux	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeS2
N° analyse (%pds)	22	24	25	26	27	28	29	30	32	33	34
As	41,927	41,233	42,607	42,824	40,91	40,303	38,141	39,997	30,288	31,828	1,274
S	20,113	20,151	19,257	20,318	21,655	20,459	20,143	20,772	17,619	22,373	50,939
Fe	33,616	35,209	34,607	33,679	33,128	33,508	32,244	34,601	30,671	33,578	46,095
Total	95,656	96,593	96,471	96,821	95,693	94,27	90,528	95,37	78,578	87,779	98,308
N° analyse (moles)	22	24	25	26	27	28	29	30	32	33	34
As	0,559	0,550	0,568	0,571	0,545	0,537	0,509	0,533	0,404	0,424	0,017
S	0,627	0,629	0,601	0,634	0,675	0,638	0,628	0,648	0,550	0,698	1,589
Fe	0,611	0,640	0,629	0,612	0,602	0,609	0,586	0,629	0,558	0,611	0,838

Tableau III.1 – Analyses de composition EPMA des ***sulfures.***

- CHENI –

Minéraux	FeS2	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS
N° analyse (%pds)	35	37	2	3	4	5	9	10	11	12
As	1,327	42,484	43,183	44,386	38,595	35,402	40,024	49,011	39,174	35,113
S	49,212	20,66	10,557	15,843	21,954	20,483	21,815	8,764	21,058	21,147
Fe	42,747	34,264	32,206	32,75	33,586	31,581	33,788	31,778	32,784	32,829
Total	93,286	97,408	85,983	93,096	94,268	87,647	95,657	89,567	93,112	89,184
N° analyse (moles)	35	37	2	3	4	5	9	10	11	12
As	0,018	0,566	0,576	0,592	0,515	0,472	0,534	0,653	0,522	0,468
S	1,535	0,644	0,329	0,494	0,685	0,639	0,680	0,273	0,657	0,660
Fe	0,777	0,623	0,586	0,595	0,611	0,574	0,614	0,578	0,596	0,597

Minéraux	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS
N° analyse (%pds)	13	14	15	20	21	22	26	27
As	33,632	37,706	46,959	34,647	39,419	34,844	38,164	35,934
S	13,051	22,273	14,972	16,232	22,638	17,12	20,793	21,979
Fe	27,598	34,112	33,07	30,523	34,914	29,868	32,906	32,933
Total	74,493	94,237	95,188	81,459	97,025	82,188	91,917	91,013
N° analyse (moles)	13	14	15	20	21	22	26	27
As	0,448	0,503	0,626	0,462	0,526	0,465	0,509	0,479
S	0,407	0,695	0,467	0,506	0,706	0,534	0,649	0,686
Fe	0,502	0,620	0,601	0,555	0,635	0,543	0,598	0,599

- ENGUIALES -

Minéraux	FeS2	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeS2	FeAsS	FeS2	FeS2	FeS2	FeS2	FeS2	FeS2
N° analyse (%pds)	1	2	3	4	5	6	20	21	22	23	24	25
As	0	45,42	46,464	45,56	0,071	46,331	0	0	0,043	9,248	0,124	0,084
S	41,851	14,497	14,83	14,711	39,436	13,884	41,023	41,927	41,539	2,363	42,792	41,43
Fe	42,078	29,125	29,807	30,123	40,265	30,525	40,01	40,43	36,515	10,001	39,624	41,247
Total	83,978	89,07	91,101	90,394	79,902	90,74	80,316	81,316	82,316	83,316	84,316	85,316
N° analyse (moles)	1	2	3	4	5	6	20	21	22	23	24	25
As	0,000	0,606	0,620	0,607	0,001	0,618	0,000	0,000	0,001	0,123	0,002	0,001
S	1,305	0,452	0,463	0,459	1,230	0,433	1,280	1,308	1,296	0,074	1,335	1,292
Fe	0,765	0,530	0,542	0,548	0,732	0,555	0,727	0,735	0,664	0,182	0,720	0,750

Tableau III.1 – Analyses de composition EPMA des ***sulfures.***

- ENGUIALES -

Minéraux	FeS2	FeS2	FeS2	FeS2	FeS2	FeS2	FeS2	FeS2	FeS2	FeS2	FeS2	FeS2
N° analyse (%pds)	26	27	28	29	30	31	32	1	2	3	4	5
As	0	0,07	0	0,083	0	0,111	0,097	0	0	0,133	0,074	0
S	42,297	40,744	41,799	42,23	41,68	40,185	41,136	52,866	52,622	53,681	52,95	54,061
Fe	41,297	40,745	40,06	39,444	39,224	39,12	39,621	46,428	45,72	46,24	46,346	45,874
Total	86,316	87,316	88,316	89,316	90,316	91,316	92,316	99,294	98,342	100,054	99,37	99,935
N° analyse (moles)	26	27	28	29	30	31	32	1	2	3	4	5
As	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,002	0,001	0,000
S	1,319	1,271	1,304	1,317	1,300	1,253	1,283	1,649	1,641	1,674	1,652	1,686
Fe	0,751	0,741	0,728	0,717	0,713	0,711	0,720	0,844	0,831	0,841	0,843	0,834

Minéraux	FeS2	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeS2	FeS2	FeS2
N° analyse (%pds)	6	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
As	0,013	44,372	44,617	45,005	45,015	44,625	45,008	45,01	0,087	0	0
S	52,897	20,144	19,829	20,016	19,416	19,401	19,806	19,142	50,411	46,808	51,041
Fe	46,786	35,002	35,793	35,638	34,63	35,139	34,292	35,174	44,183	45,119	47,437
Total	99,696	99,518	100,239	100,659	99,061	99,165	99,106	99,326	94,681	91,927	98,478
N° analyse (moles)	6	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
As	0,000	0,592	0,595	0,600	0,600	0,595	0,600	0,600	0,001	0,000	0,000
S	1,650	0,628	0,618	0,624	0,606	0,605	0,618	0,597	1,572	1,460	1,592
Fe	0,851	0,636	0,651	0,648	0,630	0,639	0,623	0,640	0,803	0,820	0,862

- LA PETITE FAYE –

Minéraux	FeAsS	FeAsS	FeS2	FeS2	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS
N° analyse (%pds)	1	2	3	4	6	7	8	9	10	11	14
As	34,401	39,964	0	0,669	41,393	44,542	42,818	41,667	34,311	29,27	41,291
S	16,088	18,136	53,18	39,635	16,941	19,596	19,477	19,732	15,822	14,399	18,373
Fe	31,759	32,561	45,071	38,614	32,415	33,748	32,969	33,425	31,372	31,767	33,764
Total	82,574	90,661	98,551	79,018	90,749	98,05	95,756	95,26	81,723	75,544	93,771
N° analyse (moles)	1	2	3	4	6	7	8	9	10	11	14
As	0,459	0,533	0,000	0,009	0,552	0,594	0,571	0,556	0,457	0,390	0,551
S	0,502	0,566	1,659	1,236	0,528	0,611	0,608	0,615	0,494	0,449	0,573
Fe	0,577	0,592	0,819	0,702	0,589	0,614	0,599	0,608	0,570	0,578	0,614

Tableau III.1 – Analyses de composition EPMA des ***sulfures.***

- LA PETITE FAYE –

Minéraux	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeS2	FeAsS	FeS2	FeS2	FeS2	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS
N° analyse (%pds)	15	16	20	21	24	25	27	29	30	31	32	33
As	37,3	42,551	32,418	0	36,795	0,627	1,493	0,119	41,236	44,18	41,292	40,649
S	16,743	19,771	13,04	38,894	13,233	36,883	29,884	52,971	17,193	19,87	18,673	18,835
Fe	33,105	32,228	27,686	58,173	31,761	46,826	52,716	46,087	32,531	34,249	32,641	34,153
Total	88,06	95,007	73,144	97,755	81,846	84,336	84,093	99,806	90,96	98,528	92,721	93,923
N° analyse (moles)	15	16	20	21	24	25	27	29	30	31	32	33
As	0,497	0,567	0,432	0,000	0,491	0,008	0,020	0,002	0,550	0,589	0,551	0,542
S	0,522	0,617	0,407	1,213	0,413	1,150	0,932	1,652	0,536	0,620	0,582	0,587
Fe	0,602	0,586	0,503	1,058	0,577	0,851	0,958	0,838	0,591	0,623	0,593	0,621

Minéraux	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeS2	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeAsS	FeS2
N° analyse (%pds)	35	36	37	38	39	41	45	48	50	51
As	39,982	42,427	39,057	44,065	0,234	31,147	38,646	33,076	38,262	0,14
S	18,095	19,893	18,862	20,137	44,155	13,034	17,839	13,457	15,133	39,133
Fe	31,041	34,047	33,724	34,238	45,747	22,948	32,847	25,079	30,572	32,451
Total	89,29	96,424	91,643	98,44	90,399	67,301	89,332	71,669	83,967	71,724
N° analyse (moles)	35	36	37	38	39	41	45	48	50	51
As	0,533	0,566	0,521	0,588	0,003	0,415	0,515	0,441	0,510	0,002
S	0,564	0,620	0,588	0,628	1,377	0,407	0,556	0,420	0,472	1,221
Fe	0,564	0,619	0,613	0,623	0,832	0,417	0,597	0,456	0,556	0,590

Tableau III.2 – Environnements riches en sulfures - Analyses de composition EPMA de la ***phase grise***.

- CHENI –

N° analyse (%at.)	26	27	28	29	47	48	46	51	54	55	72	73	62	83
Si	0,67	0,35	0,62	0,60	0,61	0,40	0,55	0,41	0,65	0,33	1,75	0,60	0,77	0,73
As	1,69	0,22	0,91	2,11	2,44	1,48	0,25	1,30	0,27	0,30	2,56	0,79	4,24	3,55
Al	0,00	0,00	0,04	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01	0,05	0,00	0,02	0,02	0,10
S	28,61	88,86	29,28	25,60	29,22	54,28	33,90	49,28	26,65	81,26	17,51	24,29	18,86	25,03
K	0,02	0,00	0,05	0,16	0,06	0,06	0,00	0,05	0,07	0,08	0,08	0,00	0,17	0,09
Ca	0,03	0,04	0,00	0,13	0,14	0,08	0,02	0,07	0,00	0,07	0,03	0,07	.	.
Mn	0,04	0,02	0,03	0,05	0,03	0,05	0,03	0,05	0,02	0,09	0,00	0,04	0,02	0,00
Fe	1,97	0,21	1,00	2,37	3,06	1,73	0,27	1,57	0,31	0,63	2,68	1,17	4,62	4,22
Total	33,02	89,69	31,94	31,02	35,58	58,08	35,04	52,74	27,98	82,85	24,62	26,98	28,71	33,72

N° analyse (moles)	26	27	28	29	47	48	46	51	54	55	72	73	62	83
Si	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01
As	0,03	0,00	0,01	0,03	0,04	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,04	0,01	0,06	0,04
Al	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	0,43	1,39	0,45	0,38	0,44	0,83	0,53	0,76	0,41	1,27	0,26	0,37	0,26	0,30
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	.	.
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,03	0,00	0,02	0,04	0,05	0,03	0,00	0,02	0,00	0,01	0,04	0,02	0,06	0,05
Total	0,50	1,40	0,49	0,46	0,53	0,89	0,55	0,81	0,44	1,29	0,36	0,41	0,40	0,41

N° analyse (%at.)	74	28	29	58	59	63	76	80	81	82	98	150	151
Si	0,78	0,25	13,86	0,20	0,22	0,28	0,26	0,20	0,30	45,33	0,21	0,28	0,29
As	0,87	0,66	1,76	0,54	0,07	2,65	2,98	0,03	0,07	0,01	0,90	0,05	0,70
Al	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,03	0,01
S	31,72	29,05	17,49	42,75	32,67	23,13	25,50	23,98	21,57	0,07	44,09	8,66	13,51
K	0,09	0,04	0,12	0,03	0,03	0,20	0,14	0,03	0,01	0,01	0,08	0,05	0,07
Ca	0,06	0,03	0,09	0,00	0,00	0,06	0,05	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,03
Mn	0,04	0,02	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,02	0,05	0,00
Fe	1,98	0,86	2,98	0,81	0,11	2,87	4,60	0,26	0,12	0,11	1,69	0,21	1,22
Total	35,57	30,91	36,31	44,35	33,11	29,20	33,54	24,55	22,08	45,62	47,01	9,37	15,83

N° analyse (moles)	74	28	29	58	59	63	76	80	81	82	98	150	151
Si	0,01	0,01	0,40	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	1,61	0,01	0,00	0,00
As	0,01	0,02	0,05	0,02	0,00	0,07	0,08	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01
Al	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	0,49	0,86	0,51	1,29	1,01	0,60	0,65	0,74	0,67	0,00	1,31	0,14	0,20
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,03	0,03	0,09	0,02	0,00	0,08	0,12	0,01	0,00	0,00	0,05	0,00	0,02
Total	0,55	0,92	1,05	1,34	1,03	0,76	0,86	0,76	0,68	1,62	1,39	0,15	0,24

Tableau III.3 – Environnements riches en sulfures - Analyses de composition EPMA de la ***phase résineuse***.

- CHEN I –

N° analyse (%at.)	31	52	53	56	57	58	158	166	167	168	169	170
Si	2,251	2,719	4,944	0,708	0,565	0,535	12,162	0,847	0,878	1,259	0,553	6,449
As	19,310	25,275	19,420	20,190	22,648	18,460	6,821	6,712	17,675	18,577	16,393	14,086
Al	0,363	0,911	2,733	0,000	0,070	0,240	3,443	0,090	0,068	0,426	0,049	2,814
S	2,149	2,773	1,515	4,374	15,072	11,049	1,059	3,554	3,291	2,313	3,357	3,436
K	0,805	2,384	2,028	0,666	0,956	1,436	4,580	0,000	0,000	0,097	0,000	0,000
Fe	45,946	32,603	33,432	26,584	30,714	31,697	21,234	9,862	27,908	33,763	26,427	24,189
Total	70,823	66,665	64,073	52,521	70,024	63,416	49,300	21,064	49,821	56,434	46,780	50,974
N° analyse (moles)	31	52	53	56	57	58	158	166	167	168	169	170
Si	0,028	0,034	0,063	0,009	0,007	0,007	0,175	0,010	0,011	0,015	0,007	0,080
As	0,244	0,313	0,249	0,247	0,287	0,237	0,098	0,083	0,213	0,225	0,197	0,176
Al	0,005	0,011	0,035	0,000	0,001	0,003	0,050	0,001	0,001	0,005	0,001	0,035
S	0,027	0,034	0,019	0,054	0,191	0,142	0,015	0,044	0,040	0,028	0,040	0,043
K	0,010	0,030	0,026	0,008	0,012	0,018	0,066	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
Fe	0,581	0,404	0,428	0,325	0,389	0,406	0,306	0,122	0,336	0,409	0,317	0,302
Total	0,895	0,826	0,820	0,643	0,888	0,813	0,711	0,260	0,601	0,684	0,561	0,636

N° analyse (%at,)	171	172	173	174	175	176	177	178	179	47	48	49
Si	1,517	0,356	5,470	7,134	0,475	0,546	1,755	0,409	4,955	4,565	0,522	22,454
As	14,225	6,837	11,081	12,861	16,064	13,686	17,358	19,229	15,562	20,409	20,620	9,346
Al	0,837	0,014	3,102	2,488	0,250	0,061	0,876	0,111	2,458	0,750	0,000	2,115
S	3,653	6,144	3,653	2,407	4,010	4,889	3,300	2,622	2,697	2,383	5,034	1,656
K	0,000	0,059	0,000	0,000	0,050	0,000	0,029	0,000	0,000	0,638	0,545	0,948
Fe	22,261	14,051	16,624	21,308	24,324	24,332	27,650	27,350	23,320	43,589	30,287	18,462
Total	42,492	27,461	39,930	46,199	45,174	43,515	50,969	49,721	48,992	72,334	57,008	54,982
N° analyse (moles)	171	172	173	174	175	176	177	178	179	47	48	49
Si	0,018	0,005	0,069	0,089	0,006	0,007	0,021	0,005	0,061	0,058	0,006	0,318
As	0,172	0,087	0,139	0,161	0,193	0,166	0,211	0,230	0,193	0,259	0,254	0,132
Al	0,010	0,000	0,039	0,031	0,003	0,001	0,011	0,001	0,030	0,010	0,000	0,030
S	0,044	0,078	0,046	0,030	0,048	0,059	0,040	0,031	0,033	0,030	0,062	0,023
K	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,007	0,013
Fe	0,269	0,178	0,209	0,267	0,292	0,296	0,337	0,328	0,289	0,554	0,374	0,261
Total	0,514	0,348	0,502	0,578	0,543	0,529	0,621	0,596	0,607	0,919	0,703	0,778

Tableau III.3 – Environnements riches en sulfures - Analyses de composition EPMA de la ***phase résineuse***.

- CHEN I –

N° analyse (%at,)	50	51	52	56	59	60	61	63	65	66	67	68
Si	3,534	17,220	0,282	0,601	0,465	0,621	0,565	0,281	4,160	3,577	3,018	4,523
As	19,262	17,419	23,125	15,358	18,161	9,831	21,458	18,051	16,020	16,160	16,086	17,093
Al	1,275	11,547	0,086	0,116	0,000	0,000	0,142	0,000	0,820	0,965	1,416	1,259
S	5,753	2,806	2,915	18,119	34,687	12,280	9,697	5,633	5,477	4,274	5,509	2,741
K	1,520	3,900	1,900	0,349	0,149	0,727	1,513	1,337	0,212	0,239	0,307	0,137
Fe	35,866	26,399	23,718	17,758	29,226	14,073	28,345	26,867	35,356	41,730	43,640	39,036
Total	67,209	79,292	52,027	52,302	82,688	37,531	61,720	52,169	62,044	66,945	69,976	64,788

N° analyse (moles)	50	51	52	56	59	60	61	63	65	66	67	68
Si	0,046	0,242	0,003	0,008	0,006	0,008	0,007	0,003	0,054	0,046	0,039	0,058
As	0,249	0,245	0,279	0,199	0,243	0,129	0,269	0,225	0,206	0,209	0,209	0,218
Al	0,016	0,163	0,001	0,002	0,000	0,000	0,002	0,000	0,011	0,012	0,018	0,016
S	0,074	0,039	0,035	0,235	0,464	0,161	0,122	0,070	0,070	0,055	0,071	0,035
K	0,020	0,055	0,023	0,005	0,002	0,010	0,019	0,017	0,003	0,003	0,004	0,002
Fe	0,463	0,372	0,287	0,230	0,391	0,184	0,356	0,334	0,455	0,539	0,566	0,499
Total	0,867	1,116	0,629	0,679	1,107	0,491	0,775	0,649	0,798	0,864	0,908	0,828

N° analyse (%at,)	69	70	71	72	73	74	76	77	78	79	84	86
Si	0,513	0,189	0,492	0,276	52,546	1,266	0,261	0,135	0,109	0,239	0,305	1,627
As	22,708	23,523	17,589	27,577	7,370	18,693	28,738	31,475	29,111	25,816	12,797	25,455
Al	0,058	0,149	0,000	0,000	0,102	0,338	0,062	0,041	0,120	0,000	0,000	0,030
S	2,603	3,586	2,769	4,671	0,454	9,719	46,294	4,320	4,838	6,867	2,135	4,296
K	0,666	1,050	0,711	1,090	0,634	0,710	0,000	0,789	1,000	0,801	1,229	1,367
Fe	32,371	32,483	23,916	30,407	14,254	22,411	41,379	37,856	34,019	30,152	27,108	34,173
Total	58,919	60,979	45,477	64,022	75,361	53,137	116,734	74,615	69,197	63,874	43,573	66,949

N° analyse (moles)	69	70	71	72	73	74	76	77	78	79	84	86
Si	0,006	0,002	0,006	0,003	0,795	0,016	0,003	0,002	0,001	0,003	0,004	0,020
As	0,278	0,288	0,214	0,334	0,112	0,235	0,381	0,380	0,352	0,315	0,162	0,313
Al	0,001	0,002	0,000	0,000	0,002	0,004	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
S	0,032	0,044	0,034	0,057	0,007	0,122	0,614	0,052	0,059	0,084	0,027	0,053
K	0,008	0,013	0,009	0,013	0,010	0,009	0,000	0,010	0,012	0,010	0,016	0,017
Fe	0,396	0,398	0,291	0,368	0,216	0,282	0,549	0,457	0,412	0,368	0,342	0,420
Total	0,721	0,748	0,552	0,775	1,141	0,669	1,547	0,901	0,837	0,779	0,550	0,823

Tableau III.3 – Environnements riches en sulfures - Analyses de composition EPMA de la ***phase résineuse***.

- CHENI –

N° analyse (%at,)	87	89	12	13	18	19	20	21	22	33	34	35
Si	0,529	1,027	0,234	0,664	1,834	3,429	0,207	4,149	0,077	5,858	4,397	8,834
As	19,331	27,250	21,705	27,740	17,764	19,995	19,690	21,914	25,779	18,857	17,097	12,992
Al	0,118	0,681	0,069	0,258	0,206	0,252	0,000	0,059	0,021	0,147	0,838	0,348
S	3,196	3,121	4,631	4,403	5,572	5,996	5,182	6,747	3,185	9,103	11,739	9,152
K	0,358	2,181	1,488	2,053	0,052	1,021	0,402	1,653	2,634	1,257	1,209	1,104
Fe	28,683	35,690	20,012	26,422	18,787	27,931	23,612	27,793	26,352	23,127	22,278	18,277
Total	52,217	69,950	48,139	61,540	44,216	58,626	49,093	62,314	58,048	58,348	57,558	50,708
N° analyse (moles)	87	89	12	13	18	19	20	21	22	33	34	35
Si	0,007	0,013	0,003	0,008	0,022	0,043	0,002	0,052	0,001	0,075	0,057	0,117
As	0,238	0,335	0,261	0,335	0,216	0,252	0,237	0,277	0,311	0,242	0,222	0,173
Al	0,001	0,008	0,001	0,003	0,003	0,003	0,000	0,001	0,000	0,002	0,011	0,005
S	0,039	0,038	0,056	0,053	0,068	0,076	0,062	0,085	0,038	0,117	0,152	0,122
K	0,004	0,027	0,018	0,025	0,001	0,013	0,005	0,021	0,032	0,016	0,016	0,015
Fe	0,352	0,439	0,240	0,319	0,229	0,352	0,285	0,351	0,318	0,297	0,289	0,243
Total	0,642	0,860	0,578	0,742	0,538	0,739	0,592	0,787	0,701	0,750	0,747	0,673

N° analyse (%at,)	36	40	42
Si	1,549	1,129	3,888
As	22,391	18,618	24,297
Al	0,207	0,232	0,467
S	9,249	8,145	3,738
K	1,645	1,331	1,598
Fe	25,235	20,028	25,891
Total	60,277	49,483	59,880
N° analyse (moles)	36	40	42
Si	0,019	0,014	0,048
As	0,279	0,231	0,299
Al	0,003	0,003	0,006
S	0,115	0,101	0,046
K	0,021	0,017	0,020
Fe	0,315	0,249	0,319
Total	0,752	0,615	0,737

Tableau III.3 – Environnements riches en sulfures - Analyses de composition EPMA de la ***phase résineuse***.

- ENGUIALES –

N° analyse (%at.)	37	40	44	92	93	94	95	96	97	98	99	100
As	23,874	24,608	22,688	30,777	23,742	22,568	26,997	31,043	16,270	26,001	25,612	17,752
Al	0,071	0,000	0,000	0,010	0,096	0,094	0,148	0,069	0,016	0,119	0,000	0,000
Si	0,012	0,213	0,252	0,144	0,000	0,000	0,077	0,241	0,117	0,029	0,075	0,000
K	0,649	0,530	0,523	0,396	0,456	0,282	0,429	0,600	0,136	0,505	0,537	0,343
Ti	0,000	0,007	0,098	0,000	0,002	0,064	0,000	0,000	0,000	0,044	0,000	0,000
Mn	0,077	0,272	0,074	0,062	0,076	0,000	0,078	0,036	0,103	0,143	0,000	0,038
Fe	39,326	40,489	40,813	35,882	29,821	26,862	29,695	34,348	39,874	33,256	35,421	36,224
W	0,000	0,047	0,012	0,013	0,036	0,000	0,000	0,000	0,000	0,061	0,000	0,000
P	0,820	0,783	0,603	0,032	0,124	0,215	0,210	0,289	0,157	0,080	0,384	0,221
S	4,314	2,960	5,100	4,078	5,876	8,085	3,544	3,597	34,506	4,664	7,109	5,995
Total	69,143	69,911	70,164	71,393	60,229	58,17	61,178	70,224	91,179	64,903	69,138	60,573

N° analyse (moles)	37	40	44	92	93	94	95	96	97	98	99	100
As	0,297	0,304	0,284	0,371	0,291	0,278	0,325	0,373	0,221	0,317	0,317	0,225
Al	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000
Si	0,000	0,003	0,003	0,002	0,000	0,000	0,001	0,003	0,002	0,000	0,001	0,000
K	0,008	0,007	0,007	0,005	0,006	0,003	0,005	0,007	0,002	0,006	0,007	0,004
Ti	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
Mn	0,001	0,003	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,002	0,000	0,000
Fe	0,489	0,500	0,511	0,433	0,365	0,331	0,357	0,413	0,542	0,405	0,438	0,459
W	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
P	0,010	0,010	0,008	0,000	0,002	0,003	0,003	0,003	0,002	0,001	0,005	0,003
S	0,054	0,037	0,064	0,049	0,072	0,100	0,043	0,043	0,469	0,057	0,088	0,076
Total	0,859	0,864	0,879	0,861	0,738	0,717	0,736	0,845	1,238	0,791	0,855	0,768

Tableau III.3 – Environnements riches en sulfures - Analyses de composition EPMA de la ***phase résineuse***.

- ENGUIALES –

N° analyse (%at.)	101	102	103	104	1'	2'	3'	1	2	8	9	3
As	31,230	28,345	27,343	19,111	26,981	26,829	25,455	20,893	25,714	29,509	26,564	31,702
Al	0,000	0,252	0,112	0,000	0,200	0,024	0,032	7,801	0,116	0,000	0,097	0,030
Si	0,190	0,673	0,096	0,114	0,065	0,000	0,256	8,464	0,018	0,224	0,230	0,101
K	0,605	0,378	0,387	0,219	0,160	0,000	0,000	2,067	0,360	0,177	0,315	0,143
Ti	0,028	0,104	0,000	0,097	0,004	0,068	0,008	0,151	0,080	0,000	0,151	0,000
Mn	0,130	0,000	0,000	0,000	.	.	.	.	.	.	.	.
Fe	33,246	36,201	36,697	27,452	36,074	35,779	35,578	28,432	29,440	30,644	26,115	27,489
W	0,076	0,000	0,000	0,012	.	.	.	.	.	.	.	.
P	0,161	0,315	0,638	0,000	.	.	.	.	.	.	.	.
S	3,577	4,824	6,268	8,234	6,249	6,369	6,560	5,664	5,744	5,647	10,671	2,796
Total	69,243	71,094	71,541	55,238	69,733	69,07	67,889	73,473	61,472	66,201	64,143	62,262

N° analyse (moles)	101	102	103	104	1'	2'	3'	1	2	8	9	3
As	0,374	0,347	0,336	0,239	0,331	0,328	0,313	0,280	0,312	0,334	0,242	0,391
Al	0,000	0,003	0,001	0,000	0,002	0,000	0,000	0,104	0,001	0,000	0,001	0,000
Si	0,002	0,008	0,001	0,001	0,001	0,000	0,003	0,113	0,000	0,003	0,002	0,001
K	0,007	0,005	0,005	0,003	0,002	0,000	0,000	0,028	0,004	0,002	0,003	0,002
Ti	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,002	0,001	0,000	0,001	0,000
Mn	0,002	0,000	0,000	0,000	.	.	.	.	.	.	.	.
Fe	0,398	0,443	0,451	0,343	0,442	0,438	0,438	0,380	0,357	0,347	0,238	0,339
W	0,001	0,000	0,000	0,000	.	.	.	.	.	.	.	.
P	0,002	0,004	0,008	0,000	.	.	.	.	.	.	.	.
S	0,043	0,059	0,077	0,103	0,077	0,078	0,081	0,076	0,070	0,064	0,097	0,035
Total	0,829	0,869	0,880	0,691	0,854	0,845	0,836	0,983	0,745	0,749	0,585	0,768

Tableau III.3 – Environnements riches en sulfures - Analyses de composition EPMA de la ***phase résineuse***.

- ENGUIALES –

N° analyse (%at.)	4	5	6	7	10	11	52	53	55	56	57	58
As	23,769	31,573	27,569	26,209	40,445	24,687	9,897	17,407	25,335	19,946	10,254	25,660
Al	0,109	0,268	0,159	0,166	0,000	0,000	1,823	2,800	2,826	2,058	2,051	2,929
Si	0,000	0,272	0,416	0,411	0,003	0,000	0,832	0,484	0,106	0,415	0,787	0,023
K	0,153	0,269	0,181	0,375	0,000	0,295	0,300	0,319	0,342	0,223	0,231	0,262
Ti	0,116	0,249	0,067	0,041	0,102	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,077	0,000
Mn	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Fe	21,545	29,878	30,368	30,094	33,776	21,671	43,696	34,016	32,583	34,403	46,325	33,142
W	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
P	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
S	2,312	2,982	4,748	6,179	11,133	3,123	6,414	4,198	3,988	4,520	6,817	3,942
Total	48,004	65,491	63,508	63,474	85,459	49,777	62,962	59,223	65,181	61,565	66,542	65,958

N° analyse (moles)	4	5	6	7	10	11	52	53	55	56	57	58
As	0,371	0,363	0,346	0,323	0,482	0,290	0,132	0,223	0,313	0,250	0,137	0,317
Al	0,002	0,003	0,002	0,002	0,000	0,000	0,024	0,036	0,035	0,026	0,027	0,036
Si	0,000	0,003	0,005	0,005	0,000	0,000	0,011	0,006	0,001	0,005	0,011	0,000
K	0,002	0,003	0,002	0,005	0,000	0,003	0,004	0,004	0,004	0,003	0,003	0,003
Ti	0,002	0,003	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
Mn	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Fe	0,336	0,343	0,381	0,370	0,403	0,254	0,583	0,435	0,403	0,430	0,618	0,409
W	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
P	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
S	0,036	0,034	0,060	0,076	0,133	0,037	0,086	0,054	0,049	0,057	0,091	0,049
Total	0,749	0,752	0,797	0,781	1,019	0,584	0,840	0,758	0,806	0,770	0,888	0,814

Tableau III.3 – Environnements riches en sulfures - Analyses de composition EPMA de la ***phase résineuse***.

- ENGUIALES –

N° analyse (%at.)	59	60	61	62	63	64	65	66
As	11,236	12,134	21,844	22,524	23,095	24,558	23,865	15,093
Al	1,657	3,797	2,831	2,055	2,815	2,612	2,127	1,751
Si	1,889	1,456	0,378	0,278	0,326	0,844	2,300	2,373
K	0,223	0,301	0,266	0,147	0,294	0,221	0,346	0,194
Ti	0,173	0,080	0,208	0,116	0,028	0,147	0,003	0,043
Mn	.	.	.	.	.	.	.	.
Fe	42,951	42,538	33,567	34,613	33,204	32,121	30,992	17,271
W	.	.	.	.	.	.	.	.
P	.	.	.	.	.	.	.	.
S	5,970	6,467	4,825	4,947	3,984	7,398	4,596	2,280
Total	64,098	66,774	63,92	64,679	63,746	67,901	64,229	39,006

N° analyse (moles)	59	60	61	62	63	64	65	66
As	0,149	0,161	0,274	0,280	0,288	0,308	0,296	0,185
Al	0,022	0,050	0,035	0,026	0,035	0,033	0,026	0,021
Si	0,025	0,019	0,005	0,003	0,004	0,011	0,029	0,029
K	0,003	0,004	0,003	0,002	0,004	0,003	0,004	0,002
Ti	0,002	0,001	0,003	0,001	0,000	0,002	0,000	0,001
Mn	.	.	.	.	.	.	.	.
Fe	0,569	0,565	0,421	0,431	0,414	0,402	0,385	0,212
W	.	.	.	.	.	.	.	.
P	.	.	.	.	.	.	.	.
S	0,079	0,086	0,060	0,062	0,050	0,093	0,057	0,028
Total	0,849	0,887	0,801	0,805	0,794	0,850	0,798	0,479

Phases	Echantillon	Minéral	Raies observées en cm^{-1}	Référence en cm^{-1}
Phase Noire (PN)				
PN	1E312hba	Wolframite	92-175-211-270-298-353-400-542-694-775-**880**	400-770-**880** (4)
PN	1E312hbf	Ilménite?	163-**257**-335-458-585-**684**	
PN	1E312hbg	Ilménite?	**254**-367-442-**684**	
PN	1E312hbh	Pyrite hétéro	**344**-**380**-434 (id à spectre Pya – pyrite+Co+Ni)	**347**-**382**-434 (9)
PN	1E312hbj	Ti coordi 4?	164-291-388-467-565-695-826	
PN	1E312hbj	Ti coordi 4?	164-291-388-467-565-695-826	
PN	99E53k	Anatase	**143**-197-314-**394**-**515**-**637**-793	**143**-196-319-**395**-**514**-**637**-795 (9) / **144**-197-400-515-519-640 (4)
PN	99E53m	Wolframite	**92**-**132**-178-209-271-**329**-400-502-691-772-**880**	**329**-400-428-**452**-700-**772**-**812**-**881** (4)
PN	5c07ca	Arsénopyrite	122-134-173-315-343-401-410-424-476	134-171-202-281-291-312-**337**-**408**-431-523-633 (9)
PN	5c07cg	Pyrite	348-383	346-381-434 (9)
PN	5c07cj	Arsénopyrite ?	153-286-301-348-403-499	134-171-202-281-291-312-**337**-**408**-431-523 (9)
PN	5c07ib	Arsénopyrite	277-313-339-435	134-171-202-281-291-312-**337**-**408**-431-523 (9)
PN	5c07cb-c-d	magnétite	299-317-404-438-548-**670**-1091-1047	298-319-418-550-**676**-1322 (2)
PN	5c07cf	Fe_3O_4	309-550-672-1083	550-**676** (5)
PN	1E312hbk	?	410-583-722-803	
PN	5c07ch	Fe_3O_4 ?	394-524-658-1069	550-**676** (5)
PN	E2B67b	Arsénopyrite	84-90-133-172-292-334-402-494	134-171-202-281-291-312-**337**-**408**-431-523 (9)
PN	E2B67c	Arsénopyrite	84-130-170-314-339-403	134-171-202-281-291-312-**337**-**408**-431-523 (9)
PN	5c07ck	Arsénopyirte	91-137-172-201-309-342-408-501	134-171-202-281-291-312-**337**-**408**-431-523 (9)
PN	1E312hbi	?	274-460-574-710-798 (bombements)	
Rouge Clair (Rc)				
Rc	1E312hbb	FeOOH (α-)	244-**299**-**397**-551-680-974-1128-1279-1324	248-303-**397**-485-554-680-1002-1120-1255 (2)
Rc	1E312hbn-o	FeOOH (α-)	250-**299**-**396**-477-**554**-**682**-993-1125-1291-3142	248-303-**397**-485-554-680-1002-1120-1255 (2) / 298-397-414-474-550 (3)
Rc	1E312Pa	FeOOH (α-)	242-**297**-**394**-478-**553**-684-1020-1300	248-303-**397**-485-554-680-1002-1120-1255 (2)
Rc	1E312Pb	FeOOH (α-)	246-**298**-**395**-478-**552**-685-995	248-303-**397**-485-554-680-1002-1120-1255 (2)
Rc	1E312HMa	Amorphe ?	Bombements à 331-434-703	
Rc	1E312HMb	Amorphe?	Bombement à 704	
Rc	1E312HMc suite HMb	OH	Rien	
Rc	1E312HMe	α-FeOOH	91-**243**-**298**-383-**397**-419-**479**-561-628-684-992	248-303-**397**-485-554-680-1002-1120-1255 (2)

(1) de Faria et al. (1997), (2) Dünnwald & Otto (1989), (3) Thibeau et al. (1978), (4) Griffith (1970), (5) Thierry et al (1988), (6) Myneni et al. (1998), (7) Serna et al. (1986), (8) Y. Moelo (comm. perso), (9) JM Bény (comm. perso.), (10) Sasaki et al. (1998), (11) Gama (2000).

Tableau III.4 : Synthèse des analyses effectuées en microspectrométrie Raman sur les différentes phases observées à Enguialès (1E312, 99E53, 99E103, 0E18), Cheni (5c07) et la Petite Faye (E2b6-7, E1A11, E1A14)

Phases	Echantillon	Minéral	Raies observées en cm^{-1}	Référence en cm^{-1}
Rc	99E53a-b	α-FeOOH+As	**92**-254-**306**-**399**-**562**-691-841-1000-1112-1317	250-300-385-470-560 (5) / 248-303-**397**-485-554-680-1002-1120-1255 (2)
Rc	99E53c-d	α-FeOOH	**94**-252-**306**-**400**-**562**-689-840-1000	248-303-**397**-485-554-680-1002-1120-1255 (2)
Rc	99E53g	α-FeOOH	83-246-**298**-**395**-474-**550**-685-830-991-1129-1302	248-303-**397**-485-554-680-1002-1120-1255 (2)
Rc	99E53h	α-FeOOH + As	85-237-**295**-**393**-471-**550**-**685**-824-986-1113-1295	248-303-**397**-485-554-680-1002-1120-1255 (2)
Rc	99E53n	α-FeOOH	**84**-241-**300**-**398**-475-**553**-681-995-1127-1304	248-303-**397**-485-554-680-1002-1120-1255 (2)
Rc	99E103ta	α-FeOOH	87-247-**298**-**307**-366-**394**-523-**554**-685-995	248-303-**397**-485-554-680-1002-1120-1255 (2)
Rc	99E103tf	α-FeOOH	92-245-**300**-**393**-481-**552**-608-685-1001-1077-1122-1228-1305	**92**-139-156-185-219-**244**-**299**-**386**-**400**-**414**-**480**-548-631-682-976-1000-1060-1116-1227-1295 (9)
Rc	99E103hb	α-FeOOH	85-243-298-398-485-551-681-838-990-1106-1300	248-303-**397**-485-554-680-1002-1120-1255 (2)
Rc	0E18a	α-FeOOH +As	100-**299**-**399**-558-**684**-844-984-1297	248-303-**397**-485-554-680-1002-1120-1255 (2)
Rc	0E18i	Fe-amorphes	Bombements :313-536-648-700-866	
Rc	99E103tc	α-FeOOH	**92**-203-246-**299**-**386**-**399**-**416**-480-**549**-645-**683**-**998**-1121-1304	**92**-139-156-185-219-**244**-**299**-**386**-**400**-**414**-**480**-548-631-682-976-1000-1060-1116-1227-1295 (9)
Rc	99E103hd cf e pr OH	γ-FeOOH + As	144-217-251-308-347-374-526-626-651-1062-1084-1296	255-380-528-654-1054-1307 (2) / 252-380 (3)
Rc	99E103he	γ-FeOOH	2884	
Rc	99E103hf cf g pr OH	γ-FeOOH	84-142-216-250-311-344-376-525-544-650-806-1063-1293	255-380-528-654-1054-1307 (2) / 252-380 (3)
Rc	99E103hg	γ-FeOOH	2884	
Rc	99E103hi	α-FeOOH	84-241-299-399-511-684-841-986-1125-1302	248-303-**397**-485-554-680-1002-1120-1255 (2)
Rc	99E103hj	γ-FeOOH	82-145-217-250-305-349-371-526-655-800-1051-1293	255-380-528-654-1054-1307 (2) / 252-380 (3)
Rc	99E103hk	γ-FeOOH	145-217-251-309-347-381-526-651-1312	255-380-528-654-1054-1307 (2) / 252-380 (3)
Rc	99E103c	α-FeOOH	86-244-250-301-397-480-554-690-997-1108-1308	248-303-**397**-485-554-680-1002-1120-1255 (2)
Rc	99E103d	γ-FeOOH	251-344-379-530-1058-1287	255-380-528-654-1054-1307 (2) / 252-380 (3)
Rc	99E103e	γ-FeOOH	250-377-523-643-795-1052-1245-1297	255-380-528-654-1054-1307 (2) / 252-380 (3)
Rc	1E312c	α-FeOOH	84-293-299-398-470-555-685-834-991-1122-1297	248-303-**397**-485-554-680-1002-1120-1255 (2)
Rc	99E103tf	α-FeOOH	245-**300**-**393**-481-**552**-608-**685**-1001-1077-1122-1228-**1305**	248-303-**397**-485-554-680-1002-1120-1255 (2)

(1) de Faria et al. (1997), (2) Dünnwald & Otto (1989), (3) Thibeau et al. (1978), (4) Griffith (1970), (5) Thierry et al (1988), (6) Myneni et al. (1998), (7) Serna et al. (1986), (8) Y. Moelo (comm. perso), (9) JM Bény (comm. perso.), (10) Sasaki et al. (1998), (11) Gama (2000).

Tableau III.4 (suite): Synthèse des analyses effectuées en microspectrométrie Raman sur les différentes phases observées à Enguialès (1E312, 99E53, 99E103, 0E18), Cheni (5c07) et la Petite Faye (E2b6-7, E1A11, E1A14)

Phases	Echantillon	Minéral	Raies observées en cm^{-1}	Référence en cm^{-1}
Rouge Foncé (Rf)				
Rf	99E103td	α-Fe2O3	**222**-**292**-302-**407**-442-494-610-655-815-**1317**	225-247-**299**-**412**-500-613-1300 (5) / 227-246-292-299-411-497-612 (1)
Rf	99E103te	α-Fe2O3	225-245-**296**-**411**-499-566-617-663-820-1062-**1319**	225-247-**299**-**412**-500-613-1300 (5) / 227-246-292-299-411-497-612 (1)
Rf	1E312hbc	?	218-287-649-1300	
Rf	1E312hbd	Fe3O4?	695	676-550
Rf	1E312hblm	α-Fe2O3	222-**292**-**408**-470-614-657-1317	225-247-**299**-**412**-500-613-1300 (5)
Rf	1E312hbp	?	341-526-684	
Rf	1E312hbq	FeO/*α-FeOOH*	***218***-***285***-*398*-651	*298-397-414-474-550 (3)*
Rf	1E312Pc	α-Fe2O3	**225**-**293**-**408**-495-627-669	225-247-**299**-**412**-500-613-1300 (5) / 227-246-292-299-411-497-612 (1)
Rf	99E103tb	α-Fe2O3	**223**-291-**308**-**407**-**495**-612-**650**	225-247-299-**412**-500-613-1300 (5)
Rf	99E103te	α-Fe2O3 ?	**225**-245-296-**411**-**499**-566-617-**663**-820-1062-1319	225-247-299-**412**-500-613-1300 (5)
Rf	99E103hh	α-Fe_2O_3	83-218-285-397-482-590-642-690-1085-1299	219-236-282-295-396-492-596 (1)
Rf	99E103f	α-Fe_2O_3	222-292-406-500-663-1316	225-247-299-**412**-500-613 (5)
Phase rouge (R)				
R	5c07ce	α-Fe_2O_3	226-245-291-299-413-501-619-662-938-1074-1280-1326	227-246-292-299-411-497-612 (1)
R	5c07ci	α-FeOOH	87-283-296-395-474-554-680-988-1090-1297	248-303-**397**-485-554-680-1002-1120-1255 (2)
R	5c07ie+f	α-FeOOH	69-82-88-263-299-397-429-480-556-677-702-994	248-303-**397**-485-554-680-1002-1120-1255 (2)
R	E2B67a	Fe-amorphe	Bombements : 498-663-861-1338	
R	E1a11b	α-FeOOH	82-88-228-246-299-398-478-556-678-990-1310	248-303-**397**-485-554-680-1002-1120-1255 (2)
Résineux (Rés)				
Rés	99E53j	Arséniate?	489-670-855	Raie vs arséniate à **850**
Rés	0E48a	Colle +As-amorphe ?	466-640-826-881-1113-1186-1231-1298-1459	Ref colle : 240-393-**639**-672-736-754-810-**821**-838-881-914-934-1013-**1113**-1129-**1186**-1229-1253-1295
Rés	0E48b	Colle +As-amorphe ?	466-641-672-837-871-1114-1185-1230-1299-1458	Ref colle : 240-393-**639**-672-736-754-810-**821**-838-881-914-934-1013-**1113**-1129-**1186**-1229-1253-1295
Rés	0E18f	As-amorphes	255-484-643-794-872-1094-1182-1454	$(AsO4)^{3-}$:349-463-837-878
Rés	1E312d	Scorodite	**82**-96-107-143-153-172-**181**-190-214-240-276-292-315-**339**-383-416-**487**-551-616-687-**800**-**809**-**831**-**892**	**81**-94-104-117-132-142-153-169-**180**-213-219-234-250-275-291-313-337-376-381-389-**421**-450-484-620-**799**-**806**-**828**-872-**889** (8)

(1) de Faria et al. (1997), (2) Dünnwald & Otto (1989), (3) Thibeau et al. (1978), (4) Griffith (1970), (5) Thierry et al (1988), (6) Myneni et al. (1998), (7) Serna et al. (1986), (8) Y. Moelo (comm. perso), (9) JM Bény (comm. perso.), (10) Sasaki et al. (1998), (11) Gama (2000).

Tableau III.4 (suite): Synthèse des analyses effectuées en microspectrométrie Raman sur les différentes phases observées à Enguialès (1E312, 99E53, 99E103, 0E18), Cheni (5c07) et la Petite Faye (E2b6-7, E1A11, E1A14)

Phases	Echantillon	Minéral	Raies observées en cm^{-1}	Référence en cm^{-1}
Résineux (Rés)				
Rés	1E312e suite de d	Scorodite - (OH)	2952-3049-3204-3510	3035-3512 (8)
Rés	99E53e	Arséniate ?	250-509-684-807-**881**	(6)
Rés	5c07ia	Arséniate ?	446-508-822-864-985-1091	(6)
Rés	5c07id	Arséniate	252-277-474-646-816-873-997	(6)
Rés	E1a11a	2 phases	84-201-259-333-489-641-854-1001-1031-1040-1188-1320	
Rés	E1a14a	Scorodite ?	256-357-466-636-827-869-912-934-993-1055	**81**-94-104-117-132-142-153-169-**180**-213-219-234-250-275-291-313-337-376-381-389-**421**-450-484-620-**799**-**806**-**828**-872-**889** (8)
Floconneux (CF)				
CF	0E18b	Jarosite mal cristallisée ?	223-299-432-571-663-835-1006-1102-1155-1455	222-299-351-432-453-569-624-712-844-1005-1098-1153-1185 (10) / 442-560-625-1015-1112-1161 (7)
CF	0E18c	Jarosite – (OH)	3411	
CF	0E18d	Jarosite	137-221-299-354-431-453-564-624-675-718-855-1005-1100-1155-1454	222-299-351-432-453-569-624-712-844-1005-1098-1153-1185 (10) / 442-560-625-1015-1112-1161 (7)
CF	0E18e	Jarosite – (OH)	3410	
CF	0E18g	Jarosite	137-223-300-354-397-431-451-572-624-867-1006-1100-1157	222-299-351-432-453-569-624-712-844-1005-1098-1153-1185 (10) / 442-560-625-1015-1112-1161 (7)
CF	0E18h	Jarosite – (OH)	3408	
CF	0E18PLa	Jarosite	138-222-299-354-431-450-572-624-668-829-881-1005-1103-1155	222-299-351-432-453-569-624-712-844-1005-1098-1153-1185 (10) / 442-560-625-1015-1112-1161 (7)
CF	0E18PLb	Jarosite – (OH)	3414	
CF	99E103g cf h pour OH	Jarosite	137-222-268-300-352-430-450-570-623-706-848-1005-1012-1099-1155	223-301-357-434-453-576-624-1006-1102-1153 (10) / 442-560-625-1015-1112-1161 (7)
CF	99E103h	Jarosite – (OH)	3067-3415-3619-3698	
CF	99E103i	Jarosite	137-222-299-431-550-623-1006	
CF	99E103j cf k pour OH	Jarosite	138-168-222-236-259-298-311-354-431-449-571-623-640-706-842-1005-1010-1090-1098-1117-1154-1185	222-299-351-432-453-569-624-712-844-1005-1098-1153-1185 (10) / 442-560-625-1015-1112-1161 (7)
CF	99E103k	Jarosite – (OH)	3415-3623-3654	
CF	99E33a	Fe-amorphe	302-536-709-1337	

(1) de Faria et al. (1997), (2) Dünnwald & Otto (1989), (3) Thibeau et al. (1978), (4) Griffith (1970), (5) Thierry et al (1988), (6) Myneni et al. (1998), (7) Serna et al. (1986), (8) Y. Moelo (comm. perso), (9) JM Bény (comm. perso.), (10) Sasaki et al. (1998), (11) Gama (2000).

Tableau III.4 (suite): Synthèse des analyses effectuées en microspectrométrie Raman sur les différentes phases observées à Enguialès (1E312, 99E53, 99E103, 0E18), Cheni (5c07) et la Petite Faye (E2b6-7, E1A11, E1A14)

Phases	Echantillon	Minéral	Raies observées en cm^{-1}	Référence en cm^{-1}
Jaune (CJ)				
CJ	99E53i	α-FeOOH	91-250-301-396-483-556-696-995-1129-1302	248-303-**397**-485-554-680-1002-1120-1255 (2)
CJ	99E53l	α-FeOOH + As	**95**-256-**304**-**407**-**565**-**687**-831-995-1129-1309	248-303-**397**-485-554-680-1002-1120-1255 (2)
CJ	99E103ha	Mal cristallisé	329-427-515-696-848	
CJ	99E103a	α-FeOOH	87-235-296-398-476-561-689	248-303-**397**-485-554-680-1002-1120-1255 (5) & (3)
CJ	99E103b	Fe-amorphe	319-843	
Phases Bi				
Bi	1E312a	Waylandite	122-192-254-397-462-524-1008	119-139-157-191-226-257-280-308-400-415-449-470-522-602-706-725-790-812-1012-1091-1112-1179 (11)
Bi	1E312b	α-FeOOH + arséno-waylandite?	99-139-183-192-220-262-301-329-396-444-479-562-623-689-783-868-1004-1102-1303	α-FeOOH : 248-303-**397**-485-554-680-1002-1120-1255 (2)
Colle & résine				
	99E53f	Araldite & résine	240-393-**639**-672-736-754-810-**821**-838-881-914-934-1013-**1113**-1129-**1186**-1229-1253-1295	(9)
	E2B67d & e	Araldite & résine	233-399-433-559-619-651-796-853-992-1001-1036-1080-1202-1295-1451	(9)
	E2B67f	Araldite & résine	219-383-404-620-651-795-850-1001-1038-1114-1161-1184-1202-1276-1297-1415-1452-1489	(9)

(1) de Faria et al. (1997), (2) Dünnwald & Otto (1989), (3) Thibeau et al. (1978), (4) Griffith (1970), (5) Thierry et al (1988), (6) Myneni et al. (1998), (7) Serna et al. (1986), (8) Y. Moelo (comm. perso), (9) JM Bény (comm. perso.), (10) Sasaki et al. (1998), (11) Gama (2000).

Tableau III.4 (suite): Synthèse des analyses effectuées en microspectrométrie Raman sur les différentes phases observées à Enguialès (1E312, 99E53, 99E103, 0E18), Cheni (5c07) et la Petite Faye (E2b6-7, E1A11, E1A14)

Tableau III.5 – Environnements riches en sulfures - Analyses de composition EPMA de la ***phase floconneuse***.

- ENGUIALES –

N° analyse (%at.)	88	89	90	91	92	93	94	95
As	4,469	3,263	2,878	3,911	3,949	8,021	6,155	8,544
Al	18,595	12,204	15,479	14,605	14,171	11,312	11,935	9,049
Si	0,667	0,765	0,673	0,519	0,722	2,736	0,538	0,620
Cl	0,287	0,116	0,511	0,219	0,231	0,645	0,237	0,329
K	0,119	0,077	0,000	0,033	0,093	0,389	0,021	0,053
Ti	0,000	0,014	0,000	0,038	0,000	0,079	0,000	0,000
Fe	30,369	25,861	24,328	31,455	36,748	24,783	31,357	35,001
Cu	1,051	0,557	0,734	0,972	0,715	0,790	0,935	0,649
S	7,406	5,233	6,585	7,548	7,567	4,347	4,976	5,425
Total	62,963	48,09	51,188	59,299	64,196	53,102	56,154	59,669

N° analyse (moles)	88	89	90	91	92	93	94	95
As	0,067	0,048	0,044	0,058	0,058	0,115	0,089	0,119
Al	0,280	0,181	0,236	0,217	0,209	0,162	0,172	0,126
Si	0,010	0,011	0,010	0,008	0,011	0,039	0,008	0,009
Cl	0,004	0,002	0,008	0,003	0,003	0,009	0,003	0,005
K	0,002	0,001	0,000	0,000	0,001	0,006	0,000	0,001
Ti	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000
Fe	0,457	0,384	0,371	0,467	0,542	0,355	0,451	0,489
Cu	0,016	0,008	0,011	0,014	0,011	0,011	0,013	0,009
S	0,111	0,078	0,100	0,112	0,112	0,062	0,072	0,076
Total	0,947	0,715	0,780	0,880	0,947	0,761	0,808	0,834

Tableau III.6 – Environnements riches en sulfures - Analyses de composition EPMA de la ***phase brun-rouge***.

- LA PETITE FAYE –

N° analyses (%at.)	1	2	3	4	5	6	9	16	17	18	27
As	9,893	10,872	13,062	7,520	9,522	1,314	8,625	6,173	2,619	8,434	11,548
Al	7,614	8,617	6,325	6,697	10,828	0,775	4,824	9,425	5,806	9,488	6,125
Si	6,615	6,766	6,664	5,043	9,123	0,990	5,956	14,183	14,326	16,222	6,340
K	0,185	0,128	0,120	0,068	0,172	0,247	0,105	0,569	0,350	0,445	0,083
Fe	30,232	37,344	39,183	21,751	31,698	45,678	43,413	39,830	45,060	39,425	33,211
S	1,507	1,897	1,602	1,053	1,508	76,997	1,353	1,641	0,983	2,466	1,270
Pb	0,000	0,214	0,088	0,000	0,147	0,059	0,120	0,000	0,355	0,117	0,000
Ca	0,127	0,108	0,091	0,141	0,145	0,066	0,590	0,163	0,121	0,254	0,086
Cr	0,194	0,075	0,113	0,594	0,453	0,295	0,394	0,367	0,110	0,304	0,129
Mn	0,027	0,000	0,000	0,005	0,000	0,111	0,492	0,107	0,066	0,000	0,014
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,084	0,292	0,397	0,000	0,000
Total	56,395	66,02	67,248	42,873	63,596	126,533	65,955	72,75	70,193	77,157	58,806

N° analyses (moles)	1	2	3	4	5	6	9	16	17	18	27
As	0,131	0,144	0,169	0,100	0,129	0,017	0,115	0,088	0,037	0,117	0,150
Al	0,101	0,114	0,082	0,089	0,147	0,010	0,064	0,134	0,083	0,132	0,080
Si	0,088	0,089	0,086	0,067	0,124	0,013	0,079	0,202	0,205	0,226	0,082
K	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,003	0,001	0,008	0,005	0,006	0,001
Fe	0,401	0,494	0,506	0,290	0,431	0,592	0,578	0,566	0,645	0,549	0,431
S	0,020	0,025	0,021	0,014	0,021	0,998	0,018	0,023	0,014	0,034	0,016
Pb	0,000	0,003	0,001	0,000	0,002	0,001	0,002	0,000	0,005	0,002	0,000
Ca	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001	0,008	0,002	0,002	0,004	0,001
Cr	0,003	0,001	0,001	0,008	0,006	0,004	0,005	0,005	0,002	0,004	0,002
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,007	0,002	0,001	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,004	0,006	0,000	0,000
Total	0,749	0,873	0,869	0,572	0,865	1,641	0,878	1,034	1,004	1,074	0,764

Tableau III.6 – Environnements riches en sulfures - Analyses de composition EPMA de la ***phase brun-rouge***.

- LA PETITE FAYE –

N° analyses (%at.)	28	32	49	55	56	57	58	59	61	62	63
As	14,963	6,161	0,630	1,769	1,198	2,368	2,341	1,504	4,786	3,956	3,462
Al	6,230	5,938	0,067	8,183	2,721	14,113	7,928	4,690	13,851	14,456	17,583
Si	6,679	7,860	0,706	8,911	6,528	11,164	7,713	7,402	8,545	9,827	9,119
K	0,091	0,090	0,000	0,539	0,088	0,668	0,096	0,162	0,027	0,131	0,052
Fe	44,177	48,626	72,555	56,611	57,283	39,416	38,901	59,699	42,743	36,009	36,306
S	1,433	3,763	0,709	1,375	5,490	2,247	3,106	1,096	3,894	4,165	3,869
Pb	0,199	0,041	0,000	0,096	0,000	0,000	0,000	0,175	0,397	0,000	0,000
Ca	0,205	0,165	0,001	0,065	0,044	0,192	0,035	0,158	0,093	0,098	0,075
Cr	0,084	0,112	0,099	0,110	0,151	0,245	0,148	0,220	0,153	0,131	0,177
Mn	0,150	0,044	0,201	0,220	0,000	0,064	0,069	0,233	0,000	0,016	0,062
Mg	0,000	0,000	0,068	0,031	0,000	0,448	0,000	0,056	0,000	0,000	0,000
Total	74,211	72,8	75,035	77,911	73,502	70,926	60,337	75,396	74,49	68,789	70,705

N° analyses (moles)	28	32	49	55	56	57	58	59	61	62	63
As	0,191	0,084	0,009	0,025	0,017	0,035	0,034	0,021	0,068	0,058	0,051
Al	0,080	0,081	0,001	0,118	0,038	0,210	0,114	0,066	0,196	0,210	0,260
Si	0,085	0,108	0,010	0,128	0,092	0,166	0,111	0,105	0,121	0,143	0,135
K	0,001	0,001	0,000	0,008	0,001	0,010	0,001	0,002	0,000	0,002	0,001
Fe	0,565	0,666	1,006	0,815	0,803	0,587	0,558	0,845	0,605	0,524	0,536
S	0,018	0,052	0,010	0,020	0,077	0,033	0,045	0,016	0,055	0,061	0,057
Pb	0,003	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,002	0,006	0,000	0,000
Ca	0,003	0,002	0,000	0,001	0,001	0,003	0,000	0,002	0,001	0,001	0,001
Cr	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,004	0,002	0,003	0,002	0,002	0,003
Mn	0,002	0,001	0,003	0,003	0,000	0,001	0,001	0,003	0,000	0,000	0,001
Mg	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,007	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
Total	0,949	0,998	1,040	1,122	1,031	1,057	0,866	1,067	1,055	1,001	1,045

Tableau III.6 – Environnements riches en sulfures - Analyses de composition EPMA de la ***phase brun-rouge***.

- LA PETITE FAYE –

N° analyses (%at.)	64	65	71	72	74
As	2,744	2,294	3,016	3,933	1,229
Al	12,757	12,613	8,391	9,950	11,765
Si	7,967	5,550	6,520	7,560	34,274
K	0,100	0,142	0,045	0,150	0,346
Fe	29,818	27,955	29,774	45,841	20,348
S	3,845	3,112	2,808	11,056	1,352
Pb	0,058	0,193	0,179	0,100	0,000
Ca	0,000	0,009	0,069	0,023	0,232
Cr	0,262	0,068	4,011	0,300	0,885
Mn	0,010	0,004	0,000	0,000	0,225
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,977
Total	57,56	51,94	54,813	78,914	71,633

N° analyses (moles)	64	65	71	72	74
As	0,040	0,034	0,043	0,055	0,019
Al	0,187	0,184	0,118	0,139	0,186
Si	0,117	0,081	0,092	0,106	0,542
K	0,001	0,002	0,001	0,002	0,005
Fe	0,436	0,409	0,420	0,641	0,322
S	0,056	0,045	0,040	0,155	0,021
Pb	0,001	0,003	0,003	0,001	0,000
Ca	0,000	0,000	0,001	0,000	0,004
Cr	0,004	0,001	0,057	0,004	0,014
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,015
Total	0,842	0,759	0,774	1,103	1,133

Tableau III.6 – Environnements riches en sulfures - Analyses de composition EPMA de la ***phase brun-rouge***.

- CHEN I –

N° analyses (%at.)	154	155	180	16	30	25	26	27	28	29	30	31
As	2,340	7,510	1,630	5,945	8,782	8,534	4,288	3,928	10,095	11,236	7,806	7,556
Al	0,137	0,547	9,526	5,001	0,006	5,641	0,408	0,111	0,343	0,381	0,154	0,000
Si	0,593	2,361	24,140	33,956	0,737	13,415	2,710	2,390	1,396	1,932	1,257	2,019
K	0,333	1,078	5,791	2,007	0,263	2,917	0,320	0,082	0,238	0,578	0,077	0,161
Fe	60,785	43,027	33,594	28,549	60,978	32,142	28,218	55,933	51,422	47,611	41,752	34,426
S	0,621	1,169	0,353	0,658	1,259	1,450	3,269	2,418	1,283	7,234	1,858	1,397
Pb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Total	64,809	55,691	75,035	76,116	72,025	64,1	39,213	64,862	64,777	68,972	52,905	45,559

N° analyses (moles)	154	155	180	16	30	25	26	27	28	29	30	31
As	0,032	0,101	0,025	0,089	0,116	0,122	0,058	0,054	0,133	0,150	0,103	0,099
Al	0,002	0,007	0,147	0,075	0,000	0,081	0,006	0,002	0,005	0,005	0,002	0,000
Si	0,008	0,032	0,373	0,507	0,010	0,192	0,037	0,033	0,018	0,026	0,017	0,026
K	0,005	0,014	0,090	0,030	0,003	0,042	0,004	0,001	0,003	0,008	0,001	0,002
Fe	0,836	0,578	0,520	0,426	0,808	0,459	0,384	0,764	0,680	0,636	0,553	0,449
S	0,009	0,016	0,005	0,010	0,017	0,021	0,044	0,033	0,017	0,097	0,025	0,018
Pb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Total	0,892	0,748	1,161	1,137	0,954	0,915	0,533	0,886	0,856	0,921	0,700	0,595

Tableau III.6 – Environnements riches en sulfures - Analyses de composition EPMA de la ***phase brun-rouge***.

- CHEN I –

N° analyses (%at.)	32	38	39	41	45	57	58	59	88	90	3	4
As	15,317	2,013	10,672	6,371	8,327	3,986	5,593	2,510	3,822	3,904	3,927	2,518
Al	0,095	3,867	0,270	4,719	3,031	0,043	1,972	1,073	7,522	9,265	0,000	0,000
Si	1,735	22,633	2,129	12,910	6,570	1,253	4,644	20,630	16,323	12,431	1,138	0,689
K	0,887	1,007	0,463	1,122	1,016	0,201	0,831	0,554	1,822	2,979	0,117	0,043
Fe	41,245	42,084	41,707	36,008	41,861	50,312	57,127	45,980	44,152	42,835	74,753	75,022
S	1,581	0,788	4,901	0,701	2,093	0,684	0,734	0,542	0,727	0,447	0,541	0,759
Pb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,126	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Total	60,86	72,391	60,141	61,83	62,899	56,606	70,901	71,289	74,367	71,861	80,475	79,032

N° analyses (moles)	32	38	39	41	45	57	58	59	88	90	3	4
As	0,196	0,030	0,140	0,091	0,115	0,054	0,077	0,036	0,056	0,057	0,054	0,035
Al	0,001	0,057	0,004	0,067	0,042	0,001	0,027	0,016	0,110	0,136	0,000	0,000
Si	0,022	0,335	0,028	0,184	0,090	0,017	0,064	0,299	0,240	0,183	0,016	0,009
K	0,011	0,015	0,006	0,016	0,014	0,003	0,011	0,008	0,027	0,044	0,002	0,001
Fe	0,528	0,624	0,549	0,513	0,576	0,684	0,785	0,667	0,648	0,629	1,024	1,033
S	0,020	0,012	0,064	0,010	0,029	0,009	0,010	0,008	0,011	0,007	0,007	0,010
Pb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Total	0,779	1,073	0,791	0,881	0,866	0,770	0,974	1,034	1,092	1,056	1,102	1,088

Tableau III.6 – Environnements riches en sulfures - Analyses de composition EPMA de la ***phase brun-rouge***.

- CHEN I –

N° analyses (%at.)	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
As	2,414	2,075	7,388	3,343	7,217	8,549	4,314	2,133	3,644	1,806	1,749	1,094
Al	0,064	0,105	0,090	0,016	0,055	0,066	0,079	0,099	0,000	0,000	0,000	0,042
Si	0,709	0,686	1,098	0,883	1,419	1,360	1,001	0,674	0,564	0,840	1,096	0,396
K	0,082	0,083	0,289	0,076	0,295	0,356	0,173	0,142	0,054	0,017	0,180	0,022
Fe	71,274	71,639	66,811	75,463	66,385	63,140	67,777	67,229	78,740	75,794	71,482	79,662
S	1,056	1,265	0,952	0,748	0,895	1,062	1,307	0,814	0,883	0,666	1,068	0,547
Pb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Total	75,599	75,854	76,628	80,528	76,266	74,532	74,651	71,091	83,886	79,123	75,575	81,763

N° analyses (moles)	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
As	0,033	0,029	0,100	0,046	0,097	0,115	0,059	0,029	0,050	0,025	0,024	0,015
Al	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001
Si	0,010	0,009	0,015	0,012	0,019	0,018	0,014	0,009	0,008	0,012	0,015	0,005
K	0,001	0,001	0,004	0,001	0,004	0,005	0,002	0,002	0,001	0,000	0,002	0,000
Fe	0,982	0,990	0,901	1,036	0,896	0,846	0,926	0,928	1,079	1,048	0,990	1,104
S	0,015	0,017	0,013	0,010	0,012	0,014	0,018	0,011	0,012	0,009	0,015	0,008
Pb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Total	1,042	1,048	1,033	1,105	1,029	0,999	1,020	0,981	1,150	1,094	1,047	1,133

Tableau III.6 – Environnements riches en sulfures - Analyses de composition EPMA de la ***phase brun-rouge***.

- CHEN I –

N° analyses (%at.)	17	18	19	20	21	22	23	24	31	32	33	34
As	4,464	6,200	3,856	2,277	13,971	10,398	2,960	3,936	3,524	15,145	6,090	7,091
Al	0,040	0,047	0,040	0,000	0,116	0,053	0,000	0,009	0,000	7,295	0,030	0,646
Si	0,602	1,070	0,456	0,395	1,368	1,189	0,603	0,771	1,054	20,713	1,056	1,808
K	0,108	0,254	0,166	0,145	0,257	0,312	0,255	0,348	0,121	2,119	0,261	0,399
Fe	69,612	57,680	72,066	72,468	54,414	56,276	73,010	59,615	66,587	32,187	66,903	62,880
S	0,771	0,856	0,707	1,075	1,291	0,876	1,621	1,413	0,966	1,741	0,850	0,830
Pb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Total	75,596	66,106	77,292	76,361	71,418	69,105	78,449	66,092	72,252	79,200	75,191	73,655

N° analyses (moles)	17	18	19	20	21	22	23	24	31	32	33	34
As	0,061	0,084	0,053	0,031	0,182	0,137	0,041	0,054	0,048	0,212	0,082	0,096
Al	0,001	0,001	0,001	0,000	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	0,102	0,000	0,009
Si	0,008	0,014	0,006	0,005	0,018	0,016	0,008	0,011	0,014	0,290	0,014	0,024
K	0,001	0,003	0,002	0,002	0,003	0,004	0,004	0,005	0,002	0,030	0,004	0,005
Fe	0,949	0,778	0,986	0,999	0,708	0,744	1,006	0,816	0,912	0,451	0,906	0,851
S	0,011	0,012	0,010	0,015	0,017	0,012	0,022	0,019	0,013	0,024	0,012	0,011
Pb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Total	1,031	0,892	1,057	1,053	0,929	0,913	1,080	0,904	0,990	1,110	1,018	0,997

Tableau III.6 – Environnements riches en sulfures - Analyses de composition EPMA de la ***phase brun-rouge***.

- CHEN I –

N° analyses (%at.)	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	62	65
As	11,594	15,059	2,445	1,056	3,077	2,459	5,031	0,710	1,096	0,720	9,850	3,491
Al	6,788	6,805	0,011	0,024	0,000	0,009	0,019	0,032	0,000	0,011	1,693	0,033
Si	20,226	20,682	0,339	0,659	0,839	0,913	1,730	0,478	0,214	0,873	2,849	1,147
K	2,979	2,994	0,198	0,031	0,181	0,029	0,302	0,021	0,081	1,455	1,091	0,254
Fe	34,542	30,370	73,905	71,435	68,414	73,318	60,664	81,094	72,683	69,958	27,053	61,257
S	1,678	1,458	0,942	0,668	0,709	0,661	0,848	0,618	0,971	0,560	1,389	5,066
Pb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Total	77,807	77,369	77,839	73,872	73,219	77,388	68,593	82,954	75,045	73,578	43,925	71,248

N° analyses (moles)	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	62	65
As	0,166	0,212	0,034	0,015	0,042	0,034	0,068	0,010	0,015	0,010	0,130	0,048
Al	0,097	0,096	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,022	0,000
Si	0,289	0,291	0,005	0,009	0,012	0,013	0,024	0,007	0,003	0,012	0,038	0,016
K	0,043	0,042	0,003	0,000	0,002	0,000	0,004	0,000	0,001	0,020	0,014	0,004
Fe	0,493	0,427	1,018	0,991	0,940	1,011	0,826	1,126	1,007	0,978	0,358	0,846
S	0,024	0,020	0,013	0,009	0,010	0,009	0,012	0,009	0,013	0,008	0,018	0,070
Pb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Total	1,111	1,087	1,073	1,025	1,006	1,067	0,934	1,151	1,040	1,028	0,581	0,984

Tableau III.6 – Environnements riches en sulfures - Analyses de composition EPMA de la ***phase brun-rouge***.

- CHEN I –

N° analyses (%at.)	66	68	69	70	77	78	83	84	85	128	129	130
As	3,028	7,849	8,204	6,053	3,328	4,095	15,136	17,182	6,769	2,817	2,023	0,053
Al	0,084	0,219	0,000	0,119	5,976	1,964	0,148	0,099	0,138	0,131	0,011	0,000
Si	0,720	1,009	1,028	0,705	9,203	5,212	1,207	1,367	0,926	0,621	0,519	0,041
K	0,067	0,297	0,262	0,348	1,596	0,633	0,379	0,443	0,181	0,113	0,206	0,000
Fe	31,344	54,846	62,587	54,374	52,365	57,775	53,867	44,431	11,129	62,053	68,790	86,581
S	4,455	6,394	3,418	9,558	0,339	0,523	2,033	1,442	2,074	1,599	1,149	0,063
Pb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Total	39,699	70,614	75,498	71,156	72,807	70,202	72,769	64,964	21,218	67,334	72,699	86,738

N° analyses (moles)	66	68	69	70	77	78	83	84	85	128	129	130
As	0,042	0,106	0,110	0,083	0,048	0,057	0,196	0,219	0,086	0,038	0,028	0,001
Al	0,001	0,003	0,000	0,002	0,086	0,027	0,002	0,001	0,002	0,002	0,000	0,000
Si	0,010	0,014	0,014	0,010	0,132	0,073	0,016	0,017	0,012	0,008	0,007	0,001
K	0,001	0,004	0,004	0,005	0,023	0,009	0,005	0,006	0,002	0,002	0,003	0,000
Fe	0,430	0,742	0,843	0,746	0,753	0,804	0,699	0,566	0,141	0,848	0,941	1,202
S	0,061	0,087	0,046	0,131	0,005	0,007	0,026	0,018	0,026	0,022	0,016	0,001
Pb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Total	0,545	0,955	1,017	0,976	1,046	0,977	0,944	0,827	0,269	0,920	0,994	1,204

Tableau III.6 – Environnements riches en sulfures - Analyses de composition EPMA de la ***phase brun-rouge***.

- CHEN I –

N° analyses (%at.)	131	132	134	135	136	137	139	141	143	144	145	146
As	0,160	1,951	1,483	3,625	4,700	1,578	4,422	1,835	2,398	0,953	2,185	3,415
Al	0,060	0,086	0,024	0,065	0,235	1,632	0,447	5,757	0,000	0,000	0,000	0,000
Si	0,072	0,855	0,508	0,618	0,871	9,470	0,428	19,162	0,815	0,165	0,729	0,876
K	0,144	0,166	0,110	0,275	0,176	0,977	0,524	3,720	0,079	8,241	0,329	0,336
Fe	84,539	69,694	68,812	58,017	60,083	59,868	54,741	41,292	67,933	34,853	70,073	67,544
S	0,088	0,637	0,525	0,832	0,693	0,667	1,656	0,497	0,485	11,537	0,574	0,650
Pb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Total	85,064	73,388	71,461	63,432	66,757	74,193	62,218	72,263	71,710	55,749	73,891	72,820

N° analyses (moles)	131	132	134	135	136	137	139	141	143	144	145	146
As	0,002	0,027	0,020	0,049	0,064	0,022	0,060	0,027	0,033	0,014	0,030	0,047
Al	0,001	0,001	0,000	0,001	0,003	0,023	0,006	0,086	0,000	0,000	0,000	0,000
Si	0,001	0,012	0,007	0,008	0,012	0,135	0,006	0,286	0,011	0,002	0,010	0,012
K	0,002	0,002	0,002	0,004	0,002	0,014	0,007	0,056	0,001	0,123	0,005	0,005
Fe	1,167	0,955	0,946	0,789	0,813	0,853	0,745	0,617	0,927	0,520	0,962	0,923
S	0,001	0,009	0,007	0,011	0,009	0,010	0,023	0,007	0,007	0,172	0,008	0,009
Pb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Total	1,174	1,006	0,982	0,863	0,904	1,057	0,846	1,080	0,978	0,831	1,014	0,995

Tableau III.6 – Environnements riches en sulfures - Analyses de composition EPMA de la ***phase brun-rouge***.

- CHEN I –

N° analyses (%at.)	148	149	156	157	159	160	161	163	164	165	181	182	183
As	2,210	1,329	3,114	0,300	7,409	7,509	10,566	4,588	0,994	5,856	5,556	7,816	1,873
Al	0,094	0,000	1,839	0,012	0,016	0,111	7,017	2,291	0,000	0,062	4,460	0,061	9,359
Si	0,657	0,640	4,649	0,298	0,796	0,513	18,564	37,535	1,672	0,178	14,129	0,983	17,584
K	0,166	0,028	1,084	0,038	0,525	0,457	3,534	5,718	0,141	0,137	3,040	0,686	4,439
Fe	68,424	71,388	54,983	0,638	58,846	59,931	20,879	17,266	63,955	64,113	41,353	59,082	37,850
S	0,666	0,497	0,859	8,163	1,261	1,612	1,764	3,915	0,858	0,989	0,557	1,184	0,555
Pb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Total	72,218	73,881	66,528	9,449	68,853	70,132	62,325	71,312	67,621	71,335	69,096	69,813	71,659

N° analyses (moles)	148	149	156	157	159	160	161	163	164	165	181	182	183
As	0,030	0,018	0,043	0,005	0,099	0,101	0,152	0,071	0,014	0,079	0,080	0,105	0,029
Al	0,001	0,000	0,026	0,000	0,000	0,001	0,101	0,036	0,000	0,001	0,064	0,001	0,143
Si	0,009	0,009	0,065	0,005	0,011	0,007	0,268	0,583	0,023	0,002	0,204	0,013	0,268
K	0,002	0,000	0,015	0,001	0,007	0,006	0,051	0,089	0,002	0,002	0,044	0,009	0,068
Fe	0,938	0,983	0,767	0,010	0,788	0,805	0,301	0,268	0,885	0,867	0,596	0,794	0,576
S	0,009	0,007	0,012	0,124	0,017	0,022	0,025	0,061	0,012	0,013	0,008	0,016	0,008
Pb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Total	0,990	1,017	0,928	0,143	0,921	0,942	0,899	1,107	0,936	0,965	0,997	0,938	1,091

Tableau III.6 – Environnements riches en sulfures - Analyses de composition EPMA de la ***phase brun-rouge***.

- ENGUIALES–

N° analyses (%at.)	1	2	3	4
As	9,125	9,016	7,235	11,653
Al	0,041	0,037	0,031	0,045
Si	0,333	0,427	0,432	0,426
K	0,037	0,086	0,149	0,105
Fe	52,357	57,377	33,251	54,017
S	5,234	5,962	3,201	3,839
Pb	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,140
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000
Total	67,127	72,904	44,300	70,225
N° analyses (moles)	38	42	41	43
As	0,121	0,120	0,096	0,153
Al	0,001	0,000	0,000	0,001
Si	0,004	0,006	0,006	0,006
K	0,000	0,001	0,002	0,001
Fe	0,697	0,766	0,439	0,707
S	0,070	0,080	0,042	0,050
Pb	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,002
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000
Total	0,893	0,974	0,585	0,919

Tableau IV.1. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de la *ph**ase rouge clair***.

- CHENI ***(am-FeOOH)*** –

N° analyses (%at.)	3	4	5	6	7	8	9	12	13	19	118	119
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Si	3,86	4,40	5,25	3,36	7,07	4,15	4,12	31,26	8,84	4,83	3,04	11,41
As	6,75	9,12	7,88	6,81	6,81	6,70	7,94	3,83	7,83	10,32	7,83	4,95
Al	0,78	1,13	0,70	0,60	0,70	0,44	1,07	12,95	6,43	0,82	1,45	1,88
S	0,46	0,63	0,61	0,52	0,40	0,53	0,74	0,79	1,10	1,45	0,73	0,51
K	0,01	0,01	0,06	0,07	0,07	0,10	0,00	0,62	1,43	0,00	0,05	0,32
Ca	0,29	0,34	0,38	0,19	0,39	0,26	0,27	0,70	0,47	0,22	0,08	0,39
Mn	0,00	0,05	0,00	0,05	0,00	0,06	0,06	0,12	0,05	0,00	0,13	0,00
Fe	31,36	44,01	43,40	26,95	32,93	33,01	34,49	13,25	26,88	48,64	40,43	25,00
Total	43,51	59,70	58,27	38,54	48,36	45,24	48,69	63,53	53,04	66,29	53,74	44,46

N° analyses (moles)	3	4	5	6	7	8	9	12	13	19	118	119
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Si	0,05	0,06	0,07	0,04	0,10	0,06	0,06	0,50	0,13	0,06	0,04	0,16
As	0,09	0,12	0,11	0,09	0,09	0,09	0,11	0,06	0,11	0,14	0,11	0,07
Al	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,21	0,09	0,01	0,02	0,03
S	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,42	0,59	0,59	0,36	0,45	0,44	0,46	0,21	0,38	0,65	0,54	0,35
Total	0,58	0,80	0,79	0,51	0,66	0,61	0,65	1,01	0,75	0,89	0,72	0,63

Tableau IV.1. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de la *ph**ase rouge clair***.

- CHENI ***(am-FeOOH)*** –

N° analyses (%at.)	120	121	124	125	126	127	131	132	97	98	99	105
Mg	0,00	0,05	0,00	1,39	0,63	0,89	0,15	0,81	0,00	0,00	0,00	0,00
Si	2,78	15,86	0,52	22,79	20,01	28,57	24,14	21,38	1,02	0,75	1,26	0,94
As	6,76	4,39	0,53	3,91	5,74	4,53	1,20	3,76	5,22	5,74	4,09	5,01
Al	1,44	5,68	0,03	12,62	12,43	11,53	2,94	12,46	1,46	1,65	1,08	3,92
S	1,66	1,55	0,32	0,98	1,75	1,45	0,66	0,89	0,37	0,23	0,23	2,83
K	0,10	1,70	0,00	3,80	4,22	3,63	0,85	3,68	0,15	0,11	0,08	0,24
Ca	0,10	0,52	0,04	1,01	0,92	0,47	0,19	0,25	1,40	0,98	1,57	0,61
Mn	0,07	0,09	0,03	0,07	0,12	0,13	0,02	0,07	0,13	0,29	0,15	0,00
Fe	34,43	19,86	1,90	17,56	21,12	17,92	6,26	18,10	65,14	64,46	64,17	27,60
Total	47,34	49,69	3,38	64,14	66,94	69,13	36,40	61,42	74,89	74,21	72,63	41,15

N° analyses (moles)	120	121	124	125	126	127	131	132	97	98	99	105
Mg	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Si	0,04	0,24	0,01	0,36	0,31	0,45	0,39	0,34	0,01	0,01	0,02	0,01
As	0,09	0,07	0,01	0,06	0,09	0,07	0,02	0,06	0,07	0,08	0,06	0,07
Al	0,02	0,09	0,00	0,20	0,19	0,18	0,05	0,20	0,02	0,02	0,01	0,05
S	0,02	0,02	0,00	0,02	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,04
K	0,00	0,03	0,00	0,06	0,07	0,06	0,01	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,02	0,01
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,47	0,30	0,03	0,28	0,33	0,28	0,10	0,29	0,90	0,88	0,89	0,38
Total	0,64	0,74	0,05	1,02	1,04	1,09	0,58	0,97	1,03	1,02	1,00	0,57

Tableau IV.1. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de la *ph**ase rouge clair***.

- CHENI ***(am-FeOOH)*** –

N° analyses (%at.)	106	107	108	109	111	112	113	114	115	117	16	10	11
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	1,31	0,00	0,00	0,96	0,00	0,00
Si	1,06	0,78	4,44	2,36	3,35	2,95	3,97	5,40	2,78	3,11	22,57	6,26	3,61
As	6,59	5,72	6,34	7,78	6,39	7,53	6,14	6,83	7,02	6,79	7,01	7,65	4,82
Al	7,65	7,37	10,43	11,31	6,90	8,35	5,96	7,72	6,00	4,58	18,73	0,82	1,77
S	3,11	3,72	1,71	2,88	5,36	5,17	4,93	4,83	4,38	1,89	0,16	1,86	1,55
K	0,20	0,20	0,79	0,36	0,00	0,08	0,05	0,09	0,06	0,03	5,99	0,16	0,08
Ca	0,48	0,39	0,48	0,38	0,18	0,21	0,23	0,07	0,10	0,04	0,25	0,05	0,29
Mn	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,12	0,00	0,00	0,09	0,05	0,00
Fe	36,27	32,55	25,27	35,24	43,85	47,64	42,73	44,29	43,83	25,36	31,21	50,16	46,08
Total	55,36	50,78	49,46	60,31	66,03	71,98	64,13	70,66	64,17	41,80	86,98	67,01	58,21

N° analyses (moles)	106	107	108	109	111	112	113	114	115	117	16	10	11
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Si	0,01	0,01	0,06	0,03	0,05	0,04	0,06	0,08	0,04	0,04	0,35	0,09	0,05
As	0,09	0,08	0,09	0,11	0,09	0,11	0,09	0,10	0,10	0,09	0,11	0,10	0,07
Al	0,11	0,10	0,15	0,16	0,10	0,12	0,08	0,11	0,08	0,06	0,29	0,01	0,02
S	0,04	0,05	0,02	0,04	0,08	0,07	0,07	0,07	0,06	0,03	0,00	0,03	0,02
K	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00
Ca	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,51	0,46	0,37	0,50	0,62	0,67	0,60	0,63	0,61	0,35	0,48	0,68	0,64
Total	0,78	0,72	0,72	0,86	0,93	1,01	0,90	1,01	0,89	0,57	1,35	0,91	0,80

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***RF***.

- ENGUIALÈS ***(α-Fe_2O_3)*** –

N°analyse (%at.)	191	192	193	194	196	122	11	12	15	135	51	71	20
As	4,26	4,25	2,37	3,90	2,57	0,55	0,06	1,10	0,24	1,36	1,13	1,66	0,92
Al	0,48	0,09	0,26	0,74	0,22	9,98	1,27	1,36	2,61	4,36	4,42	3,04	0,97
Si	0,24	0,32	0,26	0,48	0,26	5,26	4,28	0,64	3,61	2,58	0,44	0,15	1,81
S	0,21	0,48	0,21	0,24	0,27	0,37	0,02	0,05	0,09	0,14	0,16	0,08	0,05
K	0,11	0,25	0,18	0,13	0,14	0,89	0,00	0,05	0,03	0,05	0,04	0,01	0,00
Ca	0,48	0,17	0,17	0,23	0,07	0,09	0,01	0,00	0,00	0,02	0,13	0,13	0,00
Fe	67,59	60,46	70,38	63,86	67,73	53,45	70,97	73,83	71,59	63,54	69,07	70,37	73,87
Total	73,36	66,03	73,84	69,59	71,26	70,60	76,60	77,04	78,18	72,05	75,39	75,43	77,62

N°analyse (moles)	191	192	193	194	196	122	11	12	15	135	51	71	20
As	0,06	0,06	0,03	0,05	0,04	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,02	0,02	0,01
Al	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,15	0,02	0,02	0,04	0,06	0,06	0,04	0,01
Si	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,08	0,06	0,01	0,05	0,04	0,01	0,00	0,03
S	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,93	0,82	0,97	0,87	0,93	0,79	1,00	1,00	0,99	0,89	0,93	0,94	1,03
Total	1,00	0,90	1,02	0,95	0,98	1,04	1,07	1,04	1,08	1,01	1,01	1,00	1,08

N°analyse (%at.)	21	22	24	25	26	27	28	29	30	31	51	52	53
As	1,09	0,60	0,91	0,47	0,63	0,79	1,22	0,34	1,69	2,17	0,97	1,04	1,80
Al	4,44	0,28	3,96	0,65	3,86	0,30	2,92	0,23	0,38	0,56	3,10	3,34	0,75
Si	1,26	1,85	1,45	2,10	2,66	1,33	0,84	1,70	0,39	0,28	0,23	0,33	0,26
S	0,20	0,06	0,14	0,10	0,11	0,04	0,13	0,01	0,20	0,43	0,12	0,02	0,01
K	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	0,08	0,06	0,02	0,04
Ca	0,03	0,06	0,05	0,00	0,01	0,00	0,04	0,08	0,11	0,09	0,12	0,13	0,27
Fe	67,56	73,95	68,95	79,02	68,40	73,49	69,38	73,82	69,41	69,57	67,43	70,02	69,94
Total	74,58	76,80	75,47	82,35	75,68	75,96	74,54	76,18	72,34	73,18	72,05	74,92	73,06

N°analyse (moles)	21	22	24	25	26	27	28	29	30	31	51	52	53
As	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00	0,02	0,03	0,01	0,01	0,02
Al	0,06	0,00	0,06	0,01	0,05	0,00	0,04	0,00	0,01	0,01	0,04	0,05	0,01
Si	0,02	0,03	0,02	0,03	0,04	0,02	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,95	1,03	0,97	1,10	0,97	1,02	0,97	1,03	0,96	0,96	0,95	0,98	0,97
Total	1,05	1,07	1,07	1,15	1,07	1,06	1,04	1,06	1,00	1,01	1,01	1,05	1,01

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***RF***.

- ENGUIALÈS ***(α-Fe_2O_3)*** –

N°analyse (%at.)	54	55	63	64	70	71	73	74	76	77	79	80	82
As	4,27	5,02	3,85	5,01	2,34	0,02	2,24	1,67	2,32	0,03	0,94	0,47	1,03
Al	0,40	0,50	6,74	6,80	5,51	38,59	8,44	5,03	6,87	0,00	2,17	1,40	2,30
Si	0,22	0,34	0,39	0,44	0,51	36,55	0,46	0,61	0,56	99,40	1,20	1,30	0,23
S	0,04	1,10	1,28	0,97	0,49	0,05	0,40	0,14	0,17	0,02	0,11	0,09	0,19
K	0,04	0,27	0,52	0,32	0,21	0,01	0,05	0,08	0,10	0,00	0,05	0,01	0,02
Ca	0,06	0,17	0,16	0,15	0,17	0,57	0,01	0,15	0,20	0,00	0,05	0,06	0,11
Fe	69,73	49,88	59,17	59,92	63,85	8,02	61,89	66,86	62,98	0,75	78,50	75,80	65,53
Total	74,76	57,28	72,12	73,61	73,08	83,81	73,49	74,53	73,21	100,21	83,02	79,13	69,40

N°analyse (moles)	54	55	63	64	70	71	73	74	76	77	79	80	82
As	0,06	0,07	0,05	0,07	0,03	0,00	0,03	0,02	0,03	0,00	0,01	0,01	0,01
Al	0,01	0,01	0,09	0,10	0,08	0,64	0,12	0,07	0,10	0,00	0,03	0,02	0,03
Si	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,60	0,01	0,01	0,01	1,65	0,02	0,02	0,00
S	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,95	0,68	0,83	0,84	0,90	0,13	0,88	0,94	0,89	0,01	1,10	1,06	0,92
Total	1,02	0,78	1,02	1,03	1,03	1,38	1,05	1,05	1,04	1,66	1,16	1,11	0,97

N°analyse (%at.)	84	85	89	92	95	96	135	126	64	65	68	71	108
As	0,14	0,15	0,83	0,64	0,97	0,02	0,67	1,36	1,00	0,76	2,35	0,70	1,75
Al	19,71	20,88	1,42	1,36	1,42	23,71	0,27	25,66	0,63	0,52	0,85	0,55	1,34
Si	16,37	19,77	1,37	1,16	0,37	35,29	0,74	32,88	0,57	0,85	0,31	0,61	2,25
S	0,23	0,16	0,04	0,04	0,04	0,07	0,13	0,39	0,15	0,02	0,19	0,28	0,47
K	3,04	3,09	0,02	0,11	0,04	0,05	0,00	0,32	0,04	0,07	0,01	0,03	0,00
Ca	0,00	0,00	0,06	0,01	0,11	0,61	0,08	0,16	0,08	0,00	0,09	0,00	0,00
Fe	40,98	38,75	77,28	77,33	55,92	8,62	76,75	23,66	74,17	75,56	74,33	76,70	72,53
Total	80,48	82,80	81,03	80,67	58,87	68,36	78,63	84,43	76,63	77,77	78,13	78,86	78,34

N°analyse (moles)	84	85	89	92	95	96	135	126	64	65	68	71	108
As	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01	0,03	0,01	0,02
Al	0,31	0,33	0,02	0,02	0,02	0,39	0,00	0,29	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
Si	0,25	0,31	0,02	0,02	0,01	0,58	0,01	0,37	0,01	0,01	0,00	0,01	0,03
S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
K	0,05	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,64	0,61	1,08	1,08	0,78	0,14	1,07	0,27	1,02	1,04	1,02	1,06	0,99
Total	1,25	1,29	1,13	1,13	0,82	1,12	1,09	0,96	1,06	1,07	1,07	1,09	1,07

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***RF***.

- ENGUIALÈS ***(α-Fe_2O_3)*** –

N°analyse (%at.)	109	110	112	115	116	117	118	120	121	122	2	3
As	2,11	1,99	1,54	2,17	2,84	0,30	1,77	1,51	1,64	1,24	0,72	0,57
Al	2,50	2,45	0,72	1,05	3,93	9,66	5,05	2,39	0,83	1,09	0,00	0,00
Si	0,82	1,87	2,39	0,35	0,75	6,94	0,36	0,18	0,23	0,21	1,72	2,02
S	0,65	0,45	0,43	0,91	0,15	0,65	0,61	0,31	0,27	0,23	0,43	0,37
K	0,00	0,54	0,07	0,00	0,00	0,08	0,05	0,13	0,02	0,10	0,00	0,00
Ca	0,00	0,12	0,01	0,07	0,35	0,01	0,21	0,13	0,12	0,10	0,08	0,02
Fe	70,69	66,24	77,72	68,47	69,39	58,08	67,45	72,99	74,97	76,06	68,25	67,86
Total	76,77	73,65	82,87	73,02	77,41	75,72	75,51	77,65	78,08	79,03	71,21	70,84

N°analyse (moles)	109	110	112	115	116	117	118	120	121	122	2	3
As	0,03	0,03	0,02	0,03	0,04	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01
Al	0,03	0,03	0,01	0,01	0,05	0,14	0,07	0,03	0,01	0,01	.	.
Si	0,01	0,03	0,03	0,00	0,01	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03
S	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
K	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	.	.
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,95	0,91	1,07	0,92	0,95	0,85	0,89	0,98	0,99	1,01	0,95	0,94
Total	1,04	1,01	1,15	0,98	1,06	1,11	1,00	1,04	1,04	1,05	0,99	0,99

N°analyse (%at.)	4	5	16	7	9	13	14	15	58	75	76	80	81
As	0,72	0,58	0,40	1,27	0,22	0,49	0,56	0,41	0,95	0,39	0,32	0,16	0,30
Al	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Si	1,50	2,93	5,50	1,54	2,93	1,41	2,89	2,02	0,27	2,32	0,35	0,31	0,28
S	0,33	0,28	1,23	0,57	0,08	0,53	0,34	0,38	0,86	0,44	0,72	0,31	0,31
K	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Ca	0,07	0,00	0,02	0,11	0,01	0,01	0,07	0,07	0,01	0,07	0,16	0,00	0,03
Fe	65,38	70,00	62,93	67,72	72,84	71,35	70,87	69,94	52,65	49,55	56,87	53,78	54,48
Total	68,00	73,80	70,08	71,21	76,08	73,80	74,73	72,82	54,74	52,77	58,42	54,55	55,41

N°analyse (moles)	4	5	16	7	9	13	14	15	58	75	76	80	81
As	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01
Al	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Si	0,02	0,04	0,08	0,02	0,04	0,02	0,04	0,03	0,00	0,04	0,00	0,01	0,00
S	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
K	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,91	0,97	0,86	0,93	1,01	0,99	0,99	0,97	0,94	0,85	0,64	0,91	0,93
Total	0,95	1,02	0,96	0,97	1,06	1,02	1,04	1,01	0,97	0,91	0,66	0,92	0,95

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***RF***.

- ENGUIALÈS ***(α-Fe_2O_3)*** –

N°analyse (%at.)	142	143	144	145	35	52	131	133	136
As	0,50	0,69	0,84	1,19	3,31	1,07	0,10	0,46	0,73
Al	.	.	.	.	3,38	4,36	0,18	0,35	0,04
Si	1,12	1,32	1,56	1,63	0,16	0,14	2,49	2,28	1,57
S	0,15	0,14	0,16	0,14	0,14	0,41	0,24	0,33	0,26
K	.	.	.	.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,08	0,00	0,03	0,07	0,19	0,00	0,02	0,00	0,00
Fe	74,01	74,92	77,85	76,41	70,40	71,16	82,52	79,73	81,89
Total	75,85	77,08	80,45	79,45	77,58	77,15	85,55	83,16	84,48

N°analyse (moles)	142	143	144	145	35	52	131	133	136
As	0,01	0,01	0,01	0,02	0,04	0,01	0,00	0,01	0,01
Al	.	.	.	.	0,04	0,06	0,00	0,00	0,00
Si	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,00	0,03	0,03	0,02
S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
K	.	.	.	.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	1,02	1,03	1,06	1,05	0,93	0,96	1,14	1,10	1,14
Total	1,04	1,06	1,10	1,09	1,02	1,04	1,18	1,15	1,17

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***RC***.

- ENGUIALÈS ***(a-FeOOH ou am-FeOOH)*** –

N°analyse (%at.)	141	13	121	184	185	186	187	195	198	200	10	47	48
As	0,77	5,17	3,86	1,91	2,26	2,91	2,59	2,98	2,34	1,96	2,35	2,25	1,50
Al	17,07	1,70	1,89	1,35	1,18	1,35	1,45	0,13	0,15	0,14	2,15	8,22	15,55
Si	15,50	0,42	0,79	1,08	0,91	1,07	1,12	0,15	0,16	0,48	19,07	6,06	10,43
S	0,18	0,40	0,50	0,20	0,64	0,35	0,44	0,32	0,26	0,37	0,31	0,18	0,16
K	3,69	0,09	0,21	0,08	0,09	0,06	0,17	0,18	0,16	0,00	0,11	0,22	0,15
Ca	0,03	0,25	0,35	0,31	0,10	0,16	0,16	0,00	0,01	0,22	0,26	0,49	0,50
Fe	44,10	65,87	51,10	64,29	53,09	59,45	64,91	69,91	71,84	70,37	57,02	61,13	52,11
Total	81,33	73,90	58,69	69,21	58,27	65,36	70,83	73,67	74,92	73,55	81,26	78,55	80,39

N°analyse (moles)	141	13	121	184	185	186	187	195	198	200	10	47	48
As	0,01	0,07	0,05	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02
Al	0,26	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,03	0,11	0,21
Si	0,23	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01	0,26	0,08	0,14
S	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
K	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
Fe	0,67	0,84	0,70	0,89	0,74	0,82	0,90	0,96	0,99	0,97	0,79	0,82	0,71
Total	1,23	0,94	0,81	0,96	0,81	0,90	0,98	1,01	1,03	1,02	1,12	1,05	1,10

N°analyse (%at.)	125	126	127	128	129	67	73	76	80	83	32	33	39
As	2,98	1,92	2,86	3,56	4,22	2,58	2,29	2,07	2,17	2,21	2,24	2,59	8,61
Al	10,67	8,31	9,54	10,56	10,76	2,70	2,16	1,90	2,50	1,70	0,44	0,48	4,11
Si	0,46	1,58	0,55	0,27	0,18	0,19	0,09	0,20	0,21	0,23	0,29	0,35	4,07
S	0,56	0,42	0,45	0,46	0,57	0,12	0,08	0,12	0,24	0,12	0,30	0,21	2,48
K	0,12	0,07	0,13	0,00	0,08	0,01	0,07	0,12	0,01	0,17	0,13	0,09	1,09
Ca	0,12	0,17	0,19	0,10	0,16	0,36	0,33	0,18	0,26	0,19	0,09	0,16	0,13
Fe	60,09	61,84	63,66	57,99	59,28	69,04	70,69	69,55	70,31	70,85	66,94	63,91	40,19
Total	75,01	74,31	77,37	72,95	75,26	75,00	75,72	74,14	75,71	75,47	70,43	67,79	60,69

N°analyse (moles)	125	126	127	128	129	67	73	76	80	83	32	33	39
As	0,04	0,03	0,04	0,05	0,06	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,12
Al	0,15	0,12	0,14	0,15	0,15	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02	0,01	0,01	0,06
Si	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06
S	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,86	0,88	0,90	0,82	0,84	0,93	0,94	0,94	0,93	0,94	0,92	0,88	0,55
Total	1,07	1,06	1,10	1,03	1,07	1,01	1,01	1,00	1,00	1,00	0,97	0,93	0,83

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***RC***.

- ENGUIALÈS ***(a-FeOOH ou am-FeOOH)*** –

N°analyse (%at.)	42	43	44	45	66	69	78	82	83	83	84	85	86
As	2,05	2,03	2,25	2,17	1,91	5,52	1,24	4,22	1,29	1,31	1,26	1,10	2,30
Al	7,51	1,52	2,65	7,06	3,19	4,41	3,47	2,45	6,32	1,89	1,64	2,09	2,75
Si	0,39	0,19	0,20	0,25	0,62	0,25	0,33	2,40	1,51	0,22	0,31	0,18	0,39
S	0,11	0,05	0,03	0,08	4,75	3,86	0,32	0,94	0,41	0,25	0,17	0,25	0,27
K	0,05	0,00	0,06	0,11	2,10	1,35	0,13	0,27	0,06	0,12	0,11	0,08	0,05
Ca	0,29	0,14	0,10	0,22	0,09	0,04	0,04	0,13	0,13	0,07	0,03	0,04	0,16
Fe	65,67	71,96	70,86	65,19	57,73	50,50	69,80	51,11	66,84	66,26	66,67	67,25	61,90
Total	76,07	75,89	76,15	75,07	70,40	65,92	75,33	61,52	76,56	70,11	70,20	71,00	67,81

N°analyse (moles)	42	43	44	45	66	69	78	82	83	83	84	85	86
As	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,08	0,02	0,06	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03
Al	0,11	0,02	0,04	0,10	0,05	0,06	0,05	0,03	0,08	0,03	0,02	0,03	0,04
Si	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01
S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,05	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,93	1,00	0,99	0,92	0,82	0,70	0,98	0,69	0,89	0,92	0,93	0,94	0,86
Total	1,08	1,05	1,06	1,06	1,00	0,92	1,06	0,83	1,02	0,98	0,98	0,99	0,94

N°analyse (%at.)	87	88	91	93	61	62	63	64	65	66	67	68	76
As	4,67	1,22	0,78	1,26	3,77	3,31	3,47	4,18	2,59	2,29	6,76	3,91	0,90
Al	0,77	2,16	2,04	2,53	1,54	3,61	2,84	2,27	1,85	2,43	2,38	4,26	6,39
Si	0,78	0,19	0,62	0,40	1,77	0,28	0,81	1,52	2,48	2,35	0,69	0,83	2,10
S	0,73	0,12	0,25	0,23	0,46	0,02	0,22	0,54	0,24	0,15	0,26	0,26	0,39
K	0,18	0,09	0,09	0,09	0,06	0,16	0,15	0,36	0,12	0,14	0,31	0,33	0,03
Ca	0,12	0,06	0,04	0,07	0,13	0,22	0,18	0,13	0,02	0,28	0,34	0,24	0,19
Fe	45,70	67,92	67,65	66,46	69,53	68,60	66,66	71,68	71,12	70,40	66,54	68,48	64,78
Total	52,95	71,75	71,48	71,04	77,26	76,20	74,33	80,67	78,42	78,04	77,27	78,31	74,78

N°analyse (moles)	87	88	91	93	61	62	63	64	65	66	67	68	76
As	0,08	0,02	0,01	0,02	0,05	0,04	0,04	0,05	0,04	0,03	0,09	0,05	0,01
Al	0,01	0,03	0,03	0,04	0,02	0,05	0,04	0,03	0,02	0,03	0,03	0,05	0,09
Si	0,01	0,00	0,01	0,01	0,02	0,00	0,01	0,02	0,03	0,03	0,01	0,01	0,03
S	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,81	0,95	0,95	0,93	0,90	0,88	0,86	0,93	0,96	0,93	0,85	0,88	0,90
Total	0,94	1,00	1,00	0,99	1,00	0,98	0,95	1,04	1,06	1,03	0,98	1,01	1,04

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***RC***.

- ENGUIALÈS ***(a-FeOOH ou am-FeOOH)*** –

N°analyse (%at.)	78	79	80	81	82	83	90	92	93	96	99	87	88
As	1,00	7,84	8,88	5,71	4,22	1,29	1,64	0,53	2,43	2,23	2,12	2,76	1,90
Al	7,78	4,09	3,49	3,58	2,45	6,32	2,86	6,38	18,80	24,25	23,93	3,35	2,59
Si	1,01	3,97	3,59	1,40	2,40	1,51	1,51	50,33	21,35	19,74	20,10	1,26	1,05
S	0,36	2,93	4,56	0,94	0,94	0,41	0,23	0,06	0,72	0,75	0,70	0,15	0,21
K	0,10	1,41	1,95	0,20	0,27	0,06	0,10	1,00	3,33	0,11	0,11	0,04	0,03
Ca	0,00	0,11	0,32	0,31	0,13	0,13	0,23	0,00	0,13	0,10	0,12	0,41	0,32
Fe	66,37	51,26	49,59	59,23	51,11	66,84	68,43	31,79	35,09	36,14	34,41	64,53	67,72
Total	76,62	71,61	72,37	71,37	61,52	76,56	75,01	90,08	81,84	83,32	81,50	72,49	73,82

N°analyse (moles)	78	79	80	81	82	83	90	92	93	96	99	87	88
As	0,01	0,11	0,12	0,08	0,06	0,02	0,02	0,01	0,04	0,03	0,03	0,04	0,03
Al	0,10	0,06	0,05	0,05	0,03	0,08	0,04	0,10	0,29	0,34	0,34	0,04	0,04
Si	0,01	0,05	0,05	0,02	0,03	0,02	0,02	0,77	0,33	0,28	0,29	0,02	0,01
S	0,00	0,04	0,06	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
K	0,00	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Fe	0,89	0,69	0,67	0,79	0,69	0,89	0,93	0,49	0,54	0,51	0,49	0,87	0,92
Total	1,02	0,97	0,98	0,95	0,83	1,02	1,01	1,38	1,26	1,18	1,17	0,97	1,00

N°analyse (%at.)	89	91	94	119	120	121	122	125	128	132	133	134	136
As	2,99	2,33	3,89	2,76	3,54	2,98	3,05	0,48	1,14	2,07	2,43	0,76	0,96
Al	1,38	3,43	3,67	10,23	5,62	6,93	7,17	0,41	2,53	1,55	3,50	3,95	4,90
Si	1,47	0,78	1,74	1,40	0,61	2,85	2,85	0,61	0,36	0,45	0,05	0,20	0,06
S	0,97	0,24	0,17	0,39	0,74	0,66	1,08	0,54	0,52	0,48	0,64	0,48	0,12
K	0,46	0,00	0,00	0,15	0,16	0,32	0,46	0,00	0,28	0,00	0,27	0,11	0,19
Ca	0,00	0,36	0,42	0,13	0,24	0,03	0,20	0,06	0,00	0,00	0,10	0,00	0,13
Fe	54,73	67,62	63,31	61,60	66,39	63,28	64,19	74,01	72,04	72,20	73,18	72,71	70,29
Total	62,00	74,76	73,20	76,66	77,29	77,04	79,00	76,12	76,87	76,75	80,16	78,22	76,65

N°analyse (moles)	89	91	94	119	120	121	122	125	128	132	133	134	136
As	0,04	0,03	0,05	0,04	0,05	0,04	0,04	0,01	0,02	0,03	0,03	0,01	0,01
Al	0,02	0,05	0,05	0,14	0,08	0,10	0,10	0,01	0,03	0,02	0,05	0,05	0,07
Si	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,04	0,04	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
S	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
K	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,73	0,91	0,83	0,85	0,91	0,88	0,89	1,02	0,96	0,97	0,97	0,97	0,95
Total	0,83	1,00	0,96	1,06	1,06	1,07	1,10	1,05	1,02	1,03	1,06	1,04	1,04

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***RC***.

- ENGUIALÈS ***(a-FeOOH ou am-FeOOH)*** –

N°analyse (%at.)	99	100	101	102	105	107	109	107	108	109	110	112	113
As	2,35	3,00	4,08	3,83	4,77	4,08	3,27	3,24	2,37	2,15	2,72	5,51	3,19
Al	1,23	1,00	1,17	1,10	0,99	0,97	1,32	3,70	2,86	6,76	3,46	5,70	1,90
Si	0,13	0,34	0,14	0,33	0,15	0,18	0,01	0,34	0,42	0,52	0,35	0,45	0,50
S	0,05	0,10	0,24	0,08	0,21	0,18	0,17	0,13	0,02	0,25	0,23	0,13	0,22
K	0,11	0,15	0,03	0,06	0,06	0,00	0,07	0,17	0,23	0,18	0,15	0,10	0,08
Ca	0,10	0,33	0,11	0,53	0,17	0,11	0,11	0,40	0,19	0,51	0,34	0,37	0,36
Fe	69,24	65,30	62,33	64,00	60,25	62,56	64,60	68,10	71,18	67,86	70,65	63,49	64,37
Total	73,21	70,21	68,10	69,92	66,59	68,08	69,56	76,07	77,27	78,22	77,90	75,74	70,63

N°analyse (moles)	99	100	101	102	105	107	109	107	108	109	110	112	113
As	0,03	0,04	0,06	0,05	0,06	0,06	0,04	0,04	0,03	0,03	0,04	0,07	0,04
Al	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,05	0,04	0,09	0,05	0,08	0,02
Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01
S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Fe	0,96	0,90	0,85	0,88	0,82	0,86	0,89	0,89	0,95	0,85	0,93	0,85	0,82
Total	1,01	0,97	0,93	0,96	0,91	0,93	0,96	1,00	1,03	0,98	1,03	1,01	0,90

N°analyse (%at.)	114	115	116	117	118	103	104	106	108	110	111	112	113
As	3,04	2,23	3,91	1,37	3,55	2,73	2,45	2,22	2,73	1,76	1,34	1,63	1,60
Al	3,72	4,19	2,43	8,54	3,31	0,89	1,18	0,96	1,24	1,32	3,21	1,12	1,07
Si	0,40	0,30	0,42	0,26	0,29	0,24	0,34	0,34	0,17	0,81	1,15	0,16	0,18
S	0,07	0,10	0,20	0,34	0,61	0,13	0,03	0,17	0,11	0,11	0,09	0,09	0,14
K	0,02	0,00	0,01	0,00	0,22	0,07	0,12	0,04	0,01	0,33	0,23	0,11	0,07
Ca	0,65	0,39	0,27	0,33	0,17	0,06	0,30	0,24	0,12	0,04	0,21	0,03	0,06
Fe	69,55	70,45	65,76	65,35	69,10	64,35	67,73	67,84	61,13	68,05	62,59	69,30	69,88
Total	77,46	77,66	73,00	76,18	77,25	68,46	72,15	71,81	65,51	72,43	68,83	72,44	73,00

N°analyse (moles)	114	115	116	117	118	103	104	106	108	110	111	112	113
As	0,04	0,03	0,05	0,02	0,05	0,04	0,03	0,03	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02
Al	0,05	0,05	0,03	0,11	0,04	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,05	0,02	0,01
Si	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00
S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,91	0,92	0,86	0,81	0,91	0,89	0,94	0,94	0,84	0,95	0,88	0,96	0,97
Total	1,02	1,02	0,95	0,94	1,01	0,94	1,00	0,99	0,90	1,01	0,97	1,01	1,01

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***RC***.

- ENGUIALÈS ***(a-FeOOH ou am-FeOOH)*** –

N°analyse (%at.)	114	115	134	124	66	67	69	89	107	111	113	30	32
As	1,67	2,40	1,82	2,14	3,55	3,37	3,33	0,67	0,03	4,52	0,95	3,87	4,09
Al	0,89	1,08	6,28	9,30	1,17	1,28	1,20	0,85	0,26	1,12	0,83	0,00	0,00
Si	0,24	0,29	0,07	2,93	0,19	0,27	0,19	0,96	2,21	0,19	2,33	5,44	4,10
S	0,13	0,13	0,37	0,47	0,19	0,23	0,28	0,70	0,50	0,53	0,57	4,85	6,49
K	0,16	0,02	0,07	0,32	0,00	0,04	0,16	0,04	0,02	0,14	0,00	0,00	0,00
Ca	0,04	0,21	0,28	0,06	0,04	0,16	0,18	0,10	0,07	0,03	0,08	0,10	0,00
Fe	68,34	68,45	66,05	61,45	72,92	72,49	71,06	75,10	74,77	71,15	72,65	45,21	55,83
Total	71,48	72,59	74,95	76,68	78,06	77,84	76,40	78,42	77,86	77,69	77,41	59,46	70,51

N°analyse (moles)	114	115	134	124	66	67	69	89	107	111	113	30	32
As	0,02	0,03	0,03	0,03	0,05	0,05	0,05	0,01	0,00	0,06	0,01	0,05	0,06
Al	0,01	0,01	0,09	0,13	0,02	0,02	0,02	0,01	0,00	0,01	0,01		
Si	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,00	0,03	0,08	0,06
S	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,07	0,09
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,95	0,95	0,92	0,86	1,00	0,98	0,97	1,02	1,04	0,93	1,01	0,63	0,77
Total	0,99	1,00	1,04	1,07	1,07	1,05	1,04	1,07	1,09	1,01	1,08	0,83	0,97

N°analyse (%at.)	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
As	2,97	4,41	3,66	2,42	3,00	1,98	3,07	2,28	3,63	3,80	4,24	3,80	4,65
Al	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Si	13,93	0,72	3,55	2,31	0,56	0,28	0,37	0,13	0,31	8,46	1,95	4,55	0,33
S	4,24	6,42	5,05	8,92	8,94	8,50	5,21	4,68	7,78	7,25	8,25	10,06	8,03
K	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Ca	0,01	0,10	0,00	0,07	0,00	0,00	0,06	0,00	0,01	0,04	0,05	0,02	0,00
Fe	36,03	52,33	48,17	55,69	56,53	57,88	61,04	44,00	57,85	49,74	52,58	49,11	56,02
Total	57,17	63,97	60,44	69,40	69,02	68,63	69,75	51,10	69,59	69,29	67,07	67,53	69,03

N°analyse (moles)	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
As	0,04	0,06	0,05	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,05	0,05	0,06	0,05	0,06
Al	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Si	0,20	0,01	0,05	0,03	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,12	0,03	0,06	0,00
S	0,06	0,09	0,07	0,12	0,12	0,12	0,07	0,06	0,11	0,10	0,11	0,14	0,11
K	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,51	0,72	0,67	0,78	0,78	0,81	0,84	0,61	0,80	0,70	0,73	0,68	0,77
Total	0,82	0,88	0,84	0,97	0,96	0,96	0,96	0,71	0,96	0,97	0,93	0,94	0,95

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***RC***.

- ENGUIALÈS ***(a-FeOOH ou am-FeOOH)*** –

N°analyse (%at.)	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
As	3,27	3,95	2,86	3,22	3,31	3,77	3,40	2,83	3,53	3,63	3,05	2,84	5,26
Al	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Si	0,18	0,10	0,09	0,37	0,33	0,14	0,18	0,11	0,21	0,12	0,10	0,07	0,46
S	0,73	0,81	1,21	0,82	0,91	1,21	0,90	1,37	0,81	1,08	1,57	1,16	7,23
K	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Ca	0,06	0,01	0,01	0,02	0,02	0,05	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,06	0,01
Fe	67,64	67,04	68,01	69,75	68,03	67,87	67,86	66,99	67,34	63,30	67,52	67,37	57,80
Total	71,88	71,91	72,18	74,18	72,61	73,04	72,35	71,29	71,89	68,13	72,26	71,50	70,77

N°analyse (moles)	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
As	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,07
Al	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Si	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
S	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,10
K	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,91	0,90	0,90	0,95	0,92	0,89	0,90	0,88	0,91	0,84	0,89	0,89	0,79
Total	0,97	0,96	0,95	1,01	0,98	0,96	0,96	0,94	0,97	0,90	0,95	0,94	0,97

N°analyse (%at.)	72	73	74	87	88	90	91	92	93	94	95	96	97
As	3,62	3,13	3,72	2,01	3,29	2,71	3,60	1,64	2,49	2,05	1,89	3,15	2,14
Al	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Si	0,17	0,21	0,05	0,34	0,59	0,23	0,91	0,45	0,24	0,25	0,19	0,73	0,29
S	4,35	7,03	1,38	0,46	10,36	0,36	5,78	2,47	0,32	0,63	0,30	6,97	0,64
K	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Ca	0,02	0,03	0,01	0,08	0,10	0,08	0,13	0,10	0,02	0,01	0,02	0,18	0,09
Fe	41,74	62,22	67,09	59,17	46,06	68,61	37,20	44,98	70,40	70,31	71,07	49,88	69,75
Total	49,89	72,63	72,25	62,06	60,39	71,98	47,61	49,64	73,47	73,24	73,47	60,91	72,90

N°analyse (moles)	72	73	74	87	88	90	91	92	93	94	95	96	97
As	0,05	0,04	0,05	0,03	0,05	0,04	0,05	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03
Al	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
S	0,06	0,10	0,02	0,01	0,14	0,00	0,08	0,03	0,00	0,01	0,00	0,10	0,01
K	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,57	0,86	0,89	0,80	0,64	0,93	0,51	0,60	0,94	0,93	0,95	0,69	0,93
Total	0,68	1,01	0,95	0,84	0,84	0,97	0,65	0,67	0,98	0,97	0,99	0,84	0,98

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***RC***.

- ENGUIALÈS ***(a-FeOOH ou am-FeOOH)*** –

N°analyse (%at.)	98	99	100	101	104	105	107	108	109	111	112	113	115
As	0,62	2,42	4,13	2,09	3,21	4,25	3,26	2,72	1,81	3,57	4,22	2,90	4,22
Al	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Si	36,28	0,29	0,35	0,46	5,78	7,15	8,46	0,45	14,61	0,50	1,13	0,37	0,24
S	0,65	3,84	7,57	2,82	4,74	6,98	8,05	10,72	6,27	5,85	10,68	11,17	6,32
K	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Ca	0,69	0,06	0,07	0,08	0,35	0,08	0,00	0,05	0,06	0,17	0,07	0,09	0,04
Fe	18,95	46,99	62,77	43,23	60,58	49,65	42,71	44,92	40,78	55,44	51,46	55,29	49,99
Total	57,19	53,59	74,89	48,68	74,67	68,12	62,48	58,85	63,54	65,52	67,55	69,83	60,81

N°analyse (moles)	98	99	100	101	104	105	107	108	109	111	112	113	115
As	0,01	0,03	0,06	0,03	0,04	0,06	0,05	0,04	0,03	0,05	0,06	0,04	0,06
Al	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Si	0,56	0,00	0,00	0,01	0,08	0,10	0,12	0,01	0,21	0,01	0,02	0,01	0,00
S	0,01	0,05	0,10	0,04	0,07	0,10	0,11	0,15	0,09	0,08	0,15	0,16	0,09
K	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Ca	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,29	0,65	0,87	0,60	0,85	0,69	0,60	0,63	0,59	0,76	0,71	0,77	0,68
Total	0,88	0,74	1,03	0,67	1,04	0,95	0,88	0,82	0,91	0,90	0,94	0,97	0,83

N°analyse (%at.)	116	117	122	124	146	147	148	149	150	4	13	15	16
As	4,37	3,40	4,14	3,38	2,85	3,49	3,98	2,77	3,14	0,17	0,57	1,34	0,92
Al	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1,99	0,33	3,83	7,00
Si	0,35	0,55	0,50	3,29	14,11	0,20	1,33	0,66	1,56	0,32	0,49	0,36	2,30
S	6,33	5,24	11,58	14,88	10,61	6,08	8,11	3,47	4,45	0,86	0,56	0,80	0,99
K	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0,07	0,00	0,11	0,05
Ca	0,05	0,14	0,13	0,06	0,01	0,03	0,07	0,09	0,04	0,09	0,00	0,22	0,11
Fe	49,25	41,48	54,60	42,76	42,94	48,93	50,53	61,02	53,52	65,36	73,42	67,04	61,23
Total	60,35	50,81	70,96	64,37	70,51	58,74	64,00	68,02	62,70	68,86	75,38	73,71	72,59

N°analyse (moles)	116	117	122	124	146	147	148	149	150	4	13	15	16
As	0,06	0,05	0,06	0,05	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,00	0,01	0,02	0,01
Al	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0,03	0,00	0,05	0,10
Si	0,00	0,01	0,01	0,05	0,20	0,00	0,02	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,03
S	0,09	0,07	0,16	0,21	0,15	0,08	0,11	0,05	0,06	0,01	0,01	0,01	0,01
K	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,67	0,57	0,76	0,60	0,62	0,67	0,70	0,82	0,73	0,85	0,98	0,90	0,85
Total	0,83	0,69	0,98	0,90	1,01	0,81	0,88	0,92	0,86	0,89	1,01	0,99	1,00

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***RC***.

- ENGUIALÈS ***(a-FeOOH ou am-FeOOH)*** –

N°analyse (%at.)	57	40	58	59	62	70	85	86	87	88	89	90	91
As	2,45	3,34	2,55	3,12	3,81	4,48	6,94	5,26	6,27	5,84	5,02	4,20	3,71
Al	1,43	0,15	1,09	4,57	2,89	0,12	2,20	2,34	2,83	0,34	0,09	0,17	1,39
Si	2,78	0,25	2,56	4,08	3,21	0,12	2,17	2,65	3,66	2,25	6,55	0,39	1,80
S	11,32	4,03	10,71	7,47	9,59	7,95	8,27	5,87	7,42	7,21	6,01	11,37	11,94
K	1,63	0,00	1,02	1,00	1,92	0,06	0,89	0,74	1,40	0,38	0,22	1,09	1,76
Ca	0,16	0,22	0,10	0,22	0,12	0,12	0,05	0,06	0,00	0,10	0,10	0,16	0,20
Fe	52,40	48,97	52,16	49,24	47,79	52,42	49,61	40,84	45,21	58,20	49,16	47,64	50,68
Total	72,18	56,96	70,19	69,70	69,34	65,27	70,12	57,77	66,78	74,32	67,15	65,02	71,48

N°analyse (moles)	57	40	58	59	62	70	85	86	87	88	89	90	91
As	0,03	0,05	0,03	0,04	0,05	0,06	0,09	0,07	0,08	0,08	0,07	0,06	0,05
Al	0,02	0,00	0,01	0,06	0,04	0,00	0,03	0,03	0,04	0,00	0,00	0,00	0,02
Si	0,04	0,00	0,03	0,06	0,04	0,00	0,03	0,04	0,05	0,03	0,09	0,01	0,02
S	0,16	0,05	0,15	0,10	0,13	0,10	0,11	0,08	0,10	0,09	0,08	0,15	0,16
K	0,02	0,00	0,01	0,01	0,03	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00	0,01	0,02
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,72	0,66	0,71	0,68	0,66	0,68	0,67	0,55	0,60	0,76	0,67	0,64	0,69
Total	0,99	0,77	0,96	0,97	0,95	0,85	0,94	0,78	0,89	0,97	0,91	0,87	0,97

N°analyse (%at.)	92	96	93	94	95	97	98	103	102	104	105	106	116
As	3,73	4,65	3,49	3,30	5,28	4,22	5,83	6,89	5,28	5,63	5,36	6,56	3,06
Al	1,57	1,17	11,31	14,99	5,96	8,37	2,66	0,45	1,77	5,90	3,20	0,50	12,35
Si	4,30	1,20	11,40	14,22	6,54	8,98	3,34	0,93	1,62	6,01	2,35	0,90	11,43
S	12,12	14,80	7,81	5,76	6,58	8,11	6,75	5,15	7,93	7,91	3,57	5,18	8,69
K	1,62	1,49	3,32	4,79	1,66	2,67	1,26	0,38	0,71	2,21	1,09	0,41	4,27
Ca	0,09	0,09	0,13	0,07	0,00	0,08	0,10	0,07	0,07	0,00	0,00	0,01	0,11
Fe	51,77	48,59	41,84	34,02	44,51	44,92	43,85	46,24	48,07	47,33	26,85	37,80	39,44
Total	75,21	71,99	79,30	77,15	70,53	77,35	63,79	60,11	65,45	74,98	42,43	51,37	79,33

N°analyse (moles)	92	96	93	94	95	97	98	103	102	104	105	106	116
As	0,05	0,06	0,05	0,05	0,07	0,06	0,08	0,09	0,07	0,08	0,07	0,09	0,04
Al	0,02	0,02	0,16	0,23	0,08	0,12	0,04	0,01	0,02	0,08	0,04	0,01	0,18
Si	0,06	0,02	0,16	0,21	0,09	0,12	0,05	0,01	0,02	0,08	0,03	0,01	0,16
S	0,17	0,20	0,11	0,09	0,09	0,11	0,09	0,07	0,10	0,11	0,05	0,07	0,12
K	0,02	0,02	0,05	0,07	0,02	0,04	0,02	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	0,06
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,71	0,65	0,60	0,51	0,62	0,62	0,60	0,61	0,63	0,66	0,37	0,50	0,57
Total	1,03	0,96	1,14	1,17	0,99	1,06	0,87	0,80	0,85	1,05	0,58	0,68	1,14

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***RC***.

- ENGUIALÈS ***(a-FeOOH ou am-FeOOH)*** –

N°analyse (%at.)	118	1	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
As	3,20	4,95	3,11	4,57	3,20	4,61	7,25	2,97	6,99	6,79	3,47	2,42	5,36
Al	6,68	2,30	0,64	1,45	1,51	0,37	0,35	4,96	0,17	0,33	1,32	1,33	1,10
Si	7,04	2,26	1,04	1,16	1,77	0,61	0,20	7,57	0,24	0,23	2,09	1,54	1,73
S	7,65	7,62	10,79	8,73	13,46	12,64	6,17	10,86	6,79	6,96	13,13	18,02	14,56
K	2,51	0,76	1,15	0,56	2,57	1,73	0,01	2,45	0,16	0,00	2,18	4,40	2,84
Ca	0,00	0,03	0,04	0,14	0,00	0,05	0,00	0,04	0,07	0,00	0,00	0,03	0,01
Fe	44,23	52,85	57,67	58,19	53,22	55,42	57,29	48,28	62,10	60,36	54,32	50,16	54,12
Total	71,31	70,78	74,43	74,81	75,74	75,42	71,26	77,14	76,52	74,67	76,51	77,90	79,72

N°analyse (moles)	118	1	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
As	0,05	0,07	0,04	0,06	0,04	0,06	0,10	0,04	0,09	0,09	0,05	0,03	0,07
Al	0,09	0,03	0,01	0,02	0,02	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,02	0,02	0,01
Si	0,10	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01	0,00	0,11	0,00	0,00	0,03	0,02	0,02
S	0,11	0,10	0,14	0,12	0,18	0,17	0,08	0,15	0,09	0,09	0,18	0,25	0,20
K	0,04	0,01	0,02	0,01	0,04	0,02	0,00	0,03	0,00	0,00	0,03	0,06	0,04
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,62	0,72	0,77	0,78	0,73	0,74	0,76	0,67	0,82	0,80	0,74	0,68	0,73
Total	1,01	0,96	1,00	1,01	1,03	1,01	0,94	1,08	1,01	0,99	1,04	1,06	1,07

N°analyse (%at.)	16	21	22	23	24	25	29	37	45	40	50	51	53
As	2,65	4,23	7,69	7,96	9,02	7,50	3,73	3,14	3,58	3,10	6,51	5,60	3,49
Al	3,61	2,97	1,19	0,01	0,47	0,30	0,04	1,24	4,33	3,75	0,50	3,42	2,39
Si	4,12	4,15	2,07	0,28	0,41	0,31	0,19	1,54	0,03	0,20	0,38	3,68	3,10
S	15,04	14,63	10,95	5,86	5,81	5,68	2,57	9,92	0,39	0,62	8,65	14,50	15,74
K	3,81	3,17	1,52	0,00	0,00	0,00	0,06	0,70	0,00	0,04	0,31	2,55	2,52
Ca	0,05	0,00	0,08	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	0,14	0,08	0,00	0,00	0,00
Fe	49,98	50,08	51,38	60,53	62,68	63,41	17,30	59,56	68,39	69,81	62,08	49,88	52,21
Total	79,26	79,24	74,89	74,65	78,51	77,20	23,89	76,10	76,86	77,60	78,42	79,63	79,45

N°analyse (moles)	16	21	22	23	24	25	29	37	45	40	50	51	53
As	0,04	0,06	0,10	0,11	0,12	0,10	0,05	0,04	0,05	0,04	0,08	0,08	0,05
Al	0,05	0,04	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,06	0,05	0,01	0,05	0,03
Si	0,06	0,06	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,05	0,04
S	0,21	0,20	0,14	0,08	0,08	0,07	0,03	0,13	0,00	0,01	0,11	0,20	0,21
K	0,05	0,04	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,69	0,69	0,68	0,80	0,82	0,84	0,22	0,81	0,87	0,91	0,81	0,68	0,71
Total	1,09	1,09	0,99	0,99	1,03	1,02	0,30	1,03	0,98	1,01	1,02	1,08	1,08

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***RC***.

- ENGUIALÈS ***(a-FeOOH ou am-FeOOH)*** –

N°analyse (%at.)	54	55	56	128	130	134	2	3	4	6	7	8	116
As	5,51	4,20	4,94	5,42	8,18	8,72	0,99	0,99	1,52	1,18	0,53	1,21	1,03
Al	0,37	1,21	1,38	2,83	0,15	0,05	9,66	18,81	15,31	18,44	21,91	18,74	3,68
Si	0,82	1,93	1,61	3,58	0,34	0,41	7,32	18,75	13,66	17,19	21,76	16,26	1,03
S	14,64	12,82	13,56	12,17	11,46	8,89	0,19	0,09	0,11	0,28	0,22	0,42	0,12
K	1,57	2,06	2,05	2,25	1,47	0,38	2,01	4,91	3,02	4,12	5,93	4,33	0,02
Ca	0,00	0,00	0,06	0,07	0,09	0,00	0,15	0,16	0,20	0,18	0,00	0,19	0,13
Fe	57,65	55,58	54,68	45,98	47,20	42,24	57,51	38,91	47,80	40,72	34,86	43,17	64,10
Total	80,56	77,79	78,28	72,31	68,88	60,69	77,83	82,63	81,62	82,11	85,20	84,32	70,11

N°analyse (moles)	54	55	56	128	130	134	2	3	4	6	7	8	116
As	0,07	0,06	0,07	0,07	0,11	0,11	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01
Al	0,00	0,02	0,02	0,04	0,00	0,00	0,14	0,29	0,22	0,27	0,34	0,28	0,05
Si	0,01	0,03	0,02	0,05	0,00	0,01	0,10	0,29	0,20	0,25	0,34	0,25	0,01
S	0,19	0,17	0,18	0,17	0,15	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
K	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,00	0,03	0,07	0,04	0,06	0,09	0,07	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,77	0,75	0,74	0,62	0,62	0,55	0,81	0,59	0,70	0,60	0,55	0,65	0,90
Total	1,07	1,05	1,06	0,98	0,90	0,79	1,10	1,26	1,19	1,21	1,33	1,27	0,99

N°analyse (%at.)	117	118	119	120	121	122	123	124	38	44	45	42
As	0,55	1,10	0,65	0,69	3,86	0,55	0,32	0,71	1,22	0,52	4,04	4,47
Al	8,30	4,28	10,34	8,31	1,89	9,98	9,26	6,31	16,52	21,99	18,72	5,13
Si	1,41	1,06	9,01	1,20	0,79	5,26	7,16	0,92	14,20	20,46	19,76	0,93
S	0,47	0,27	0,30	0,27	0,50	0,37	0,31	0,35	0,23	0,18	0,54	0,83
K	0,03	0,09	1,01	0,03	0,21	0,89	0,13	0,01	3,53	5,21	5,63	0,46
Ca	0,00	0,12	0,17	0,04	0,35	0,09	0,10	0,05	0,09	0,07	0,14	0,34
Fe	56,88	62,20	47,40	56,56	51,10	53,45	52,81	46,70	48,11	35,48	35,39	64,92
Total	67,64	69,12	68,86	67,10	58,69	70,60	70,08	55,05	83,91	83,91	84,22	77,07

N°analyse (moles)	117	118	119	120	121	122	123	124	38	44	45	42
As	0,01	0,02	0,01	0,01	0,05	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,06	0,06
Al	0,12	0,06	0,15	0,12	0,03	0,15	0,14	0,09	0,24	0,34	0,28	0,07
Si	0,02	0,01	0,13	0,02	0,01	0,08	0,10	0,01	0,21	0,32	0,29	0,01
S	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01
K	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,05	0,08	0,08	0,01
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,82	0,88	0,71	0,82	0,70	0,79	0,77	0,67	0,71	0,55	0,52	0,85
Total	0,98	0,98	1,03	0,97	0,81	1,04	1,03	0,79	1,24	1,30	1,24	1,01

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***RC***.

- ENGUIALÈS ***(a-FeOOH ou am-FeOOH)*** –

N°analyse (%at.)	52	53	54	55
As	5,62	5,80	4,68	4,42
Al	.	.	.	.
Si	2,51	4,16	10,01	0,41
S	11,26	7,39	6,83	3,97
K	.	.	.	.
Ca	0,00	0,00	0,03	0,09
Fe	45,80	46,60	39,75	39,69
Total	65,19	63,94	61,31	48,58

N°analyse (moles)	52	53	54	55
As	0,08	0,08	0,07	0,06
Al	.	.	.	.
Si	0,03	0,06	0,14	0,01
S	0,16	0,10	0,10	0,05
K	.	.	.	.
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,63	0,64	0,56	0,54
Total	0,90	0,88	0,86	0,66

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***Rés***.

- ENGUIALÈS ***(am-$Fe_2(AsO_4).nH_2O$)*** –

N°analyse (%at.)	5	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
As	16,03	9,32	20,79	24,88	7,00	10,17	18,83	8,21	6,63	10,74	16,04	14,43	16,15
Al	5,34	19,68	0,37	0,39	23,47	15,46	3,34	20,56	12,95	8,26	6,24	8,80	1,50
Si	5,25	21,68	0,90	1,25	23,81	18,73	3,41	22,65	40,08	10,33	7,17	8,85	14,90
S	0,96	2,35	2,03	1,37	0,70	1,29	2,61	2,05	0,98	4,03	1,37	2,62	2,48
K	2,12	4,70	1,18	1,23	6,75	4,36	1,86	5,56	0,65	3,39	2,01	3,06	1,19
Ca	0,93	0,42	0,44	0,68	0,26	0,36	0,66	0,10	0,09	0,28	0,49	0,56	0,33
Fe	41,46	22,64	40,05	41,78	17,50	21,88	35,99	23,23	20,16	36,88	30,83	30,83	33,91
Total	72,10	80,78	65,76	71,57	79,49	72,24	66,71	82,37	81,53	73,91	64,15	69,15	70,46

N°analyse (moles)	5	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
As	0,21	0,14	0,26	0,30	0,11	0,15	0,23	0,12	0,10	0,15	0,21	0,19	0,21
Al	0,07	0,29	0,00	0,00	0,37	0,23	0,04	0,31	0,19	0,12	0,08	0,12	0,02
Si	0,07	0,32	0,01	0,02	0,37	0,28	0,04	0,34	0,59	0,14	0,09	0,12	0,19
S	0,01	0,04	0,03	0,02	0,01	0,02	0,03	0,03	0,01	0,06	0,02	0,03	0,03
K	0,03	0,07	0,01	0,01	0,11	0,06	0,02	0,08	0,01	0,05	0,03	0,04	0,02
Ca	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
Fe	0,54	0,34	0,50	0,51	0,27	0,32	0,45	0,35	0,30	0,51	0,39	0,41	0,44
Total	0,94	1,20	0,82	0,87	1,24	1,07	0,83	1,24	1,21	1,03	0,82	0,92	0,92

N°analyse (%at.)	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
As	6,76	15,17	14,74	14,57	19,73	18,63	10,02	11,68	7,15	13,01	17,11	15,65	12,74
Al	9,03	10,84	9,69	14,17	4,13	2,44	17,59	13,48	8,04	3,09	4,06	8,83	11,72
Si	37,25	11,03	9,17	14,69	4,56	16,42	19,47	14,84	50,70	23,37	6,81	13,41	11,90
S	1,19	1,97	2,50	2,09	1,14	2,35	2,56	2,83	0,66	2,00	1,80	2,19	2,43
K	2,93	3,98	3,76	4,31	1,69	1,53	6,06	5,00	1,26	1,80	2,21	2,70	2,80
Ca	0,18	0,34	0,40	0,35	0,94	0,87	0,51	0,62	0,41	0,85	0,64	0,55	0,58
Fe	18,77	31,50	32,40	29,38	40,14	35,38	23,39	27,49	17,85	29,52	29,71	28,77	30,88
Total	76,10	74,85	72,66	79,56	72,33	77,62	79,59	75,94	86,08	73,64	62,34	72,10	73,04

N°analyse (moles)	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
As	0,10	0,21	0,20	0,20	0,25	0,24	0,15	0,17	0,11	0,18	0,22	0,21	0,18
Al	0,13	0,15	0,13	0,20	0,05	0,03	0,26	0,19	0,12	0,04	0,05	0,12	0,16
Si	0,55	0,15	0,13	0,21	0,06	0,21	0,29	0,21	0,77	0,32	0,09	0,18	0,17
S	0,02	0,03	0,03	0,03	0,01	0,03	0,04	0,04	0,01	0,03	0,02	0,03	0,03
K	0,04	0,05	0,05	0,06	0,02	0,02	0,09	0,07	0,02	0,02	0,03	0,04	0,04
Ca	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Fe	0,28	0,43	0,45	0,41	0,51	0,46	0,35	0,40	0,27	0,40	0,38	0,39	0,43
Total	1,13	1,02	1,00	1,12	0,92	1,01	1,19	1,09	1,30	1,01	0,79	0,98	1,01

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***Rés***.

- ENGUIALÈS ***(am-$Fe_2(AsO_4).nH_2O$)*** –

N°analyse (%at.)	43	44	45	46	49	50	51	52	53	54	55	56	57
As	10,76	16,59	11,92	11,47	17,87	12,23	15,38	8,38	12,66	15,97	9,67	13,77	12,17
Al	14,25	4,12	14,01	19,51	2,85	17,58	6,91	20,28	14,90	2,83	9,26	7,30	16,76
Si	19,77	5,97	14,48	21,28	5,43	18,37	6,78	27,35	14,71	3,83	31,49	5,77	18,11
S	1,33	2,57	2,38	0,30	3,35	1,53	1,70	1,22	1,55	1,90	1,58	1,86	0,73
K	2,95	2,17	2,67	4,86	2,08	4,77	2,37	6,88	4,32	1,60	2,31	3,13	4,76
Ca	0,49	1,24	0,54	0,84	0,74	0,31	0,49	0,35	0,32	0,68	0,42	0,67	0,88
Fe	28,34	38,31	27,52	23,17	41,85	24,47	32,64	18,98	27,03	36,36	23,49	32,26	23,46
Total	77,88	70,96	73,52	81,44	74,16	79,26	66,26	83,43	75,50	63,17	78,22	64,77	76,85

N°analyse (moles)	43	44	45	46	49	50	51	52	53	54	55	56	57
As	0,15	0,21	0,17	0,17	0,23	0,18	0,20	0,13	0,18	0,20	0,14	0,18	0,18
Al	0,20	0,05	0,20	0,29	0,04	0,25	0,09	0,31	0,21	0,04	0,13	0,10	0,24
Si	0,28	0,08	0,20	0,31	0,07	0,26	0,09	0,42	0,21	0,05	0,46	0,08	0,26
S	0,02	0,03	0,03	0,00	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
K	0,04	0,03	0,04	0,07	0,03	0,07	0,03	0,11	0,06	0,02	0,03	0,04	0,07
Ca	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
Fe	0,40	0,49	0,39	0,34	0,54	0,35	0,43	0,29	0,38	0,45	0,34	0,43	0,34
Total	1,09	0,91	1,04	1,20	0,96	1,14	0,87	1,28	1,07	0,78	1,14	0,87	1,11

N°analyse (%at.)	58	59	60	131	132	133	134	136	137	138	139	140	199
As	10,09	10,09	10,42	22,44	13,02	16,55	9,61	15,14	15,15	15,08	20,18	8,40	7,48
Al	9,36	18,80	21,30	1,56	11,62	2,23	8,74	5,66	7,75	10,84	8,15	22,60	11,07
Si	9,88	20,02	22,40	0,58	13,19	1,48	9,49	0,58	12,21	13,43	8,27	24,35	22,95
S	1,93	1,17	1,64	2,09	2,47	2,47	4,53	1,11	0,83	2,31	1,92	1,65	0,80
K	2,96	5,73	5,70	1,62	4,27	1,62	3,13	0,36	0,40	2,81	2,59	7,05	6,10
Ca	0,92	0,60	0,38	0,32	0,43	0,83	0,31	0,59	1,11	1,29	0,64	0,72	0,38
Fe	32,93	22,28	21,68	45,31	26,97	42,28	40,77	55,50	33,90	30,13	34,68	17,66	18,92
Total	68,06	78,70	83,51	73,91	71,96	67,45	76,59	78,95	71,36	75,89	76,42	82,44	67,69

N°analyse (moles)	58	59	60	131	132	133	134	136	137	138	139	140	199
As	0,13	0,15	0,16	0,28	0,18	0,21	0,13	0,20	0,20	0,20	0,27	0,13	0,12
Al	0,12	0,27	0,32	0,02	0,16	0,03	0,12	0,07	0,10	0,15	0,11	0,35	0,17
Si	0,13	0,29	0,34	0,01	0,19	0,02	0,13	0,01	0,16	0,18	0,11	0,38	0,35
S	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,06	0,01	0,01	0,03	0,03	0,03	0,01
K	0,04	0,08	0,09	0,02	0,06	0,02	0,04	0,00	0,01	0,04	0,03	0,11	0,09
Ca	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
Fe	0,43	0,32	0,33	0,56	0,38	0,53	0,56	0,73	0,45	0,41	0,46	0,28	0,29
Total	0,89	1,15	1,26	0,92	1,01	0,84	1,06	1,04	0,94	1,03	1,01	1,29	1,04

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***Rés***.

- ENGUIALÈS ***(am-$Fe_2(AsO_4).nH_2O$)*** –

N°analyse (%at.)	201	202	203	204	8	9	10	11	12	13	14	15	16
As	17,98	16,46	12,54	11,14	15,80	2,12	25,01	23,37	25,21	23,57	23,83	6,06	21,56
Al	0,03	0,00	4,47	3,85	6,54	26,18	0,00	0,66	0,00	0,07	1,09	23,73	0,18
Si	0,55	1,11	9,98	7,10	8,53	30,72	0,61	0,77	0,29	0,38	2,15	19,23	0,40
S	1,21	1,02	1,08	0,64	2,38	0,07	2,83	1,81	3,12	3,24	2,42	0,72	2,13
K	1,44	1,07	2,23	1,82	2,04	7,91	1,11	1,35	1,12	1,50	1,22	0,57	1,14
Ca	0,44	1,04	0,95	0,72	0,24	0,13	0,75	0,46	0,60	0,47	0,41	0,35	0,59
Fe	35,97	38,64	30,76	33,09	23,88	5,57	43,44	40,52	42,12	41,27	40,19	30,26	38,74
Total	57,62	59,34	62,00	58,37	59,42	72,69	73,75	68,95	72,45	70,52	71,31	80,91	64,74

N°analyse (moles)	201	202	203	204	8	9	10	11	12	13	14	15	16
As	0,23	0,21	0,17	0,15	0,21	0,04	0,31	0,29	0,31	0,29	0,29	0,07	0,25
Al	0,00	0,00	0,06	0,05	0,09	0,45	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,26	0,00
Si	0,01	0,01	0,14	0,10	0,11	0,52	0,01	0,01	0,00	0,00	0,03	0,21	0,00
S	0,02	0,01	0,01	0,01	0,03	0,00	0,03	0,02	0,04	0,04	0,03	0,01	0,03
K	0,02	0,01	0,03	0,02	0,03	0,14	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
Ca	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01
Fe	0,45	0,49	0,42	0,45	0,32	0,10	0,53	0,50	0,51	0,51	0,49	0,33	0,46
Total	0,73	0,76	0,85	0,79	0,80	1,24	0,90	0,85	0,88	0,87	0,88	0,89	0,76

N°analyse (%at.)	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
As	25,46	24,19	24,44	19,44	24,59	24,69	25,01	24,60	21,93	10,35	21,74	23,56	24,48
Al	0,04	0,13	0,11	1,72	0,00	0,25	0,17	0,47	0,78	16,25	6,37	0,03	0,23
Si	0,22	0,59	0,13	2,17	0,40	0,52	0,37	1,50	1,48	17,09	6,83	0,11	0,17
S	2,11	2,42	2,73	5,51	2,89	2,19	2,38	2,08	1,96	2,61	1,61	3,55	2,90
K	1,08	1,36	1,83	2,41	1,15	1,25	1,07	1,13	1,17	4,65	1,46	1,46	1,42
Ca	0,41	0,52	0,35	0,57	0,80	0,60	0,47	1,05	1,07	0,13	0,51	0,46	0,39
Fe	42,26	40,84	39,81	39,07	40,31	40,83	39,35	41,12	38,87	21,64	39,17	39,86	42,59
Total	71,57	70,05	69,39	70,88	70,15	70,32	68,81	71,95	67,25	72,72	77,69	69,04	72,17

N°analyse (moles)	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
As	0,31	0,28	0,30	0,25	0,30	0,30	0,31	0,30	0,27	0,15	0,28	0,29	0,30
Al	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,24	0,08	0,00	0,00
Si	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00	0,01	0,00	0,02	0,02	0,25	0,09	0,00	0,00
S	0,03	0,03	0,03	0,07	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02	0,04	0,02	0,04	0,04
K	0,01	0,02	0,02	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,07	0,02	0,02	0,02
Ca	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00
Fe	0,52	0,48	0,49	0,50	0,49	0,50	0,48	0,50	0,48	0,31	0,51	0,49	0,52
Total	0,87	0,82	0,85	0,91	0,85	0,86	0,84	0,87	0,82	1,05	1,01	0,84	0,89

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***Rés***.

- ENGUIALÈS ***(am-$Fe_2(AsO_4).nH_2O$)*** –

N°analyse (%at.)	30	31	32	34	35	37	39	40	41	43	46	47	49
As	19,81	22,96	25,51	20,68	25,20	23,22	22,75	12,48	4,93	13,94	23,21	22,33	25,89
Al	7,33	0,78	0,17	4,11	0,51	1,52	2,53	5,36	27,25	10,53	0,09	0,00	0,00
Si	9,11	1,23	0,18	6,07	0,87	2,44	2,18	7,26	29,80	12,17	0,33	0,29	0,62
S	2,59	3,42	3,50	2,85	2,46	2,84	2,55	8,69	0,53	2,54	2,22	3,95	2,18
K	1,75	1,66	1,77	2,50	1,33	1,23	0,95	4,22	8,67	5,12	1,02	1,31	1,00
Ca	0,45	0,39	0,24	0,11	0,59	0,38	0,41	0,20	0,12	0,24	0,50	0,17	0,71
Fe	35,19	41,56	40,15	35,24	40,24	41,83	38,39	35,22	10,84	26,88	43,45	40,62	43,85
Total	76,23	72,00	71,52	71,56	71,19	73,47	69,76	73,43	82,15	71,43	70,83	68,68	74,25

N°analyse (moles)	30	31	32	34	35	37	39	40	41	43	46	47	49
As	0,22	0,29	0,31	0,27	0,31	0,29	0,29	0,17	0,08	0,18	0,29	0,28	0,31
Al	0,08	0,01	0,00	0,05	0,01	0,02	0,03	0,07	0,42	0,14	0,00	0,00	0,00
Si	0,10	0,02	0,00	0,08	0,01	0,03	0,03	0,10	0,46	0,16	0,00	0,00	0,01
S	0,03	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,03	0,12	0,01	0,03	0,03	0,05	0,03
K	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,06	0,14	0,07	0,01	0,02	0,01
Ca	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01
Fe	0,39	0,52	0,49	0,45	0,49	0,52	0,48	0,49	0,17	0,35	0,53	0,50	0,53
Total	0,85	0,90	0,88	0,92	0,87	0,91	0,88	1,02	1,28	0,92	0,87	0,85	0,89

N°analyse (%at.)	52	53	54	56	57	58	60	61	62	63	64	65	66
As	16,18	24,17	21,07	23,87	23,59	25,29	11,36	23,49	19,67	20,72	22,88	22,74	24,22
Al	0,00	0,00	0,31	0,00	0,00	0,02	2,33	0,00	0,00	0,18	0,51	0,00	0,04
Si	0,36	0,48	0,24	0,39	0,17	0,11	0,26	0,20	0,23	0,37	0,21	0,00	0,17
S	3,81	2,33	3,26	2,70	3,12	3,36	2,29	2,81	3,98	4,23	3,50	4,06	5,13
K	0,81	1,25	1,20	1,01	1,14	1,75	0,54	1,77	1,35	1,22	1,29	1,63	1,62
Ca	0,22	0,41	0,32	0,71	0,25	0,19	0,27	0,31	0,09	0,17	0,19	0,11	0,22
Fe	35,83	43,88	46,41	41,89	39,40	38,66	53,27	38,55	35,00	35,85	43,39	38,59	35,54
Total	57,22	72,51	72,81	70,57	67,66	69,37	70,32	67,13	60,31	62,73	71,97	67,12	66,95

N°analyse (moles)	52	53	54	56	57	58	60	61	62	63	64	65	66
As	0,20	0,30	0,26	0,29	0,29	0,31	0,15	0,29	0,24	0,26	0,28	0,28	0,30
Al	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Si	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	0,05	0,03	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,05	0,05	0,04	0,05	0,06
K	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Ca	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,45	0,55	0,58	0,51	0,49	0,48	0,69	0,48	0,43	0,44	0,54	0,48	0,44
Total	0,72	0,90	0,90	0,86	0,83	0,85	0,90	0,83	0,74	0,78	0,89	0,84	0,82

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***Rés***.

- ENGUIALÈS ***(am-$Fe_2(AsO_4).nH_2O$)*** –

N°analyse (%at.)	68	69	70	72	74	77	78	81	84	86	87	88	89
As	25,32	25,90	25,59	26,74	24,91	27,64	27,87	23,95	24,01	27,72	24,09	16,74	23,74
Al	0,78	0,20	0,00	0,13	0,28	0,18	0,08	1,08	0,12	0,26	0,04	0,25	0,18
Si	0,75	0,10	0,03	0,11	0,09	0,22	0,12	1,55	0,02	0,04	0,22	0,64	0,27
S	3,69	3,96	6,00	3,49	5,55	2,88	2,03	2,49	5,57	3,00	3,92	3,96	3,77
K	1,59	1,74	2,01	2,16	1,80	1,92	2,16	1,99	1,79	2,19	1,88	1,25	1,62
Ca	0,22	0,21	0,18	0,18	0,24	0,21	0,36	0,32	0,31	0,27	0,49	0,23	0,27
Fe	38,67	34,58	34,89	39,27	36,16	37,82	38,69	38,76	31,63	37,83	38,61	36,29	40,84
Total	71,01	66,69	68,71	72,08	69,03	70,87	71,30	70,13	63,45	71,31	69,24	59,36	70,69

N°analyse (moles)	68	69	70	72	74	77	78	81	84	86	87	88	89
As	0,31	0,32	0,32	0,33	0,30	0,33	0,31	0,30	0,29	0,34	0,30	0,21	0,29
Al	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Si	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
S	0,05	0,05	0,07	0,04	0,07	0,03	0,02	0,03	0,07	0,04	0,05	0,05	0,05
K	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Fe	0,48	0,42	0,43	0,48	0,44	0,46	0,43	0,48	0,38	0,46	0,48	0,44	0,50
Total	0,88	0,81	0,85	0,88	0,84	0,85	0,80	0,87	0,77	0,87	0,86	0,73	0,87

N°analyse (%at.)	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	102	104	106
As	23,13	23,63	22,33	24,98	24,27	19,47	22,58	13,35	22,50	21,73	21,15	17,47	21,31
Al	0,18	0,02	0,33	0,00	0,28	0,11	0,70	13,86	1,62	2,81	0,05	6,73	0,00
Si	0,23	0,30	2,24	0,34	0,83	0,48	0,45	16,57	2,40	3,21	0,00	7,64	0,09
S	2,81	3,11	3,31	2,82	2,82	3,57	4,50	2,00	4,03	3,05	4,49	3,11	4,74
K	1,62	1,13	1,36	1,24	1,33	1,92	2,05	4,25	2,66	2,44	1,96	3,62	2,29
Ca	0,15	0,22	0,42	0,39	0,53	0,26	0,11	0,44	0,42	0,42	0,14	0,51	0,21
Fe	40,49	42,19	39,10	39,98	39,80	36,19	43,06	24,81	39,46	37,31	40,17	34,01	40,00
Total	68,60	70,60	69,11	69,75	69,87	62,00	73,45	75,28	73,08	70,96	67,96	73,10	68,64

N°analyse (moles)	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	102	104	106
As	0,28	0,29	0,22	0,31	0,30	0,23	0,27	0,19	0,29	0,27	0,26	0,23	0,26
Al	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,20	0,02	0,04	0,00	0,09	0,00
Si	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,24	0,03	0,04	0,00	0,10	0,00
S	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04	0,05	0,03	0,05	0,04	0,06	0,04	0,06
K	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,06	0,03	0,03	0,02	0,05	0,03
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00
Fe	0,50	0,52	0,38	0,49	0,49	0,43	0,51	0,36	0,50	0,46	0,50	0,45	0,50
Total	0,84	0,87	0,67	0,85	0,86	0,73	0,87	1,08	0,93	0,88	0,85	0,98	0,85

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***Rés***.

- ENGUIALÈS ***(am-$Fe_2(AsO_4).nH_2O$)*** –

N°analyse (%at.)	107	108	109	110	113	114	115	138	139	140	142	143	144
As	19,02	21,94	19,56	13,37	23,36	23,88	6,62	20,08	23,24	14,78	22,69	25,03	23,38
Al	0,33	0,45	5,21	11,63	0,11	0,02	5,89	0,48	1,41	6,32	0,28	0,28	0,06
Si	0,40	0,76	7,89	15,38	0,60	0,27	60,13	9,24	2,34	6,87	0,37	0,28	0,11
S	6,42	4,68	2,98	2,31	3,65	4,14	1,38	3,28	2,51	3,40	3,27	3,12	1,75
K	2,57	1,14	3,05	3,60	2,10	2,46	2,41	1,31	1,38	1,60	0,84	1,68	1,53
Ca	0,12	0,46	0,13	0,30	0,83	0,00	0,26	0,28	0,31	0,39	0,23	0,15	0,26
Fe	40,91	38,82	32,76	28,42	40,28	40,41	12,71	35,52	40,70	33,23	41,64	39,53	34,98
Total	69,76	68,25	71,56	75,00	70,94	71,19	89,41	70,19	71,89	66,59	69,31	70,08	62,07

N°analyse (moles)	107	108	109	110	113	114	115	138	139	140	142	143	144
As	0,24	0,26	0,26	0,15	0,28	0,30	0,08	0,26	0,27	0,20	0,28	0,31	0,28
Al	0,00	0,01	0,07	0,13	0,00	0,00	0,07	0,01	0,02	0,08	0,00	0,00	0,00
Si	0,01	0,01	0,10	0,17	0,01	0,00	0,74	0,12	0,03	0,09	0,00	0,00	0,00
S	0,08	0,05	0,04	0,03	0,04	0,05	0,02	0,04	0,03	0,05	0,04	0,04	0,02
K	0,03	0,01	0,04	0,04	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02
Ca	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Fe	0,52	0,45	0,43	0,32	0,48	0,50	0,16	0,45	0,48	0,44	0,52	0,49	0,42
Total	0,89	0,80	0,94	0,85	0,84	0,88	1,09	0,90	0,84	0,89	0,86	0,86	0,75

N°analyse (%at.)	145	146	2	3	7	8	10	13	14	15	16	17	18
As	24,98	22,94	12,28	14,32	20,78	16,56	20,20	18,80	16,04	18,16	11,01	16,38	11,84
Al	0,00	0,17	4,88	0,53	0,62	4,93	1,67	8,13	4,63	4,91	14,33	6,19	8,24
Si	0,08	0,39	12,03	0,98	3,77	8,33	2,15	10,32	7,60	7,17	16,60	6,81	12,78
S	4,26	3,68	1,11	1,94	2,36	2,50	2,57	3,17	3,92	4,03	3,67	5,13	4,12
K	2,27	1,35	1,66	0,49	0,44	1,61	0,95	2,63	2,09	2,21	4,15	3,09	3,04
Ca	0,33	0,45	0,16	0,05	0,26	0,14	0,07	0,16	0,19	0,24	0,14	0,07	0,09
Fe	39,55	40,11	28,18	30,36	36,94	30,68	34,26	33,73	40,03	37,72	28,22	36,21	27,63
Total	71,47	69,10	60,30	48,67	65,17	64,76	61,87	76,93	74,49	74,44	78,13	73,88	67,73

N°analyse (moles)	145	146	2	3	7	8	10	13	14	15	16	17	18
As	0,31	0,27	0,17	0,18	0,25	0,22	0,25	0,25	0,22	0,24	0,16	0,22	0,17
Al	0,00	0,00	0,07	0,01	0,01	0,07	0,02	0,11	0,06	0,06	0,21	0,08	0,12
Si	0,00	0,00	0,17	0,01	0,05	0,11	0,03	0,14	0,10	0,09	0,25	0,09	0,18
S	0,05	0,04	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04	0,05	0,05	0,05	0,07	0,06
K	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,03	0,03	0,03	0,06	0,04	0,04
Ca	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,49	0,47	0,39	0,39	0,45	0,41	0,43	0,45	0,54	0,50	0,42	0,48	0,39
Total	0,88	0,81	0,83	0,62	0,80	0,87	0,78	1,02	1,01	0,98	1,15	0,98	0,96

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***Rés***.

- ENGUIALÈS ***(am-$Fe_2(AsO_4).nH_2O$)*** –

N°analyse (%at.)	20	21	23	24	25	28	29	31	32	33	35	36	37
As	19,14	13,36	22,63	20,06	15,19	22,47	21,73	13,24	15,75	18,25	22,01	20,63	22,00
Al	0,61	0,16	1,31	0,14	0,06	2,20	0,55	8,82	0,73	0,55	0,26	0,00	3,42
Si	24,34	0,34	1,85	2,90	0,58	2,96	1,22	9,30	0,65	5,97	0,35	0,17	3,60
S	3,32	1,54	2,35	2,66	1,18	2,52	3,69	1,83	1,57	2,03	3,52	3,04	3,15
K	0,40	0,35	1,13	0,39	0,46	1,12	1,01	2,56	0,40	0,73	1,59	1,46	1,63
Ca	0,05	0,08	0,28	0,00	0,13	0,16	0,18	0,15	0,25	0,06	0,16	0,21	0,20
Fe	31,49	17,98	36,93	34,99	21,02	38,34	38,84	29,40	23,03	28,57	36,85	41,17	37,46
Total	79,35	33,81	66,48	61,12	38,63	69,76	67,21	65,29	42,38	56,17	64,74	66,68	71,46

N°analyse (moles)	20	21	23	24	25	28	29	31	32	33	35	36	37
As	0,26	0,16	0,28	0,25	0,19	0,28	0,27	0,18	0,19	0,23	0,28	0,26	0,28
Al	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,03	0,01	0,12	0,01	0,01	0,00	0,00	0,04
Si	0,33	0,00	0,02	0,04	0,01	0,04	0,02	0,13	0,01	0,07	0,00	0,00	0,05
S	0,04	0,02	0,03	0,03	0,01	0,03	0,05	0,03	0,02	0,03	0,04	0,04	0,04
K	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,04	0,00	0,01	0,02	0,02	0,02
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,42	0,22	0,46	0,43	0,26	0,49	0,49	0,41	0,29	0,35	0,46	0,51	0,48
Total	1,07	0,41	0,83	0,76	0,47	0,88	0,84	0,90	0,52	0,70	0,81	0,83	0,92

N°analyse (%at.)	38	40	41	42	59	61	62	63	64	65	66	67	68
As	18,03	18,60	21,31	18,60	8,85	13,39	10,01	7,25	10,09	13,03	15,66	13,15	14,04
Al	2,03	4,65	0,94	3,44	20,20	8,79	14,13	14,50	4,89	5,17	0,71	2,83	10,84
Si	1,63	4,45	1,14	3,14	20,96	10,08	16,65	14,57	6,22	6,15	1,03	4,43	9,53
S	4,28	3,92	3,37	3,11	1,17	3,33	1,90	1,98	0,99	0,96	1,63	1,73	1,29
K	1,92	1,76	1,77	1,81	5,30	3,37	4,53	4,24	0,74	1,35	0,45	0,87	0,83
Ca	0,27	0,21	0,28	0,28	0,26	0,10	0,24	0,05	0,25	0,67	0,17	0,15	0,44
Fe	37,97	28,03	38,24	30,03	17,96	22,88	17,44	15,57	13,89	22,41	21,78	17,43	29,93
Total	66,12	61,62	67,06	60,42	74,70	61,94	64,89	58,16	37,07	49,74	41,43	40,59	66,90

N°analyse (moles)	38	40	41	42	59	61	62	63	64	65	66	67	68
As	0,23	0,24	0,27	0,24	0,13	0,19	0,15	0,11	0,14	0,18	0,19	0,17	0,19
Al	0,03	0,06	0,01	0,04	0,30	0,12	0,21	0,21	0,07	0,07	0,01	0,04	0,15
Si	0,02	0,06	0,01	0,04	0,32	0,14	0,25	0,21	0,08	0,08	0,01	0,06	0,13
S	0,06	0,05	0,04	0,04	0,02	0,05	0,03	0,03	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
K	0,02	0,02	0,02	0,02	0,08	0,05	0,07	0,06	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01
Fe	0,49	0,37	0,48	0,38	0,27	0,32	0,26	0,23	0,19	0,30	0,26	0,23	0,40
Total	0,85	0,81	0,85	0,76	1,13	0,87	0,96	0,85	0,50	0,67	0,49	0,53	0,90

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***Rés***.

- ENGUIALÈS ***(am-$Fe_2(AsO_4).nH_2O$)*** –

N°analyse (%at.)	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81
As	7,71	8,09	8,08	7,81	10,99	16,90	14,37	18,35	13,93	14,72	20,70	9,98	13,63
Al	19,69	9,40	13,64	12,35	1,00	0,00	3,15	0,00	0,00	0,05	0,01	17,95	0,13
Si	23,53	19,93	14,57	12,88	1,83	0,00	2,95	0,23	0,10	0,03	0,31	20,54	2,61
S	1,15	1,10	0,88	1,08	2,10	3,10	2,69	2,91	2,95	2,22	2,64	1,72	3,15
K	4,75	2,14	1,95	2,96	0,49	0,33	1,25	0,58	0,12	0,26	0,24	4,74	0,29
Ca	0,25	0,37	0,30	0,29	0,04	0,16	0,38	0,24	0,08	0,18	0,06	0,52	0,06
Fe	12,69	15,27	14,06	13,55	15,26	24,13	23,38	26,09	20,45	19,89	31,55	21,26	14,85
Total	69,78	56,30	53,49	50,93	31,71	44,62	48,17	48,40	37,63	37,35	55,52	76,71	34,72

N°analyse (moles)	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81
As	0,12	0,12	0,12	0,11	0,14	0,21	0,19	0,23	0,17	0,18	0,25	0,15	0,17
Al	0,31	0,14	0,20	0,18	0,01	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,27	0,00
Si	0,37	0,29	0,22	0,19	0,02	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,31	0,03
S	0,02	0,02	0,01	0,02	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04
K	0,07	0,03	0,03	0,04	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00
Ca	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Fe	0,20	0,22	0,21	0,20	0,19	0,30	0,31	0,32	0,25	0,24	0,39	0,32	0,18
Total	1,10	0,82	0,80	0,74	0,40	0,55	0,63	0,60	0,46	0,45	0,68	1,14	0,43

N°analyse (%at.)	82	85	88	91	93	96	115	116	118	119	120	134	135
As	16,84	10,78	13,63	11,99	15,34	17,88	13,39	13,13	22,82	21,20	11,39	11,31	23,77
Al	9,47	6,75	3,08	0,32	5,61	1,59	8,88	9,45	0,23	0,24	7,45	.	.
Si	9,20	8,35	3,67	2,85	7,08	2,98	9,27	17,23	0,41	0,12	7,24	0,12	0,12
S	2,04	1,16	1,31	1,32	0,76	0,91	1,94	1,05	3,60	1,61	1,94	2,11	4,45
K	2,39	2,00	0,88	0,26	1,57	0,83	1,65	2,84	0,49	0,51	1,51	.	.
Ca	0,13	0,26	0,34	0,56	0,96	1,09	0,28	0,51	0,47	0,63	0,27	0,09	0,05
Fe	25,90	21,59	20,32	15,95	22,75	31,18	28,37	24,03	35,48	34,22	21,92	21,88	40,53
Total	65,96	50,90	43,23	33,25	54,07	56,48	63,79	68,22	63,51	58,53	51,72	35,51	68,91

N°analyse (moles)	82	85	88	91	93	96	115	116	118	119	120	134	135
As	0,23	0,15	0,17	0,15	0,21	0,22	0,18	0,19	0,28	0,26	0,15	0,14	0,29
Al	0,13	0,09	0,04	0,00	0,08	0,02	0,12	0,13	0,00	0,00	0,10	.	.
Si	0,13	0,11	0,05	0,04	0,09	0,04	0,13	0,25	0,01	0,00	0,10	0,00	0,00
S	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,03	0,01	0,04	0,02	0,03	0,03	0,05
K	0,03	0,03	0,01	0,00	0,02	0,01	0,02	0,04	0,01	0,01	0,02	.	.
Ca	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
Fe	0,35	0,30	0,26	0,20	0,30	0,39	0,39	0,34	0,44	0,42	0,29	0,27	0,50
Total	0,90	0,70	0,55	0,42	0,72	0,70	0,88	0,97	0,79	0,72	0,68	0,44	0,84

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***Rés***.

- ENGUIALÈS ***(am-$Fe_2(AsO_4).nH_2O$)*** –

N°analyse (%at.)	137	139	140	141	18	19	20	44	38
As	20,02	18,51	21,08	23,05	25,04	19,82	24,92	13,06	19,60
Al	.	.	.	.	0,01	0,00	0,13	0,00	3,24
Si	0,07	0,19	0,08	0,07	0,08	0,04	0,13	3,36	0,12
S	3,07	2,98	3,02	3,56	3,77	3,09	3,22	2,67	0,81
K	.	.	.	.	0,10	0,08	0,26	12,28	0,00
Ca	0,06	0,05	0,07	0,15	0,26	0,11	0,21	0,00	0,41
Fe	34,42	32,71	37,03	40,69	38,51	30,14	41,08	45,06	54,82
Total	57,64	54,45	61,27	67,52	67,77	53,28	69,96	76,42	78,99

N°analyse (moles)	137	139	140	141	18	19	20	44	38
As	0,24	0,23	0,26	0,28	0,30	0,23	0,30	0,00	0,24
Al	.	.	.	.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,00	0,01
K	.	.	.	.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,42	0,40	0,45	0,50	0,45	0,36	0,49	0,00	0,67
Total	0,70	0,67	0,75	0,83	0,80	0,63	0,84	0,01	0,97

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***Résineux***

- ENGUIALÈS ***(am-$Fe_5(AsO_4)_3.nH_2O$)*** –

N°analyse (%at.)	1	2	3	4	5	6	7	16	17	22	23	25	27
As	23,48	23,53	24,37	24,32	23,53	23,85	24,48	23,67	23,74	24,21	23,92	24,37	24,63
Al	0,08	0,97	0,08	0,08	0,00	0,08	0,00	0,08	0,08	0,08	0,00	0,08	0,00
Si	0,89	1,45	0,49	0,57	0,57	0,41	1,38	0,81	0,41	0,16	0,16	0,16	0,25
S	2,84	2,58	3,19	2,87	2,84	3,41	2,77	2,83	3,41	3,34	3,17	3,26	2,70
K	0,57	0,64	0,33	0,41	0,41	0,65	0,49	0,65	0,33	0,41	0,57	0,49	0,49
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	41,93	41,26	41,47	42,25	41,62	41,30	41,08	42,73	41,54	40,93	41,58	41,82	39,85
Total	69,80	70,43	69,93	70,50	68,97	69,69	70,20	70,76	69,50	69,14	69,41	70,19	67,91

N°analyse (moles)	1	2	3	4	5	6	7	16	17	22	23	25	27
As	1,07	1,09	1,07	1,08	1,05	1,07	1,08	1,08	1,07	1,06	1,06	1,07	1,03
Al	0,29	0,29	0,30	0,30	0,29	0,29	0,30	0,29	0,29	0,30	0,29	0,30	0,30
Si	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03
Ca	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
Fe	0,52	0,51	0,51	0,52	0,51	0,51	0,51	0,53	0,51	0,50	0,51	0,51	0,49
Total	0,86	0,87	0,86	0,86	0,85	0,86	0,86	0,88	0,86	0,85	0,85	0,86	0,83

N°analyse (%at.)	28	29	30	35	37	40	44
As	23,55	22,09	24,61	25,83	24,19	24,97	22,93
Al	0,08	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00
Si	0,24	0,16	0,49	0,08	0,00	0,25	0,24
S	3,49	3,20	2,45	2,80	4,40	3,04	5,17
K	0,49	0,16	0,41	0,49	0,65	0,58	0,57
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	40,28	35,23	39,58	40,97	39,82	41,08	41,26
Total	68,14	60,86	67,55	70,17	69,14	69,91	70,16

N°analyse (moles)	28	29	30	35	37	40	44
As	1,04	0,94	1,03	1,07	1,07	1,07	1,10
Al	0,29	0,27	0,30	0,31	0,30	0,30	0,28
Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,04	0,04	0,03	0,03	0,05	0,04	0,06
Ca	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Fe	0,50	0,43	0,48	0,50	0,49	0,50	0,51
Total	0,84	0,74	0,83	0,85	0,85	0,85	0,87

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***Auréole rés.***

- ENGUIALÈS ***(am-Fe(AsO$_4$).nH$_2$O)*** –

N°analyse (%at.)	92	93	94	95	96	98	101	102	103	104	3	4	5
As	30,80	23,85	22,68	27,13	31,18	26,18	31,38	28,47	27,60	19,16	27,75	19,93	33,35
Al	0,00	0,08	0,08	0,17	0,08	0,08	0,00	0,25	0,08	0,00	0,00	0,07	0,03
Si	0,17	0,00	0,00	0,08	0,25	0,00	0,17	0,66	0,08	0,08	0,21	0,17	0,11
S	4,07	5,90	8,16	3,59	3,59	4,71	3,62	4,85	6,32	8,26	5,31	8,01	2,94
K	0,42	0,49	0,24	0,42	0,59	0,50	0,59	0,41	0,41	0,24	0,17	0,24	0,15
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	35,95	29,91	27,00	29,80	34,53	33,44	33,49	36,45	37,04	27,50	28,82	19,59	28,91
Total	71,39	60,23	58,17	61,18	70,22	64,90	69,24	71,09	71,54	55,24	62,26	48,00	65,49
N°analyse (moles)	92	93	94	95	96	98	101	102	103	104	3	4	5
As	1,10	0,96	0,96	0,94	1,08	1,01	1,06	1,12	1,14	0,92	0,98	0,81	1,00
Al	0,37	0,29	0,28	0,33	0,37	0,32	0,37	0,35	0,34	0,24	0,33	0,24	0,39
Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,05	0,07	0,10	0,04	0,04	0,06	0,04	0,06	0,08	0,10	0,06	0,10	0,03
Ca	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,43	0,37	0,33	0,36	0,41	0,41	0,40	0,44	0,45	0,34	0,35	0,24	0,34
Total	0,86	0,74	0,71	0,73	0,84	0,79	0,82	0,86	0,87	0,69	0,75	0,58	0,77

N°analyse (%at.)	6	7	8	9	1000	2000	3000	1	2
As	31,52	30,72	28,77	26,50	26,98	26,86	25,46	20,94	25,75
Al	0,15	0,26	0,17	0,17	0,20	0,02	0,03	7,82	0,12
Si	0,00	0,26	0,43	0,42	0,07	0,00	0,26	8,48	0,02
S	3,07	2,90	4,95	6,25	6,25	6,38	6,56	5,68	5,75
K	0,20	0,26	0,19	0,38	0,16	0,00	0,00	2,07	0,36
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	28,57	29,07	31,69	30,43	36,08	35,81	35,58	28,49	29,48
Total	63,51	63,47	66,20	64,14	69,73	69,07	67,89	73,47	61,47
N°analyse (moles)	6	7	8	9	1000	2000	3000	1	2
As	0,97	0,97	1,04	1,02	1,10	1,09	1,08	1,35	0,97
Al	0,37	0,36	0,35	0,32	0,33	0,33	0,31	0,28	0,31
Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00
S	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00
K	0,04	0,03	0,06	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,07
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00
Fe	0,34	0,34	0,38	0,37	0,44	0,44	0,44	0,38	0,36
Total	0,75	0,75	0,80	0,78	0,85	0,84	0,84	0,98	0,74

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***CF***.

- ENGUIALÈS ***((K, H_3O)$Fe_3(AsO_4,SO_4)_2.(OH)_6$ ou argiles)*** –

N°analyse (%at.)	34	38	40	41	58	60	61	67	68	94	98	95	97
As	8,35	6,41	7,42	6,02	4,89	3,47	3,65	2,38	2,36	3,79	3,64	4,84	4,43
Al	0,05	12,91	5,43	8,94	18,71	14,52	14,41	3,03	1,86	0,88	4,83	17,60	2,58
Si	0,43	12,67	5,79	8,92	20,97	15,60	28,45	3,15	4,53	1,88	7,17	15,25	47,43
S	1,50	1,65	3,47	2,79	2,66	1,23	1,24	5,84	7,52	5,41	2,01	1,19	1,18
K	0,18	3,27	1,79	1,40	4,02	4,11	3,79	3,16	4,08	4,09	2,90	0,20	0,16
Ca	0,57	0,25	0,05	0,26	0,13	0,02	0,12	0,07	0,04	0,06	0,00	0,11	0,17
Fe	39,39	28,49	39,22	35,47	30,79	18,18	21,39	19,12	22,00	32,48	21,17	38,32	30,19
Total	50,47	65,66	63,18	63,79	82,17	57,14	73,05	36,76	42,40	48,58	41,73	77,50	86,13

N°analyse (moles)	34	38	40	41	58	60	61	67	68	94	98	95	97
As	0,11	0,10	0,10	0,09	0,08	0,06	0,06	0,05	0,04	0,05	0,08	0,07	0,07
Al	0,00	0,19	0,08	0,13	0,29	0,23	0,23	0,06	0,03	0,01	0,10	0,25	0,04
Si	0,01	0,19	0,08	0,13	0,32	0,25	0,45	0,07	0,07	0,03	0,15	0,21	0,71
S	0,02	0,02	0,05	0,04	0,04	0,02	0,02	0,12	0,11	0,08	0,04	0,02	0,02
K	0,00	0,05	0,03	0,02	0,06	0,07	0,06	0,07	0,06	0,06	0,06	0,00	0,00
Ca	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,52	0,43	0,55	0,51	0,47	0,29	0,34	0,41	0,33	0,46	0,45	0,53	0,45
Total	0,67	0,99	0,89	0,93	1,26	0,91	1,16	0,78	0,63	0,69	0,89	1,08	1,29

N°analyse (%at.)	98	100	101	102	103	104	105	106	117	135	137	46	47
As	7,37	3,18	5,35	3,85	3,16	3,10	6,25	5,17	2,13	1,74	3,27	5,27	5,01
Al	10,05	19,66	12,73	11,31	18,20	13,94	5,95	7,38	9,16	12,40	3,84	7,73	13,40
Si	8,09	17,03	8,68	33,93	20,15	16,05	9,98	7,66	9,20	14,42	4,28	36,27	18,06
S	1,43	0,79	1,27	0,95	4,25	3,14	4,97	3,29	13,01	9,97	13,65	1,17	1,31
K	0,14	0,08	0,09	0,16	5,28	5,26	3,59	1,24	5,71	7,13	5,43	2,32	2,24
Ca	0,46	0,01	0,13	0,23	0,15	0,12	0,16	0,11	0,08	0,14	0,13	0,41	0,40
Fe	44,91	35,62	46,80	32,70	25,57	19,82	37,52	30,75	28,27	20,77	29,90	29,12	37,74
Total	72,45	76,37	75,06	83,13	76,77	61,44	68,42	55,60	67,56	66,58	60,50	82,30	78,16

N°analyse (moles)	98	100	101	102	103	104	105	106	117	135	137	46	47
As	0,10	0,04	0,07	0,06	0,05	0,05	0,09	0,07	0,03	0,03	0,05	0,08	0,07
Al	0,14	0,28	0,18	0,16	0,28	0,22	0,08	0,10	0,14	0,20	0,05	0,12	0,20
Si	0,11	0,24	0,12	0,49	0,31	0,25	0,14	0,10	0,14	0,23	0,06	0,55	0,27
S	0,02	0,01	0,02	0,01	0,07	0,05	0,07	0,04	0,20	0,16	0,19	0,02	0,02
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,08	0,05	0,02	0,09	0,11	0,08	0,04	0,03
Ca	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
Fe	0,61	0,50	0,65	0,48	0,40	0,31	0,53	0,41	0,43	0,33	0,42	0,44	0,56
Total	0,98	1,08	1,04	1,21	1,19	0,95	0,97	0,73	1,02	1,06	0,84	1,25	1,16

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***CF***.

- ENGUIALÈS ***((K, H_3O)$Fe_3(AsO_4,SO_4)_2.(OH)_6$ ou argiles)*** –

N°analyse (%at.)	48	49	50	69	70	71	72	73	74	118	123	124	126
As	4,85	5,88	5,83	8,23	7,41	7,16	6,38	6,05	6,78	1,78	2,96	2,98	2,43
Al	8,46	9,01	5,05	12,54	8,94	8,77	8,32	6,38	5,85	1,25	1,60	9,90	4,28
Si	9,07	14,30	8,82	11,10	10,09	9,07	8,37	8,09	11,19	1,55	1,95	10,76	4,54
S	3,50	3,83	2,64	2,04	2,33	1,80	1,96	2,29	3,63	18,37	16,83	11,26	16,87
K	1,98	1,83	1,28	3,51	1,11	2,21	2,09	2,51	1,85	6,17	5,86	6,47	7,28
Ca	0,26	0,07	0,10	0,40	0,05	0,12	0,08	0,05	0,15	0,08	0,05	0,52	0,05
Fe	27,15	36,10	27,56	37,78	37,40	29,40	34,08	33,11	34,64	31,20	33,79	30,20	35,11
Total	55,27	71,03	51,29	75,61	67,32	58,52	61,28	58,47	64,10	60,40	63,05	72,10	70,56

N°analyse (moles)	48	49	50	69	70	71	72	73	74	118	123	124	126
As	0,07	0,09	0,08	0,12	0,10	0,10	0,09	0,09	0,10	0,03	0,04	0,04	0,04
Al	0,13	0,13	0,07	0,18	0,12	0,12	0,12	0,09	0,08	0,02	0,02	0,14	0,06
Si	0,13	0,21	0,13	0,16	0,14	0,13	0,12	0,11	0,16	0,02	0,03	0,16	0,07
S	0,05	0,06	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05	0,27	0,25	0,16	0,25
K	0,03	0,03	0,02	0,05	0,02	0,03	0,03	0,04	0,03	0,09	0,09	0,09	0,11
Ca	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Fe	0,40	0,52	0,39	0,54	0,51	0,41	0,48	0,47	0,49	0,46	0,49	0,44	0,52
Total	0,82	1,03	0,73	1,08	0,92	0,82	0,87	0,83	0,90	0,89	0,92	1,06	1,05

N°analyse (%at.)	127	123	125	133	57	58	59	60	61	62	63	82	83
As	1,22	2,59	2,40	2,45	1,66	2,70	1,41	2,84	0,70	1,45	2,54	4,81	2,80
Al	7,78	21,27	16,63	27,09	0,26	3,85	26,34	1,64	15,16	0,87	7,60	.	.
Si	9,37	27,51	43,27	36,30	0,36	4,10	27,64	2,17	15,49	1,37	8,78	1,63	24,16
S	16,88	1,17	2,08	1,10	9,05	22,04	8,81	19,66	0,43	13,70	14,97	8,25	4,20
K	7,78	0,10	3,62	3,60	2,46	6,83	8,62	5,21	0,08	3,68	6,09	.	.
Ca	0,05	0,15	0,20	0,00	0,00	0,10	0,02	0,11	0,16	0,14	0,00	0,42	0,00
Fe	30,60	24,88	14,12	12,29	17,26	38,02	15,09	34,31	17,80	22,48	31,17	31,45	15,86
Total	73,68	77,67	82,32	82,83	31,04	77,63	87,92	65,95	49,81	43,69	71,14	46,57	47,02

N°analyse (moles)	127	123	125	133	57	58	59	60	61	62	63	82	83
As	0,02	0,03	0,04	0,04	0,02	0,04	0,02	0,04	0,01	0,02	0,04	0,07	0,04
Al	0,12	0,28	0,27	0,44	0,00	0,05	0,43	0,02	0,24	0,01	0,11	.	.
Si	0,14	0,36	0,69	0,59	0,00	0,06	0,45	0,03	0,24	0,02	0,13	0,02	0,36
S	0,26	0,02	0,03	0,02	0,12	0,30	0,14	0,26	0,01	0,18	0,22	0,11	0,06
K	0,12	0,00	0,06	0,06	0,03	0,09	0,14	0,07	0,00	0,05	0,09	.	.
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Fe	0,47	0,33	0,23	0,20	0,23	0,52	0,24	0,46	0,28	0,30	0,45	0,43	0,24
Total	1,12	1,02	1,32	1,34	0,42	1,07	1,42	0,88	0,79	0,58	1,02	0,63	0,70

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***CF***.

- ENGUIALÈS ***((K, H_3O)$Fe_3(AsO_4,SO_4)_2.(OH)_6$ ou argiles)*** –

N°analyse (%at.)	84	85	86	47	48	50	102	26	27	28	34	35	37
As	5,65	7,44	6,21	6,11	5,56	6,69	4,28	7,73	5,86	5,88	5,70	9,32	7,66
Al	.	.	.	.	.	.	.	1,57	1,17	1,67	2,25	2,00	2,89
Si	5,49	0,83	0,86	0,26	0,50	2,02	0,21	0,22	0,07	0,15	3,09	2,95	4,50
S	10,43	7,30	8,45	7,04	6,74	7,32	5,03	0,41	0,26	0,61	12,77	8,92	8,93
K	.	.	.	.	.	.	.	0,15	0,08	0,17	3,44	1,76	2,08
Ca	0,08	0,09	0,02	0,05	0,03	0,60	0,06	0,18	0,06	0,10	0,08	0,06	0,00
Fe	41,58	44,72	35,91	51,22	51,88	41,48	38,81	63,60	65,57	64,82	44,03	35,99	42,15
Total	63,23	60,38	51,45	64,69	64,72	58,11	48,38	73,86	73,06	73,38	71,36	61,00	68,21

N°analyse (moles)	84	85	86	47	48	50	102	26	27	28	34	35	37
As	0,08	0,10	0,08	0,08	0,08	0,09	0,06	0,10	0,08	0,08	0,08	0,12	0,10
Al	.	.	.	.	.	.	.	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04
Si	0,08	0,01	0,01	0,00	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,04	0,06
S	0,14	0,10	0,11	0,10	0,09	0,10	0,07	0,01	0,00	0,01	0,17	0,12	0,12
K	.	.	.	.	.	.	.	0,00	0,00	0,00	0,05	0,02	0,03
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,58	0,60	0,48	0,70	0,71	0,56	0,53	0,84	0,88	0,88	0,59	0,47	0,57
Total	0,88	0,81	0,69	0,88	0,88	0,79	0,66	0,97	0,99	0,99	0,96	0,80	0,93

N°analyse (%at.)	53	46	48	49	55	65	67	69	76	78	80	82	17
As	7,22	4,81	5,18	0,50	5,91	14,30	10,15	11,80	11,60	10,78	5,34	9,69	7,31
Al	0,94	0,07	1,96	22,69	2,10	0,42	7,80	2,70	0,11	0,01	11,51	0,00	1,05
Si	1,64	0,30	2,10	25,04	0,62	5,57	7,21	2,73	0,23	0,97	15,77	0,18	1,38
S	11,71	2,33	11,80	0,16	7,37	5,25	4,68	2,40	3,56	4,24	1,92	4,50	10,95
K	1,86	0,34	1,96	0,14	1,72	0,50	2,26	0,79	0,09	0,07	1,07	0,10	2,08
Ca	0,36	0,08	0,11	0,07	0,20	0,09	0,07	0,09	0,13	0,19	0,07	0,04	0,17
Fe	38,69	49,96	52,71	32,07	44,55	42,48	35,18	28,15	37,47	36,15	29,75	37,31	39,28
Total	62,43	57,89	75,82	80,67	62,47	68,60	67,36	48,66	53,20	52,41	65,44	51,83	62,21

N°analyse (moles)	53	46	48	49	55	65	67	69	76	78	80	82	17
As	0,10	0,06	0,07	0,01	0,08	0,19	0,14	0,15	0,15	0,14	0,07	0,13	0,10
Al	0,01	0,00	0,03	0,35	0,03	0,01	0,11	0,03	0,00	0,00	0,16	0,00	0,01
Si	0,02	0,00	0,03	0,38	0,01	0,07	0,10	0,04	0,00	0,01	0,22	0,00	0,02
S	0,16	0,03	0,15	0,00	0,10	0,07	0,06	0,03	0,05	0,05	0,03	0,06	0,15
K	0,02	0,00	0,03	0,00	0,02	0,01	0,03	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,51	0,67	0,68	0,49	0,60	0,55	0,48	0,37	0,48	0,46	0,41	0,48	0,52
Total	0,83	0,78	0,98	1,24	0,84	0,89	0,92	0,63	0,68	0,67	0,90	0,67	0,83

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***CF***.

- ENGUIALÈS ***((K, H_3O)$Fe_3(AsO_4,SO_4)_2.(OH)_6$ ou argiles)*** –

N°analyse (%at.)	18	84	98	99	100	101	102	43	44	45	8	9	10
As	7,29	4,28	1,87	2,25	1,70	1,65	1,66	0,67	0,44	0,84	11,42	3,99	3,21
Al	1,05	3,23	3,82	3,19	6,66	8,42	11,36	1,77	18,57	17,46	6,90	8,78	5,59
Si	12,23	2,74	4,86	3,84	7,23	8,16	11,89	50,08	45,56	32,58	13,06	9,14	6,69
S	6,35	6,16	9,43	8,59	9,88	8,99	2,88	9,45	0,45	1,90	7,92	14,81	16,20
K	1,12	0,08	2,73	2,28	3,01	2,40	3,41	3,83	11,03	4,45	3,85	6,96	5,69
Ca	0,13	0,00	0,19	0,17	0,08	0,09	0,22	0,51	0,00	0,60	.	.	.
Fe	38,06	51,93	22,94	17,13	20,05	18,62	8,84	19,22	3,21	13,19	31,29	28,93	34,60
Total	66,24	68,42	45,84	37,44	48,61	48,34	40,25	85,52	79,26	71,03	74,44	72,62	71,98

N°analyse (moles)	18	84	98	99	100	101	102	43	44	45	8	9	10
As	0,10	0,06	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,16	0,06	0,05
Al	0,01	0,04	0,05	0,05	0,10	0,13	0,19	0,03	0,31	0,27	0,10	0,13	0,08
Si	0,17	0,04	0,07	0,06	0,11	0,12	0,19	0,79	0,77	0,50	0,19	0,14	0,10
S	0,09	0,08	0,13	0,13	0,15	0,13	0,05	0,15	0,01	0,03	0,11	0,22	0,24
K	0,02	0,00	0,04	0,03	0,04	0,04	0,06	0,06	0,19	0,07	0,05	0,11	0,08
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	.	.	.
Fe	0,52	0,71	0,32	0,25	0,30	0,28	0,14	0,30	0,05	0,20	0,44	0,44	0,52
Total	0,91	0,93	0,65	0,56	0,73	0,72	0,66	1,35	1,34	1,08	1,06	1,10	1,08

N°analyse (%at.)	11	12	13	14	18	19	20	21	26	31	32	34	36
As	7,16	8,85	4,41	4,98	2,31	1,74	3,37	2,39	7,85	14,76	16,46	8,74	3,29
Al	11,41	4,66	6,92	14,65	16,54	5,47	31,68	13,59	6,74	0,09	0,00	1,73	16,62
Si	13,80	6,13	8,65	12,10	20,09	30,99	34,09	15,58	8,01	0,26	0,34	2,38	18,85
S	8,03	11,52	14,88	3,49	10,48	13,01	2,05	10,86	11,10	3,88	2,40	11,18	10,75
K	5,64	4,30	6,43	1,10	8,32	6,61	9,21	7,50	4,60	0,46	0,11	3,96	8,24
Ca	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Fe	25,07	32,97	31,55	26,16	20,55	23,49	9,23	20,83	31,94	27,12	26,99	38,84	21,80
Total	71,11	68,43	72,85	62,48	78,30	81,30	89,64	70,75	70,24	46,57	46,30	66,83	79,54

N°analyse (moles)	11	12	13	14	18	19	20	21	26	31	32	34	36
As	0,11	0,13	0,07	0,07	0,04	0,03	0,06	0,04	0,11	0,18	0,20	0,12	0,05
Al	0,17	0,07	0,10	0,22	0,27	0,09	0,54	0,22	0,10	0,00	0,00	0,02	0,27
Si	0,21	0,09	0,13	0,18	0,32	0,49	0,58	0,25	0,11	0,00	0,00	0,03	0,30
S	0,12	0,16	0,22	0,05	0,17	0,21	0,04	0,17	0,16	0,05	0,03	0,16	0,17
K	0,08	0,06	0,10	0,02	0,13	0,10	0,16	0,12	0,07	0,01	0,00	0,06	0,13
Ca	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Fe	0,38	0,47	0,47	0,39	0,33	0,37	0,16	0,33	0,46	0,34	0,33	0,54	0,35
Total	1,06	0,97	1,09	0,94	1,27	1,29	1,53	1,13	1,01	0,58	0,57	0,93	1,28

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***CF***.

- ENGUIALÈS ***((K, H_3O)Fe_3(AsO_4,SO_4)$_2$.$(OH)_6$ ou argiles)*** –

N°analyse (%at.)	39	88	89	90	91	92	93	94	95
As	10,83	4,56	3,31	2,95	3,99	4,00	8,25	6,28	8,68
Al	0,06	18,99	12,37	15,86	14,91	14,37	11,64	12,18	9,19
Si	0,35	0,68	0,78	0,69	0,53	0,73	2,82	0,55	0,63
S	3,51	7,57	5,31	6,75	7,71	7,68	4,48	5,08	5,52
K	0,11	0,12	0,08	0,00	0,03	0,10	0,40	0,02	0,05
Ca	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Fe	35,99	31,04	26,24	24,94	32,13	37,31	25,51	32,03	35,59
Total	50,83	62,96	48,09	51,19	59,30	64,20	53,10	56,15	59,67

N°analyse (moles)	39	88	89	90	91	92	93	94	95
As	0,14	0,07	0,05	0,04	0,06	0,06	0,11	0,09	0,12
Al	0,00	0,28	0,18	0,24	0,22	0,21	0,16	0,17	0,13
Si	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,01	0,01
S	0,05	0,11	0,08	0,10	0,11	0,11	0,06	0,07	0,08
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Ca	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Fe	0,46	0,46	0,38	0,37	0,47	0,54	0,36	0,45	0,49
Total	0,65	0,93	0,70	0,76	0,86	0,93	0,74	0,79	0,82

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***CJ***.

- ENGUIALÈS ***(a-FeOOH ou am-FeOOH)*** –

N°analyse (%at,)	119	120	121	122	123	26	27	28	30	75	76	77	78
As	5,93	8,30	11,14	12,42	10,29	9,93	9,79	11,16	10,82	10,15	8,34	11,87	10,80
Al	12,78	9,57	0,10	0,15	0,05	0,11	0,00	0,00	0,01	0,08	0,13	0,09	0,22
Si	10,94	9,45	0,50	0,55	0,42	0,31	0,27	0,30	0,46	0,38	0,36	0,43	0,33
S	2,55	2,14	2,90	2,61	2,58	6,45	5,96	5,81	6,52	2,60	1,92	3,10	2,34
K	2,84	2,38	0,07	0,31	0,25	0,10	0,13	0,05	0,00	0,15	0,03	0,34	0,04
Ca	0,38	0,60	0,13	0,22	0,14	0,08	0,19	0,13	0,14	0,26	0,26	0,21	0,04
Fe	32,52	38,81	45,00	51,25	43,04	59,31	58,14	60,11	56,15	42,02	30,98	45,28	39,65
Total	67,94	71,25	59,84	67,51	56,78	76,29	74,48	77,57	74,10	55,64	42,03	61,32	53,41
N°analyse (moles)	119	120	121	122	123	26	27	28	30	75	76	77	78
As	0,09	0,12	0,14	0,16	0,13	0,13	0,13	0,14	0,14	0,13	0,11	0,15	0,14
Al	0,19	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Si	0,16	0,13	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00
S	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03	0,08	0,08	0,08	0,08	0,03	0,02	0,04	0,03
K	0,04	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,48	0,54	0,58	0,66	0,55	0,78	0,76	0,78	0,73	0,54	0,39	0,57	0,50
Total	0,99	1,00	0,77	0,87	0,73	1,00	0,97	1,01	0,97	0,71	0,53	0,77	0,68

N°analyse (%at.)	79	80	81	82	83	84	86	87	88	90	92	93	96
As	10,94	12,33	8,94	11,61	10,70	12,17	9,59	7,76	9,36	12,81	12,84	9,13	12,18
Al	0,00	0,10	0,08	0,09	0,41	0,03	0,05	0,02	0,20	0,00	0,25	1,27	0,22
Si	0,46	0,47	0,36	0,41	0,72	0,37	0,39	0,32	0,28	0,46	0,46	2,11	0,48
S	2,27	4,44	2,57	3,21	2,54	3,45	1,96	2,00	2,20	2,68	2,46	4,16	4,32
K	0,02	0,14	0,00	0,11	0,09	0,04	0,06	0,11	0,12	0,00	0,08	0,43	0,24
Ca	0,00	0,24	0,04	0,02	0,03	0,00	0,01	0,01	0,14	0,13	0,08	0,44	0,37
Fe	40,55	52,62	33,67	41,63	39,58	46,39	29,66	29,88	25,67	42,85	36,65	39,98	56,89
Total	54,23	70,35	45,66	57,07	54,08	62,45	41,73	40,11	37,98	58,93	52,81	57,53	74,69
N°analyse (moles)	79	80	81	82	83	84	86	87	88	90	92	93	96
As	0,14	0,16	0,11	0,15	0,13	0,15	0,12	0,10	0,12	0,16	0,16	0,12	0,16
Al	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
Si	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,03	0,01
S	0,03	0,06	0,03	0,04	0,03	0,04	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05	0,06
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Fe	0,51	0,67	0,43	0,53	0,50	0,59	0,37	0,38	0,32	0,54	0,45	0,53	0,74
Total	0,69	0,90	0,58	0,72	0,68	0,79	0,52	0,51	0,47	0,74	0,65	0,76	0,97

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***CJ***.

- ENGUIALÈS ***(a-FeOOH ou am-FeOOH)*** –

N°analyse (%at.)	97	99	100	101	102	103	104	105	106
As	7,29	6,81	5,73	11,48	12,31	9,77	10,43	11,03	11,80
Al	0,09	0,17	10,02	0,09	0,49	0,09	1,18	0,04	3,62
Si	0,13	0,57	14,87	0,76	0,66	0,64	1,69	0,57	4,13
S	2,17	2,46	2,93	3,63	3,23	3,99	3,73	2,60	2,96
K	0,01	0,03	2,52	0,31	0,49	0,23	0,77	0,29	1,01
Ca	0,00	0,56	0,19	0,41	0,32	0,42	0,00	0,42	0,33
Fe	25,24	26,78	32,91	55,53	50,23	45,48	45,97	45,42	49,68
Total	34,92	37,38	69,17	72,21	67,74	60,63	63,77	60,37	73,53

N°analyse (moles)	97	99	100	101	102	103	104	105	106
As	0,09	0,09	0,08	0,15	0,16	0,13	0,14	0,14	0,16
Al	0,00	0,00	0,15	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,05
Si	0,00	0,01	0,22	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,05
S	0,03	0,03	0,04	0,05	0,04	0,05	0,05	0,03	0,04
K	0,00	0,00	0,04	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01
Ca	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
Fe	0,31	0,34	0,48	0,72	0,64	0,59	0,60	0,59	0,66
Total	0,43	0,48	1,00	0,93	0,86	0,79	0,83	0,78	0,97

Tableau IV.2. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA des ***phases bismuthées***.

- ENGUIALÈS ***($BiAl_3(PO_4)_2(OH)_6$) ou (BiAl3(AsO4)2(OH)6)*** –

N°analyse (%at.)	31	32	33	34	39	41	46	47	48	49
Na	0,00	0,21	0,00	0,01	0,00	0,00	0,10	0,08	0,09	0,00
As	14,70	2,85	20,57	0,81	12,84	16,01	9,44	0,49	0,33	0,18
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al	14,82	33,47	4,15	37,95	21,54	23,47	27,38	38,56	37,62	38,00
Si	0,00	0,28	0,00	0,03	0,15	0,11	0,01	0,04	0,11	0,18
S	6,04	0,44	6,30	0,46	3,30	2,31	0,72	0,04	0,19	0,10
K	1,26	0,13	2,19	0,20	1,23	0,71	0,41	0,17	0,10	0,13
Ca	0,65	2,37	0,02	3,99	0,76	0,83	1,84	1,58	2,60	3,89
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,38	0,00	0,06	0,13	0,04	0,10	0,15	0,09	0,06
Fe	27,54	8,42	36,90	4,96	21,18	22,52	14,75	4,65	3,72	2,31
Ti	0,18	0,12	0,02	0,04	0,04	0,06	0,03	0,00	0,16	0,00
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
P	6,47	22,74	1,11	25,47	9,52	8,15	15,29	24,69	24,66	25,86
W	0,12	0,10	0,05	0,07	0,00	0,02	0,04	0,26	0,02	0,00
Bi	10,55	11,94	11,03	7,01	10,13	11,05	10,10	12,36	9,16	6,55
% det	82,33	83,46	82,35	81,06	80,81	85,31	80,20	83,07	78,83	77,26

N°analyse (moles)	31	32	33	34	39	41	46	47	48	49
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
As	0,16	0,03	0,21	0,01	0,14	0,17	0,11	0,01	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al	0,16	0,39	0,04	0,50	0,24	0,26	0,31	0,45	0,47	0,51
Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	0,06	0,01	0,06	0,01	0,04	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00
K	0,01	0,00	0,02	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,01	0,03	0,00	0,05	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,05
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,29	0,10	0,37	0,07	0,23	0,25	0,17	0,05	0,05	0,03
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
P	0,07	0,26	0,01	0,34	0,11	0,09	0,17	0,29	0,31	0,35
W	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Bi	0,11	0,14	0,11	0,09	0,11	0,12	0,12	0,14	0,11	0,09
Total	0,88	0,96	0,83	1,08	0,89	0,93	0,91	0,96	0,99	1,04

Tableau IV.12. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de la ***beudantite***.

- LA PETITE FAYE $(PbFe_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6)$ –

N°analyse (%at.)	318	328	329	335	557	657	658	660	662	668	671	672	675
Si	2,21	1,06	4,22	2,00	27,02	1,98	12,88	2,24	2,04	9,47	3,39	1,29	3,12
Al	4,56	9,04	11,60	2,06	0,52	5,79	8,82	5,63	6,72	4,79	8,96	5,58	4,95
S	2,41	5,43	6,09	1,27	4,71	4,73	3,29	3,13	5,06	3,69	3,92	3,68	5,73
Fe	7,16	27,80	25,57	8,64	25,93	29,63	26,80	26,70	29,31	24,16	26,57	22,31	32,00
As	8,17	24,69	21,25	8,60	13,67	21,29	18,60	22,34	19,06	17,55	20,90	17,00	20,87
Pb	7,85	8,28	7,76	2,00	5,88	8,91	6,29	5,74	8,83	6,72	7,92	5,35	9,67
Zn	0,03	0,25	0,36	0,00	0,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,01	0,02	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,14	0,04	0,02	0,60	0,10	0,70	0,09	0,16	0,41	0,03	0,15	0,05
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,03	0,00	0,05	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,09	0,19	0,01	0,00	0,09	0,26	0,27	0,07	0,17	0,07	0,14	0,09
K	0,34	0,34	0,81	0,12	0,24	0,15	0,75	0,32	0,47	0,42	0,51	0,41	0,39
Total	32,75	77,18	77,89	24,77	78,96	72,66	79,28	66,46	71,73	67,38	72,27	55,92	76,87

N°analyse (moles)	318	328	329	335	557	657	658	660	662	668	671	672	675
Si	0,02	0,01	0,05	0,02	0,32	0,02	0,15	0,02	0,02	0,10	0,04	0,01	0,03
Al	0,04	0,10	0,13	0,02	0,01	0,06	0,10	0,06	0,07	0,05	0,10	0,06	0,05
S	0,02	0,06	0,07	0,01	0,06	0,05	0,04	0,03	0,05	0,04	0,04	0,04	0,06
Fe	0,06	0,30	0,29	0,10	0,31	0,31	0,32	0,29	0,31	0,27	0,29	0,24	0,33
As	0,07	0,26	0,24	0,10	0,16	0,22	0,22	0,24	0,20	0,19	0,23	0,19	0,22
Pb	0,07	0,09	0,09	0,02	0,07	0,09	0,07	0,06	0,09	0,07	0,09	0,06	0,10
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Total	0,30	0,83	0,87	0,27	0,95	0,76	0,93	0,73	0,76	0,75	0,78	0,61	0,80

Tableau IV.12. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de la ***beudantite***.

- LA PETITE FAYE ***($PbFe_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$)*** –

N°analyse (%at.)	677	691	693	724	726	729	733	734	740	767	768	840
Si	2,26	5,36	0,57	2,41	2,34	13,45	2,30	10,11	2,35	6,28	14,81	4,62
Al	6,89	2,74	0,26	6,58	7,93	7,23	5,26	9,53	0,41	2,16	2,64	0,96
S	4,02	6,76	9,26	3,51	3,42	3,18	4,09	3,74	13,85	5,59	4,63	9,81
Fe	29,80	32,07	35,47	29,93	27,93	24,39	31,13	24,78	17,65	24,85	19,81	21,68
As	22,91	13,05	13,06	24,51	18,82	20,70	24,39	18,91	8,65	8,83	6,78	9,41
Pb	9,11	10,16	11,96	7,50	7,64	6,96	8,99	7,87	3,74	8,07	6,65	11,29
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Cr	0,00	0,15	0,18	0,02	0,04	0,01	0,02	0,36	0,04	0,31	0,22	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,01	0,14	0,01	0,00	0,07	0,20	0,02	0,07	0,00	0,13	0,23	0,00
K	0,22	0,53	0,37	0,41	0,47	0,59	0,36	2,76	0,83	0,69	0,85	0,56
Total	75,23	70,96	71,12	74,87	68,65	76,71	76,56	78,13	47,52	56,91	56,62	58,35

N°analyse (moles)	677	691	693	724	726	729	733	734	740	767	768	840
Si	0,02	0,06	0,01	0,03	0,03	0,15	0,02	0,11	0,03	0,07	0,17	0,04
Al	0,07	0,03	0,00	0,07	0,09	0,08	0,05	0,11	0,00	0,02	0,03	0,01
S	0,04	0,07	0,09	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,16	0,06	0,05	0,09
Fe	0,31	0,33	0,35	0,32	0,30	0,28	0,32	0,28	0,21	0,26	0,23	0,21
As	0,24	0,14	0,13	0,26	0,20	0,23	0,25	0,21	0,10	0,09	0,08	0,09
Pb	0,10	0,11	0,12	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09	0,04	0,09	0,08	0,11
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01
Total	0,79	0,74	0,70	0,80	0,74	0,87	0,80	0,88	0,56	0,60	0,64	0,55

Tableau IV.12. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA des ***sulfates de plomb***.

- LA PETITE FAYE $(Pb_7(SO_4)_5.nH_2O)$ –

N°analyse (%at.)	682	692	747	748	749	750	772	773	774	775	776	783	785
Si	0,56	8,50	1,51	1,38	0,01	2,09	0,52	0,53	0,25	0,38	0,28	0,10	6,66
Al	0,00	0,23	0,59	0,00	0,00	0,96	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,75
S	31,08	30,25	32,26	33,11	35,38	30,88	30,03	33,32	33,81	34,31	33,38	34,61	27,13
Fe	0,24	0,34	1,48	0,39	0,18	1,06	0,84	0,67	0,30	2,83	0,56	0,90	1,18
As	0,00	0,12	0,44	0,35	0,09	0,79	1,05	0,63	0,00	1,17	0,00	0,60	0,50
Pb	46,93	42,50	44,65	46,71	47,66	43,77	47,69	47,74	50,10	48,79	47,75	51,11	42,03
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	3,90	2,19	0,77	0,38	0,29	0,21	4,36	1,80	0,94	0,09	0,40	0,14	1,12
Mg	0,05	0,11	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,15	0,01	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,55	0,76	0,61	0,29	0,48	0,33	0,88	0,87	0,96	0,79	0,24	0,48	0,42
K	0,86	0,29	0,25	0,31	0,49	0,63	0,27	0,25	0,00	0,15	0,28	0,33	0,19
Total	84,17	85,28	82,57	82,91	84,57	80,72	85,68	85,80	86,50	88,53	82,88	88,26	80,98

N°analyse (moles)	682	692	747	748	749	750	772	773	774	775	776	783	785
Si	0,00	0,06	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05
Al	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
S	0,20	0,21	0,21	0,22	0,23	0,21	0,20	0,22	0,22	0,23	0,21	0,22	0,19
Fe	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,01
As	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Pb	0,31	0,30	0,30	0,30	0,31	0,29	0,31	0,31	0,32	0,32	0,31	0,33	0,29
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,03	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
K	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	0,55	0,60	0,55	0,54	0,55	0,54	0,56	0,56	0,55	0,58	0,53	0,56	0,55

Tableau IV.12. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA des ***sulfates de plomb***.

- LA PETITE FAYE ($Pb_7(SO_4)_5.nH_2O$)–

N°analyse (%at.)	786	787	788	790	808	809	810	837	838	839
Si	1,02	0,76	0,43	3,55	0,53	3,48	0,44	0,53	1,01	0,17
Al	0,29	0,00	0,00	0,09	0,00	0,24	0,00	0,00	0,30	0,00
S	28,52	31,45	32,21	30,31	11,69	20,90	20,05	21,54	12,80	13,35
Fe	0,45	0,86	0,70	2,18	4,47	4,43	2,76	1,07	17,07	0,57
As	0,20	0,69	0,13	1,27	5,89	3,77	2,63	0,27	13,68	0,25
Pb	43,66	45,70	46,71	43,04	16,13	30,56	26,44	32,00	18,89	19,16
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	0,11	0,05	0,06	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	.	.	.	.	.
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	.	.	.	.	.
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,07	0,21	0,04
Cr	0,46	3,30	3,70	0,27	0,00	.	.	.	.	.
Mg	0,00	0,23	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	.	.	.	.	.
Ca	0,37	1,50	0,44	0,35	0,00	0,27	0,08	0,09	0,28	0,03
K	0,00	0,14	0,18	0,22	0,05	0,27	0,04	0,04	0,21	0,01
Total	74,96	84,63	84,58	81,28	39,01	64,04	52,48	55,70	64,46	33,57

N°analyse (moles)	786	787	788	790	808	809	810	837	838	839
Si	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00
Al	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	0,18	0,21	0,21	0,20	0,08	0,14	0,13	0,13	0,10	0,08
Fe	0,00	0,01	0,00	0,01	0,03	0,03	0,02	0,01	0,14	0,00
As	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04	0,03	0,02	0,00	0,11	0,00
Pb	0,28	0,30	0,31	0,29	0,11	0,21	0,17	0,20	0,15	0,12
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	.	.	.	.	.
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	.	.	.	.	.
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	.	.	.	.	.
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	.	.	.	.	.
Ca	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	0,48	0,56	0,56	0,55	0,28	0,43	0,34	0,34	0,52	0,21

Tableau IV.12. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***Redas***.

- LA PETITE FAYE ***($Fe_7(AsO_4)_3.nH_2O$)*** –

N°analyse (%at.)	105	373	374	393	395	422	445	446	447	448	449	524	525
Si	2,01	0,77	3,07	0,70	0,86	0,35	0,48	13,20	0,22	0,86	5,17	0,25	0,05
Al	0,51	0,03	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	9,25	0,35	0,05	0,06	0,00	0,00
S	0,35	2,98	1,70	4,51	3,03	3,68	2,21	1,30	5,93	1,56	2,14	3,74	3,93
Fe	17,81	41,99	45,32	47,65	40,10	44,28	45,67	32,54	50,29	41,40	44,84	29,99	39,13
As	5,22	23,86	17,53	19,50	20,50	22,87	15,74	15,63	14,45	14,33	18,19	18,36	16,39
Pb	0,01	1,45	0,64	0,39	0,34	0,50	0,86	0,82	0,00	0,95	0,49	0,00	0,11
Zn	0,03	0,00	0,11	0,00	0,02	0,02	0,55	0,00	0,00	0,15	0,02	0,07	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	.	.	0,00	.	.	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,13	.	.	0,09	.	.	0,06	0,11
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,07	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00
Cr	.	0,22	0,04	0,02	0,08	0,15	.	.	0,00	.	.	0,15	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,14	0,19	0,40	0,24	0,15	.	.	0,18	.	.	0,43	0,35
Ca	0,99	0,07	0,09	0,12	0,11	0,00	0,10	0,18	0,00	0,08	0,29	0,02	0,07
K	0,00	0,35	0,36	0,49	0,76	0,30	0,27	2,24	0,38	0,43	0,84	0,42	0,50
Total	26,92	71,87	69,07	73,89	66,23	72,44	66,00	75,23	71,89	59,90	72,03	53,50	60,65

N°analyse (moles)	105	373	374	393	395	422	445	446	447	448	449	524	525
Si	0,06	0,01	0,04	0,01	0,01	0,00	0,01	0,18	0,00	0,01	0,07	0,00	0,00
Al	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	0,01	0,04	0,02	0,06	0,04	0,05	0,03	0,02	0,08	0,02	0,03	0,05	0,05
Fe	0,54	0,50	0,57	0,60	0,50	0,55	0,57	0,44	0,66	0,51	0,57	0,37	0,50
As	0,16	0,29	0,22	0,25	0,26	0,28	0,20	0,21	0,19	0,18	0,23	0,23	0,21
Pb	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	.	.	0,00	.	.	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	.	.	0,00	.	.	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	.	.	0,00	.	.	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	.	.	0,00	.	.	0,01	0,00
Ca	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Total	0,82	0,86	0,87	0,94	0,83	0,90	0,82	1,02	0,94	0,74	0,91	0,67	0,77

Tableau IV.12. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***Redas***.

- LA PETITE FAYE ***($Fe_7(AsO_4)_3.nH_2O$)*** –

N°analyse (%at.)	526	527	538	545	846	854	856	857	862
Si	0,04	0,20	0,24	0,48	1,11	3,35	3,20	1,01	6,46
Al	0,00	0,00	0,00	0,74	0,13	1,79	1,00	0,12	4,04
S	4,40	4,40	4,10	3,65	2,04	1,42	1,17	2,01	1,18
Fe	41,82	38,44	37,47	40,01	52,33	35,48	35,43	30,98	46,46
As	17,76	18,61	20,93	14,17	15,24	12,06	16,93	17,67	16,09
Pb	0,15	0,00	0,55	0,34	0,69	0,47	0,89	0,55	0,77
Zn	0,02	0,05	0,00	0,00	0,00	0,06	0,08	0,00	0,11
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,55	0,00	0,06
Cr	0,00	0,07	0,13	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,39	0,62	0,39	0,39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,17	0,07	0,17	0,00	0,21	0,06	0,11	0,11	0,15
K	0,59	0,49	0,33	0,31	0,30	0,82	0,64	0,37	0,53
Total	65,34	62,96	64,30	60,22	72,06	55,52	63,00	52,83	75,87

N°analyse (moles)	526	527	538	545	846	854	856	857	862
Si	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,04	0,04	0,01	0,08
Al	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,05
S	0,06	0,06	0,05	0,05	0,03	0,02	0,01	0,02	0,02
Fe	0,53	0,49	0,46	0,51	0,66	0,46	0,44	0,38	0,60
As	0,23	0,24	0,26	0,18	0,19	0,16	0,21	0,21	0,21
Pb	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01
Total	0,83	0,80	0,79	0,77	0,91	0,72	0,78	0,64	0,99

Tableau IV.12. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***Redfe***

- LA PETITE FAYE ***($Fe_x(OH)_y.(n(H_2O)$ ou a-FeOOH)*** –

N°analyse (%at.)	301	319	320	321	337	338	346	351	371	391	442	443	452	543
Si	1,80	6,41	4,37	4,20	0,09	0,02	14,64	0,45	1,18	2,06	2,08	1,83	1,00	6,69
Al	2,51	4,22	4,64	2,76	0,09	0,04	9,77	0,03	0,06	0,06	0,06	0,01	0,07	0,13
S	0,49	0,75	0,68	0,75	1,33	1,13	1,27	1,27	1,12	1,53	0,85	1,49	1,79	2,44
Fe	71,85	58,42	61,28	64,44	66,54	67,05	50,57	76,08	63,08	67,04	67,05	67,73	67,78	55,98
As	2,00	2,42	2,92	1,06	2,67	1,53	4,00	1,77	5,71	3,53	3,45	4,33	5,95	8,25
Pb	0,02	0,14	0,12	0,05	0,03	0,09	0,17	0,17	0,09	0,40	0,10	0,00	0,00	0,11
Zn	0,00	0,04	0,35	0,28	0,00	0,00	0,04	0,35	0,00	0,09	0,00	0,06	0,07	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,08	0,41	0,07	0,09	0,16	0,13	0,40	0,36	0,41	0,04	0,00	0,18
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,03	0,57	0,09	0,14	0,00	0,02	0,08	0,00	0,11	0,06	0,00	0,15
Mg	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,12	0,02	0,00	0,12	0,21	0,00	0,13	0,00	0,14	0,16	0,12	0,34	0,02	0,49
Ca	0,16	0,00	0,05	0,08	0,08	0,38	0,43	0,05	0,14	0,00	0,17	0,02	0,15	0,18
K	0,03	0,15	0,03	0,00	0,19	0,08	2,23	0,19	0,02	0,00	0,00	0,10	0,28	0,38
Total	79,23	72,58	74,56	74,73	71,38	70,54	83,50	80,51	72,02	75,24	74,41	76,03	77,10	74,98

N°analyse (moles)	301	319	320	321	337	338	346	351	371	391	442	443	452	543
Si	0,03	0,09	0,06	0,06	0,00	0,00	0,22	0,01	0,02	0,03	0,03	0,03	0,01	0,09
Al	0,04	0,06	0,07	0,04	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,03
Fe	1,01	0,83	0,86	0,91	0,92	0,93	0,74	1,05	0,86	0,91	0,92	0,93	0,92	0,76
As	0,03	0,03	0,04	0,01	0,04	0,02	0,06	0,02	0,08	0,05	0,05	0,06	0,08	0,11
Pb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Total	1,11	1,03	1,05	1,06	0,98	0,98	1,23	1,11	0,98	1,03	1,02	1,05	1,05	1,02

Tableau IV.12. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de ***Redfe***.

- LA PETITE FAYE ***($Fe_x(OH)_y.(n(H_2O)$ ou a-FeOOH)*** –

N°analyse (%at.)	554	555	681	859	892	893	894	895	898	899	901	906	919	921	946
Si	1,15	1,46	0,99	3,45	5,25	4,61	4,80	4,49	0,85	0,63	16,51	0,37	3,55	2,39	1,21
Al	0,14	0,10	0,16	0,49	2,63	2,44	2,40	2,16	0,04	0,00	0,77	0,02	0,01	0,00	0,10
S	1,49	1,73	2,01	1,17	0,79	0,67	0,66	0,61	1,17	1,11	1,74	0,39	0,48	0,38	1,34
Fe	67,57	67,45	61,40	55,14	63,73	65,43	64,92	64,85	66,72	70,51	53,35	80,06	76,93	77,53	68,93
As	4,49	6,23	6,75	9,31	2,75	2,80	3,00	2,84	9,25	0,92	5,69	1,07	4,04	2,23	5,56
Pb	0,24	0,28	0,03	1,15	0,08	0,14	0,15	0,07	0,35	0,10	0,39	0,13	0,17	0,04	0,21
Zn	0,00	0,00	0,00	0,08	0,36	0,09	0,38	0,41	0,08	0,01	0,00	0,02	0,06	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Mn	0,00	0,04	0,00	0,00	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Ti	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,07	0,00	0,09	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08
Cr	0,21	0,36	0,18	0,00	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,10	0,00	0,00	0,00	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Ca	0,00	0,07	0,22	0,00	0,08	0,01	0,04	0,04	0,36	0,08	0,06	0,31	0,25	0,27	0,09
K	0,10	0,19	0,26	0,16	0,06	0,11	0,02	0,06	0,22	0,00	0,27	0,05	0,05	0,07	0,14
Total	75,48	77,91	72,01	71,04	75,73	76,36	76,37	75,62	79,04	73,36	78,79	82,42	85,54	82,92	77,67

N°analyse (moles)	554	555	681	859	892	893	894	895	898	899	901	906	919	921	946
Si	0,02	0,02	0,01	0,04	0,07	0,06	0,07	0,06	0,01	0,01	0,23	0,01	0,05	0,03	0,02
Al	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
S	0,02	0,02	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02
Fe	0,92	0,91	0,83	0,71	0,89	0,91	0,90	0,90	0,88	0,97	0,74	1,11	1,06	1,07	0,93
As	0,06	0,08	0,09	0,12	0,04	0,04	0,04	0,04	0,12	0,01	0,08	0,01	0,06	0,03	0,08
Pb	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	1,02	1,05	0,97	0,92	1,06	1,06	1,06	1,05	1,05	1,01	1,09	1,14	1,17	1,15	1,05

Tableau IV.12. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de la ***scorodite*.**

- LA PETITE FAYE ***($FeAsO_4 \cdot 2(H_2O)$)*** –

N°analyse (%at.)	310	311	312	405	409	415	528	529	530	539	540	541	542
Si	2,01	3,28	1,66	3,80	14,60	2,22	0,11	0,19	0,14	0,02	0,12	0,04	0,04
Al	1,35	1,83	1,56	1,04	9,80	0,23	0,10	0,00	0,00	0,02	0,00	0,29	0,00
S	8,88	2,80	1,93	0,77	2,09	2,27	5,58	5,54	4,98	5,50	4,55	3,98	4,28
Fe	32,95	34,42	35,22	33,97	24,26	35,70	34,24	35,26	35,15	35,65	36,24	29,67	35,36
As	30,10	35,21	33,57	33,29	20,19	38,01	30,70	31,08	30,91	31,17	29,63	25,98	29,12
Pb	0,02	0,13	0,17	0,21	0,88	0,26	0,49	0,41	0,20	0,32	0,61	0,57	0,45
Zn	0,05	0,00	0,14	0,00	0,00	0,05	0,14	0,00	0,24	0,00	0,02	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,31	0,08	0,00	0,09	0,06	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,26	0,00	0,06	0,68	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,04	0,28	0,00	0,16
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,03	1,43	0,27	0,00	0,68	0,60	0,82	0,59	0,53	1,00	0,64
Ca	0,00	0,09	0,07	0,31	0,16	0,22	0,06	0,15	0,19	0,22	0,60	0,26	0,27
K	0,32	0,57	0,11	0,34	1,75	0,05	1,11	1,22	1,21	1,13	1,14	1,11	1,06
Total	75,94	78,65	74,58	75,83	74,09	79,06	73,30	74,57	73,84	74,65	73,72	62,89	71,38

N°analyse (moles)	310	311	312	405	409	415	528	529	530	539	540	541	542
Si	0,02	0,04	0,02	0,05	0,19	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al	0,02	0,02	0,02	0,01	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	0,11	0,03	0,02	0,01	0,03	0,03	0,07	0,07	0,06	0,07	0,05	0,05	0,05
Fe	0,41	0,42	0,42	0,41	0,32	0,42	0,41	0,42	0,43	0,43	0,44	0,36	0,43
As	0,37	0,43	0,40	0,40	0,27	0,45	0,37	0,37	0,38	0,38	0,36	0,31	0,35
Pb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
K	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Total	0,94	0,95	0,89	0,92	0,99	0,93	0,88	0,90	0,90	0,90	0,89	0,76	0,86

Tableau IV.12. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de la ***scorodite***.

- LA PETITE FAYE ***($FeAsO_4 \cdot 2(H_2O)$)*** –

N°analyse (%at.)	558	559	561	670	683	687	711	712	714	744	751	752	755
Si	9,17	9,41	0,13	0,69	0,43	0,37	16,56	1,43	4,47	0,04	1,43	0,08	0,16
Al	0,58	5,74	0,16	0,68	3,46	1,07	1,23	0,28	3,54	0,00	0,66	0,20	0,92
S	1,14	1,18	2,40	1,15	0,76	0,50	0,87	1,35	1,42	5,49	0,99	0,93	0,60
Fe	30,12	25,09	28,47	36,25	34,44	36,14	31,07	36,02	31,53	35,75	35,04	35,03	34,48
As	30,91	24,77	25,62	39,03	39,27	39,78	30,04	36,95	33,86	29,03	34,91	36,51	38,26
Pb	0,45	0,08	0,71	0,07	0,12	0,03	0,12	0,08	0,10	0,61	0,10	0,12	0,03
Zn	0,38	0,05	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,11	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,38	0,41	0,00	0,24	0,13	0,13	0,01	0,37	0,04	0,01	0,00	0,00	0,04
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,26	0,09	0,44	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,08	0,27	0,09	0,01	0,03	0,00	0,00	0,13	0,10	0,20	0,06	0,00	0,00
K	0,35	2,02	0,34	0,06	0,16	0,09	0,22	0,05	0,30	1,05	0,12	0,22	0,00
Total	73,93	69,20	58,58	78,18	78,80	78,10	80,12	76,65	75,37	72,19	73,30	73,08	74,49

N°analyse (moles)	558	559	561	670	683	687	711	712	714	744	751	752	755
Si	0,11	0,12	0,00	0,01	0,01	0,00	0,21	0,02	0,05	0,00	0,02	0,00	0,00
Al	0,01	0,07	0,00	0,01	0,04	0,01	0,02	0,00	0,04	0,00	0,01	0,00	0,01
S	0,01	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,07	0,01	0,01	0,01
Fe	0,37	0,32	0,33	0,43	0,41	0,42	0,39	0,43	0,38	0,43	0,42	0,41	0,40
As	0,38	0,32	0,30	0,46	0,46	0,47	0,38	0,44	0,41	0,35	0,41	0,43	0,45
Pb	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Total	0,90	0,89	0,69	0,92	0,93	0,92	1,01	0,91	0,92	0,87	0,87	0,86	0,87

Tableau IV.12. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de la ***scorodite***.

- LA PETITE FAYE ***($FeAsO_4 \cdot 2(H_2O)$)*** –

N°analyse (%at.)	757	766	805	807	811	812	813	814	816	817	826	830	831
Si	6,86	3,07	9,76	1,07	10,84	0,41	0,17	1,28	5,87	8,22	0,13	1,24	9,63
Al	1,45	1,95	1,91	0,01	3,17	0,08	0,00	0,32	2,65	1,13	0,06	0,06	4,02
S	0,70	0,98	0,99	1,87	1,03	0,37	0,46	1,02	0,17	0,42	2,53	1,50	1,33
Fe	32,83	33,27	9,38	26,88	20,45	34,51	34,78	35,73	33,10	32,16	27,04	29,09	17,69
As	34,88	35,32	10,20	26,08	20,23	36,13	36,37	38,33	32,42	36,20	23,92	27,88	15,78
Pb	0,34	0,20	0,49	1,04	1,47	0,10	0,11	0,00	0,19	0,19	1,15	1,89	1,12
Zn	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,07	0,08	0,19	0,09	0,17	0,00	0,00	0,11
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	.	.	.	.	.	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	.	.	.	.	.	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,01	0,00	0,00	0,12	0,01	1,22	0,19	0,80
Cr	0,09	0,09	0,00	0,00	0,02	.	.	.	.	.	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	.	.	.	.	.	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,02	0,09	0,00	0,19	0,11	0,00	0,04	0,09	0,10	0,12	0,16
K	0,53	0,59	0,27	0,31	1,15	0,41	0,45	0,25	0,05	0,24	0,22	0,59	1,92
Total	77,67	75,47	33,10	57,50	58,36	72,27	72,54	77,13	74,70	78,82	56,38	62,55	52,56

N°analyse (moles)	757	766	805	807	811	812	813	814	816	817	826	830	831
Si	0,08	0,04	0,13	0,01	0,13	0,00	0,00	0,02	0,07	0,10	0,00	0,01	0,12
Al	0,02	0,02	0,02	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00	0,00	0,05
S	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,03	0,02	0,02
Fe	0,40	0,40	0,12	0,31	0,25	0,40	0,41	0,42	0,40	0,39	0,31	0,33	0,22
As	0,42	0,42	0,13	0,30	0,25	0,42	0,43	0,45	0,39	0,44	0,28	0,32	0,20
Pb	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	.	.	.	.	.	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	.	.	.	.	.	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	.	.	.	.	.	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	.	.	.	.	.	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02
Total	0,94	0,90	0,43	0,66	0,72	0,85	0,85	0,91	0,91	0,95	0,65	0,71	0,67

Tableau IV.12. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de la ***scorodite.***

- LA PETITE FAYE ***($FeAsO_4 \cdot 2(H_2O)$)*** –

N°analyse (%at.)	835	836	843	847	848	850	855	858	860	861	864	865	866
Si	0,98	2,57	13,42	0,05	0,15	14,47	0,17	0,25	4,76	12,43	3,46	23,50	15,20
Al	0,19	0,88	0,72	0,00	0,00	0,04	0,03	0,04	2,04	7,72	0,24	9,07	5,30
S	2,31	1,95	2,20	2,54	2,97	1,57	2,16	1,81	1,46	0,84	1,91	1,36	1,95
Fe	37,17	29,17	32,76	29,51	36,29	29,03	22,45	31,58	13,90	9,21	28,65	20,90	25,32
As	31,00	31,70	28,15	25,56	34,56	25,25	20,27	27,80	13,26	8,24	29,07	17,49	23,10
Pb	1,11	0,86	1,05	1,15	0,93	0,91	0,91	1,14	0,66	0,63	1,23	0,99	1,36
Zn	0,21	0,14	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,24	0,10	0,00	0,07	0,00	0,06
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,09	0,00	0,11	0,01	0,00	0,11	0,00	0,00	0,04	0,02	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,12	0,05	0,08	0,06	0,15	0,17	0,15	0,06	0,03	0,15	0,11	0,11	0,16
K	0,39	0,51	0,87	0,53	0,44	0,70	0,44	0,52	0,92	2,01	0,62	2,00	1,58
Total	73,48	67,92	79,26	59,49	75,50	72,24	46,70	63,44	37,13	41,27	65,38	75,42	74,02

N°analyse (moles)	835	836	843	847	848	850	855	858	860	861	864	865	866
Si	0,01	0,03	0,17	0,00	0,00	0,18	0,00	0,00	0,06	0,18	0,04	0,32	0,19
Al	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,11	0,00	0,12	0,07
S	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02
Fe	0,43	0,34	0,40	0,34	0,42	0,36	0,26	0,37	0,17	0,13	0,33	0,28	0,32
As	0,36	0,37	0,35	0,30	0,40	0,31	0,23	0,32	0,16	0,12	0,34	0,24	0,29
Pb	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	0,03	0,02
Total	0,86	0,79	0,98	0,69	0,88	0,89	0,54	0,73	0,46	0,58	0,76	1,03	0,94

Tableau IV.12. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de la ***scorodite***.

- LA PETITE FAYE ***($FeAsO_4 \cdot 2(H_2O)$)*** –

N°analyse (%at.)	875	876	891	911	912	913	914
Si	0,08	0,24	23,73	1,55	6,59	0,68	0,98
Al	0,01	0,00	0,33	0,59	5,39	0,23	0,49
S	0,72	0,47	1,96	1,02	0,94	1,28	0,90
Fe	35,71	35,19	22,92	34,92	33,21	36,62	36,52
As	38,32	34,74	23,06	38,77	33,25	34,66	38,96
Pb	0,30	0,11	0,82	0,04	0,12	0,09	0,20
Zn	0,00	0,00	0,00	0,18	0,01	0,00	0,00
Cu	.	.	.	.	.	.	.
Mn	.	.	.	.	.	.	.
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,13	0,25
Cr	.	.	.	.	.	.	.
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	.	.	.	.	.	.	.
Ca	0,17	0,06	0,16	0,14	0,02	0,00	0,08
K	0,29	0,45	1,40	0,14	1,35	0,03	0,09
Total	75,61	71,26	74,38	77,35	80,91	73,72	78,48

N°analyse (moles)	875	876	891	911	912	913	914
Si	0,00	0,00	0,31	0,02	0,08	0,01	0,01
Al	0,00	0,00	0,00	0,01	0,07	0,00	0,01
S	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	0,02	0,01
Fe	0,41	0,41	0,29	0,41	0,41	0,43	0,43
As	0,44	0,41	0,30	0,46	0,41	0,41	0,46
Pb	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	.	.	.	.	.	.	.
Mn	.	.	.	.	.	.	.
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	.	.	.	.	.	.	.
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	.	.	.	.	.	.	.
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00
Total	0,88	0,84	0,96	0,91	1,00	0,87	0,92

Tableau IV.12. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de la ***symplesite***.

- LA PETITE FAYE ***($Fe_3(AsO_4)_2.nH_2O$ à $Fe_7(AsO4)_5.n(H_2O)$)*** –

N°analyse (%at.)	10	8	19	21	22	23	348	369	376	401	404	412	416
Si	0,20	7,60	9,41	0,08	0,52	0,64	6,51	19,66	71,68	30,01	0,14	24,78	4,14
Al	0,00	5,12	3,30	0,12	0,04	0,30	6,92	0,00	0,40	1,09	0,00	0,92	0,63
S	1,16	1,37	1,42	2,46	4,51	2,35	3,29	1,21	0,92	1,19	0,32	1,42	1,62
Fe	22,89	13,36	30,11	41,01	41,22	40,81	24,97	22,44	9,13	9,01	32,94	24,73	32,11
As	15,27	9,11	22,42	28,67	25,74	25,11	21,80	13,96	6,43	6,07	25,44	19,46	22,85
Pb	0,28	0,21	0,56	0,38	0,29	0,35	2,84	0,88	0,55	0,58	0,00	0,84	0,74
Zn	0,00	0,03	0,00	0,00	0,22	0,00	0,00	0,29	0,25	0,04	0,00	0,07	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,07	0,00	0,08	0,00	0,00	0,03	0,02	0,00	0,04	0,00	0,23
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	.	.	.	0,00	0,00	0,00	0,12	0,02	0,00	0,17	0,14	0,06	0,30
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,37	3,23	2,27	1,27	1,18	0,06	0,04	0,22	0,14	0,00	0,42	0,27
Ca	0,00	0,00	0,58	0,45	0,26	0,70	0,02	0,04	0,01	0,13	0,27	0,13	0,02
K	0,18	1,15	2,02	1,91	2,16	2,47	1,54	0,49	0,26	0,51	0,25	0,41	0,27
Total	39,97	38,33	73,12	77,35	76,30	73,91	68,07	59,05	89,88	48,96	59,54	73,22	63,19

N°analyse (moles)	10	8	19	21	22	23	348	369	376	401	404	412	416
Si	0,00	0,17	0,10	0,00	0,01	0,01	0,08	0,26	1,10	0,44	0,00	0,33	0,05
Al	0,00	0,11	0,04	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01
S	0,02	0,03	0,02	0,02	0,04	0,02	0,04	0,02	0,01	0,02	0,00	0,02	0,02
Fe	0,40	0,29	0,32	0,38	0,40	0,41	0,30	0,29	0,14	0,13	0,40	0,33	0,39
As	0,27	0,20	0,24	0,27	0,25	0,25	0,26	0,18	0,10	0,09	0,31	0,26	0,28
Pb	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	.	.	.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,01	0,03	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Ca	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
Total	0,70	0,85	0,79	0,73	0,73	0,74	0,82	0,77	1,38	0,71	0,72	0,96	0,77

Tableau IV.12. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de la ***symplesite.***

- LA PETITE FAYE ***($Fe_3(AsO_4)_2.nH_2O$ à $Fe_7(AsO4)_5.n(H_2O)$)*** –

N°analyse (%at.)	417	419	564	651	652	679	680	689	739	741	743	746	803
Si	0,20	0,13	12,32	0,01	0,00	0,10	2,68	0,22	0,02	1,09	0,15	0,93	4,42
Al	0,05	0,00	1,47	0,04	0,00	0,11	0,19	0,68	0,00	0,24	0,00	0,02	0,00
S	2,65	2,74	1,33	5,18	5,12	4,90	5,30	8,65	4,49	4,73	5,57	5,17	1,58
Fe	27,51	34,53	21,82	36,92	36,67	33,68	28,39	24,64	32,55	33,34	35,88	34,69	22,55
As	17,58	23,78	17,80	27,94	28,91	26,41	21,31	18,51	25,34	24,16	28,40	25,74	13,55
Pb	0,72	0,85	0,35	0,52	0,68	0,47	0,34	0,06	0,46	0,30	0,35	0,64	1,15
Zn	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,19	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,10	0,00	0,00	0,13	0,20	0,13	0,22	0,05	0,14	1,08	0,14	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,18	0,03	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,16	0,13	0,26	0,29	0,18	0,11	0,05	0,11	0,55	0,06	0,21	0,00
K	0,22	0,12	0,78	0,38	0,56	0,30	0,82	0,04	0,34	0,94	1,18	0,75	0,05
Total	49,39	62,50	56,24	71,39	72,44	66,27	59,36	52,90	63,47	66,44	71,73	68,15	43,29

N°analyse (moles)	417	419	564	651	652	679	680	689	739	741	743	746	803
Si	0,00	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,05
Al	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	0,03	0,03	0,02	0,06	0,06	0,06	0,07	0,11	0,05	0,06	0,07	0,06	0,02
Fe	0,33	0,41	0,28	0,45	0,44	0,41	0,35	0,31	0,39	0,41	0,44	0,42	0,27
As	0,21	0,28	0,23	0,34	0,35	0,32	0,26	0,23	0,31	0,30	0,35	0,31	0,16
Pb	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00
Total	0,60	0,75	0,73	0,86	0,87	0,80	0,73	0,66	0,76	0,82	0,87	0,83	0,52

Tableau IV.12. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA de la ***symplesite***.

- LA PETITE FAYE ***($Fe_3(AsO_4)_2.nH_2O$ à $Fe_7(AsO4)_5.n(H_2O)$)*** –

N°analyse (%at.)	818	823	824	825	827	829	832	833	842	849	851	852	867	870
Si	0,22	0,23	3,71	5,19	41,49	12,19	1,56	39,37	0,55	0,48	2,55	0,45	11,39	13,20
Al	0,00	0,00	2,40	3,28	3,79	2,71	0,24	0,56	0,01	0,07	0,04	0,00	5,86	9,25
S	2,26	2,64	1,95	2,25	0,83	1,74	0,93	0,99	1,96	1,81	2,39	1,44	1,38	1,30
Fe	38,26	15,13	20,50	20,76	18,76	30,36	30,68	20,81	29,30	35,05	36,28	33,58	28,49	32,54
As	30,76	8,15	16,57	16,25	12,52	22,11	19,28	16,35	18,65	25,62	28,61	23,49	21,52	15,63
Pb	2,00	0,67	0,61	0,81	0,86	1,51	1,30	1,07	0,87	1,04	1,19	1,00	1,10	0,82
Zn	0,06	0,00	0,00	0,03	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,17	0,17	0,04	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	8,70	4,10	0,13	0,16	0,00	0,38	0,00	0,13	0,23	0,09	0,00	0,07
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,13	0,05	0,14	0,04	0,19	0,18	0,11	0,22	0,15	0,17	0,04	0,21	0,10	0,18
K	0,33	0,15	1,16	1,29	1,88	2,92	0,41	0,61	0,75	0,70	0,63	0,52	2,26	2,24
Total	74,02	27,03	55,73	54,00	80,48	73,89	54,52	80,36	52,25	65,18	72,13	60,95	72,13	75,23

N°analyse (moles)	818	823	824	825	827	829	832	833	842	849	851	852	867	870
Si	0,00	0,00	0,05	0,06	0,59	0,15	0,02	0,54	0,01	0,01	0,03	0,01	0,15	0,18
Al	0,00	0,00	0,03	0,04	0,05	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,13
S	0,03	0,03	0,02	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02
Fe	0,44	0,18	0,25	0,26	0,27	0,38	0,36	0,28	0,35	0,41	0,43	0,40	0,36	0,44
As	0,35	0,10	0,20	0,20	0,18	0,28	0,23	0,22	0,22	0,30	0,34	0,28	0,28	0,21
Pb	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	0,11	0,05	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,03
Total	0,85	0,32	0,69	0,67	1,15	0,93	0,64	1,10	0,62	0,77	0,85	0,72	0,92	1,02

Tableau IV.12. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA des ***flocons***.

- LA PETITE FAYE ***(argiles)*** –

N°analyse (%at.)	116	345	334	877	878	879	881	882	885	884	886	887	562
Si	73,25	28,61	31,36	36,61	39,18	33,47	45,15	53,76	32,87	64,77	39,81	40,89	1,11
Al	2,50	23,50	20,85	13,32	14,07	8,02	11,59	13,77	12,82	5,93	16,84	21,97	0,30
S	0,12	0,11	0,50	0,05	0,03	0,00	0,05	0,04	0,03	0,04	0,02	0,00	0,58
Fe	0,37	24,27	23,89	15,07	14,09	9,25	10,72	2,46	3,84	0,87	10,52	5,08	8,29
As	0,00	1,19	2,01	2,75	2,61	1,74	2,04	0,27	0,53	0,13	1,69	0,89	1,72
Pb	0,00	0,00	0,14	0,05	0,08	0,05	0,05	0,04	0,03	0,00	0,00	0,01	0,00
Zn	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,02	0,04	0,05	0,09	0,00	0,12	0,00	0,00
Cu	0,01	0,00	0,00	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0,00
Mn	0,02	0,00	0,05	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,03	0,25	0,00	0,88	0,06	0,20	0,00
Cr	0,00	0,77	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14
Mg	0,00	0,79	1,28	3,05	1,30	0,57	1,03	0,91	1,46	0,54	1,33	1,60	0,00
Na	0,00	0,00	0,00	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0,07
Ca	0,03	0,20	0,18	0,20	0,30	0,60	0,48	0,04	0,22	0,06	0,37	0,30	0,04
K	0,00	0,79	5,59	3,31	2,58	1,97	2,72	5,76	3,82	1,92	5,54	5,35	0,26
Total	76,30	80,24	85,86	74,66	74,24	55,72	73,91	77,35	55,72	75,13	76,30	76,30	12,51

N°analyse (moles)	116	345	334	877	878	879	881	882	885	884	886	887	562
Si	1,15	0,47	0,51	0,60	0,64	0,67	0,74	0,80	0,63	1,25	0,62	0,67	0,02
Al	0,04	0,38	0,34	0,22	0,23	0,16	0,19	0,20	0,24	0,11	0,26	0,36	0,00
S	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Fe	0,01	0,40	0,39	0,25	0,23	0,19	0,18	0,04	0,07	0,02	0,16	0,08	0,11
As	0,00	0,02	0,03	0,05	0,04	0,04	0,03	0,00	0,01	0,00	0,03	0,01	0,02
Pb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,01	0,02	0,05	0,02	0,01	0,02	0,01	0,03	0,01	0,02	0,03	0,00
Na	0,00	0,00	0,00	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
K	0,00	0,01	0,09	0,05	0,04	0,04	0,04	0,09	0,07	0,04	0,09	0,09	0,00
Total	1,19	1,31	1,40	1,22	1,21	1,12	1,21	1,15	1,06	1,45	1,19	1,24	0,17

Tableau IV.12. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA des ***flocons.***

- LA PETITE FAYE ***(argiles)*** –

N°analyse (%at.)	336	880	883	340	723	341	730	350	563	564	348	335	339
Si	18,37	23,27	17,63	0,85	26,93	35,38	36,65	4,39	45,99	12,32	6,51	2,00	0,07
Al	2,86	13,39	6,28	1,04	8,61	23,08	20,09	5,25	6,33	1,47	6,92	2,06	0,27
S	2,42	0,04	0,04	0,83	0,80	2,06	0,61	2,38	0,60	1,33	3,29	1,27	0,86
Fe	10,19	23,91	9,60	3,95	6,89	10,90	8,11	19,77	12,16	21,82	24,97	8,64	15,95
As	2,43	6,36	2,79	1,67	2,71	4,69	3,51	14,65	9,28	17,80	21,80	8,60	16,02
Pb	1,76	0,02	0,00	0,27	0,47	2,76	0,16	1,84	0,31	0,35	2,84	2,00	0,19
Zn	0,09	0,24	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,30	0,19	0,02	0,00	0,00	0,37
Cu	0,00	.	.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,03	.	.	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,25
Ti	0,00	3,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,06	0,10	0,16	0,04	0,04	0,32	0,00	0,12	0,02	0,04
Mg	0,00	0,98	0,19	0,00	0,00	1,75	1,53	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,03	.	.	0,00	0,00	0,13	0,00	0,18	4,90	0,23	0,06	0,05	0,03
Ca	0,02	0,55	0,14	0,00	0,07	0,45	0,89	0,31	0,12	0,13	0,02	0,01	0,00
K	0,66	4,31	1,18	0,21	6,01	5,86	1,59	0,76	0,63	0,78	1,54	0,12	0,14
Total	38,86	76,30	37,85	8,96	52,58	87,22	73,16	49,86	80,87	56,24	68,07	24,77	34,18

N°analyse (moles)	336	880	883	340	723	341	730	350	563	564	348	335	339
Si	0,25	0,37	0,58	0,01	0,43	0,54	0,61	0,05	0,71	0,16	0,08	0,02	0,00
Al	0,04	0,21	0,21	0,01	0,14	0,35	0,33	0,06	0,10	0,02	0,08	0,02	0,00
S	0,03	0,00	0,00	0,01	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,02	0,04	0,01	0,01
Fe	0,14	0,38	0,32	0,05	0,11	0,17	0,13	0,24	0,19	0,28	0,30	0,10	0,19
As	0,03	0,10	0,09	0,02	0,04	0,07	0,06	0,18	0,14	0,23	0,26	0,10	0,19
Pb	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04	0,00	0,02	0,00	0,00	0,03	0,02	0,00
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	.	.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	.	.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	.	.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,01	0,07	0,04	0,00	0,10	0,09	0,03	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00
Total	0,54	1,22	1,25	0,12	0,85	1,34	1,21	0,61	1,25	0,73	0,82	0,27	0,40

Tableau IV.12. – Environnements sans sulfure - Analyses de composition EPMA des ***flocons***.

- LA PETITE FAYE ***(argiles)*** –

N°analyse (%at.)	105	2	110	111	113	114	112	106	3	4	23	22	21	30
Si	2,82	4,48	70,09	29,85	15,22	20,84	44,82	7,93	0,52	5,20	0,64	0,52	0,08	11,71
Al	0,71	1,01	2,61	0,68	8,79	12,03	5,58	0,89	0,17	3,99	0,30	0,04	0,12	2,78
S	0,49	3,92	0,03	0,09	0,21	0,29	0,10	0,92	2,09	3,92	2,35	4,51	2,46	1,69
Fe	25,04	19,32	3,59	5,53	24,74	33,88	18,68	55,05	34,33	38,03	40,81	41,22	41,01	1,35
As	7,34	7,46	0,88	1,42	5,35	7,32	4,38	9,04	17,93	22,16	25,11	25,74	28,67	9,71
Pb	0,01	0,71	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,17	0,69	0,35	0,29	0,38	0,13
Zn	0,04	0,24	0,02	0,00	0,19	0,25	0,13	0,01	0,00	0,00	0,00	0,22	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,02	0,06	0,08	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01	0,01	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,11
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,92	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,09	1,18	1,27	2,27	0,57
Ca	1,39	0,04	0,12	0,23	1,16	1,59	0,43	1,26	0,17	0,17	0,70	0,26	0,45	0,07
K	0,00	0,42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,89	2,47	2,16	1,91	0,63
Total	37,85	37,85	77,35	37,85	55,72	76,30	75,13	75,13	55,72	75,13	73,91	76,30	77,35	28,77

N°analyse (moles)	105	2	110	111	113	114	112	106	3	4	23	22	21	30
Si	0,06	0,09	1,05	0,86	0,26	0,26	0,63	0,09	0,01	0,05	0,01	0,01	0,00	0,24
Al	0,02	0,02	0,04	0,02	0,15	0,15	0,08	0,01	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,06
S	0,01	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,04	0,02	0,04	0,02	0,03
Fe	0,54	0,40	0,05	0,16	0,43	0,43	0,26	0,63	0,45	0,38	0,41	0,40	0,38	0,03
As	0,16	0,15	0,01	0,04	0,09	0,09	0,06	0,10	0,24	0,22	0,25	0,25	0,27	0,20
Pb	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01
Ca	0,03	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01
Total	0,82	0,78	1,16	1,09	0,96	0,96	1,05	0,86	0,73	0,75	0,74	0,73	0,73	0,59

Tableau IV.14 : *Enguialès* - Résultats des extractions séquentielles sur les différents alios : 99E53 (ciment ocre) ; 99E103 (ciment rouge) ; 99E33 (ciment rouge).

99E53 - Fractions	Moyenne As ppm	Ecart-type	Moyenne Fe ppm	Ecart-type
F1	2,8	0,0	9,4	0,0
F2	6,4	0,2	124,9	0,4
F3a	126,1	0,2	896,3	23,6
F3b	1079,6	2,1	1271,7	37,6
F3c	470,8	39,1	400,4	29,8
F4	1,0	0,0	46,5	9,3
F5	2214,4	0,0	9048,6	661,3
Somme	3901		11798	
analyse roche totale	82846		67472	

99E103 - Fractions	Moyenne As ppm	Ecart-type	Moyenne Fe ppm	Ecart-type
F1	1,0	0,3	10,8	0,2
F2	10,2	0,6	177,8	4,8
F3a	43,9	1,2	550,6	80,8
F3b	257,5	8,8	1150,0	84,8
F3c	22,2	1,9	195,6	21,2
F4	0,7	0,1	102,0	14,8
F5	24,0	0,3	1086,6	81,9
Somme	359		3272	
analyse roche totale	13446		138267	

99E33 - Fractions	Moyenne As ppm	Ecart-type	Moyenne Fe ppm	Ecart-type
F1	0,9	0,2	6,0	0,3
F2	3,1	0,1	243,3	7,5
F3a	18,6	0,6	1766,2	111,9
F3b	666,1	53,4	4317,7	482,7
F3c	35,0	19,1	304,3	102,3
F4	0,4	0,2	22,9	5,9
F5	24,7	7,7	453,4	54,5
Somme	749		7114	
analyse roche totale	18437		89054	

Tableau V. 1 : Données thermodynamiques (constantes d'équilibre) d'après (a) Robins (1990) ; (b) Bard *et al.*, (1985) ; (c) Dove et Rimstidt (1985) ; (d) Morel et Hering (1993), et calcul pour une force ionique fixée à 10^{-2}M, à 25°C, selon l'équation de Davies pour la réaction aA + bB => cC :

$$\log K_2 = \log K_1 - \frac{\left(aZ_A^2 + bZ_B^2 + cZ_C^2\right)}{2} * \left(\frac{\sqrt{FI_1}}{1+\sqrt{FI_1}} + \frac{\sqrt{FI_2}}{1+\sqrt{FI_2}} \right)$$

où FI_1 : force ionique initiale, égale à 0 M.
FI_2 : force ionique des expériences soit 10^{-2} M.

Espèces	log K_1	aZ_A^2	bZ_B^2	cZ_C^2	logK_2	Références log K_1
$FeAsO_4$ (aq)	-22,21	9	9	0	-14,38	(a)
$FeAsO_4.2H_2O$ (ppt)	-22,44	9	9	0	-23,03	(b)
$HAsO_4^{2-}$	11,49	9	1	4	11,21	(c)
$H_2AsO_4^-$	6,86	4	1	1	6,68	(c)
H_3AsO_4	2,24	1	1	0	2,15	(c)
$Fe(OH)_2^+$	-11,8	9	1	4	-12,07	(d)
$FeOH^{2+}$	-22,3	9	2	1	-22,75	(d)
$Fe(OH)_3$	-38,8	9	3	0	-39,34	(d)
$Fe(OH)_4^-$	-34,4	9	4	1	-34,94	(d)
$FeSO_4^+$	-4	9	2	1	-4,45	(d)
$Fe(SO_4)_2^-$	-5,4	1	2	1	-5,49	(d)
HSO_4^-	1,99	4	1	1	1,81	(d)

Tableau V.2: Equilibres des réactions et constantes considérées.

	FI = 0 M ; K, 25°C	FI = 0,01 M ; K, 25°C	
D'après Dove et Rimstidt (1985)			
Arséniate			
$HAsO_4^{2-} = AsO_4^{3-} + H^+$	3,2E-12	6,2E-12	K3
$H_2AsO_4^- = HAsO_4^{2-} + H^+$	1,4E-07	1,7E-07	K2
$H_3AsO_4 = H_2AsO_4^- + H^+$	0,0058	0,0071	K1
D'après Morel et Hering (1993)			
Fe(III)			
$Fe(OH)_2^+ = Fe^{3+} + 2OH^-$	8,32E-12	8,51E-13	K2
$FeOH^{2+} = Fe^{3+} + OH^-$	5,01E-23	1,78E-23	K3
$Fe(OH)_3 = Fe^{3+} + 3OH^-$	1,58E-39	4,57E-40	K4
$Fe(OH)_4- = Fe^{3+} + 4OH^-$	3,98E-35	1,26E-35	K5
D'après Morel et Hering (1993)			
Sulfate			
$Fe^{3+} + SO_4^{2-} = FeSO_4^+$	10000	28183,83	K3
$FeSO_4^+ + SO_4^{2-} = Fe(SO_4)_2^-$	251188,64	309029,54	K2
$SO_4^{2-} + H^+ = HSO_4^-$	97,72	63,09	K1

L'étude de trois anciens sites miniers du Massif Central français a permis d'élaborer un modèle général sur la mobilisation de As à partir de stériles riches en arsénopyrite et pyrite soumis à l'altération météorique. Le piégeage de As et Fe au sein des produits secondaires a été analysé par des techniques de caractérisation chimiques et minéralogiques (AAS, ICP/MS, DRX, micro Raman, MET, MEB, EPMA…). L'oxydation de ces sulfures entraîne une première mobilisation de As puis de Fe et S, précèdant le piégeage de As en proportion variable au sein de phases ferrifères, amorphes ou mal cristallisées, ($Fe_{1<x<1,5}As.nH_2O$, am-FeOOH ± As, $Fe_3(AsO_4)_2.nH_2O$ à $Fe_7(AsO4)_5.n(H_2O)$, $Fe_x(OH)_y.n(H_2O)$ ± As). Des auréoles d'altération composées uniquement de S peuvent subsister comme vestiges du sulfure initial (*Cheni, 87*). La nature et l'importance relative de ces phases dépendent des conditions pH/Eh mais aussi du rapport eau/roche. L'altération plus poussée des sulfures se traduit par leur disparition et la cristallisation de minéraux ou de phases secondaires porteurs de As. Par la suite, et selon les sites, l'immobilisation d'une partie de As est efficacement assuré par la beudantite ($PbFe_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$), des phases ferrifères amorphes (am-$Fe_2(AsO_4).nH_2O$, am-FeOOH ± As, $Fe_7(AsO_4)_3.nH_2O$, $Fe_x(OH)_y.n(H_2O)$ ± As), la jarosite ($(K, H_3O)Fe_3(AsO_4,SO_4)_2.(OH)_6$), la goethite (α-FeOOH ± As) et l'hématite (α-Fe_2O_3 ± As). Le piégeage de As par la scorodite ($FeAsO_4.2H_2O$) apparaît moins efficace (*La Petite Faye, 23*) : sa faible cristallinité, attribuée à sa formation à basse température, lui confère une plus forte solubilité. La fixation de As au sein de ces phases néoformées est contrôlée par des paramètres chimiques mais également physiques (granulométrie, configuration des haldes…). Des tests de lixiviation, couplés aux résultats de travaux antérieurs, ont permis de confirmer les observations sur les phases solides : As est piégé par les phases amorphes tandis que les phases les mieux cristallisées, abondamment observées dans les sites moins ouverts (*i.e.* les plus à l'équilibre avec les conditions du milieu) immobilisent As de façon efficace. Ainsi nous avons pu prévoir l'effet relatif des stériles sur les divers réseaux hydrographiques localisés en aval. Dans le cas du drainage acide minier d'*Enguialès (12)*, de grandes quantités de fer sont exportées par un cours d'eau à pH très acide. Il s'y développe des précipités ocres dopés en As (environ 2%), piégé par la goethite, la schwertmannite et des amorphes ferrifères.

Mots-clés : arsenic, oxyhydroxydes de fer, jarosite, schwertmannite, haldes, piégeage, drainage acide minier.

The study of three mine sites in the french Massif Central allow us to establish a general model concerning As mobilisation issued from arsenopyrite and pyrite-rich tailings altered under meteoric conditions. As and Fe trapping by secondary phases was analysed using chemical and mineralogical characterisation techniques (AAS, ICP/MS, XRD, micro-Raman, TEM, SEM, EPMA…). Sulphides oxidation lead to a first mobilisation of As, then Fe and S, followed by As trapping in various proportion by amorphous or well-crystallised Fe-bearing phases ($Fe_{1<x<1,5}As.nH_2O$, am-FeOOH ± As, $Fe_3(AsO_4)_2.nH_2O$ à $Fe_7(AsO_4)_5.n(H_2O)$, $Fe_x(OH)_y.n(H_2O)$ ± As). Few alteration rings, composed of S, can remain instead of sulphides *(Cheni, 87).* The pH/Eh conditions and also the ratio solid/solution control the nature and the relative importance of the neo-phases. The evolution of the sulphides alteration lead to their total disappearance and the crystallisation of more or less As-bearing secondary minerals or phases. Then, depending on the site, beudantite ($PbFe_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$), iron-bearing amorphous phases (am-$Fe_2(AsO_4).nH_2O$, am-FeOOH ± As, $Fe_7(AsO_4)_3.nH_2O$, $Fe_x(OH)_y.n(H_2O)$ ± As), jarosite ($(K, H_3O)Fe_3(AsO_4,SO_4)_2.(OH)_6$), goethite (α-FeOOH ± As) and hematite (α-Fe_2O_3 ± As) ensure As-trapping. As-immobilisation by scorodite ($FeAsO_4.2H_2O$) is questionable *(La Petite Faye, 23)* : its formation at low temperature involve a low crystallinity which induce a high solubility. The As-trapping by the neo-formed phases is controlled by chemical parameters and also by physical parameters (granulometry, tailings layout…). Leaching test combined with previous studies confirmed the observations on the solid phases : As is trapped by amorphous phases whereas the well-crystallised phases, abundantly observed in the "closed" system (i.e. the more equilibrated with ambient conditions), permit an efficient As-immobilisation. So, we can forecast the relative effect of the waste on the rivers patterns located near the tailings. In the case of the acid mine drainage in *Enguialès (12)*, large amount of Fe are exported in an acidic river. Ochre precipitates are observed on the streambeds; Fe-amorphous products, goethite and schwertmannite constitute these ochres and present high As content.

Keywords : arsenic, iron oxyhydroxide, jarosite, schwertmannite, tailings, trapping, acid mine drainage (AMD).

Laboratoire d'Analyse Structurale et Hydrothermalisme (L.A.S.E.H.) - UMR 65 32
123, Avenue Albert Thomas
87060 LIMOGES cedex
Tel : 05 55 45 74 13 / E-mail : courtin@unilim.fr