

Sur la formation biogéochimique de stalactites de galène

M. LELEU et J. GONI

Orleans, France

The genetic problem of stalactites with internal parts composed of sulfides is studied in the case of galena. Considerations of the transport of lead at low temperature and on the cycle of sulfur allow to build an experimental model, taking in count the part played by the sulfate reducing bacteria. The results are interpreted by the use of chemical thermodynamics.

Introduction

La formation des sulfures à basse température est un fait étayé par de nombreuses observations de terrain, mais qui pose avec acuité les problèmes de l'origine et du transport des métaux et du soufre.

Un cas particulièrement intéressant est celui des minéralisations sulfurées plombo-zincifères associées à des structures karstiques.

Reconnues depuis longtemps, ces minéralisations (ed. FUCHS, L., DE LAUNAY 1893), ont reçu des explications génétiques variées. Il a fallu attendre la classification de W. H. CALLAHAN (1964) et la description détaillée de quelques gîtes (J. P. BENZ 1964; M. LELEU 1969; P. LAGNY 1969) pour que l'on reconnaisse au karst sa qualité de métallotecte, et que l'on envisage d'associer le phénomène de karstification à celui de minéralisation.

Envisagée par l'examen des gîtes où des stalactites à coeur de sulfures ont été décrites (M. LELEU, A. MORIKIS 1967; H. ROUVIER 1971), prouvée au niveau théorique par l'application des diagrammes pH. Eh (A. BERNARD, M. LELEU 1967), la néoformation sulfurée en milieu karstique n'a pas, à notre connaissance, été reproduite en laboratoire: c'est l'objet de cet article, axé sur le problème de la galène.

Des considérations sur le transport du plomb à la température ordinaire, sur l'origine du soufre et sur la formation des stalactites, nous ont permis d'élaborer un modèle expérimental. Les résultats obtenus seront confrontés en conclusion aux faits de terrain.

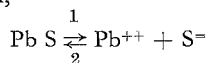
Le modèle expérimental

L'Etude des gisements plombo-zincifères du Laurium (Grèce) a permis de montrer que les minéralisations sulfurées karstiques dérivait d'un gîte volcano-sédimentaire proche. Deux phases successives d'émergence ont provoqué la mise en solution des sulfures primaires, leur transport et leur dépôt dans des cavités karstiques, formées à la faveur de ces phases d'émergence. Les caractéristiques lithologiques des terrains mis à nu, conditionnèrent la morphologie des cavités et la nature des remplissages. Ainsi, il a été possible d'associer à la seconde période d'émergence des minéralisations à sulfures et carbonates où les structures stalactiformes sont nombreuses. L'examen détaillé des stalactites montrait que galène et cérusite étaient les deux minéraux de plomb présents, englobés par la calcite qui formait l'enveloppe externe de ces stalactites.

Les problèmes de transport du plomb, de devenir du soufre, et du mécanisme de formation des stalactites sont alors sous-jacents.

La solubilisation de la galène et le transport du plomb

La solubilité de la galène est très faible à la température ordinaire. L'Examen de la réaction de dissolution,



$$K_{\text{PbS}} = a_{\text{Pb}^{++}} \cdot a_{\text{S}^-} = 10^{-28,5}$$

montre que l'oxydation du soufre ne peut pas être à lui seul un facteur de déséquilibre dans

le sens (1), car la très faible solubilité du sulfate de plomb, entraîne sa reprécipitation sur la galène, et il en résulte une couche protectrice.

Une des possibilités pour déséquilibrer la réaction dans le sens (1) consiste alors à engager le plomb dans une réaction de complexation ou de chélation.

Ces remarques éclairent les travaux réalisés sur la solubilité de la galène et le transport du plomb en solution.

La possibilité de former des ions complexes avec le plomb a été envisagée soit d'une manière théorique (H. C. HELGESON 1964), soit d'une manière expérimentale (J. O. NRIAGU 1971; B. ROBERT 1973) dans le cas le plus fréquent des complexes chlorés. Ainsi, à la température de 20 °C, la complexation du plomb par le chlore provoque une augmentation de la solubilité de la galène de $3.1 \cdot 10^{-6}$ à 10^{-5} mole/litre (solution Na Cl 1M) (B. ROBERT 1973). Les complexes carbonatés du plomb peuvent aussi favoriser à un degré moindre la solubilisation de la galène (N. N. BARANOVA, K. L. BARSUKOV 1965).

Toutefois, dans le domaine des basses températures, le rôle de la complexation est limité, et il faut faire appel à un autre mécanisme pour rendre compte de la solubilisation de la galène: la chélation organique. Le rôle de la matière organique et des composés chélatants a fait l'objet de nombreux travaux de pédologues, orientés sur la dégradation des silicates. L'étude du comportement des métaux et en particulier du plomb est bien moins connue. Citons la fixation du plomb par la matière organique (J. BEGUINOT, J. GONI, C. ROUQUETTE 1965) et la mise en solution des sulfures par les acides humiques (W. E. BAKER 1973). Cet auteur montre qu'une solution 0,1% d'acides humiques extraits d'uns ol, multiplie par 100 la solubilité de la galène.

Il résulte de cet examen que la mise en solution de la galène peut s'effectuer par complexation ou mieux par chélation du plomb, sequestré par des ligands organiques.

Le devenir du soufre

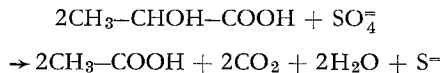
La mise en solution de la galène en milieu aéré s'accompagne d'une libération d'ions soufre et d'une oxydation partielle ou totale

des ions $S^{=}$. Pour pouvoir reformer un sulfure, il est alors nécessaire de repasser au soufre de degré d'oxydation -2.

La sulfato-réduction par le jeu des micro-organismes constitue alors la meilleure possibilité dans les conditions de basse température.

La capacité des bactéries hétérotrophes anaérobies du type d. desulfuricans à réduire les formes oxydées du soufre pour produire H_2S , a fait l'objet de quelques travaux dans le domaine métallogénique (K. L. TEMPLE, N. W. LEROUX 1964; I. B. LAMBERT, B. BUBELA 1970; D. T. RICKARD 1969; P. A. TRUDINGER, I. B. LAMBERT, G. W. SKYRING 1972). Différents sulfures ont été ainsi synthétisés ainsi que différents types de structures minéralisées, et l'importance du mécanisme testée en terme de vitesse de réduction, d'apport de métaux, et de consommation de matière organique.

La réaction de sulfato-réduction peut être schématisée de la manière suivante:



On constate alors que la transformation d'une mole de $SO_4^{=}$ en $S^{=}$ nécessite la dégradation de 2 moles de lactate en acétate.

La formation des stalactites

Les conditions de formation des stalactites de calcite sont connues (C. ANDRIEUX 1965): une eau riche en gaz carbonique percolant à travers une masse calcaire se charge en bicarbonate de calcium. Une telle solution arrivant dans une cavité karstique subit un dégazage qui entraîne la précipitation de la calcite.

Le débit de la solution de percolation, le diamètre de la goutte sont les paramètres fondamentaux qui règlent la croissance de la stalactite. Il convient de noter que, même dans le cas des stalactites monocristallines, l'accrochage sur la paroi se fait par l'intermédiaire d'une collerette polycristalline.

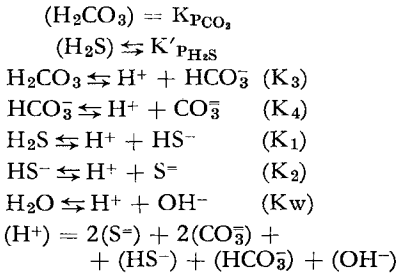
Ces différentes remarques justifient le modèle expérimental que nous avons retenu.

Le modèle expérimental

Une solution ionique de plomb s'écoule goutte à goutte dans une atmosphère en communication avec les métabolites gazeux de bactéries sulfato-réductrices. Il y a néoformation minérale sur le trajet de la goutte.

D'une manière plus précise, on peut prévoir en fonction des conditions expérimentales la nature des produits de néoformation :

Les métabolites gazeux des bactéries de type désulfovibrio désulfuricans sont constitués par du gaz carbonique résultant de la dégradation de la matière organique et du gaz sulfhydrique provenant de la réduction des sulfates. La pression partielle de CO₂ et de H₂S induit dans une goutte d'un sel de plomb en train de tomber un pH donné par le système d'équation suivant :



soit en écrivant les lois d'action de masse correspondantes un système de 8 équations à 8 inconnues.

Le pH est alors en fonction de $K_{\text{PCO}_2} = x$ et $k'_{\text{PH}_2\text{S}} = y$ donne par

$$(\text{H}^+) = \frac{2K_1K_2y}{(\text{H}^+)^2} + \frac{2K_3K_4x}{(\text{H}^+)^2} + \frac{K_3x + K_1y + K_w}{(\text{H}^+)}$$

la valeur du pH permet alors de calculer les concentrations de $[\text{S}^{2-}]$ et $[\text{CO}_3^{2-}]$ et par suite de métal nécessaire à la formation de sulfures ou carbonates.

Ainsi dans le cas du plomb en utilisant les constantes d'équilibres que donne la littérature (H. C. HELGESON 1969) on aboutit au diagramme de la figure 1, qui représente les zones de précipitation de la galène et de la cérusite en fonction des pressions partielles de CO₂, d'H₂S et de la concentration en plomb libre.

On constate alors que pour une concentration en plomb supérieure à 10^{-4,9} on peut avoir formation de galène ou formation de galène et cérusite.

En fonction de ces données, nous avons alors réalisé l'expérimentation suivante, représentée sur le schéma de la figure 2.

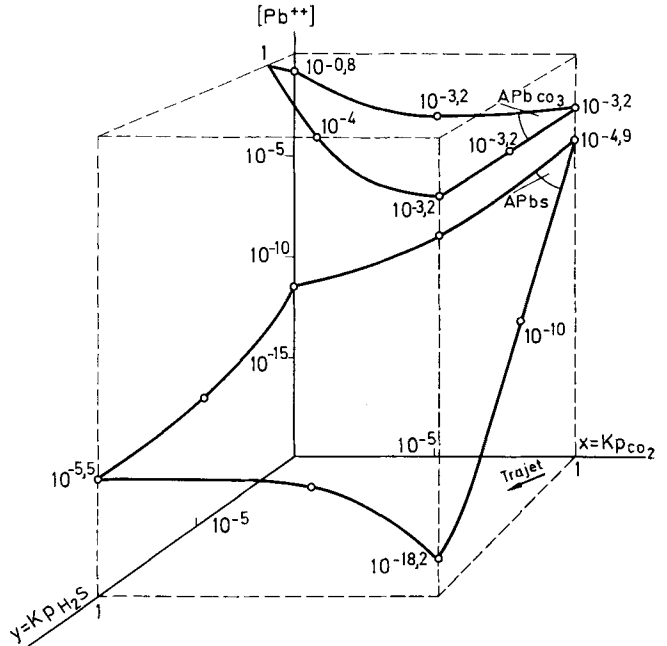


Fig. 1. Diagramme d'affinité pour PbS et PbCO₃

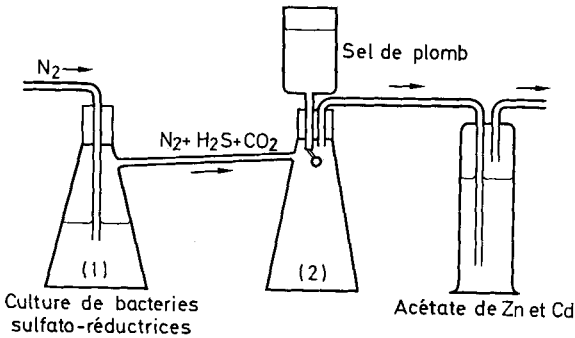


Fig. 2. Schéma du dispositif expérimental

500 ml de milieu de culture dont la composition est donnée en annexe sont placés dans l'Erlenmeyer (1) l'ensemencement est effectué par une culture de 7 jours de bactéries de type «desulfovibrio desulfuricans» provenant des collections du B. R. G. M..

L'Erlenmeyer (1) est en communication par un tube plastique avec un Erlenmeyer (2) qui reçoit par un goutte à goutte lent la solution de sel de plomb. Nous avons choisi en fonction des considérations précédentes sur le transport du plomb, une solution de chlorure de plomb, et une solution d'acétate de plomb à même concentration: 10^{-2} .

La goutte circule sur un bâtonnet d'afcodur avant de tomber dans l'Erlenmeyer (2).

Les métabolites gazeux sont entraînés par un courant d'azote dans une solution d'acétate de zinc et de cadmium pour retenir H₂S et en permettre le dosage.

Résultats

Pendant l'expérience, on observe sur la goutte pendant son trajet sur le bâtonnet d'afcodur la formation d'une mince couche brillante, parfois partiellement entraîné, avec la goutte lors de sa chute dans l'Erlenmeyer.

En fin d'expérience, soit au bout de 15 jours, on observe sur le bâtonnet d'afcodur la formation d'une croûte dont l'épaisseur peut atteindre 1 millimètre (figure 3) et dans l'Erlenmeyer un dépôt de fins cristaux noirs.

L'examen aux rayons X a permis d'identifier dans tous les cas que ce soit sur le bâtonnet ou dans l'Erlenmeyer la formation exclusive de galène.

L'examen en microscopie par réflexion de la croûte formée sur le bâtonnet met en évidence la finesse de la cristallisation ce qui entraîne l'abaissement du pouvoir réflecteur (figure 2).

Ce résultat est confirmé par l'étude en microscopie électronique à balayage qui montre dans le cas des expériences avec le chlorure de plomb

- sur le bâtonnet des formes de cubes en trémie qui traduisent une croissance incomplète;

- dans l'Erlenmeyer des cubes en trémie, des croissances dentritiques et des formes rappelant des sphérules.

Fig. 3. Croûte de galène sur le bâtonnet de circulation des gouttes. $G = 1,8$



Fig. 4. Croute de galène sur le batonnet de circulation des gouttes. Examen en lumière réfléchie. G = 162

L'ensemble de ces formes évoque en première analyse des conditions de croissance irrégulières, croissance rapide des dendrites, incomplète des trémies, dues aux modifications de la production microbiologique de l'hydrogène sulfuré et du débit de la solution de plomb (figure 5 et 6).

La mesure de la quantité de H_2S produit pendant l'expérience, aboutit à une vitesse de formation de H_2S de $2.2 \cdot 10^{-3}$ mole/jour.

Interpretation et conclusion

Nous avons montré expérimentalement que des structures stalactiformes de galène pouvaient se former à la température ordinaire en milieu aérien. Cette expérience simple permet d'éclairer d'un jour nouveau la controverse sur le mode de formation de ces structures (H. ROUVIER 1971; M. SUPERCHI 1972). Selon ce mécanisme, l'apport du plomb, des sulfates, et la quantité de matière organique disponible sont les facteurs qui règlent le bilan de cette formation.

En outre, l'examen thermodynamique des réactions de précipitations nous ont montré que la formation de cérusite était possible dans un tel contexte.

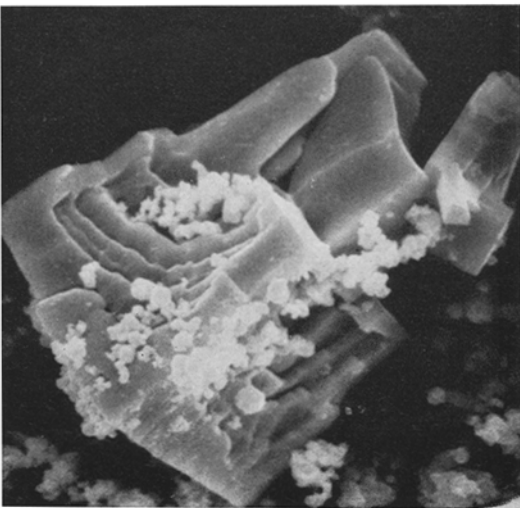


Fig. 5. Détail des la croute de galène. G = 4000

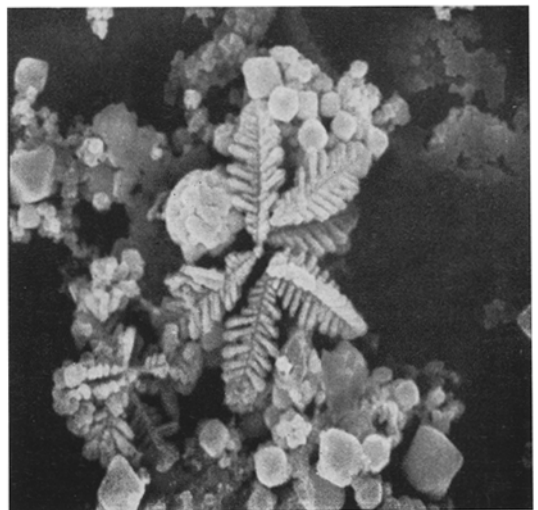


Fig. 6. Détail de la galène récupéré dans l'Erlenmeyer (2). G = 6000

Nous pouvons alors rendre compte des observations faites sur les stalactites à coeur de sulfure du Laurium (Grèce).

D'une manière plus générale, la néoformation sulfurée en milieu karstique, prouvée expérimentalement dans le cas de la galène, doit permettre de reconsidérer la genèse des sulfures situés sous discordance en environnement carbonaté.

Annexe

Milieu de culture: par litre

NH ₄ Cl	1 g
Na ₂ SO ₄ , 10H ₂ O	18,25 g
MgSO ₄ , 7H ₂ O	2 g
K ₂ HPO ₄	0,50 g
CaCl ₂ , 2H ₂ O	0,10 g
NaCl	5 g
CaCO ₃	1 g
Sel de Mohr	Traces
Lactate de Na	30 ml à 60 %

Remerciements

Nous voudrions exprimer tous nos remerciements au groupe de géomicrobiologie du B.R.G.M. (Département Laboratoires) qui a seul permis ce travail: Mme. T. GUGALSKI, Mme. M. SIMA, Mlle. M. BOURGEOIS.

Bibliographie

- BAKER, W. E.: The role of humic acids from Tasmanian podzolic soils in mineral degradation and metal mobilization. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **37**, 269–281 (1973)
- ANDRIEUX, C.: Etude des stalactites tubiformes monocristallines. Mécanismes de leur formation et conditionnement de leurs dimensions transversales. *Bull. Soc. Franc. Minéral. Crist.* **88**, 53–58 (1965)
- BARANOVA, N. N., BARSUKOV, V. L.: Transport of lead by hydrothermal solution in the form of carbonate complexes. *Geochim. Intern.* **2**, 802–809 (1965)
- BEGUINOT, J., GONI, J., ROUQUETTE, C.: Géochimie des éléments dans le cycle superficiel. Etude géochimique de la fixation du plomb par la matière organique extraite de la tourbe. *Publ. BRGM, Lab. Géochimie BRGM*, 55p. (1965)
- BENZ, J. P.: Le gisement plombo-zincifère d'Arenas (Sardaigne). Thèse Doct. Ing., Fac. Sc., Nancy. 126p. (1964)
- BERNARD, A., LELEU, M.: A propos de la concentration résiduelle de la blende et de la galène. *Compt. Rend. Acad. Sci.* **265**, 729–732 (1967)
- CALLAHAN, W. H.: Palaeogeographic premises for prospecting for stratabound base metal deposits in carbonate rocks. *Cent. Symposium on Mining Geology of the base metals*, **1**, 191–248 (1964)
- FUCHS, E., DE LAUNAY, L.: *Traité des gîtes minéraux et métallifères* Paris: Baudry et Cie. 1893
- HELGESON, H. C.: *Complexing and hydrothermal ore deposition*. Oxford: Pergamon Press 1964
- *Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures*. *Am. J. Sci.* **267**, 729–804 (1969)
- LAGNY, PH.: Mineralisation plombo-zincifères triasique dans un paleokarst (gisement de Salafossa, Province de Belluno, Italie). *Compt. Rendt. Acad. Sci.* **267**, Ser. D, 1178–1181 (1969)
- LAMBERT, I. B., BUBELA, B.: Banded sulphide ores: the experimental production of monomineralic sulphide bands in sediments. *Mineral. Deposita (Berl.)* **5**, 97–102 (1970)
- LELEU, M.: Essai d'interprétation thermodynamique en métallogénie: les minéralisations karstiques du Laurium. *Bull. BRGM*, 1e Ser., N° 4, 1–62 (1969)
- , MORIKIS, A.: Sur des sulfures de basse température aux Mines du Laurium (Grèce). *Bull. Soc. Franc. Minéral. Crist.* **90**, 241–245 (1967)
- NRIAGU, J. O.: Studies in the system PbS–NaCl H₂S–H₂O. Stability of leads (II) thio complexes at 90 °C. *Chemical Geol.* **8**, 299–310 (1971)
- RICKARD, D. T.: The microbial formation of iron sulphides. *Stockholm Contribution Geol.* **20**, 49–66 (1969)
- ROBERT, B.: Contribution à l'étude de la solubilité de la galène de 20 à 350°. Thèse. Fac. Sciences Orléans, 75 p. (1973)
- ROUVIER, H.: Minéralisations plombo-zincifères et phénomènes karstiques: exemple Tunisien le gisement de Djebel Hallouf. *Mineral. Deposita (Berl.)* **6**, 196–208 (1971)
- SUPERCHI, M.: Observation à la note de H. ROUVIER. *Mineral. Deposita (Berl.)* **228–229** (1972)
- TEMPLE, K. L., LEROUX, N. W.: Syngensis of sulphide ores: desorption of adsorbed metal ions and their precipitation as sulphides. *Econ. Geol.* **59**, 647–655 (1964)
- TRUDINGER, P. A., LAMBERT, I. B., SKYRING, G. W.: Biogenic sulfide ores: a feasibility study. *Econ. Geol.* **67**, 1114–1127 (1972)

Reçu Juin 6, 1973

M. LELEU

BRGM, Service Géologique National, BP. 6009, Orleans (02), France