

Zeitschrift: Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Herausgeber: Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Band: 88 (2002-2003)
Heft: 2

Artikel: Géochimie des eaux acides de l'ancienne mine de cuivre de Libiola (Ligurie, Italie)
Autor: Derron, Marc-Henri / Hunziker, Johannes / Pfeifer, Hans-Rudolf
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-281424>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 24.01.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Géochimie des eaux acides de l'ancienne mine de cuivre de Libiola (Ligurie, Italie)

par

Marc-Henri DERRON¹, Johannes HUNZIKER² et Hans-Rudolf PFEIFER¹

Abstract.—DERRON M.-H., HUNZIKER J. and PFEIFER H.-R., 2002 Geochemistry of acid waters in the old copper mine of Libiola (Liguria, Italy). *Bull. Soc. vaud. Sc. nat.* 88.2: 175-194.

The iron-copper mineralisation of the old mine of Libiola (Liguria, Italy) is composed of sulphides (pyrite and chalcopyrite) in the Jurassic ophiolite of Braco. Two metal-rich acid waters (pH=2.7 and 6.4) and relative deposits from this mine have been analysed. These mine waters are compared with the spring waters collected out of the ore bodies, in the surrounding basalts and serpentinized peridotites. The chemical compositions of waters appear to be the result of the competition between the dissolution of sulphides, contained in the ore bodies, and the dissolution of surrounding silicated rocks.

Keywords: acid mine drainage, pyrite, heavy metals, dissolution, ophiolite, Libiola, Apennine, Liguria.

Résumé.—DERRON M.-H., HUNZIKER J. et PFEIFER H.-R., 2002. Géochimie des eaux acides de l'ancienne mine de cuivre de Libiola (Ligurie, Italie). *Bull. Soc. vaud. Sc. nat.* 88.2: 175-194.

L'ancienne mine de Libiola, en Ligurie, se situe dans les basaltes et les péridotites serpentinisées de la série ophiolithique de Braco. La minéralisation, de type Fe-Cu-Zn est composée principalement de sulfures (pyrite et chalcopyrite). Deux eaux ont été prélevées à l'entrée de la mine. La première de ces eaux est légèrement acide (pH=6.4) et a une conductivité électrique élevée (~3200 µS/cm). Relativement aux autres eaux du bassin versant, elle est enrichie en sulfates, cuivre, zinc, manganèse, cobalt, nickel et aluminium. Cette eau dépose sur son parcours un précipité bleu clair composé d'un hydroxyde d'aluminium (gibbsite), d'un hydroxy-sulfate d'aluminium (basaluminite), de silice amorphe et de gypse. La seconde eau est très fortement acide (pH=2.7), très riche en sulfate et de conductivité électrique proche de 6000 µS/cm. Les concentrations

¹Centre d'Analyse Minérale, Sciences de la Terre, Université de Lausanne
BFSH2, CH-1015 Lausanne.

marcderron@yahoo.co.uk; Hans-Rudolf.Pfeifer@cam.unil.ch

²Institut de Minéralogie et Géochimie, Sciences de la Terre, Université de Lausanne,
BFSH2, CH-1015 Lausanne.

Johannes.Hunziker@imp.unil.ch

en métaux dans cette eau sont extrêmement élevées: Al: 150 mg/L, Cu: 130 mg/L, Fe: 300 mg/L et Mn, Co, Ni, Zn, Cu > 1000 µg/L. De cette eau, précipite un dépôt rouge-orange. Ce précipité est composé de silice amorphe, d'hydroxydes de fer, d'un hydroxy-sulfate d'aluminium (jurbanite), d'epsomite et de gypse.

Les compositions chimiques de ces eaux de mine ont pu être comparées à celles des eaux de sources situées dans les mêmes lithologies mais hors de la zone de minéralisation. Ces eaux de sources sont basiques (pH=8.0-8.3) et ont une conductivité électrique de 200 à 300 µS/cm. Parmi ces eaux, celles qui ont circulé à travers les basaltes ont un faciès hydrochimique Ca-Mg-HCO₃, et celles sortant des serpentinites un faciès Mg-Ca-HCO₃.

Les eaux de sources et de mines de la région de Libiola illustrent différentes influences possibles de la dissolution des minéraux sur la composition des eaux: 1) la dissolution des minéraux silicatés formant les roches encaissantes tend à augmenter le pH des eaux en consommant des protons; 2) la dissolution des sulfures contenus dans la minéralisation acidifie les eaux, provoquant alors une forte mise en solution des éléments métalliques. Les compositions chimiques des eaux des environs de la mine de la Libiola résultent de la concurrence entre ces deux processus.

Mots clés: Eaux de mines, pyrite, métaux lourds, dissolution, ophiolite, Apennins, Ligurie.

Extended Abstract.—The oxidation of sulfur within pyrite by aqueous solutions produces H⁺ drastically reducing the pH of natural waters. Acid mine waters that have circulated through sulphide ores bodies, dumps or mine tailings may have extreme acidity (pH=1-3). The iron-copper mineralization of the old mine of Libiola (Liguria, Italy) is mainly composed of pyrite (FeS₂) and chalcopyrite (CuFeS₂). The ore body is in the basaltic pillow lavas of the Jurassic ophiolite of Braco that is in contact with serpentinitized peridotites. Two acid mine waters and relative deposits have been sampled and analyzed for major and trace elements (Table 1 and 2). In order to compare these mine waters with the natural background of the watershed, 13 spring waters have been collected out of the ore bodies, in the surrounding basaltic rocks and serpentinites (Table 1).

All the spring waters collected outside of the ore bodies are basic, with pH close to 8. The waters issued from basaltic rocks have the hydrochemical facies Ca-Mg-HCO₃ and an electrical conductivity of about 250 µS/cm. The waters that have flowed through serpentinites have the typical magnesio-hydrocarbonated facies Mg-Ca-HCO₃ (Table 1). The chemical equations (R.1) to (R.4) and (R.5) to (R.10) summarize the main chemical interactions of natural waters with the basaltic and the serpentinitized rock forming minerals respectively. During the dissolution, the silicates and carbonates of basalts (albite, amphibole, chlorite, calcite) consume protons in solution (R.1 to R.4). The dissolution of amphiboles and of small amounts of calcite release calcium into the solution. In the serpentinitized rocks, magnesium is the most abundant element in solution, due to the dissolution of Mg-rich minerals such as talc, serpentine, pyroxene and brucite (equations R.5 to R.10).

The LBe mine water is weakly acid (pH=6.4) and has an electrical conductivity of 3000 µS/cm due to a large concentration of dissolved sulphate. Concentrations of Cu, Zn and Mn are over 1000 µg/L and those of Co, Ni and Al exceed 100 µg/L. Compared to other mine waters in the classification of FICKLIN *et al.* (1992), the Lbe water is a neutral to weakly acid with a high metal content (Figure 4). In the field, a bluish deposit (LBd) precipitates in the LBe water. Chemical and mineralogical composition of this deposit have been studied using XRF (Table 2), FT-IR (Figure 2) and the thermodynamic saturation indexes. The main components of the LBd deposit are: hydroxyde of Al (gibbsite), hydrous hydroxysulfate of Al (basaluminite), amorphous silica and gypsum.

The red colored mine water LRe is very acid: pH=2.7. Al, Cu and Fe are major elements in solution with concentrations of 150 mg/L, 130 mg/L and 300 mg/L respectively. Abundances of Mn, Co, Ni, Zn and Cr exceed 1000 µg/L (Table 1). In the

classification of FICKLIN *et al.* (1992), the LRe water is an extremely acid and metal-rich mine water (Figure 4). The LRe water flows out of the gallery of the mine, in a small stream, the bed of which is covered by a red deposit: LRd in Table 2. This deposit is composed of amorphous silica, Fe-hydroxydes ($\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$, Ferrihydrite), Al-hydroxysulfates (jurbanite), epsomite and gypsum (Figures 3 and 5).

In the watershed of Libiola, the chemical compositions of waters appear to be the result of the competition between the dissolution of sulphides contained in the ore bodies and the dissolution of minerals of surrounding silicated rocks. Because of its solubility and its high rate of dissolution, pyrite may have a strong influence on natural waters. The reactions of dissolution by oxydation of the pyrite (reactions R.11 to R.13) produce protons, causing a strong acidification of aqueous solutions. In the mining area of Libiola, all the factors required to generate extreme acid mine waters are present: 1) a sulphide-rich mineralization (1-2% of sulfur remains in mine tailings), 2) a dense fracturing of rocks that provides important surfaces of reaction for interaction with water in an oxygenated environment, 3) calcite and dolomite are not sufficiently abundant to have a buffer capacity (less than 1%). The main consequence of that acidification ($\text{pH}=2.7$) is the extreme content of dissolved metals in the mine water. More precisely, these unusually high contents are due to two processes: 1) the increase of solubility of metallic oxides and hydroxides and 2) the desorption of cationic divalent metals from the surfaces of adsorption.

INTRODUCTION

Le terme «eaux de mine» désigne les eaux qui ont circulé à travers les roches, les déblais ou les terrils d'exploitations minières anciennes ou encore en activité. Ces eaux présentent souvent des caractéristiques chimiques exceptionnelles pour des systèmes naturels. Il s'agit en particulier d'une acidité extrême (pH inférieur à 3) qui s'accompagne de concentrations en métaux dissous plusieurs centaines à plusieurs milliers de fois supérieures aux concentrations rencontrées habituellement dans les eaux de surface. Les sites miniers les plus susceptibles de provoquer une telle acidification des eaux sont les exploitations, actuelles ou anciennes, de charbon ou de métaux lorsque ces derniers sont présents sous forme de sulfures. C'est par exemple le cas de l'ancienne mine de cuivre de Libiola, en Ligurie, au sud de Gênes.

L'étude des eaux, précipités et roches de la région de Libiola permet de mettre en évidence les processus chimiques influençant l'acidité des eaux dans un contexte particulièrement intéressant. En effet, si la dissolution des sulfures de la zone minéralisée a tendance à acidifier les eaux, la dissolution des minéraux des roches encaissantes (roches basiques et ultrabasiqes) provoque, au contraire, une augmentation du pH . C'est du résultat de la concurrence entre ces deux processus dont dépend le sort de nombreux éléments métalliques et en particulier les métaux lourds. Si l'eau demeure basique, ces métaux sont alors peu solubles et rapidement immobilisés. En cas d'acidification, ces éléments sont mis en solution et relâchés dans le réseau hydrographique du bassin versant, pouvant alors provoquer d'importantes pollutions.

CONTEXTE GÉOLOGIQUE

L'ancienne mine de cuivre de Libiola, près de Sestri Levante, en Ligurie (fig. 1), se situe dans une série ophiolitique, d'âge jurassique moyen, des Apennins du Nord: l'ophiolite de Braco (BIGAZZI *et al.* 1973). Sur le terrain, le site de Libiola est un assemblage très fracturé de basaltes et de péridotites serpentinisées. La minéralisation est située dans les horizons de laves en coussin, au contact avec des serpentinites (FERRARIO 1973). Cette minéralisation est de type Fe-Cu-Zn, avec pour association minérale principale la pyrite et la chalcopryrite, mais aussi la marcassite, la blende, la pyrrhotine, la mackinavite et la magnétite. Cette minéralisation est soit disséminée dans la roche, soit sous forme de lentilles décimétriques à métriques, soit encore en stockwork. Libiola était une des principales mines de cuivre italiennes du XIX^e siècle. Son exploitation cessa en 1962 (FERRARIO 1973).

De la sortie des galeries de cette mine, s'écoule un ruisseau dont l'eau est de couleur rouge-orange. Le débit de ce ruisseau est de 7-8 m³/h et son lit est entièrement recouvert d'un dépôt de couleur rouille. A quelques mètres de là, une eau incolore suinte à travers les parois et dépose un précipité bleu clair sur son parcours jusqu'au ruisseau. Ces eaux se jettent finalement dans la rivière principale de la vallée, le Gromolo.

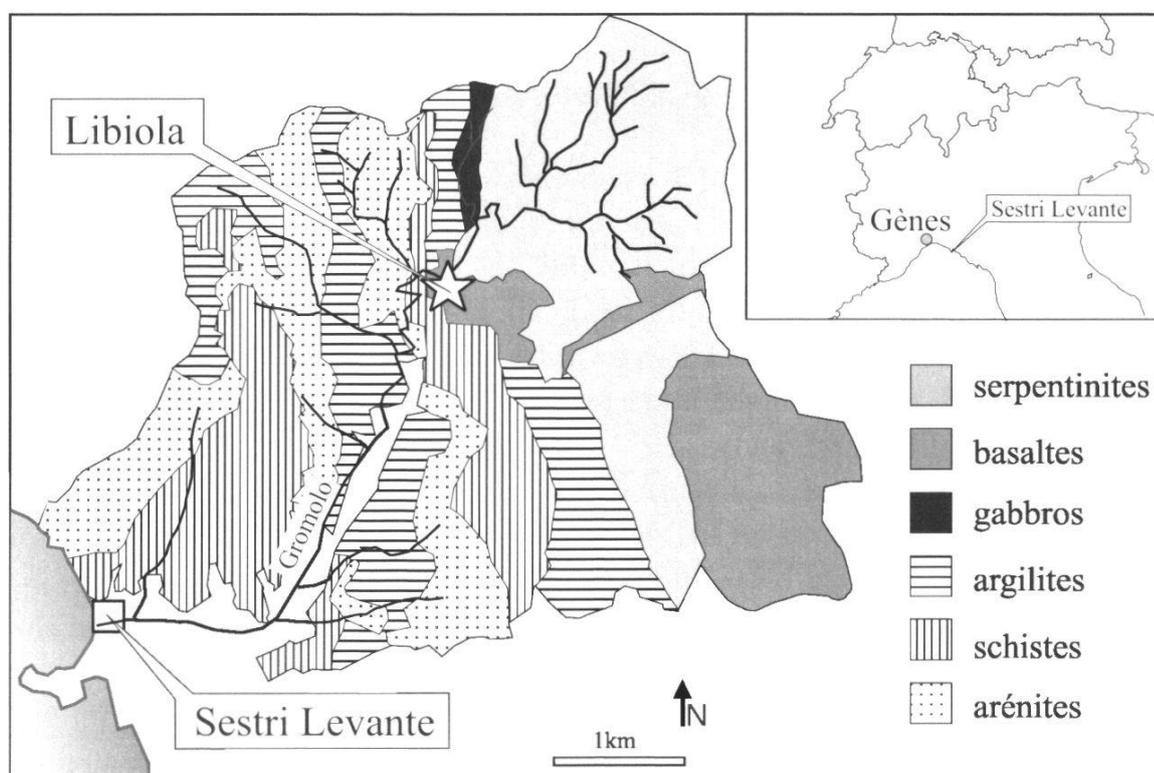


Figure 1.—Carte des lithologies du bassin versant de Libiola (Ligurie); simplifié d'après DE STEFANIS.

Lithological map of the watershed of Libiola (Liguria); simplified after DE STEFANIS.

MÉTHODES ANALYTIQUES

Echantillonnage et analyse des eaux

Les procédures suivantes ont été faites sur le terrain, au moment du prélèvement:

–filtration avec des filtres-capsules à 0.45 μm (NALGEN, acétate de cellulose, 25mm).

–pour chaque eau, deux échantillons ont été récoltés: le premier est tout de suite acidifié avec HNO_3^- suprapur (MERCK) jusqu'à un $\text{pH} < 2$ pour l'analyse des cations (IC et ICP), le second a été stocké sans traitement pour l'analyse des anions majeurs (IC).

–stockage dans des bouteilles 250 ml en polypropylène (PP).

–l'alcalinité a été dosée par titration HCl 1/50N, avec l'indicateur mixte de Mortimer (si $\text{pH} > 4.5$)

–le pH est l'Eh ont été mesurés par un pH -mètre METROHM 704 et la conductivité électrique à 25°C par un conductivimètre WTW-LF96. L'oxygène dissout a été dosé par un oxymètre WTW-OXY 96 (en mg/l et % sat), recalibré à chaque mesure. La température a été mesurée par la sonde du conductivimètre.

–les bouteilles ont été ensuite stockées dans l'obscurité, à 4 °C, et les analyses réalisées dans les trente jours qui suivent l'échantillonnage.

Les analyses par chromatographie ionique (IC) ont été faites au Centre d'Analyse Minérale de l'Université de Lausanne, et les analyses par ICP-AES/MS à l'Institut Forel de l'Université de Genève.

–les cations et anions majeurs (exceptés HCO_3^- et Si) ont été analysés par chromatographie ionique (IC), DIONEX DX 300, couplé à un détecteur conductimétrique (colonnes AS11 et CS12).

–Si a été analysé par ICP-AES (POEMS) et par spectrophotométrie MERCK (NOVA 60).

Les éléments traces ont été dosés dans les échantillons acidifiés par ICP-MS, POEMS de Thermo Jarrel Ash.

Analyse des précipités

La composition chimique des précipités a été déterminée par spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF) au Centre d'Analyse Minérale de l'Université de Lausanne: spectromètre Phillips 2400, programme UNIQUANT (XRF-UQ) sur pastilles pressées.

La spectrométrie FT-IR (Fourier Transform Infra Red) a permis de déterminer la nature chimique des phases principales de ces précipités (phases

crystallisées et amorphes). Les analyses ont été effectuées au Laboratoire des Rayons X de l'Université de Lausanne sur un spectromètre Perkin Elmer FT-IR Paragon 1000. Analyses sur pastilles pressées: 1 mg d'échantillon dans 300 mg de KBr.

Calculs thermodynamiques et faciès hydrochimiques

Les calculs de saturation des phases minérales dans les eaux de mine ont été effectués en utilisant le programme de calcul géochimique PHREEQC (PARKHURST 1995): modèle d'activité «Debye Hückel étendu» et base de données thermodynamiques WATEQ4F.

Les faciès hydrochimiques, d'après JAECKLI (1970), sont fréquemment utilisés en hydrogéologie pour décrire grossièrement la composition des eaux naturelles. Le principe est le suivant: 1) ne sont considérées que les concentrations relatives (en % de meq/L), des cations et anions, supérieures à 10%; 2) les cations sont indiqués en premier, par ordre décroissant d'abondance, puis les anions de la même manière; 3) les teneurs supérieures à 50% sont soulignées et celles entre 10 et 20% sont mises entre parenthèses.

RÉSULTATS

Les processus chimiques régulant la composition des eaux de Libiola ont pu être mis en évidence grâce à la complémentarité des résultats obtenus par les différentes méthodes analytiques (phases solides et liquides). C'est pourquoi, plutôt que de présenter les résultats de chaque méthode analytique séparément, trois systèmes naturels ont été distingués. Tous les résultats se rapportant à chacun de ces systèmes sont présentés ensemble:

- 1) les eaux circulant dans les roches encaissantes hors de la zone minéralisée.
- 2) les eaux de mine incolores et le précipité bleu associé.
- 3) les eaux de mine rouges et le précipité rouge associé.

1) Les eaux des sources et rivières du bassin versant de Sestri Levante ont fait l'objet d'un travail de diplôme de l'Université de Lausanne (DUBUIS *et al.* 1998). Plus de 120 échantillons d'eau ont été récoltés pour l'analyse des éléments majeurs et traces. Plusieurs de ces échantillons sont des eaux qui ont circulé à travers les roches basiques ou ultrabasiques de l'ophiolite de Braco. Dans les colonnes Bmed et Umed du tableau 1 sont indiquées les compositions médianes des eaux ayant traversé, respectivement, les basaltes (nombre d'échantillons N=7) et les serpentinites (N=6). Ces compositions sont représentatives des eaux qui ont circulé dans les roches basiques et ultrabasiques de la région de Libiola, mais hors de la zone de la minéralisation sulfurée.

Tableau 1.–Compositions chimiques médianes des eaux de source dans les basaltes, Bmed (N=7), et les serpentinites, Umed (N=6). Compositions des eaux de mine LBe et LRe.

Median chemical compositions of spring waters in basaltic rocks, Bmed (N=7), and serpentinites, Umed (N=6). Chemical compositions of the LBe and LRe mine.

| | | Bmed mai 1996 | Umed mai 1996 | LBe mai 1996 | LRe janvier 1996 | LRe mai 1996 |
|------------------|--------|------------------|------------------|-----------------|---------------------|-----------------|
| pH | | 8.0 | 8.3 | 6.4 | 2.5 | 2.7 |
| Eh | [mV] | | | 355 | 613 | 612 |
| Temp | [°C] | | | 13.8 | 9.2 | 14.1 |
| Cond | [µS/m] | 263 | 206 | 3180 | 6670 | 5190 |
| Ca | [mg/l] | 35.7 | 13.9 | 470 | 230 | 230 |
| Mg | [mg/l] | 7.3 | 26.6 | 310 | 830 | 780 |
| Na | [mg/l] | 7.4 | 4.8 | 15 | 30 | 32 |
| K | [mg/l] | 0.6 | 0.2 | 1 | 18 | 2 |
| HCO ₃ | [mg/l] | 88 | 161 | 128 | - | - |
| SO ₄ | [mg/l] | 7.3 | 7.0 | 2200 | 5800 | 5100 |
| Cl | [mg/l] | 6.2 | 6.0 | 8 | 30 | 30 |
| NO ₃ | [mg/l] | 1.3 | 0.8 | 7 | 0 | 0 |
| Si | [mg/l] | 6.3 | 12.0 | 7 | 37 | 39 |
| Al | [µg/l] | 5 | 5 | 200 | 175000 | 154000 |
| As | [µg/l] | 0.2 | 0.2 | <ld | 5 | 5 |
| B | [µg/l] | 10 | 20 | <ld | 1650 | 1200 |
| Ba | [µg/l] | 3.2 | 1.0 | 35 | 30 | <ld |
| Cd | [µg/l] | 1.1 | <ld | 9 | 65 | 65 |
| Co | [µg/l] | 0.2 | 0.1 | 100 | 1500 | 1400 |
| Cr | [µg/l] | 2.0 | 7.1 | 35 | 1200 | 900 |
| Cu | [µg/l] | 1.7 | 3.8 | 5000 | 150000 | 130000 |
| Fe | [µg/l] | p.a. | p.a. | <ld | 480000 | 300000 |
| Mn | [µg/l] | 0.7 | 0.4 | 1300 | 5500 | 5200 |
| Ni | [µg/l] | 4.0 | 8.8 | 600 | 4500 | 4000 |
| Pb | [µg/l] | 0.4 | 0.1 | <ld | 6 | 2 |
| Rb | [µg/l] | 0.4 | 0.3 | 2 | 4 | 4 |
| Sr | [µg/l] | 90 | 30 | 930 | 630 | 930 |
| Zn | [µg/l] | 19.8 | 7.1 | 2800 | 20000 | 20000 |

Les eaux des basaltes sont calcic-hydrogénocarbonatées, avec un faciès hydrochimique Ca-Mg-HCO_3 selon la définition de JAECKLI (1970). De conductivité moyenne ($\sim 200 \mu\text{S/cm}$), elles sont basiques (pH médian=8.0).

Les eaux sortant des roches ultrabasiques ont les caractéristiques chimiques typiques des eaux ayant interagi avec des serpentinites (DERRON 1999, PFEIFER 1977): magnésio-hydrogénocarbonatées, elles ont un faciès hydrochimique

Mg-Ca-HCO_3 , et des teneurs relativement élevées, pour des eaux naturelles, en chrome ($\text{Cr}=7.1 \mu\text{g/L}$) et nickel ($\text{Ni}=8.8 \mu\text{g/L}$). Ces eaux sont basiques avec une valeur médiane du pH de 8.3.

2) Dans la zone d'exploitation minière, à quelques mètres de la sortie de la galerie principale, des eaux incolores percolent à travers les parois et les roches. Le ruissellement de ces eaux sur les parois et le sol est marqué par un dépôt bleu clair. C'est à cet emplacement que l'échantillon d'eau LBe (tableau 1) et le dépôts LBd (tableau 2) ont été prélevés. Des eaux et dépôts similaires ont été observés à plusieurs autres endroits de la zone d'exploitation et, en particulier, dans les déblais de la mine.

L'eau LBe est légèrement acide ($\text{pH}=6.4$), de faciès hydrochimique Mg-Ca-SO_4 et de conductivité élevée ($\sim 3200 \mu\text{S/cm}$). Cette conductivité s'explique par la forte concentration de sulfate (2200 mg/L). Cette eau de mine se démarque des eaux du bassin versant par des teneurs beaucoup plus élevées en certains éléments métalliques (tableau 1): Cu, Zn et Mn sont en concentrations supérieures à 1 mg/L et les teneurs en Co, Ni, Al dépassent $100 \mu\text{g/L}$. Comparativement, les concentrations de ces métaux dans les autres eaux du bassin versant sont inférieures de deux à trois ordres de grandeur (tableau 1).

Tableau 2.–Compositions chimiques des dépôts LBd et LRd (analyses XRF).
Chemical compositions of deposits LBd and LRd (XRF analyses)

| [mMol/100g] | LBd | LRd |
|-------------|------|-----|
| Si | 174 | 481 |
| Fe | 23 | 402 |
| Mg | 53 | 327 |
| Al | 1135 | 196 |
| S | 253 | 148 |
| K | <ld | 16 |
| Ca | 54 | 28 |
| Cu | 45 | <ld |

Le dépôt LBd est composé en grande partie d'aluminium (65%mol), de soufre (15%mol) et de silicium (10%mol); Ca, Mg et Cu complètent la composition (tableau 2). Les analyses par spectroscopie infra-rouge (figure 2) sont en parfait accord avec l'analyse chimique par fluorescence des rayons X (XRF), en mettant en évidence la présence de: 1) un hydroxy-sulfate hydraté d'aluminium et un hydroxyde d'aluminium de type gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Ces analyses permettent d'exclure la présence de diaspore (αAlOOH) ou de boehmite (γAlOOH); 2) de la silice (SiO_2); 3) un sulfate hydraté de calcium et magnésium (gypse-epsomite).

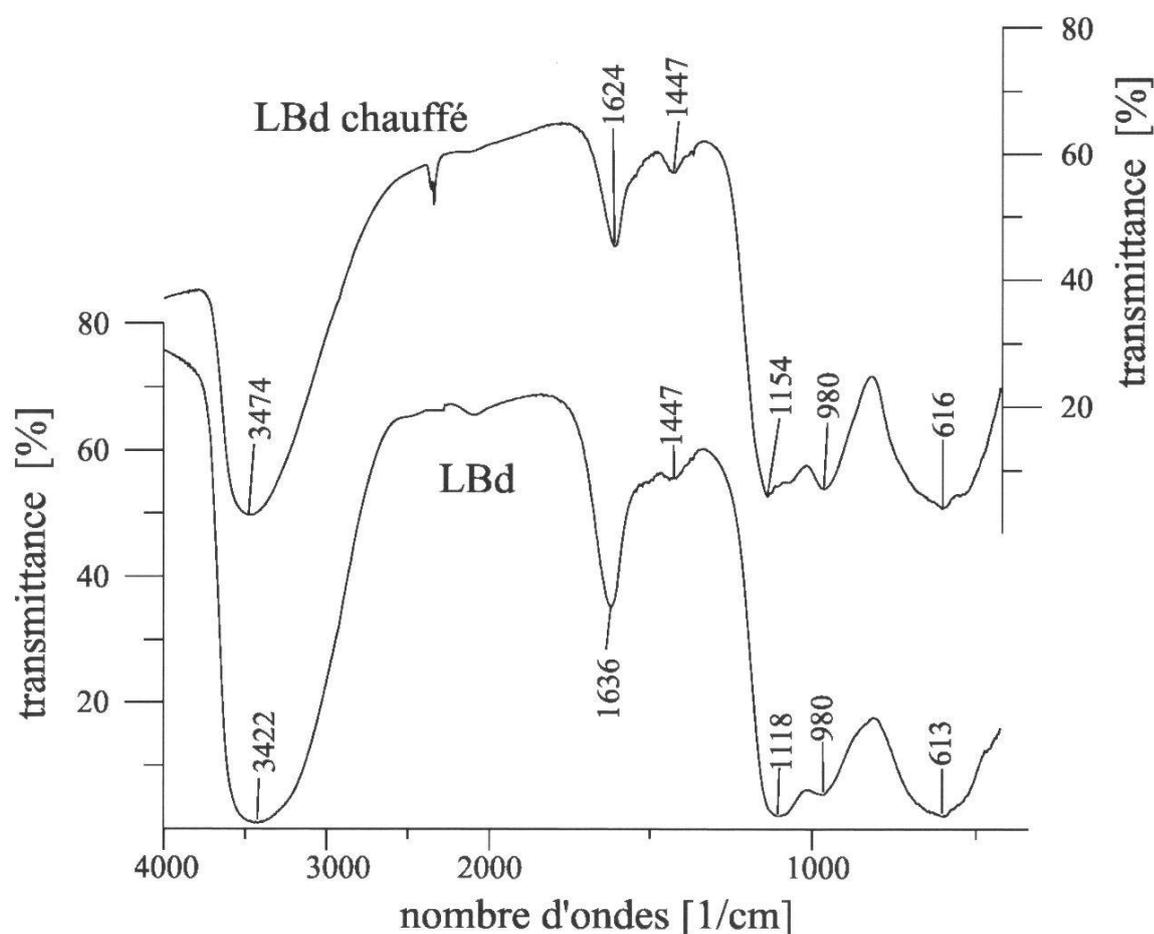


Figure 2.—Spectres FT-IR du dépôt LBd, échantillon non chauffé et chauffé (20 heures à 150 °C).

FT-IR spectra of the deposit LBd, unheated and heated samples (150 °C during 20 hours).

L'analyse XRF fournit donc la composition chimique totale du dépôt et la spectroscopie FT-IR indique la nature chimique (sulfate, hydroxydes,...) des principales phases minérales présentes dans ce dépôt. Il est encore possible de préciser ces résultats en calculant les indices de saturation (SI) des phases minérales potentiellement présentes dans ce système soluté-précipité. Ce calcul consiste à utiliser la composition chimique de l'eau LBe pour estimer le degré de saturation des minéraux potentiellement présents: sous-saturé ($SI < 0$), à l'équilibre ($SI = 0$) ou sursaturé ($SI > 0$). Les phases minérales les plus susceptibles d'être présentes dans le système sont celles à l'équilibre ou à légère sursaturation. Les phases dont l'indice de saturation est négatif ne précipitent pas dans cette eau et ont, au contraire, tendance à être dissoutes.

Comme montré précédemment, l'échantillon du dépôt LBd est très alumineux. Les calculs thermodynamiques indiquent que les phases alumineuses à l'équilibre dans l'eau LBe sont la basaluminite ($Al_4SO_4(OH)_{10} \cdot 4H_2O$) et la gibbsite ($Al(OH)_3$). L'alunite ($KAl(SO_4)_2(OH)_6$) et la jurbanite ($AlOHSO_4$) sont fortement sous-saturées dans LBe. Dans les diagrammes d'activité-activité

de NORDSTROM (1982), pour les eaux de mine, l'eau LBe figure dans le champ de stabilité de la gibbsite (figure 3). Selon NORDSTROM (1982), la basaluminite et la gibbsite sont les phases alumineuses les plus fréquentes dans les eaux de mine dont le pH est supérieur à 5.7. On a alors la réaction:



La silice amorphe ($\text{SiO}_2(\text{a})$) et le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sont aussi des phases à l'équilibre dans l'eau LBe. Ce qui corrobore les analyses du dépôt LBe.

La convergence des résultats obtenus par ces différentes méthodes permet de proposer que le dépôt LBe est principalement composé d'un hydroxyde d'aluminium (gibbsite), d'un hydroxy-sulfate hydraté d'aluminium (basaluminite), de silice amorphe et de gypse. DINELLI *et al.* (1998), dans les déblais d'une autre mine ligurienne, ont analysé, par microscopie électronique (SEM-EDS), des précipités bleus de compositions chimiques très similaires à l'échantillon LBe. Ils y ont trouvé la woodwardite ($(\text{Cu},\text{Al})_8\text{SO}_4(\text{OH})_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), qui, même en petite quantité, peut donner une couleur bleue au dépôt

3) De la galerie principale de la mine sort un ruisseau dont le débit est en d'environ 120 L/min. L'eau du ruisseau est de couleur rouge-orange et un dépôt de couleur rouille tapisse le lit du cours d'eau. Un échantillon du dépôt, LRd, et un échantillon d'eau, LRe, ont été prélevés et analysés selon la même procédure que précédemment.

L'eau LRe se caractérise par une très forte concentration en sulfate (~5000 mg/L), et surtout par une très forte acidité (pH=2.7). Cette acidité s'accompagne de teneurs en éléments métalliques exceptionnelles pour des eaux naturelles (tableau 1):

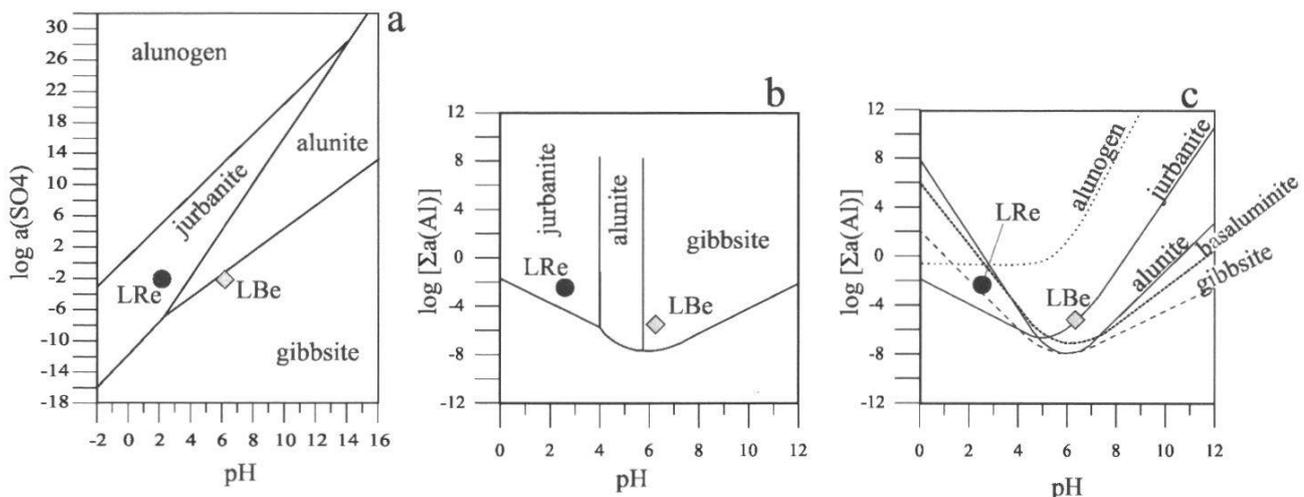


Figure 3.—Diagrammes d'activité-activité des hydroxy-sulfates d'aluminium dans les eaux de mine (NORDSTROM 1982). $\Sigma a(\text{Al})$ = somme des activités des espèces aqueuses de Al (= $a(\text{Al}^{3+}) + a(\text{Al}(\text{OH})_4^-) + \dots$).

Activity-activity diagrams for the hydroxy-sulfates of aluminium in mine waters (NORDSTROM 1982). $\Sigma a(\text{Al})$ = sum of the activities of Al aqueous species (= $a(\text{Al}^{3+}) + a(\text{Al}(\text{OH})_4^-) + \dots$).

–Al (150 mg/L), Cu (130 mg/L) et Fe (300 mg/L) sont des éléments majeurs dans cette eau, au même titre que Ca ou Mg !

–les concentrations en Mn, Co, Ni, Zn, Cr dépassent 1 mg/L. Elles sont supérieures de trois ordres de grandeur aux concentrations habituelles des eaux du bassin versant (tableau 1). Même le cadmium, généralement en quantité inférieure à 1 µg/L dans les eaux naturelles, atteint 65 µg/L.

FICKLIN *et al.* (1992) proposent une classification pour les eaux de mine du Colorado, en fonction du pH, de la teneur en métaux de transition divalents et du type de gisement (fig. 4). L'eau LRe, de Libiola, figure parmi les plus acides et les plus riches en métaux de cette classification. PLUMLEE *et al.* (1992) associent ces eaux extrêmement riches en métaux à des zones riches en sulfures, fortement fracturées, oxygénées et dont la roche encaissante a une faible capacité de neutralisation (pas de carbonate).

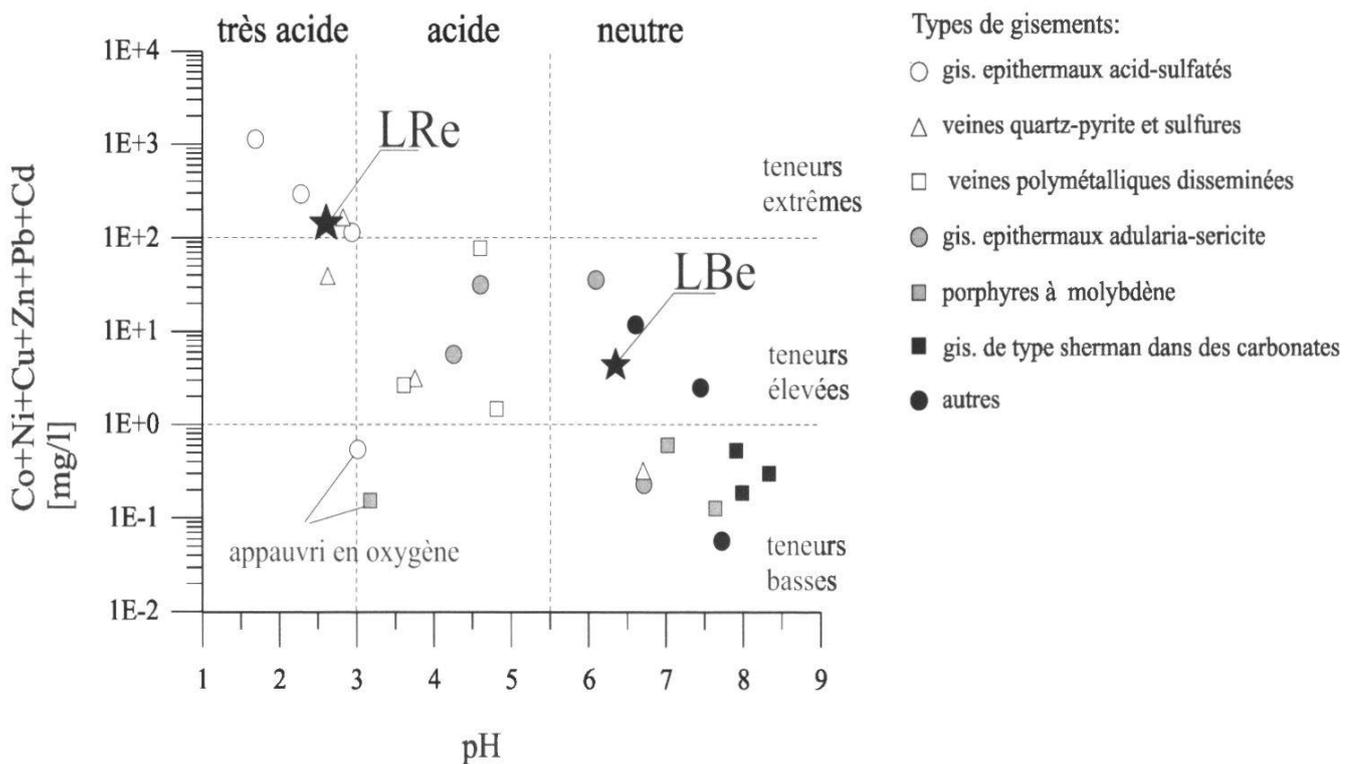


Figure 4.–Classification des eaux mines du Colorado, par type de gisement (FICKLIN *et al.* 1992). Les étoiles figurent les eaux de mine de Libiola, LRe et LBe.

Classification of mine waters of Colorado according to the type of ore deposit (FICKLIN *et al.* 1992). Stars are the mine waters of Libiola, LRe and LBe.

Le dépôt LRd est composé principalement de Si (30%mol), Fe (25%mol), Mg (20%mol), Al (12%mol) et S (9%mol) (table 2). L'analyse par spectroscopie FT-IR indique la présence de deux phases (figure 5): 1) un hydroxyde de fer de type ferrihydrite ($\text{Fe}_5\text{O}_7\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), qui définit l'allure générale du spectre (pics à 3400, 1630 cm^{-1}); 2) de la silice avec ses pics caractéristiques à 1082, 795 et 465 cm^{-1} .

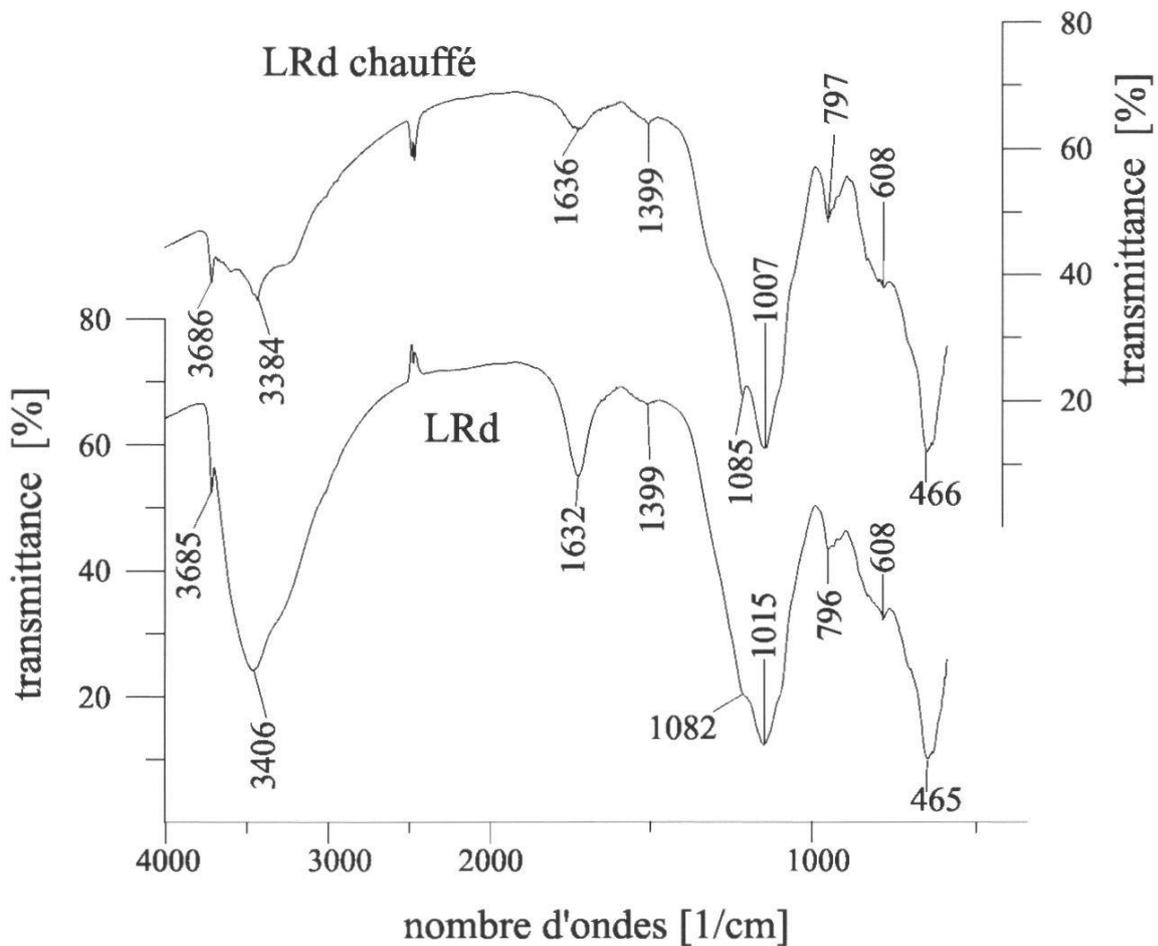


Figure 5.—Spectres FT-IR du dépôt LRd, échantillons non chauffés et chauffés (20 heures à 150 °C).

FT-IR spectra of the deposit LRd, unheated and heated samples (150 °C during 20 hours).

Le calcul des indices de saturation indique que la silice amorphe ($\text{SiO}_2(\text{a})$), le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), l'epsomite ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) et l'hydroxyde de fer amorphe $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ sont à l'équilibre thermodynamique dans l'eau LRe. DINELLI *et al.* (1998) ont analysé les phases cristallines des déblais de la mine de Libiola, par diffraction des rayons X (XRD). Ils y ont trouvé de la ferrihydrite; la présence de schwertmannite ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$) n'a pas été détectée. Il faut préciser que ces analyses XRD ne tiennent pas compte des phases amorphes, qui peuvent être en grandes quantités dans ce genre de dépôt.

Les analyses chimiques indiquent la présence d'une phase alumineuse dans le dépôt LRd, mais en nettement moins grande proportion que dans LBd. Les phases alumineuses fréquentes dans les eaux de mine sont les hydroxy-sulfates: alunite (pH=3.5-5.7), jurbanite (pH=0-4.0) et basaluminite (NORDSTROM 1982). Dans l'eau acide et sulfatée LRe, seule la jurbanite (AlOHSO_4) est à l'équilibre. C'est aussi la phase stable dans les diagrammes d'activité-activité, pour les hydroxy-sulfates d'aluminium, de la figure 3.

Le dépôt LRd semble donc être composé de silice amorphe, d'oxyhydroxydes de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$, ferrihydrite), d'un hydroxy-sulfate d'aluminium de type jurbanite, d'epsomite et de gypse.

DISCUSSION

Les analyses des eaux de la région de Libiola montrent la présence de deux types d'eaux: 1) des eaux basiques qui ont circulé à travers les roches encaissantes, hors de la zone minéralisée, 2) des eaux acides qui ont traversé la zone de minéralisation de sulfures. Avant de présenter les processus qui permettent d'expliquer ces observations, il convient de rappeler les sens donnés aux termes «acide» et «basique» lorsqu'ils s'appliquent à une roche et à une eau:

–en géologie, l'acidité d'une roche silicatée se réfère à son contenu en silice (SiO_2): acide si $\text{SiO}_2 > 65\%$ poids, intermédiaire pour $\text{SiO}_2 = 53-65\%$, basique pour $\text{SiO}_2 = 45-52\%$ et ultrabasique si $\text{SiO}_2 < 45\%$.

–le pH est utilisé pour caractériser l'acidité d'une eau: $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$ (avec $a_{\text{H}^+} =$ activité de $\text{H}^+ \approx$ concentration molaire de H^+). Pour les eaux naturelles: $\text{pH} < 3$: extrêmement acide, $\text{pH} = 3-4.2$: fortement acide, $\text{pH} = 4.3-6.7$: modérément acide, $\text{pH} = 6.8-7.3$: neutre, $\text{pH} = 7.4-8.3$: modérément basique, $\text{pH} = 8.3-9.5$: fortement basique, $\text{pH} > 9.5$: extrêmement basique.

Il n'y a pas de relation directe entre l'acidité d'une roche et celle d'une eau en contact avec cette roche. Par exemple, lorsqu'une pluie acide ($\text{pH} = 4.5$) circule à travers une roche acide de type granitique, elle tend à devenir neutre à basique (DERRON 1999). PFEIFER *et al.* (2000) présentent plus en détail ces concepts d'acidité et de basicité tels qu'ils sont utilisés en chimie des eaux naturelles, en pédologie, en géologie et en botanique.

Interaction eau-roche dans les roches encaissantes, hors de la zone minéralisée

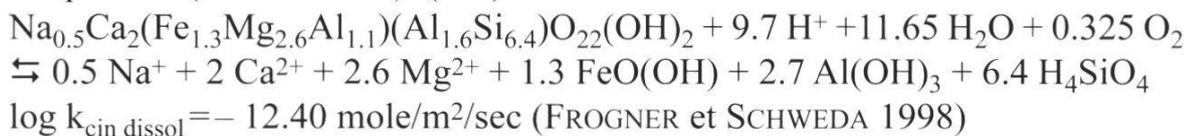
Les roches de la région de Libiola sont des roches silicatées basiques et ultrabasiques, respectivement des basaltes et des péridotites serpentinisées. Hors de la zone minéralisée, elles ne contiennent que très peu ou pas de sulfures. Le principal processus chimique intervenant lors de l'interaction eau-roche est la dissolution des minéraux de ces roches, des silicates, mais aussi des carbonates et des hydroxydes.

a) Interaction eau-basalte

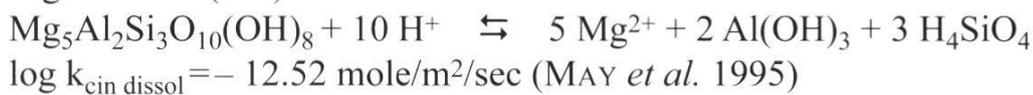
Les principaux minéraux formant ces basaltes sont l'amphibole (hornblende), la Mg-chlorite, l'albite et la calcite. Les réactions de dissolution de ces minéraux

sont exprimées ci-dessous de façon à mettre en évidence la consommation ou la production d'ions H^+ . Les constantes cinétiques de dissolution sont indiquées en mole de minéral dissout par m^2 de surface de réaction et par seconde. Ces constantes ont été déterminées expérimentalement dans des solutions fortement sous-saturées par rapport à la phase minérale considérée ($pH=5$ et $T=25^\circ C$). Elles ne sont présentées ici que pour fixer les ordres de grandeur temporelle des quelques processus de dissolution. Des modélisations cinétiques et thermodynamiques rigoureuses d'interactions eau-roche nécessitent de plus amples développements qui ne sont pas l'objet de cette étude (LASAGA 1998, MADÉ 1991).

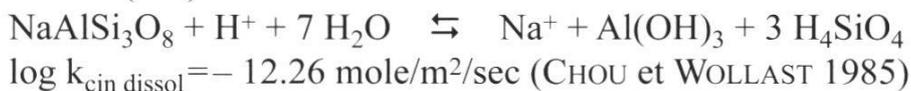
Amphibole (VELBEL 1989): (R.1)



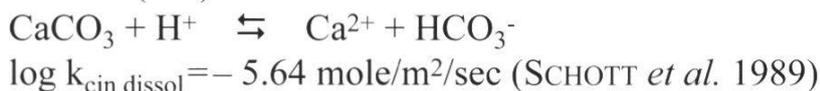
Mg-chlorite: (R.2)



Albite: (R.3)



Calcite: (R.4)

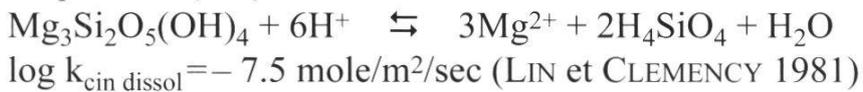


Ces réactions mettent en évidence la consommation de protons lors de la dissolution de ces minéraux. Les principales sources de calcium sont les amphiboles, très abondantes dans ces roches (~40% surface) et la calcite. La calcite n'est présente qu'en très petites quantités dans les basaltes, généralement moins de 3%. Mais sa vitesse de dissolution est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celles des silicates. Donc, même en faible quantité dans la roche, la calcite va être rapidement dissoute, jusqu'à qu'elle soit à l'équilibre dans cette eau, fournissant ainsi du calcium à la solution. La composition des eaux de source des roches basaltiques du bassin versant de Libiola résulte de ce type d'interactions: faciès hydrochimique Ca-Mg-HCO₃ et pH proche de 8.

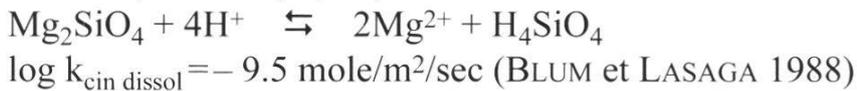
b) Interaction eau-serpentinite

Les péridotites serpentinisées, ou serpentinites, sont composées principalement des minéraux suivants: serpentine, olivine, diopside, magnésite, talc et brucite. Les réactions d'altération, aux conditions de surface, sont indiquées ci-dessous:

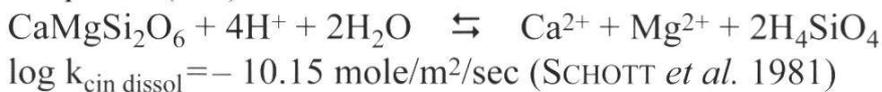
Serpentine: (R.5)



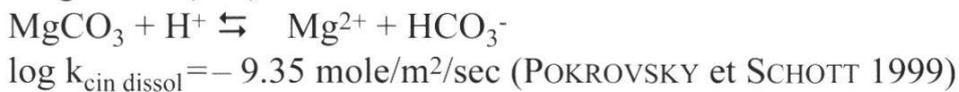
Olivine (forstérite): (R.6)



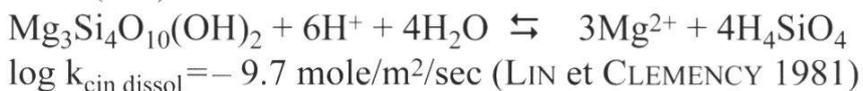
Diopside: (R.7)



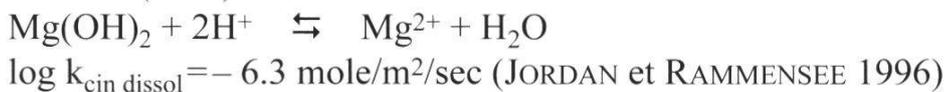
Magnésite: (R.8)



Talc: (R.9)



Brucite: (R.10)



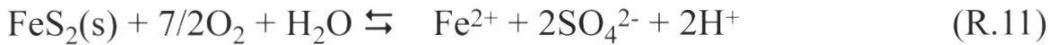
Ces réactions mettent en évidence les deux caractéristiques de l'interaction d'une eau avec une roche ultrabasique: la consommation d'ions H^+ et la mise en solution de magnésium (Mg^{2+}) lors de la dissolution des minéraux. Les vitesses de dissolution des minéraux formant les serpentinites sont généralement supérieures aux vitesses de dissolution des minéraux silicatés des basaltes (en particulier la brucite).

Ces réactions permettent d'expliquer les caractéristiques chimiques des eaux ayant circulé à travers des serpentinites: riches en magnésium et basiques à extrêmement basiques (DERRON 1999, PFEIFER 1977). Ces caractéristiques s'observent aussi dans les eaux de source des serpentinites de Libiola: faciès hydrochimique Mg-Ca-HCO₃ et pH médian de 8.3.

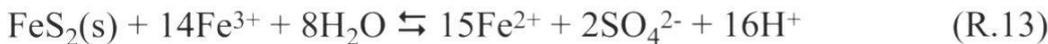
c) Interaction eau-roche dans la zone minéralisée

La minéralisation de Libiola est composée principalement de sulfures de fer et de cuivre, pyrite (FeS_2) et chalcopryrite (CuFeS_2). Nous utiliserons la pyrite pour illustrer l'influence de la dissolution des sulfures sur la composition chimique des eaux naturelles. La chalcopryrite semble être nettement plus résistante à l'altération en milieu oxydant que la pyrite (PLUMLEE 1999).

Les réactions suivantes prennent part à la dissolution de la pyrite aux conditions atmosphériques, c'est à dire en présence d'oxygène (NORDSTROM et ALPERS 1999, SINGER et STUMM 1970, STUMM et MORGAN 1996):



Cette première réaction (R.11) est une réaction d'oxydation du sulfure en sulfate dissout. Cette oxydation libère en solution du fer ferreux Fe(II) et des ions H^+ qui augmentent l'acidité. Le fer ferreux est ensuite oxydé en fer ferrique Fe(III). Il peut alors soit précipiter sous forme d'hydroxydes (R.12), soit participer à l'oxydation de la pyrite en formant un complexe de surface (R.13):



Ces trois réactions mettent en évidence la production de protons au cours de l'oxydation et dissolution de la pyrite, provoquant ainsi une acidification de l'eau. La réaction cinétiquement limitante de la dissolution de la pyrite est l'oxydation de Fe(II) en Fe(III). La constante cinétique d'oxydation de la pyrite (par l'oxygène dissout) est d'environ 10^{-9} mol/m²/s, à un pH=6. Pour un pH égal à 3 et en présence d'ions ferriques, cette vitesse est dix à cent fois plus élevée (WILLIAMSON et RIMSTIDT 1994). De plus, la réaction d'oxydation de Fe(II) en Fe(III) est fréquemment catalysée par la présence de bactéries, de type *Thiobacillus spp.* (NORDSTROM *et al.* 1979, NORDSTROM et SOUTHAM 1997). La dissolution de la pyrite en est encore accélérée, souvent de plusieurs ordres de grandeur (STUMM et MORGAN 1996). La présence de telles bactéries n'a pas été testée dans cette étude. La vitesse indiquée est donc une vitesse minimale pour la dissolution de la pyrite dans des eaux naturelles. Néanmoins, cette vitesse de dissolution est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celles de la plupart des minéraux silicatés composant l'essentiel des roches encaissantes.

Il apparaît donc que la pyrite est susceptible d'acidifier rapidement une eau lorsqu'elle est en contact avec celle-ci. Cette acidification entre alors en concurrence avec la tendance à la neutralisation provoquée par la dissolution des minéraux de la roche. Néanmoins, pour obtenir une eau extrêmement acide (pH < 3) et riche en métaux dissous, plusieurs conditions sont nécessaires:

–il faut que la surface de pyrite (ou du sulfure) susceptible de réagir soit suffisamment grande. Dans un basalte, il suffit que la pyrite représente 1% de la surface réactive pour provoquer une acidification des eaux jusqu'à un pH inférieur à 3 (DERRON 1999).

–l'oxydation de la pyrite consomme de l'oxygène. L'absence d'oxygène peut être un facteur cinétiquement fortement limitant de cette réaction.

–l'acidification par dissolution de sulfures, peut être balancée par la dissolution de carbonates. Des carbonates comme la calcite ou la dolomite ont des solubilités et des vitesses de dissolution relativement élevées. Leur dissolution consomme les protons produit par la dissolution de la pyrite. C'est d'ailleurs le principe fréquemment employé pour la neutralisation des eaux de mine acides.

Dans le cas de Libiola, toutes les conditions pouvant mener à une extrême acidification des eaux sont réunies. La roche est riche en sulfures; les concentrations de sulfures dans les déblais sont encore de 1 à 2% poids (DINELLI *et al.* 1998). Dans la zone minéralisée, toutes les roches sont intensément fracturées, permettant à l'eau météorique de facilement s'y infiltrer, assurant une grande surface potentielle de réaction et la présence d'oxygène atmosphérique. De plus, la présence de carbonates n'a pas été détectée dans ces roches (DINELLI *et al.* 1998). Ces conditions étant réunies, il n'est pas étonnant que les eaux sortant des galeries de la mine de Libiola (LRe) soient extrêmement acides (pH=2.7).

La très forte acidité de ces eaux a deux conséquences sur le comportement des métaux en solution: 1) elle augmente la solubilité des oxydes et hydroxydes métalliques, réduisant ou empêchant ainsi leur précipitation; 2) elle provoque la désorption des cations métalliques des surfaces. En effet, le principal processus de régulation des métaux dans les eaux naturelles neutre à basique est l'adsorption de ceux-ci sur les surfaces des particules en suspension. Ces particules, composées en grande partie d'oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium, s'agglomèrent et finissent par se déposer, régulant ainsi les concentrations en métaux des eaux (STUMM et MORGAN 1996). Dans des eaux très fortement acides, des hydroxydes de fer peuvent continuer de précipiter, mais les cations métalliques ne sont plus adsorbés sur leur surface et demeurent sous forme d'ions ou de complexes en solution.

L'augmentation de la solubilité des oxydes et hydroxydes, et la désorption des métaux en milieu très acide permet donc d'expliquer les concentrations en métaux très élevées observées dans les échantillons LRe des eaux de Libiola. L'eau LBe est moins acide (pH=6.4) que l'eau LRe. Néanmoins, ses teneurs en éléments métalliques sont déjà relativement élevées (tableau 1). Cette dernière eau est un cas intermédiaire entre une eau extrêmement acide de type LRe et les eaux du bassin versant hors de la zone minéralisée. Dans ces deux eaux de mine, les concentrations des éléments alcalins majeurs, principalement le calcium et le magnésium, sont contrôlées par la précipitation de sulfates hydratés (gypse et epsomite).

CONCLUSIONS

Les eaux de sources et celles des mines du bassin versant de Libiola ont permis d'illustrer les effets concurrents de la dissolution des minéraux des roches encaissantes et de la dissolution des sulfures. Grâce à leur solubilité et à leurs vitesses de dissolution élevées, les sulfures, même présents en relativement faible quantité, peuvent acidifier une eau naturelle de façon extrême ($\text{pH} < 3$) et provoquer ainsi une très abondante mise en solution des métaux. C'est par exemple le cas du petit ruisseau rouge-orange dans lequel l'échantillon LRe a été prélevé. Avec un débit d'environ 120 L/min, ce petit ruisseau, au pH de 2.7, déverse annuellement dans la rivière le Gromolo (débit $\sim 50 \text{ m}^3/\text{min}$): Al=9.7 tonnes, Cu=8.2 t, Zn=1.3 t, Mn=300 kg, Ni=250 kg, Co=90 kg, Cr=60 kg et 317 tonnes de sulfates.

Juste après avoir traversé la zone minéralisée, le Gromolo entre dans la partie du bassin versant composée de roches sédimentaires (principalement des argilites). Cinq kilomètres en aval de la zone minéralisée, les eaux du Gromolo ont encore des concentrations en métaux environ 10 fois supérieures aux teneurs mesurées dans les autres eaux de sources et de rivières de ce bassin versant: Cu=40 $\mu\text{g/L}$, Ni=20-30 $\mu\text{g/L}$, Al=100 $\mu\text{g/L}$, Co=5 $\mu\text{g/L}$, Mn=20-40 $\mu\text{g/L}$ (à comparer avec Bmed et Umed de la table 1). Ces concentrations sont inférieures aux valeurs indicatives de l'OMS concernant la potabilité des eaux, à l'exception du nickel qui atteint la valeur limite de 20 $\mu\text{g/L}$ (WHO 1993). Ces eaux de mine, une fois diluées dans la principale rivière de la vallée, ne présentent apparemment pas un danger sanitaire direct. Néanmoins, elles participent à l'accumulation de métaux lourds en milieu côtier, qui, selon le Programme pour l'Environnement des Nations Unies, est une des principales menaces pour la chaîne alimentaire marine et les ressources qui en dépendent (UNEP 1999). Des mesures simples et économiques d'assainissement pourraient être envisagées, comme par exemple le remplissage des galeries et puits de la mine par de la dolomie. Une telle mesure aurait pour effets (1) d'augmenter le pH des eaux par dissolution des carbonates, et donc de diminuer les concentrations en métaux de ces eaux et (2) d'empêcher que ces cavités, dans un milieu très corrosif, ne servent de dépotoir sauvage pour des déchets non contrôlés.

REMERCIEMENTS

Nous remercions toutes les personnes qui ont collaboré à cette étude, sur le terrain ou au laboratoire: Anouk Pfanzelter, Claudine Moulin, Karine Roch, Raphaël Dubuis, Sabrina Pastorelli, François Girod, Philippe Thélin, Jean-Claude Lavanchy et Pierre-Yves Favarger. Bernhardt Dold est chaleureusement remercié pour ses corrections et commentaires pertinents.

BIBLIOGRAPHIE

- BIGAZZI G., BONADONNA F.P., FERRARA G. and INNOCENTI F., 1973. Fission track ages of zircons and apatites from Northern Apennine ophiolites. *In* Europaeisches Kolloquium fuer Geochronologie, II, Referate, Deutsche Mineralogische Gesellschaft, Bd. 50: 51-53.
- BLUM A.E. and LASAGA A.C., 1988. Role of surface speciation in the low-temperature dissolution of minerals. *Nature (London)* 331(6155): 431-433.
- CHOU L. and WOLLAST R., 1985. Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite. *In* Chemical weathering, BERNER R.A., (Ed.) Kline Geology Laboratory, Yale University, vol. 285: 963-993.
- DE STEFANIS: COGESAP–Rapporto finale, Inédit.
- DERRON M.-H., 1999. Interaction eau-roche de basse température: géochimie des métaux dans l'altération météoriques des roches mafiques alpines. Thèse de doctorat, Université de Lausanne.
- DINELLI E., MORANDI N. and TATEO F., 1998. Fine-grained weathering products in waste disposal from two sulphide mines in the Northern Apennines, Italy. *In* Spanish-Italian meeting on clay minerals, BAIN D.C. (Ed.), Mineralogical Society, vol. 33: 423-433.
- DUBUIS R., MOULIN C., PFANZELTER A. et ROCH K., 1998. Etude géochimique et isotopique des eaux des bassins versants Petronio et Gromolo. Travail de Diplôme, Université de Lausanne. Inédit.
- FERRARIO A., 1973. I giacimenti cupriferi nelle pillow-lavas della Liguria orientale Translated Title: Copper deposits in eastern Ligurian pillow lavas. *In* Societa Italiana di Mineralogia e Petrologia; Atti del Convegno; Tavola rotonda; Tufi e tufiti Translated Title: Italian Society of Mineralogy and Petrology; proceedings of meeting; round table; Tuffs and tuffites, ZUFFARDI P. (Ed.), Editrice Succ. Fusi, vol. 29: 485-495.
- FICKLIN W.H., PLUMLEE G.S., SMITH K.S. and MCHUGH J.B., 1992. Geochemical classification of mine drainages and natural drainages in mineralized areas. *In* Proceedings of the 7th international symposium on water-rock interaction, vol. 1, Low temperature environments, KHARAKA Y.K. and MAEST A.S., (Eds.), International Association of Geochemistry and Cosmochemistry and Alberta Research Council, Sub-Group on Water-Rock Interaction, vol. 7: 381-384.
- FROGNER P. and SCHWEDA P., 1998. Hornblende dissolution kinetics at 25 degrees C. *In* The geochemistry of crustal fluids, Ragnarsdottir K.V and Oelkers E.H (Eds.), Vol. 151: 169-179. Elsevier.
- JAECKLI H., 1970. Kriterien zur Klassifikation von Grundwasservorkommen Translated Title: Criteria for the classification of ground-water occurrences. *Eclogae geol. Helv.* 63/2: 389-434.
- JORDAN G. and RAMMENSEE W., 1996. Dissolution rates and activation energy for dissolution of brucite (001); a new method based on the microtopography of crystal surfaces. *Geoch. Cosmochim. Acta* 60, 24: 5055-5062.
- LASAGA A.C., 1998. Kinetic theory in the Earth sciences. Princeton University Press.
- LIN F.C. and CLEMENCY C.V., 1981. The dissolution kinetics of brucite, antigorite, talc, and phlogopite at room temperature and pressure. *Amer. Mineralogist* 66, 7-8: 801-806.
- MADÉ B., 1991. Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimiques dans les interactions eau-roche. Thèse Univ. L. Pasteur, Strasbourg.
- MAY H.M., ACKER J.G., SMYTH J.R., BRICKER O.P. and DYAR M.D., 1995. Aqueous dissolution of low-iron chlorite in dilute acid solutions at 25°C. *Clay Mineral Society*, 88.
- NORDSTROM D.K., 1982. The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters; some stability relations in the system Al (sub 2) O (sub 3) -SO (sub 3) -H (sub 2) O at 298 K. *Geochim. Cosmoch. Acta* 46, 4: 681-692.

- NORDSTROM D.K., JENNE E.A. and BALL J.W., 1979. Redox equilibria of iron in acid mine waters. *In* Chemical modeling in aqueous systems; speciation, sorption, solubility, and kinetics, JENNE E.A. (Ed.), American Chemical Society, vol. 93: 51-79.
- NORDSTROM D. K. and SOUTHAM G., 1997. Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. *In* Geomicrobiology; interactions between microbes and minerals, BANFIELD J.F. and NEALSON K.H. (Eds.), Miner. Soc. America, vol. 35: 361-390.
- NORDSTROM K.D. and ALPERS C.N., 1999. Geochemistry of acid mine waters. *In* The environmental geochemistry of mineral deposits: processes, methods and health issues, PLUMLEE G.S. and LOGSDON M.J.(Eds.), vol. 6A: 133-160.
- PARKHURST D.L., 1995. User's guide to PHREEQC; a computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey.
- PFEIFER H.-R., 1977. A model for fluids in metamorphosed ultramafic rocks. *Bull. suisse Min. Pétr.* 57, 3: 361-396.
- PFEIFER H.-R., DERRON M.-H., REY D., SCHLEGEL C., ATTEIA O., DALLA PIAZZA R., DUBOIS J.-P. and MANDIA Y., 2000. Natural trace element input to the soil-sediment-water-plant system: examples of background and contaminated situations in Switzerland, Eastern France and Northern Italy. *In* Trace metals in the environment, MARKERT B. and FRIESE K. (Eds.). Elsevier.
- PLUMLEE G., 1999. The environmental geology of mineral deposits. *In* The environmental geochemistry of mineral deposits: processes, methods and health issues, Plumlee G. and Logsdon M. (Eds.).
- PLUMLEE G.S., SMITH K.S., FICKLIN W. H. and BRIGGS P.H., 1992. Geological and geochemical controls on the composition of mine drainages and natural drainages in mineralized areas. *In* Proceedings of the 7th international symposium on water-rock interaction; Volume 1, Low temperature environments, Vol. 7, Kharaka Y.A. and Maest A.S. (Eds). International Association of Geochemistry and Cosmochemistry and Alberta Research Council, Sub-Group on Water-Rock Interaction: 419-422.
- POKROVSKY O.S. and SCHOTT J., 1999. Processes at the magnesium-bearing carbonates/solution interface; II, Kinetics and mechanism of magnesite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63(6): 881-897.
- SCHOTT J., BERNER R.A. and SJOBERG E.L., 1981. Mechanism of pyroxene and amphibole weathering; I, Experimental studies of iron-free minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45(11): 2123-2135.
- SCHOTT J., BRANTLEY S.L., CRERAR D.A., GUY C., BORCSIK M. and WILLAIME C., 1989. Dissolution kinetics of strained calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53(2): 373-382.
- SINGER P.C. and STUMM W., 1970. The solubility of ferrous iron in carbonate-bearing waters. *J. Amer. Water Works Assoc.* 62(3): 198-202.
- STUMM W. ET MORGAN J.J., 1996. Aquatic chemistry; chemical equilibria and rates in natural waters. John Wiley & Sons.
- UNEP, 1999. Global Environmental Outlook 2000. UNEP.
- VELBEL M.A., 1989. Weathering of hornblende to ferruginous products by a dissolution-precipitation mechanism; petrography and stoichiometry. *Clays and Clay Minerals* 37(6): 515-524.
- WHO, 1993. Guidelines for drinking water quality. Recommendations. World Health Organization.
- WILLIAMSON M.A. and RIMSTIDT J. D., 1994. The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58(24): 5443-5454.