
DÉTECTION DE GISEMENTS SOUS COUVERTURE GLACIAIRE PAR LA MÉTHODE MMI

SYNTHÈSE, ÉTUDES DE CAS, PERSPECTIVES

PROJET 2010-07

Par : Silvain Rafini
Juin 2011



AVERTISSEMENT

Ce document présente certains résultats des travaux de recherche du CONSOREM (Consortium de Recherche en Exploration minérale) rendus publics pour le bénéfice de l'ensemble de la communauté géologique, ceci après la période de confidentialité prévue aux règlements généraux du CONSOREM.

Bien que ce document ait subi un processus d'évaluation interne, des erreurs ou omissions peuvent s'y retrouver et seul CONSOREM en assume la responsabilité.

Le contenu du document demeure la propriété de son auteur et du CONSOREM et peut être reproduit en totalité ou en partie à des fins non-commerciales en citant la référence suivante :

Rafini, S., 2011. Détection de gisements sous couverture glaciaire par la méthode MMI : synthèse, étude de cas, perspectives. Rapport, Projet CONSOREM 2010-07, 46 p.

Toutefois, la reproduction multiple de ce document, en tout ou en partie, pour diffusion à des fins commerciales est interdite, sauf avec la permission écrite de CONSOREM.

CONSOREM

Université du Québec à Chicoutimi
555, boulevard de l'Université
Chicoutimi, QC, G7H 2B1

Tél. : (418) 545-5011 poste 5634

Courriel : consorem@uqac.ca
Site Web: www.consorem.ca

RÉSUMÉ

L'objectif de ce projet est d'évaluer différents résultats obtenus par la méthode géochimique MMI (Mobile Metal Ions) appliquée à l'exploration minière au Canada. Il s'agit de mettre en évidence les différents facteurs affectant l'efficacité de cette méthode, et de développer des protocoles analytiques et/ou méthodologiques permettant d'améliorer l'interprétation des résultats.

Le MMI est une méthode propriétaire entrant dans la catégorie des « SWE » (Selective and Weak Extractions) qui ciblent la phase métallique exogène du milieu échantillonné, transportée depuis la source sous forme dissoute dans le système phréatique (hydromorphisme). L'extraction *faible* du procédé MMI fixe les ions métalliques libres et faiblement adsorbés. Les anomalies exogènes se forment théoriquement dans les sols directement à l'aplomb des gisements sulfurés par la migration verticale des ions métalliques à travers l'aquifère. Bien que largement utilisée depuis deux décennies en Australie, l'exportation de la méthode MMI aux contextes canadiens se confronte à deux problèmes critiques : 1) la possibilité d'accumuler dans le sol des concentrations métalliques détectables depuis la dernière déglaciation à travers plus d'un mètre de terrain glaciaire et est très largement controversée dans la littérature, le seul consensus scientifique porte sur l'élément H^+ en raison de son extrême mobilité; 2) l'inconstance typique des profils pédologiques en milieu boréal, eu compatible avec le protocole d'échantillonnage « à profondeur fixe » recommandé par le laboratoire, constitue une source majeure de variabilité des résultats causant des difficultés d'interprétation. Une attention particulière a donc été portée dans cette étude sur les deux points suivants : 1) les anomalies de pH dans les sols et les modifications en chaîne qui en découlent; 2) l'impact d'une forte variabilité du niveau pédologique échantillonné sur les résultats obtenus, autrement dit l'influence de la composition du sol (phases minérales, métaux) sur les teneurs MMI.

Cette étude se base sur une analyse détaillée de données publiques et d'études provenant de plusieurs sources. L'étude du projet CAMIRO 99E01 portant sur le gisement de sulfures massifs volcanogènes de Cross Lake en Ontario, décrit un contexte situé sous 30 mètres de sédiments glaciaires fluvio-lacustres. Une anomalie acide oxydante apicale bien délimitée y est reconnue (c.-à-d., formée à l'aplomb de la source, sans dispersion latérale). Des redistributions de différents éléments du sol sensibles aux conditions pH-Eh sont constatées, pour former des anomalies métalliques dites *indirectes*. Par opposition aux anomalies *directes*, les anomalies indirectes n'expriment pas la signature métallique d'un gisement sous-jacent. Ces résultats pointent la nécessité de corrélérer les teneurs MMI avec les conditions pH-Eh du milieu échantillonné, **afin d'identifier la nature directe ou indirecte des anomalies, distinction primordiale pour l'exploration.**

Une analyse quantitative des corrélations entre les teneurs métalliques obtenues par MMI et par la méthode conventionnelle Aqua Regia (AqR) a été conduite sur les 814 échantillons répartis sur 8 traverses de l'étude de Fedikow (2006) dans les districts de Timmins et Kirkland Lake. La comparaison des profils de teneurs MMI et AqR, ainsi que les diagrammes binaires teneur MMI vs teneur AqR, fait apparaître une corrélation positive très marquée en ce qui concerne les métaux de base Cu, Ni, Zn et les métaux précieux Au, Ag. Ces corrélations se manifestent aussi très clairement sur l'analyse en composantes principales (ACP). Il résulte de ces observations que la concentration en métaux endogènes exerce un contrôle dominant sur les teneurs MMI tant pour les métaux de base que pour les métaux précieux. Des contrôles secondaires différents pour chaque élément sont mis en évidence, impliquant essentiellement le pH et la présence en carbonates. Les analyses sur trois études de cas distincts (Ontario et Colombie-Britannique) montrent des corrélations positives de Cu, Ni avec le pH, et négatives pour Pb, Zn. La distinction d'un signal exogène dans les relevés MMI requiert donc un traitement afin de s'affranchir des contrôles dits externes (c.-à-d., non directement liés à la minéralisation sous-jacente). L'influence des teneurs métalliques endogènes peut être traitée par une simple normalisation linéaire MMI-X / AqR-X. En revanche, le caractère non linéaire et non universel des relations entre les teneurs MMI et le pH ou les carbonates impose de recourir à une régression multivariée. Ce type de traitement a été réalisé sur deux relevés témoins effectués à l'aplomb de gisements connus : le SMV zincifère de Cross Lake, et le porphyre cuprifère de Mt. Milligan (C.-B.). On démontre dans le cas de Cross Lake que l'anomalie apicale en MMI-Zn est parfaitement reproductible

par une combinaison des variables suscitées. Il s'agit donc d'une anomalie indirecte, sans lien avec la minéralisation. Seul H^+ constitue ici une anomalie directe. Le traitement des signaux de Mt. Milligan fait ressortir deux anomalies MMI-Cu bien visibles à l'aplomb de zones minéralisées subaffleurantes, anomalies peu ou pas observables sur les signaux bruts.

La totalité des anomalies MMI-Au observées dont la source aurifère a pu être identifiée est située dans des contextes de gisement de surface avec sédiments glaciaires inexistants ou proximaux, ce qui atteste que les métaux échantillonnés sont de nature endogène (transport clastique, ou non transporté). L'avantage de la méthode MMI par rapport aux méthodes conventionnelles pour l'exploration d'or n'est donc pas démontré dans les cas étudiés.

TABLE DES MATIERES

Avertissement	i
RÉSUMÉ	ii
1 Introduction	1
2 Les méthodes géochimiques SWE (<i>Selective and Weak Extraction</i>)	2
2.1 Introduction.....	2
2.2 Le transport par migration ionique	4
3 la méthode MMI	8
3.1 Présentation de la méthode	8
3.2 Le milieu d'échantillonnage : les sols.....	9
3.3 L'adsorption métallique dans les sols	10
3.3.1 Les mécanismes d'adsorption.....	10
3.3.2 La compétition intermétallique	12
3.3.3 Les fenêtres d'adsorption	13
3.3.4 La spéciation des métaux	14
3.4 Le protocole d'échantillonnage	15
3.4.1 Problématique des milieux humides et/ou riches en matière organique	16
3.4.2 Problématique du protocole « à profondeur fixe »	17
4 Problématique des milieux à couverture glaciaire	19
5 Anomalies pH et anomalies indirectes.....	20
6 Facteurs externes susceptibles d'affecter les teneurs MMI.....	22
7 Analyse des données MMI en métaux de base.....	23
7.1 Impact des métaux endogènes sur les teneurs MMI	23
7.1.1 Démonstration de la nature endogène des métaux mesurés par Aqua Regia	24
7.1.2 Comparaison entre les profils de teneurs Aqua Regia et MMI	25
7.2 Impact de la composition du sol sur les teneurs MMI	26
7.2.1 Analyse en composantes principales.....	26
7.3 Impact du pH sur les teneurs MMI	28
7.4 Traitement et corrections des données MMI.....	29
7.5 Études de cas.....	30
7.5.1 Traitement des relevés MMI de Cross Lake	30
7.5.2 Traitement des relevés MMI de Mt Milligan (C.-B.).....	32
7.6 Conclusions pour les métaux de base	34
8 Analyse des données MMI en or-argent.....	34
8.1 Impact du signal endogène sur le signal MMI.....	35
8.1.1 Corrélations des teneurs MMI et AqR	35

8.1.2	Corrélation spatiale des anomalies MMI et AqR.....	36
8.2	Recherche des sources des anomalies aurifères.....	38
8.3	Conclusions pour Au et Ag.....	41
9	Conclusions générales.....	42
10	Références.....	45

LISTE DES FIGURES

Figure 1.	Synthèse des mécanismes de transport impliqués dans la mise en place des anomalies métalliques dans les environnements secondaires en présence d'une couverture glaciaire.....	1
Figure 2.	Mécanismes de transport métallique vers les environnements secondaires et sites de réception associés, cf. fig. 1.....	2
Figure 3.	Proportion d'éléments exogènes et endogènes dans les différentes phases du sol (Cameron et al., 2004).	3
Figure 4.	Boîtes-à-moustache montrant les quantités totales de métaux dissous par différentes méthodes d'extraction-digestion sur des échantillons de sols (Cameron et al., 2004). Spencer (Chilie) : 63 analyses; Cross Lake (Ont.) : 54 analyses. La force d'extraction des méthodes représentées augmente du haut vers le bas.....	4
Figure 5.	Géométrie des anomalies retrouvées en surface (sol et till) en fonction des mécanismes de transport glaciaire (clastique → signal endogène) ou par remontée ionique (hydromorphisme → signal exogène).	4
Figure 6.	Lignes de migration des cations et anions activée par le transfert électronique au sein d'un corps sulfuré conducteur partiellement oxydée (gradient redox en mV). Modèle de diffusion électrochimique modifié de Aspandiar et al. (2008).	6
Figure 7.	Modèle de migration en deux temps modifié de Smee (1983), illustré par Aspandiar et al. (2008). Diffusion électrochimique des cations vers des zones d'accumulation où leur concentration augmente suffisamment pour provoquer une deuxième migration, dirigée vers les niveaux supérieurs, par diffusion chimique (gradient de concentration).....	6
Figure 8.	Étapes de la formation d'une colonne réduite entre un corps sulfuré en cours de lessivage et le sommet de la nappe phréatique (modifié d'Aspandiar et al., 2008). L'exemple du VMS de Cross Lake est considéré dans la figure du bas (anomalie Zn, Cd).....	7
Figure 9.	Structure circulaire (<i>ring</i>) située en Ontario, vraisemblablement due à une anomalie de pH mise en place par diffusion électrochimique (Hamilton et al., 2004).....	7
Figure 10.	Profil pédologique d'un podzosol (typique climat boréal) et changements verticaux schématiques de plusieurs paramètres physico-chimiques (établies par une synthèse bibliographique). Le profil d'humidité représente une séquence temporelle suivant un évènement pluvieux et met en exergue la diminution par évapotranspiration du taux d'humidité au cours de l'infiltration dans la zone vadose.	9
Figure 11.	Diagramme schématique montrant la force de rétention des éléments dissous à proximité d'un grain solide (modifié de De Marsily, 1994). On distingue les éléments fixés par adsorption, situés dans le périmètre d'eau adsorbée des éléments libres situés dans l'eau pelliculaire (retenue par tension superficielle) et libre (eau gravitaire).	11
Figure 12.	Pourcentage d'adsorption de métaux de bases en fonction de la concentration métallique totale adsorbée, dans deux échantillons de sol brésiliens (Fontes et Gomes, 2003).....	12

Figure 13. Diagramme d'adsorption du Cu pour différentes phases minérales d'un sol (modifié de Bradl, 2004).....	13
Figure 14. Diagrammes expérimentaux d'adsorption de métaux de base sur silicates (gauche) et de Ag sur oxyde de Fe amorphe (modifié de Goldberg et Criscenti, 2008)	13
Figure 15. Distribution des différentes espèces de Cr III en fonction du pH dans une solution à l'équilibre avec Cr(OH) ₃ (s) (modifié de Bradl, 2004).....	14
Figure 16. Représentation schématique du comportement d'un cation libre (gauche) et complexé (droite) (modifié de Bradl, 2004).....	14
Figure 17. Concentration en Cu dans les différents horizons du profil pédologique en climat tempéré (podzol), aemi-aride (chernosem) et aride (chesnut, latérite) (modifié de Hall, 1998).....	15
Figure 18. Relevés MMI à l'aplomb du VMS zincifère de Cross Lake (Ont.) dans l'horizon B supérieur (0-10 cm à partir du sommet de l'horizon B) et inférieur (10-25 cm) (modifié de Cameron et al., 2004).....	16
Figure 19. Exemples de sites d'échantillonnage pour le MMI, illustrant la grande variabilité des profils pédologiques typique des climats boréaux et la problématique d'un échantillonnage à profondeur fixe sans contrôle sur la nature pédologique du niveau. La flèche blanche indique l'intervalle MMI (10-25 cm sous le sommet du niveau A). Photos prises à Cross Lake dans le cadre du projet CAMIRO 99E01 (MRD168).....	18
Figure 20. Illustration du problème de la diffusion ionique à travers une couverture transportée. Les conditions schématisées à gauche correspondent au contexte australien, à droite le contexte canadien.	19
Figure 21. Profils de pH (a) et Eh (b) dans le sol à l'aplomb du VMS de Cross Lake (Ont.). Échelle verticale en centimètres, horizontale en mètres (exagération verticale de l'ordre de x100). La bande jaune indique l'emplacement du VMS sous 35 m de sédiments glacio-lacustres. Le trait rouge montre le sommet de l'horizon B. L'extrémité droite des profils correspond à une zone humide, tel qu'indiqué sur le diagramme (c) qui montre la surface de la nappe phréatique (surface piézométrique) se superposer avec la topographie. Modifié des livrables du projet CAMIRO 99E01.	21
Figure 22. Teneurs interpolées pour Ca et Ag mesurés par Aqua Regia (AqR) dans le sol au-dessus du VMS de Cross Lake. Se référer à la légende de la figure 21. Modifié des livrables du projet CAMIRO 99E01.	22
Figure 23. Carte de localisation des traverses (trait épais noir), labélisées par deux lettres. Carte issue d'une compilation par le CONSOREM de données de l'OGS et du SIGEOM.	24
Figure 24. Corrélations binaires AqR-IPh (indice de phyllosilicates) pour les métaux de base. Base de données OGS, région de Timmins (Fedikow, 2006).	25
Figure 25. Comparaison des profils de teneurs AqR et de l'indice IPh, pour Cu et Ni, sur la traverse OG.....	25
Figure 26. Comparaison des profils de teneurs AqR et MMI pour les traverses OG, CL et MT. Toutes les échelles sont en ppb. Les courbes ont été lissées.....	26
Figure 27. Analyse en composantes principales, valeur des facteurs (eigenvalues). Les trois premiers facteurs sont efficaces à plus 75 % à décrire la variabilité de l'ensemble.....	27
Figure 28. Analyse en composantes principales des teneurs MMI vs AqR (métaux de base + majeurs). Cette analyse est effectuée sur les 814 échantillons prélevés par Fedikow (2006).	28
Figure 29. Profils MMI_Zn, AqR_Zn, pH et AqR_Ca sur la traverse 6SE au-dessus du VMS de Cross Lake (Ont.). La projection verticale du positionnement du VMS est indiquée par le rectangle jaune.....	31

Figure 30. Superposition du profil MMI_Zn brut avec le signal MMI_Zn prédit par la régression multivariée sur les données de composition du sol AqR_Ca, AqR_Al, AqR_K, AqR_Mg et AqR_Zn.	32
Figure 31. Section verticale sous la traverse du relevé MMI à Mt Milligan (sites d'échantillonnage indiqués par les points noirs numérotés). Le porphyre Cu-Au est composé de trois zones minéralisées (modifié de Heberlein, 2010b), dont la position est marquée par les rectangles jaunes.	32
Figure 32. Signaux MMI bruts en Cu obtenus par MMI et Aqua Regia au-dessus du porphyre de Mt Milligan (position des zones minéralisées indiquée en jaune).	33
Figure 33. Signal résiduel correspondant au rapport (ou facteur d'amplification) entre la valeur MMI_Cu observée et la valeur prédite par la régression multivariée. On remarque les anomalies nettes à l'aplomb des zones minéralisées WBX et zone 66.	33
Figure 34. Corrélations entre les signaux MMI et AqR pour Au et Ag sur les 814 échantillons de Fedikow (2006). Les segments orange indiquent les droites approximatives de régression linéaire.	35
Figure 35. Résultats de l'analyse en composantes principales réalisée sur les données de Fedikow (2006). Toutes données log-centrées.	36
Figure 36. Profils aurifères par Aqua Regia (haut) et MMI (bas) sur la traverse OG (Ogden). Modifié de Fedikow (2006).	37
Figure 37. Profils aurifères par Aqua Regia (haut) et MMI (bas) sur la traverse MT (Matachewan). Modifié de Fedikow (2006).	37
Figure 38. Profils aurifères par Aqua Regia (haut) et MMI (bas) sur la traverse HL (Holmer). Modifié de Fedikow (2006).	38
Figure 39. Projection de la traverse MT (Matachewan) sur la carte géologique avec indices et gîtes aurifères (respectivement, les petits et les gros points jaunes), superposée aux épaisseurs de sédiments glaciaires (données OGS). Trait jaune : axe aurifère potentiel. Le symbole UT1 est synonyme de Aqua Regia, AqR. Carte issue d'une compilation par le CONSOREM de données de l'OGS et du SIGEOM.	39
Figure 40. Projection de la traverse OG (Ogden) sur la carte géologique avec indices et gîtes aurifères (respectivement, les petits et les gros points jaunes), superposée aux épaisseurs de sédiments glaciaires (données OGS). Profils donnés en ppb (le symbole UT1 est synonyme de Aqua Regia, AqR). Carte issue d'une compilation par le CONSOREM de données de l'OGS et du SIGEOM.	40
Figure 41. Projection de la traverse HL (Holmer) sur la carte géologique avec indices et gîtes aurifères (respectivement, les petits et les gros points jaunes), superposée aux épaisseurs de sédiments glaciaires (données OGS). Profils donnés en ppb (le symbole UT1 est synonyme de Aqua Regia, AqR). Carte issue d'une compilation par le CONSOREM de données de l'OGS et du SIGEOM.	41

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Coefficients de corrélation R entre le pH et les teneurs MMI relevés sur les sites de Kwanika, Mt Milligan et CrossLake.	29
Tableau 2. Variables considérées pour le traitement des données MMI par régression multivariée, facteurs externes correspondants	30

1 INTRODUCTION

Cette étude s'inscrit dans la continuité de plusieurs projets de recherche réalisés par le CONSOREM depuis 2001 sur le thème de la géochimie des environnements secondaires et de leur utilisation en exploration minière (2001-04, 2004-05, 2005-03, 2008-09, 2009-02, 2010-05). Ces projets couvrent de manière quasi-exhaustive l'éventail des sites de réception des anomalies métalliques en environnements secondaires et des mécanismes impliqués dans leur formation, résumé de manière schématique par les **Figures 1** et **2**. On distingue deux grandes familles d'anomalies caractérisées par deux types de transport métallique: 1) les anomalies clastiques et 2) les anomalies hydromorphiques. Dans le premier cas, les métaux sont transportés sous forme solide par des processus glaciaires, érosifs et de ruissellement. On les retrouve typiquement dans les sédiments de ruisseau et fond de lac ainsi que directement dans la couverture glaciaire (till). Les mécanismes hydromorphiques se caractérisent par un transport des métaux sous forme dissoute au sein du système phréatique. On distingue deux moteurs de transport hydromorphique (**Figure 1**) : 1) les écoulements souterrains et 2) la migration ionique. Les écoulements souterrains drainent les métaux mis en solution par le lessivage d'un gisement enfouis, vers leurs exutoires naturels que sont les cours d'eau et lacs. On retrouve donc les anomalies dans le réseau hydrographique par un échantillonnage de l'eau ou des sédiments (phases minérales secondaires, flèches noires sur la **Figure 2**). La diminution rapide de la perméabilité en profondeur, typique des roches cristallines (porosité de fracture très sensible à la pression lithostatique), constitue pour cette méthode un facteur critique. Par ailleurs, les écoulements souterrains ont un gradient vertical extrêmement faible si bien que les signatures de gisements relativement profonds seront théoriquement marquées par une très grande dispersion latérale.

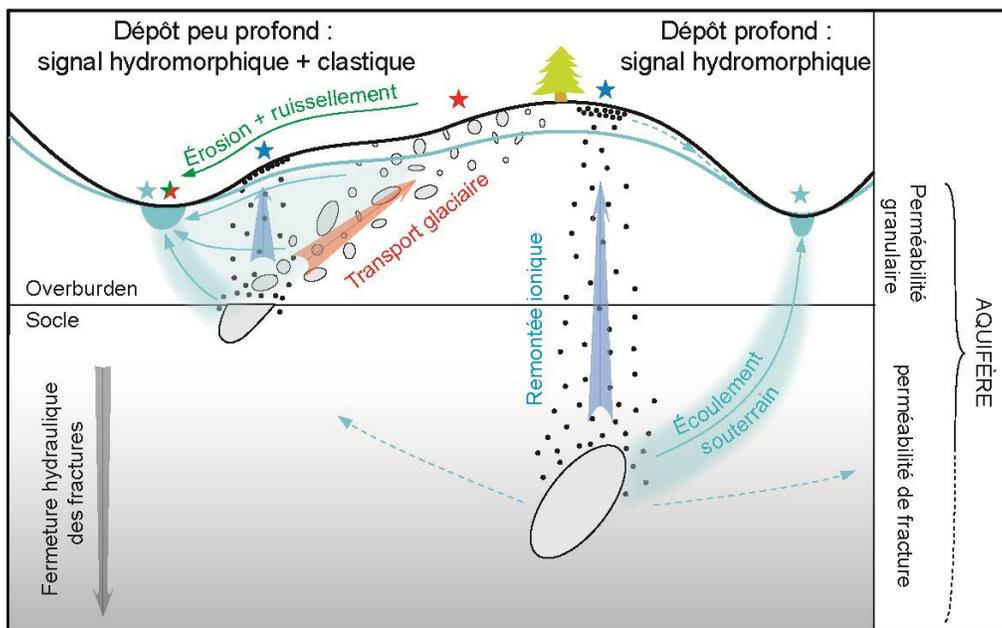


Figure 1. Synthèse des mécanismes de transport impliqués dans la mise en place des anomalies métalliques dans les environnements secondaires en présence d'une couverture glaciaire.

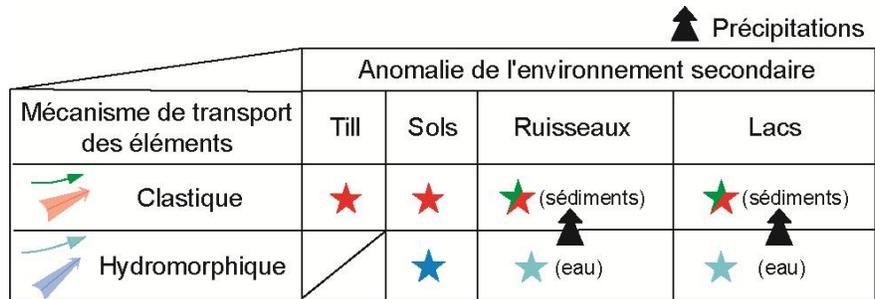


Figure 2. Mécanismes de transport métallique vers les environnements secondaires et sites de réception associés, cf. Figure 1.

Le deuxième moteur de transport hydromorphique, la migration ionique, fait depuis deux décennies l'objet d'une certaine emphase dans la communauté internationale de l'exploration minière. Les métaux ionisés par l'action des eaux souterraines sur un gisement enfouis sont diffusés sub-verticalement jusqu'à la surface pour former des accumulations dans les niveaux les plus superficiels : les sols. Ils constituent donc dans ce milieu une phase métallique exogène, par opposition à la phase endogène initialement présente dans les minéraux primaires du sol. De par la nature de son mode de transport, la phase exogène est typiquement de plusieurs ordres de grandeur moins concentrée que la phase endogène. Les méthodes géochimiques de détection de ce type d'anomalie doivent donc nécessairement cibler le substratum des métaux exogènes, afin de ne pas échantillonner le signal endogène qui diluerait assurément le signal exogène investigué. Ces méthodes, dont fait partie la méthode MMI (*Mobile Metal Ions*), sont communément appelées « SWE » (*Selective and Weak Extractions*). Elles ont connu récemment un essor en raison de l'abaissement des seuils de détection permis par un usage généralisé de l'ICP-MS (*Induced Coupled Plasma Mass Spectrometry*). Les limites inférieures de détection par ICP-MS sont en effet en dessous des moyennes de bruit de fond dans les sols pour la plupart des éléments analysés (Mann, 2007).

On retrouve dans les sols les deux natures d'anomalies géochimiques évoquées ci-dessus, à savoir clastique (signal endogène) et hydromorphique (signal exogène). La détection de ces dernières par la méthode MMI fait l'objet de la présente étude. Ce projet a pour mandat d'évaluer différents résultats obtenus par cette méthode géochimique au Canada, territoire marqué entre autres par la quasi-omniprésence d'une couverture glaciaire transportée. Il s'agit de mettre en évidence les différents facteurs affectant l'interprétation des résultats, et de développer des protocoles analytiques et/ou méthodologiques permettant de contribuer à une meilleure interprétation.

2 LES MÉTHODES GÉOCHIMIQUES SWE (*SELECTIVE AND WEAK EXTRACTION*)

2.1 Introduction

Les liaisons formées par les ions métalliques avec les cristaux sont de différentes natures et de force variable, depuis l'adsorption pure impliquant les forces de Van der Waal caractérisée par une rétention faible, jusqu'à l'intégration des métaux dans le réseau cristallin des minéraux secondaires, faisant intervenir des liaisons covalentes, de fortes rétentions. Ces aspects sont approfondis plus bas dans le texte.

Le principe des SWE consiste à extraire exclusivement le signal exogène, autrement dit la phase métallique secondaire transportée par le milieu aqueux et fixée sur la phase solide du sol. Les métaux exogènes et endogènes ont théoriquement des signaux totalement indépendants, puisque relevant de mécanismes de transport et de fixation parfaitement distincts. La grande difficulté et le défi des méthodes géochimiques SWE consistent donc à extraire les métaux exogènes sans dissoudre la phase solide, dont

les métaux endogènes libérés dilueraient le signal recherché. Il faut d'emblée préciser que cet objectif n'est jamais complètement atteint, certains composants d'au moins une phase minérale du sol étant généralement retrouvés dans l'extrait pour chaque méthode (Mann, 2007).

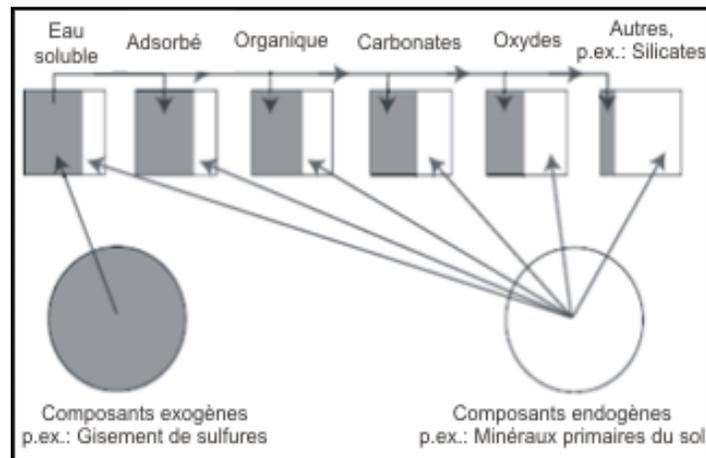


Figure 3. Proportion d'éléments exogènes et endogènes dans les différentes phases du sol (Cameron et al., 2004).

La **Figure 3** présente de façon schématique la répartition des éléments exogènes et endogènes dans les différentes phases d'un sol. L'eau est par définition le milieu de concentration des éléments exogènes, viennent ensuite la matière organique puis les minéraux secondaires du sol à savoir les carbonates et les oxydes de fer-manganèse. Les silicates, minéraux primaires (quartz, feldspaths...) ou secondaires (phyllosilicates), contiennent très peu d'éléments exogènes et concentrent en contrepartie la phase endogène.

On distingue deux catégories de SWE en fonction de la stratégie adoptée pour extraire les métaux exogènes de l'échantillon : 1. Extraction des éléments libres ou faiblement adsorbés situés dans la phase aqueuse (eau désionisée, MMI); 2. Digestion partielle et sélective des phases contenant un fort rapport exogène/endogène (carbonates : *Amonium Acetate pH 5, pH 7*; oxydes de manganèse amorphe : *Enzyme Leach*; matière organique : *Organomet*). Les méthodes de la deuxième catégorie présentent deux désavantages majeurs : les variations de concentration des minéraux ciblés dans le sol imposent une normalisation des résultats qui peut s'avérer en pratique complexe à opérer (p. ex., *Enzyme Leach* : normalisation par le manganèse); le risque de dilution du signal exogène par les métaux endogènes du substratum minéral dissous demeure présent. Ce risque de dilution est mis en évidence à la **Figure 4** qui fait clairement apparaître les écarts de plusieurs ordres de grandeur existants entre les moyennes de bruit de fond propres à chaque méthode.

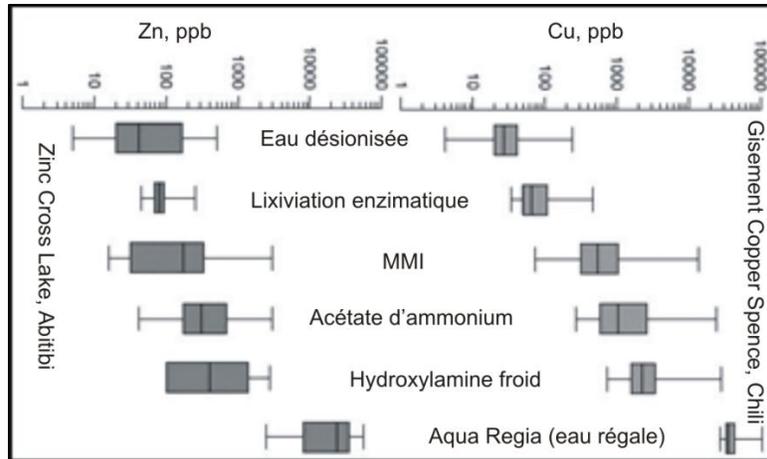


Figure 4. Boîtes-à-moustache montrant les quantités totales de métaux dissous par différentes méthodes d'extraction-digestion sur des échantillons de sols (Cameron et al., 2004). Spence (Chilie) : 63 analyses; Cross Lake (Ont.) : 54 analyses. La force d'extraction des méthodes représentées augmente du haut vers le bas.

2.2 Le transport par migration ionique

Les anomalies exogènes détectées par les SWE se forment théoriquement directement à l'aplomb des gisements enfouis. Elles sont marquées par une géométrie abrupte, à fort contraste avec le bruit de fond, et ne montrent pas d'étalement ni de dispersion latérale à la différence des anomalies clastiques (**Figure 5**).

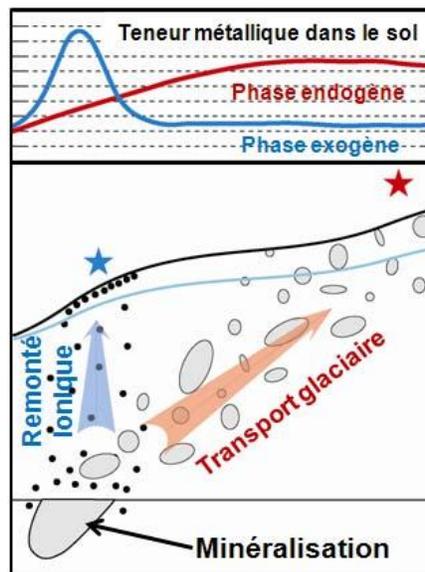


Figure 5. Géométrie des anomalies retrouvées en surface (sol et till) en fonction des mécanismes de transport glaciaire (clastique → signal endogène) ou par remontée ionique (hydromorphisme → signal exogène).

Ce type d'anomalies résulte d'une migration subverticale des ions métalliques depuis la source enfouie (gisement) jusqu'aux sols. La question des mécanismes impliqués dans cette migration ionique demeure un volet relativement obscur de la méthode, souffrant d'une évidente lacune de connaissances en dépit d'un débat scientifique actif depuis quatre décennies, remarquablement synthétisé par Aspandiar et al. (2008). Il est important de préciser que ce phénomène répond avant tout d'un fait d'observation : les premières études qui rapportent des anomalies de surface suggérant un transport ionique vertical depuis des sources profondes remontent aux années 70 (Bolviken et Logn, 1975; Govett, 1976), elles ont été par la suite largement confirmées (p. ex., Smee, 1983; Hamilton, 1998; Cameron et al., 2004). Des moteurs de différentes natures ont été proposés pour expliquer ces observations : pompe sismique (surpressions de fluide générées par le cycle sismique; restreint aux contextes de tectonique active), convection thermique (induites par les réactions exothermiques de lessivage d'un gisement sulfuré; presque aucune documentation), remontée isostatique de métaux dans des bulles de gaz CO₂, CH₄ (destin incertain des métaux après dissolution des bulles au sommet de la zone saturée), diffusion chimique (gradient de concentration : extrêmement lent), diffusion électrochimique par polarisation spontanée et/ou par gradient redox.

La diffusion électrochimique est de loin le mécanisme le mieux documenté, le plus communément retenu et le mieux supporté par l'observation. Ce mécanisme implique le mouvement de particules chargées au sein d'un champ électrique induit par l'oxydation de la partie superficielle d'un gisement sulfuré au contact de la nappe phréatique approvisionnée en oxygène par les écoulements souterrains. La migration des cations métalliques s'opère alors à la faveur de deux processus simultanés :

1. *La polarisation spontanée*, qui consiste en la création spontanée d'un dipôle par oxydation d'un corps sulfuré agissant en conducteur passif. Le gradient redox induit dans ce dernier par son oxydation partielle cause un excès d'électrons dans la partie oxydée activant leur transfert, dans le conducteur, vers la partie non oxydée. Ce transfert électronique s'équilibre avec la migration, au sein de l'aquifère environnant agissant en électrolyte, des cations vers la partie oxydée du corps sulfuré (cathode) et des anions vers la partie non oxydée (anode), tel qu'illustré par la **Figure 6**. Les lignes de force de ce courant ne sont pas subverticales, mais circulaires ou elliptiques, et ne pourraient faire évoluer les cations vers des niveaux superficiels que dans les conditions d'un gisement à très faible profondeur. Smee (1983) propose l'extension suivante du modèle (**Figure 7**) : des zones de très forte concentration cationique apparaissent à proximité de la cathode, d'où migrent verticalement les cations par pure diffusion chimique (gradient de concentration). Ce mécanisme explique les anomalies pH de type « oreilles de lapins » (*Rabbit-Ear*) ou ODP couramment rapportées, visibles sur le profil de pH de la **Figure 7**.
2. La formation d'une *colonne réduite* entre le gisement et le sommet de la nappe phréatique. Ici encore, le moteur est l'oxydation du corps sulfuré. Celle-ci engendre, vis-à-vis des conditions prévalentes au sommet de la nappe, un milieu localement réducteur qui génère un gradient redox entre le gisement et la surface piézométrique à la faveur duquel migreront verticalement les cations sous forme réduite.

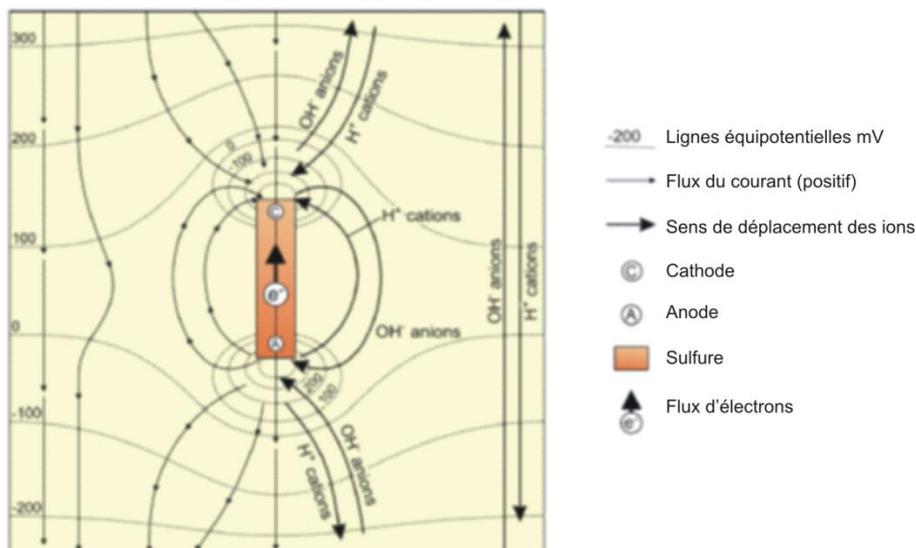


Figure 6. Lignes de migration des cations et anions activée par le transfert électronique au sein d'un corps sulfuré conducteur partiellement oxydée (gradient redox en mV). Modèle de diffusion électrochimique modifié de Aspandiar et al. (2008).

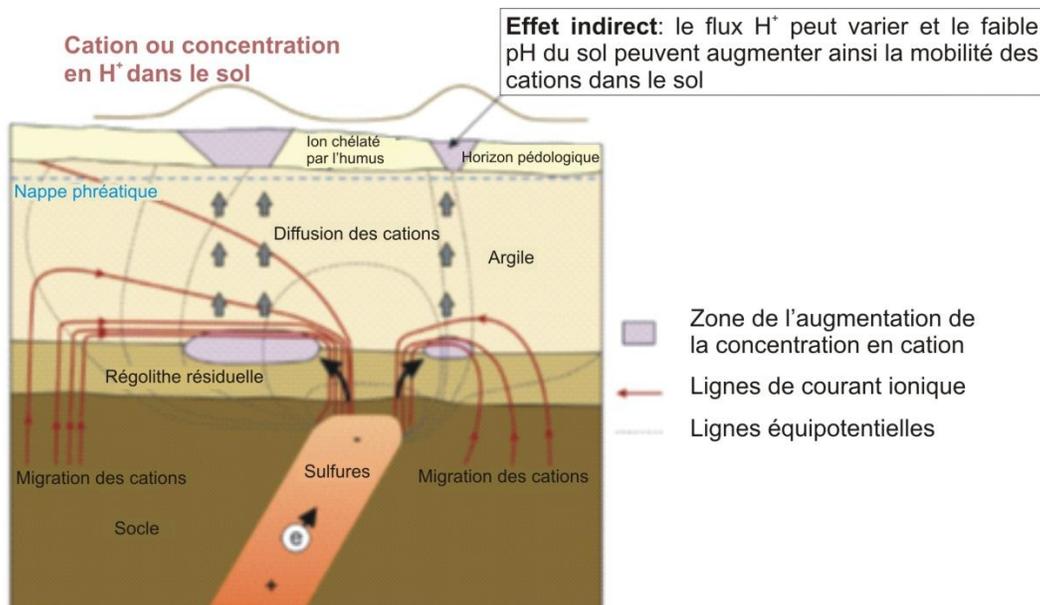


Figure 7. Modèle de migration en deux temps modifié de Smeë (1983), illustré par Aspandiar et al. (2008). Diffusion électrochimique des cations vers des zones d'accumulation où leur concentration augmente suffisamment pour provoquer une deuxième migration, dirigée vers les niveaux supérieurs, par diffusion chimique (gradient de concentration).

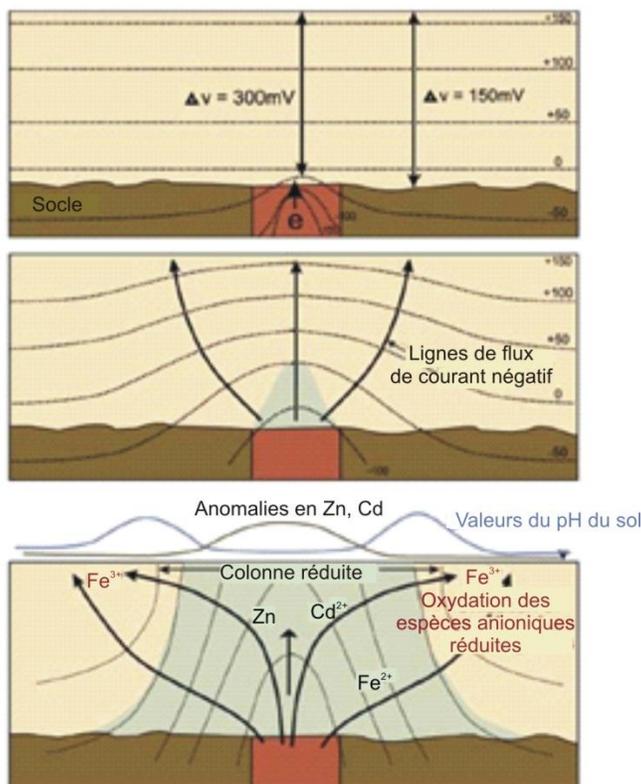


Figure 8. Étapes de la formation d'une colonne réduite entre un corps sulfuré en cours de lessivage et le sommet de la nappe phréatique (modifié d'Aspandiar et al., 2008). L'exemple du VMS de Cross Lake est considéré dans la figure du bas (anomalie Zn, Cd).

La diffusion électrochimique est responsable de la formation de certaines structures superficielles circulaires particulièrement spectaculaires (**Figure 9**) attestant du caractère ponctuel de la source et des propriétés isotropes de l'aquifère. Par ailleurs, les moyens actuels permettent de confirmer ce modèle par des mesures *in situ* : détection d'un courant anomal à l'aplomb d'un gisement caractérisé, gradients redox mis en évidence par des relevés verticaux entre un gisement et la surface (Cameron et al., 2004).



Figure 9. Structure circulaire (*ring*) située en Ontario, vraisemblablement due à une anomalie de pH mise en place par diffusion électrochimique (Hamilton et al., 2004).

Plusieurs critiques doivent être apportées aux modèles de diffusion électrochimique :

1. La présence nécessaire dans le gisement de minéraux sulfurés formant un réseau connecté assurant la continuité du gradient redox dans le corps et procurant à celui-ci les propriétés conductrices requises. Ce point est rédhitoire dans un grand nombre de types de gisements qui ne sont systématiquement associés à des sulfures en forte concentration.
2. La colonne réduite formée au-dessus du gisement se limite à la zone saturée de l'aquifère. Elle perdra donc de son efficacité en contexte de zone vadose épaisse (nappe à plusieurs mètres ou dizaines de mètres de profondeur), ce qui demeure toutefois relativement peu commun en climat boréal ou la nappe est communément subaffleurante.
3. La diffusion, quel qu'en soit le moteur, est un moyen de transport d'une extrême lenteur, notamment la diffusion chimique intervenant dans le modèle de migration par polarisation spontanée. Cette lenteur est accentuée par la présence de niveaux très perméables (argiles) sur le chemin de migration. Elle peut s'avérer critique dans les cas d'une couverture sédimentaire jeune et épaisse.

3 LA METHODE MMI

3.1 Présentation de la méthode

Le MMI est une méthode géochimique propriétaire initialement introduite en Australie par le géochimiste A. W. Mann (Mann et al., 1995). Elle diffère de la plupart des SWE en ce qu'elle cible exclusivement les ions métalliques de la phase fluide faiblement fixés – adsorbés – sur les grains du sol, idéalement sans que ces derniers ne soient dissous. Il s'agit d'un procédé extractif et non digestif, au cours duquel les ions métalliques en adsorption sont captés par des ligands introduits en solution, avec lesquels ils créent des liaisons suffisamment fortes pour ne pas être re-fixés et pour rester dans la solution. La nature chimique des ligands n'est pas divulguée, elle demeure la propriété des laboratoires. Jusqu'en 2008, le MMI se divisait en trois protocoles analytiques : MMI-A pour les métaux de base Cu, Cd, Pb, Zn; MMI-B pour les métaux Ag, Au, Pd, Ni, Co; MMI-M ou MMI-M multi-éléments pour une large suite d'éléments incluant les précédents. Les procédés MMI-B et MMI-M sont de nature alcaline, à la différence du MMI-A dont la nature acide donne lieu à des biais analytiques résultant de la dissolution des carbonates neutralisant significativement la solution ainsi que sa capacité d'extraction. Ces phénomènes ont été documentés à plusieurs reprises (p. ex., Gray et al., 1999). En réaction, le protocole a été modifié et toutes les analyses sont maintenant effectuées par MMI-M. Il est toutefois primordial que ce biais soit systématiquement traité pour les analyses faites avant 2008. Les moyens de ce traitement sont présentés dans la suite de ce texte.

Pour finir, précisons que le fait de conserver pour des raisons commerciales les procédés analytiques dans une boîte noire prive la communauté scientifique de réelles investigations objectives sur plusieurs aspects critiques de la méthode. La méconnaissance des substrats attaqués empêche d'évaluer la nature et la proportion de métaux endogènes dissous. L'influence de la composition du sol sur l'efficacité des procédés d'extraction demeure inconnue, seul le biais suscité relié aux carbonates a pu être mis en évidence grâce à la connaissance de la nature acide de l'extractant MMI-A. D'autre part, on déplore l'absence d'études rigoureuses, par les laboratoires propriétaires, portant sur l'impact de nombreux facteurs externes (taille du grain, composition du sol, conditions météoriques...). Cette position est largement critiquée par la communauté des géochimistes (voir les échanges véhéments entre B. Smee et A. W. Mann publiés en 2003 dans *Explore* n. 118, 120 et 121).

3.2 Le milieu d'échantillonnage : les sols

On désigne *so*/ la pellicule décimétrique à métrique de terre formée à l'interface entre les milieux terrestre et atmosphérique. Cette zone de contact, ou de transition, est le lieu d'interactions actives entre les deux milieux, tels que la désintégration des roches par les eaux atmosphériques, l'approvisionnement minéral des plantes produisant des acides organiques qui contribueront à la destruction des structures cristallines, etc.

On trouve essentiellement au Canada des sols de type Podzol, ou Spodosols, caractérisés par une intense acidification due au lent développement des acides organiques (acides humique et fulvique) dans des conditions de très basse température. De manière schématique, un Podzol est constitué du profil pédologique suivant (**Figure 10**) :

- Horizon Ah : Niveau supérieur riche en matière organique, acide (acides fulvique et humiques);
- Horizon Ae : Niveau intermédiaire minéral dit éluvié (c.-à-d. lessivé) appauvri en la plupart des éléments et notamment en Fe, Al; il ne serait dans un cas limite constitué que de quartz;
- Horizon B : Niveau inférieur minéral enrichi en ces éléments transportés par l'infiltration météorique depuis l'horizon éluvié, riche en minéraux secondaires tels que les argiles, (hydr)-oxydes de Fe, Mn, carbonates;
- Horizon C : Niveau minéral de faible pédogénèse.

Les mécanismes responsables du transfert des éléments depuis l'horizon lessivé Ae vers l'horizon enrichi B sont réunis sous la dénomination de podzolisation, et sont particulièrement efficaces en climat boréal. Leur importance y est toutefois très variable en fonction des conditions locales géologiques et environnementales, ce qui engendre des profils pédologiques très irréguliers en termes d'épaisseur relative des différents horizons évoqués.

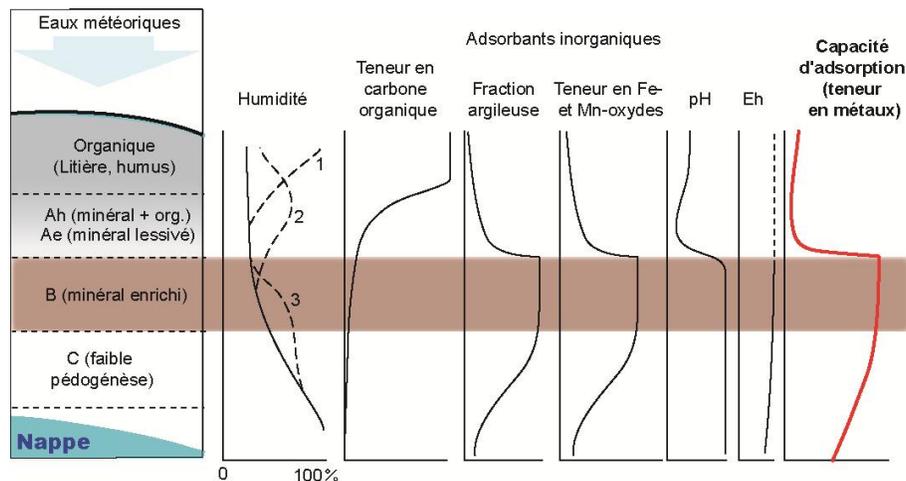


Figure 10. Profil pédologique d'un podzosol (typique climat boréal) et changements verticaux schématiques de plusieurs paramètres physico-chimiques (établies par une synthèse bibliographique). Le profil d'humidité représente une séquence temporelle suivant un événement pluvieux et met en exergue la diminution par évapo-transpiration du taux d'humidité au cours de l'infiltration dans la zone vadose.

3.3 L'adsorption métallique dans les sols

La rétention des métaux dans les sols est de loin le volet le mieux documenté de tous les mécanismes impliqués dans la méthode MMI. Cet état de fait est dû aux nombreuses implications environnementales, donnant lieu à une littérature foisonnante depuis quatre décennies dans les domaines des sols contaminés et de l'hydrogéologie des contaminants. Il s'agit d'un champ de recherches actives, présentant des lacunes importantes de connaissance. S'il est entendu que ce domaine a des implications majeures sur la compréhension des processus sous-jacents à la méthode MMI, et que certains résultats ou fondements devraient objectivement être pris en considération, il demeure toutefois difficile d'établir un lien direct entre ces résultats fondamentaux et la méthode MMI basée sur des connaissances empiriques. La méconnaissance des processus analytiques de la méthode y contribue largement, demeurant un inconnu majeur du raisonnement. Nous éviterons donc de rentrer trop profondément dans ce sujet. Toutefois un sommaire est ici présenté et cible les aspects suivants : 1) la capacité d'adsorption des sols, 2) la compétition intermétallique, 3) les fenêtres d'adsorption et 4) la spéciation des métaux en solution.

3.3.1 Les mécanismes d'adsorption

L'adsorption est une rétention électrostatique, à la surface d'un solide, de particules chargées en solution. Elle est causée par des déséquilibres électroniques de surface, produits par des charges non-neutralisées résultantes soit d'imperfections du réseau cristallin soit de substitutions cationiques avec le milieu ambiant. On distingue deux types d'adsorption en fonction du site emprunté par l'élément adsorbé (**Figure 11**) :

- *L'adsorption spécifique* s'opère dans des sites forts reliés à la structure cristalline du minéral adsorbant. Ces sites sont peu nombreux, rapidement saturés, et discriminatoires (préférentiellement disponibles pour certains éléments) suivant des affinités adsorbant-adsorbé très variables selon le minéral. La concentration métallique supportée est faible. La force de rétention y est telle que les éléments sont difficilement désorbables.
- *L'adsorption non-spécifique* occupe des sites de rétention faible situés à la surface des solides, dans la pellicule d'eau dite adsorbée, particulièrement riche en cations et qui constitue au moins partiellement une saturation irréductible (c.-à-d. non extractible par évapo-transpiration). Ces sites sont nombreux et non-discriminatoires, ils font l'objet d'une forte compétition intermétallique et se remplissent dans les fortes concentrations métalliques. Dans la plupart des cas, la cinétique d'adsorption/désorption sur ces sites est instantanée et réversible (Banton et Bangoy, 1999).

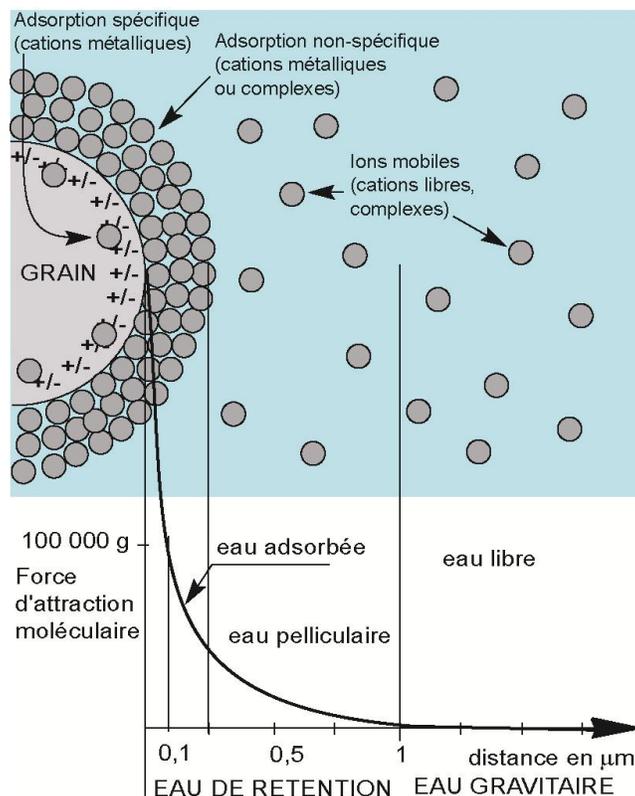


Figure 11. Diagramme schématisant la force de rétention des éléments dissous à proximité d'un grain solide (modifié de De Marsily, 1994). On distingue les éléments fixés par adsorption, situés dans le périmètre d'eau adsorbée des éléments libres situés dans l'eau pelliculaire (retenue par tension superficielle) et libre (eau gravitaire).

La nature forte/faible et la quantité de sites d'adsorption est une caractéristique intrinsèque à chaque minéral, dénommée capacité d'adsorption. Elle est fonction de sa surface spécifique (surface par unité de masse) et de sa charge surfacique. La première, une propriété physique assimilable à la taille du grain, est particulièrement élevée pour les argiles (400-800 m²/g) ce qui contribue à leur procurer une forte capacité d'échanges cationiques et d'adsorption. La deuxième est une propriété chimique du minéral, fonction de la hauteur du *point de zéro charge* (pzc) déterminant la neutralité des surfaces du grain. Pour pH < pzc, la surface est chargée positivement et repousse les cations. À l'inverse, pour pH > pzc, les cations sont adsorbés. On comprend l'importance de ce paramètre, et le contrôle qu'il exerce sur la capacité d'adsorption des différentes phases minérales du sol. Les argiles ont typiquement un pzc extrêmement bas, de l'ordre de pH = 2 à 4, si bien que leur capacité d'adsorption est peu influencée par le pH dans la fenêtre de variations rencontrée dans les sols canadiens (70 % entre pH 5 et 6). En revanche, les (oxy)(hydr)oxydes de Fe, Mn ont des pzc compris dans des pH de 6 à 10, leurs propriétés d'adsorbant seront donc très fortement influencées par les variations de pH d'un échantillon à l'autre. Bien que les (oxy)(hydr)oxydes de Fe, Mn soient connus pour être des adsorbants majeurs des sols de par la grande réactivité de leurs surfaces, il est donc important de rappeler que cette propriété sera fortement conditionnée par le pH environnant. Notons par ailleurs que les formes amorphes d'(oxy)(hydr)oxydes de Fe, Mn sont solubles à pH < 6, et les formes cristallines à pH < 5, ce qui a pour effet de libérer dans la solution tous les métaux fixés.

Outre l'influence du pH, une implication majeure de ces observations est que plus la concentration métallique est élevée, plus l'adsorption est réversible (désorption par lessivage météorique) et plus la compétition intermétallique est marquée.

3.3.2 La compétition intermétallique

Les affinités décrites ci-dessus entre certains ions métalliques mobiles et les minéraux du sol créent des séquences d'adsorption propres à chaque minéral, priorisant certains métaux devant d'autres. Ces effets sont particulièrement importants dans les fortes concentrations métalliques puisque les sites d'adsorption non-spécifique sont alors mobilisés. Les séquences suivantes ont été relevées dans la littérature :

- **Goethite** : Cu = Pb >> Zn > Cd
- **Kaolinite et Montmorillonite** : Cr(VI) > Se > As(III) > As(V) > Cd > Zn > Pb > Cu > Cr(III)
- **Sol total (riche Kaolinite)** : Cr = Pb >> Cu >>> Ni > Cd = Zn
- **Podzosol** : Pb > Cr > Cu >> Cd = Ni > Zn > Co > Mg > Sr

D'une manière générale, Cr, Cu et Pb sont beaucoup plus adsorbables que Cd, Zn, Ni et Co. Ces derniers seront donc très sensibles à la compétition intermétallique, et leur adsorption restreinte par une concentration élevée en Cr, Cu ou Pb, surtout dans les concentrations métalliques totales moyennes et fortes. Ceci est illustré par la **Figure 12**, qui montre des résultats expérimentaux faisant clairement apparaître un écart entre les pourcentages d'adsorption de Cr, Cu, Pb au détriment de ceux de Zn, Ni, Cd. Cet écart est visible dans les fortes concentrations métalliques totales (occupation des sites non-spécifique) tandis que les pourcentages d'adsorption sont peu variables dans les faibles concentrations métalliques totales (occupation des sites spécifiques). Ces travaux expérimentaux montrent que la compétition intermétallique peut faire considérablement varier les pourcentages d'adsorption, et par conséquent les concentrations mesurées par MMI.

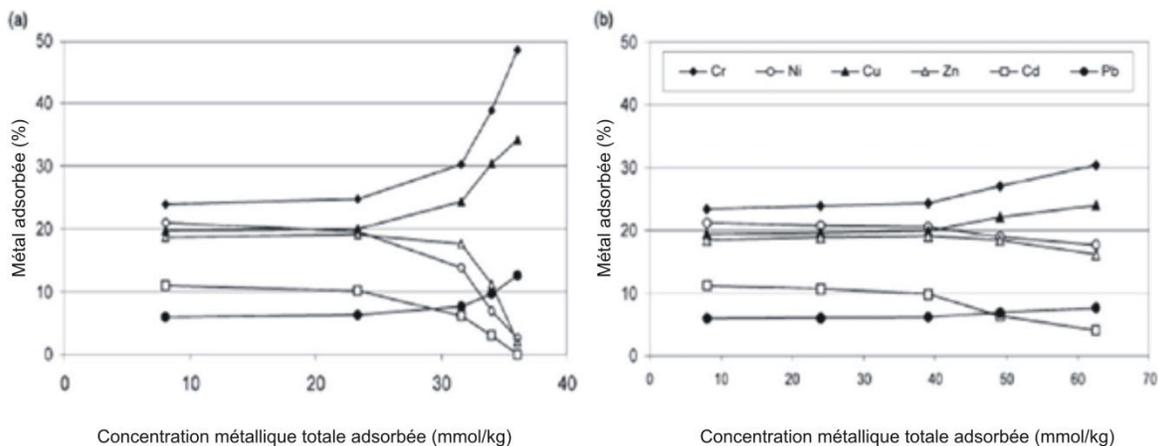


Figure 12. Pourcentage d'adsorption de métaux de bases en fonction de la concentration métallique totale adsorbée, dans deux échantillons de sol brésiliens (Fontes et Gomes, 2003).

Pour une documentation plus approfondie sur ces questions, se référer à McLean et Bledsoe, (1992), Welp et Brumer (1999), Fontes et Gomes (2003).

Réciproquement, les métaux ont des affinités avec les minéraux. Les données sont relativement rares dans la littérature, toutefois les affinités suivantes ont pu être relevées (Bradl, 2004) :

- **Pb** : argiles > oxydes Mn >> oxydes Fe
- **Cu** : oxyde Mn > MO > oxydes Fe > argile
- **Cr (VI)** : oxydes Fe >>> argiles

En résumé, cette courte section met en évidence l'influence discriminatoire 1) des concentrations relatives en différents métaux présents dans la solution, autrement dit de la composition de la phase aqueuse, sur les modalités d'adsorption dans le sol; 2) de la nature et la proportion des minéraux présents, autrement dit de la composition du sol, sur l'adsorption des métaux de la solution. Pour finir, les

résultats expérimentaux présentés sur la **Figure 13** montrent que le pH a une influence extrêmement variable d'un minéral à l'autre, sur leur capacité d'adsorption (pzc, voir section précédente). Les oxydes de Mn fixent 100 % du Cu présent dans la solution indépendamment du pH. Ceci peut s'expliquer par une forme complexée négative (oxy-anions, voir section sur la spéciation), tandis que le pourcentage d'adsorption sur les autres phases minérales est nettement plus conditionné par le pH. L'effet de ce paramètre n'est donc pas universel, et varie considérablement avec la composition du sol.

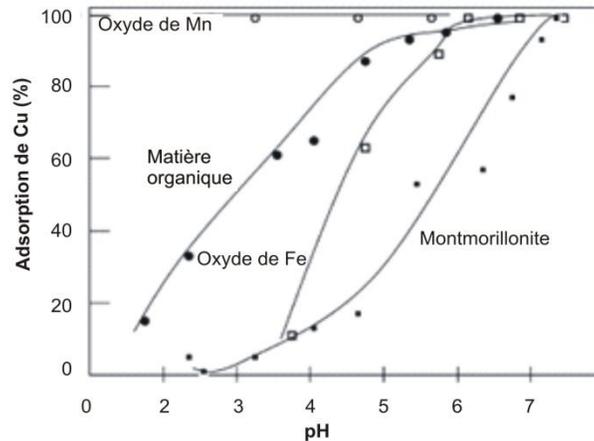


Figure 13. Diagramme d'adsorption du Cu pour différentes phases minérales d'un sol (modifié de Bradl, 2004).

3.3.3 Les fenêtres d'adsorption

Le coefficient d'adsorption est une propriété intrinsèque des métaux sur un substrat donné. Elle est modifiée par le pH et le changement de forme complexée du métal (cation libre, ou complexe avec un ligand). On voit à la **Figure 14** que le pourcentage d'adsorption de Fe, Cu, Pb, Cd sur des silicates passe très rapidement de 0 à 100 % pour des variations de pH inférieures à 4 unités. La hauteur de cette *fenêtre d'adsorption* varie considérablement selon le métal; elle se situe entre 0 et 3 pour Fe, entre 4 et 7 pour Cu, Pb, et entre 6 et 9 pour Cd. Dans le cas de Ag sur oxyde de fer amorphe, elle se situe entre 4 et 9. Dans cette fenêtre, le pourcentage de métal adsorbé peut varier de 20 % à 90 % avec un changement de pH de 0,5. On voit ici encore la complexité et l'absence de relations universelles entre le pH et les modalités d'adsorption métallique.

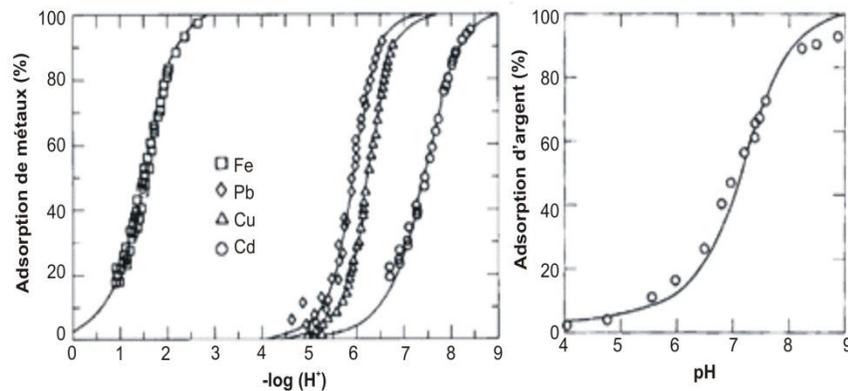


Figure 14. Diagrammes expérimentaux d'adsorption de métaux de base sur silicates (gauche) et de Ag sur oxyde de Fe amorphe (modifié de Goldberg et Criscenti, 2008).

3.3.4 La spéciation des métaux

Les métaux sont présents dans la solution sous forme libre (cation métallique seul), ou complexée impliquant la formation d'une liaison entre le métal et un ligand disponible. Les principaux ligands inorganiques existants dans les eaux souterraines et dans les sols sont : H_2O , OH^- , S^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , I^- , SO_4^{2-} , O^{2-} . Les ligands les plus courants sont la famille des oxyanions. L'existence de ligands pour l'or demeure encore relativement mal connue, toutefois il pourrait se complexer avec des monohydroxydes ($OH^-(H_2O)$), ou thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$) en milieu sulfaté. La formation d'espèces complexes est entre autre fonction de trois variables : le pH, le Eh (potentiel redox), et la disponibilité des ligands dans l'eau. Le diagramme présenté à la **Figure 15** montre les différentes formes prises par Cr sur une gamme de pH compris entre 0 et 12, tout autre paramètre demeurant constant. On voit ici que le cation libre Cr est théoriquement absent dans les pH typiques des sols canadiens (entre 5 et 6).

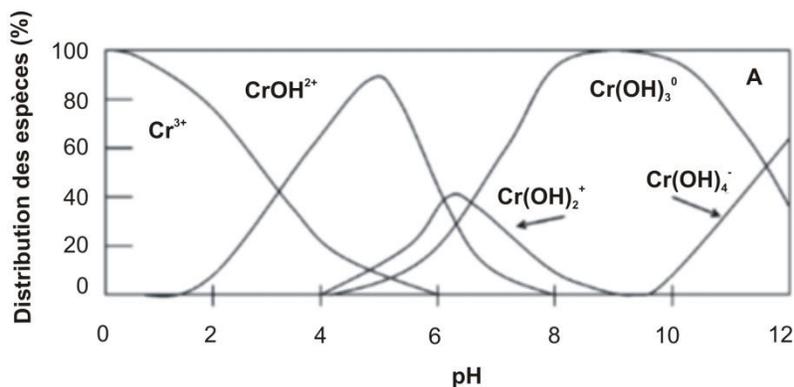


Figure 15. Distribution des différentes espèces de Cr III en fonction du pH dans une solution à l'équilibre avec $Cr(OH)_3(s)$ (modifié de Bradl, 2004).

Les formes complexées étant souvent neutres ou chargées négativement, et les formes métalliques libres chargée positivement (cations libres), un changement d'espèce s'accompagne potentiellement d'une inversion du comportement électrostatique. L'effet du pH s'inverse en effet avec la charge de l'espèce (**Figure 16**). Il est donc théoriquement de première importance d'avoir une certaine connaissance des formes prises par les métaux de la solution analysée.

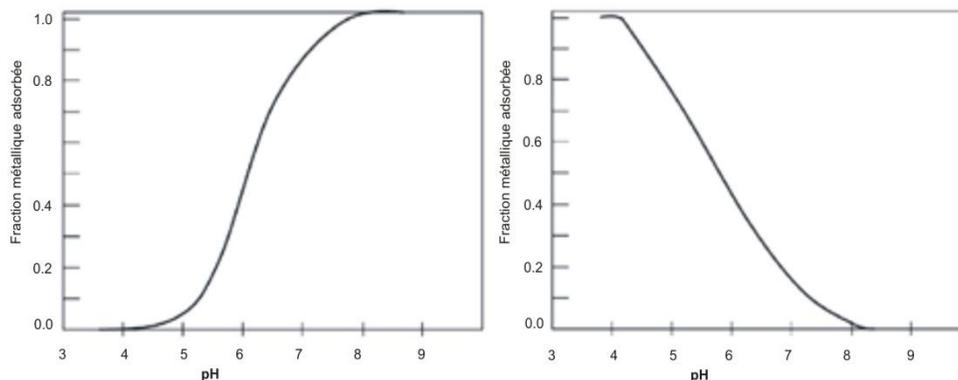


Figure 16. Représentation schématique du comportement d'un cation libre (gauche) et complexé (droite) (modifié de Bradl, 2004).

Pour finir, la composition de la solution a un impact sur l'adsorption des métaux, outre à travers les ligands qu'elle contient pouvant potentiellement se complexer avec les métaux. Les travaux de Swedlund (2004) démontrent en effet qu'une concentration élevée en SO_4^{2-} dans la solution augmente drastiquement le taux d'adsorption de Cu et Zn. Des résultats semblables sont obtenus pour l'influence d'une concentration élevée en Fe. L'auteur démontre par ailleurs que ces deux effets « s'additionnent », autrement dit que l'effet combiné est plus marqué.

3.4 Le protocole d'échantillonnage

Des variations majeures sont observées dans la concentration en métaux endogènes et exogènes entre les différents horizons du profil (**Figure 17**). Dans les podzols, l'horizon de rétention métallique est par excellence l'horizon B, de par sa forte teneur en adsorbants, notamment en argiles et (oxy)(hydr)oxydes de Fe, Mn (**Figure 10**). Les écarts drastiques de concentration métallique existants entre horizons juxtaposés mettent en exergue l'importance capitale d'un protocole d'échantillonnage efficace. On comprend aisément qu'une incertitude sur la nature du niveau pédologique échantillonné entraînerait des difficultés majeures à l'étape de l'interprétation des résultats d'analyses géochimiques.

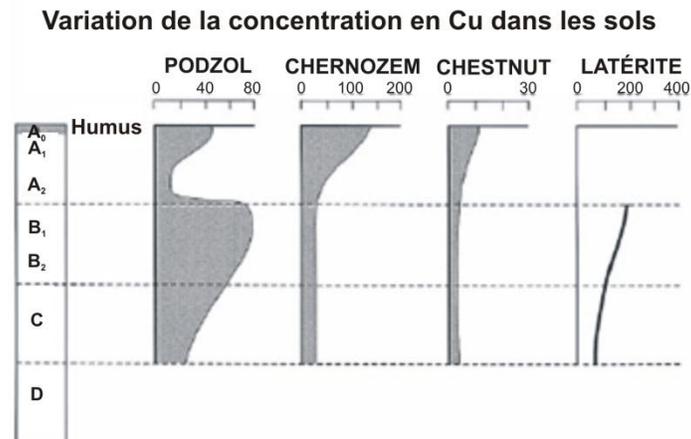


Figure 17. Concentration en Cu dans les différents horizons du profil pédologique en climat tempéré (podzol), aemi-aride (chernosem) et aride (chesnut, latérite) (modifié de Hall, 1998).

Des relevés MMI effectués à différentes profondeurs au sein de l'horizon B à Cross Lake (**Figure 18**), semblent indiquer que les teneurs métalliques sont plus élevées et plus contrastées dans la partie supérieure que dans la partie inférieure (Cameron et al., 2004). Des résultats semblables sont obtenus pour la méthode Aqua-Regia (AqR) dans cette même étude, ce qui n'est pas corroboré par les travaux d'Heberlein (2010a) sur le porphyre cuprifère de Mt. Milligan (C.-B.) où les profils AqR sont très comparables dans les horizons B supérieur et inférieur.

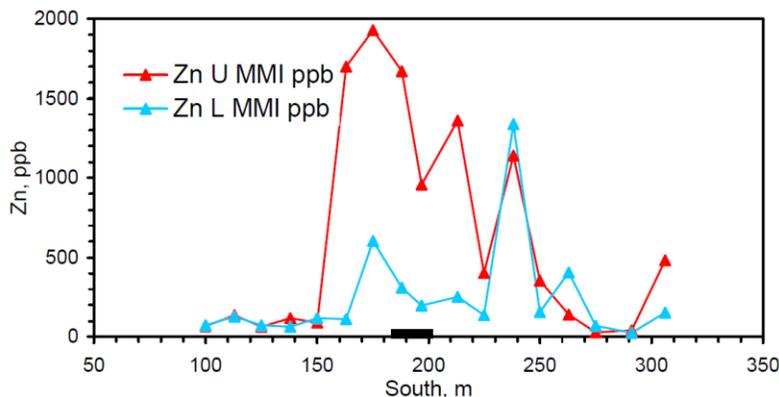


Figure 18. Relevés MMI à l'aplomb du VMS zincifère de Cross Lake (Ont.) dans l'horizon B supérieur (0-10 cm à partir du sommet de l'horizon B) et inférieur (10-25 cm) (modifié de Cameron et al., 2004).

Le laboratoire propriétaire préconise un protocole d'échantillonnage MMI à profondeur fixe (<http://www.geochem.sgs.com/sampling-for-mmi.htm>). L'échantillon est pris entre 10 et 25 cm sous le sommet du « vrai » sol, autrement dit sous l'interface entre les horizons organiques à débris structurés (humus) et non-structurés (A supérieurs). On appelle communément « horizon MMI » cet intervalle de sol. Le protocole avertit par ailleurs sur les risques associés à la présence de matière organique (MO) et recommande en toutes circonstances d'échantillonner en dessous des niveaux riches en MO ce qui, en pratique, peut s'avérer impossible.

3.4.1 Problématique des milieux humides et/ou riches en matière organique

Les milieux humides, non drainés (marécages, tourbières), très communs en climat boréal, sont parfois constitués d'épaisseurs métriques de MO plus ou moins saturée en eau. Il est extrêmement difficile d'appliquer le protocole d'échantillonnage dans ce type d'environnement. Dans la mesure du possible (si les milieux humides n'occupent qu'une mineure partie de la traverse), les sites ne permettant pas d'échantillonner sous les niveaux saturés en MO devraient théoriquement être considérés inaptes à l'échantillonnage MMI. Si des échantillons riches en MO sont prélevés, il est fortement recommandé de les traiter, à l'étape de l'interprétation, dans un ensemble distinct des autres échantillons.

L'impact de mauvaises conditions de drainage, et/ou d'une forte teneur organique, sur les valeurs MMI est rapporté à Cross Lake par Hall et al. (2004). Il est généralement peu documenté et très mal contraint, toutefois on peut avancer les trois facteurs suivants comme en étant au moins partiellement responsables :

1. La saturation en eau non drainée et/ou en MO modifie les conditions Eh-pH. Le manque d'oxygénation en milieu non drainé crée un environnement réducteur, de même que l'activité organique, qui produit par ailleurs des acides fulviques et humiques diminuant le pH. On s'attend donc à avoir dans ces milieux des conditions acides réductrices, ce qui est confirmé par les relevés verticaux effectués à Cross Lake (Hall et al., 2004). Ces conditions devraient affecter significativement – et de manière spécifique – les teneurs mesurées par MMI.
2. L'impact d'une forte concentration en adsorbants organiques, dont on connaît les affinités avec certains métaux comme Zn, sur les résultats MMI n'est pas documenté.
3. Les milieux humides canadiens sont souvent les résidus de lacs postglaciaires et sont par conséquent constitués de sédiments alluviaux, dont la fine granulométrie a un impact notable sur les teneurs MMI (voir sections suivantes, voir aussi Hall et al., 2004).

Par ailleurs, les milieux humides offrant la possibilité d'échantillonner sous l'épaisseur organique ne présentent pas dans la plupart des cas d'horizon B mais directement un horizon C juxtaposé au niveau organique.

Différents mécanismes sont donc susceptibles d'affecter les résultats MMI dans les milieux humides. En l'absence d'étude de caractérisation approfondie et quantitative, il est recommandé de traiter dans des groupes distincts les échantillons provenant de milieux humides, riches en MO et ceux provenant d'horizons MMI secs. Les ratios seront ainsi effectués sur des moyennes de bruits de fond adaptées au milieu, ce qui devrait atténuer dans une certaine mesure le biais lié aux conditions de drainage.

Pour finir, nous recommandons fortement de mesurer en routine le paramètre *perte au feu* de l'échantillon MMI. Ce paramètre procure, dans les contextes de sols, une très bonne estimation de la teneur en MO. À l'étape du traitement des données, la connaissance de ce paramètre permettra de corriger, par une approche purement statistique et quantitative décrite plus bas, le biais relié à la présence de MO.

3.4.2 Problématique du protocole « à profondeur fixe »

La proposition par le laboratoire propriétaire du protocole à *profondeur fixe* décrit plus haut fut motivée par un problème de reproductibilité des résultats MMI, rencontré dans les premiers efforts d'application de la méthode au Canada. Citons sur ce sujet Mann et al. (2005) : « *The MMI technique was developed, and initial observations made, in arid and semi-arid climate zones in Australia... Initial application of the MMI technique to the B-horizon of soils in Canada, whilst promising, produced greater irreproducibility than had previously been observed* ». Cette non-reproductibilité fut attribuée à un problème de profondeur d'échantillonnage, pointant la nécessité d'un nouveau protocole. Ces raisons amenèrent Mann et al. (2005) à investiguer l'impact de l'infiltration des eaux météoriques sur le cycle d'adsorption-désorption des ions métalliques mobiles du sol, et en particulier sur la perte du signal MMI qui potentiellement en découle. À partir de modèles analogiques de capillarité et d'évapotranspiration, les auteurs concluent que l'évapotranspiration est le mécanisme dominant sur l'acquisition du signal MMI : l'adsorption des métaux est facilitée par une augmentation de leur concentration relative dans la phase aqueuse, consécutive à la disparition d'H₂O par évapotranspiration. Les auteurs proposent que les événements pluvieux soient associés à des cycles de désorption-adsorption (augmentation de l'humidité lors de l'infiltration météorique puis diminution par évapotranspiration), sans occasionner de pertes métalliques. Le protocole élaboré se base donc sur un ciblage de l'intervalle identifié au front d'évapotranspiration par le modèle analogique.

Les conclusions, très théoriques, de cette étude éveillent plusieurs questionnements :

1. Le fait de considérer que l'évapotranspiration s'opère à profondeur constante sur un intervalle de sol large d'une quinzaine de centimètres est très discutable d'un point de vue hydrogéologique. On considère communément que l'évapotranspiration utilise une réserve dite facilement utilisable (RFU, cf. De Marsilly, 1981), contenue dans le sol jusqu'à une profondeur métrique à multimétrique selon les climats. Cette tranche superficielle de l'aquifère a un comportement hydraulique particulier, que l'on considère généralement homogène, caractérisé par l'importance de la récupération atmosphérique par évapotranspiration. Mann et al. (1995) déterminent l'existence au sein de ce réservoir d'un front décimétrique à profondeur constante, sur la base d'une expérimentation analogique triviale *ne prenant pas en compte la transpiration*, processus dominant sur l'évaporation en climat tempéré. Prétendre à une conclusion généralisée à partir d'un tel modèle est extrêmement provocateur. Un modèle intégrant la transpiration verrait sans aucun doute la profondeur du front être conditionnée par celle des racines, et son épaisseur augmentée. Il est évident par ailleurs qu'un profil d'évaporation pure atteint un état stationnaire traduisant l'équilibre de pression entre les phases liquide et air du milieu non-saturé, qui sera rapidement recouvert après un événement pluvieux. Ce profil est conditionné par les propriétés physiques du sol et de l'aquifère (granulométrie, profondeur de la zone saturée...), et ne sera donc lui-même pas constant d'un site à un autre. La validité et la généralisation des conclusions

de cette modélisation sont largement limitées par de tels postulats, qui sont malheureusement mal anticipés et mal contraints par les auteurs.

2. Si une augmentation du taux d'humidité dans le sol causée par l'infiltration d'un évènement pluvieux suffit à provoquer la désorption des ions métalliques, alors le signal MMI serait-il perdu à chaque fois qu'une pluie s'infiltré jusqu'à recharger la nappe phréatique ?

Outre ces considérations, une conséquence critique du protocole à *profondeur fixe* est le manque total de contrôle sur la nature pédologique du niveau échantillonné. Il est notoire que les épaisseurs respectives des différents niveaux pédologiques sont variables en climat boréal, et ce même à une échelle très locale (décamétrique). L'échantillonnage à *profondeur fixe* s'adapte très mal à ces conditions puisque, d'un site à l'autre, l'intervalle MMI correspondra à des niveaux pédologiques différents : Ah, Ae, B ou C. Les photos présentées **Figure 19** illustrent ce problème : on voit trois sites d'une même traverse en Ontario pour lesquels l'intervalle MMI échantillonne respectivement les horizons C, B, et un mélange de Ae et B. Étant donné les variations extrêmes dans la teneur métallique entre les différents horizons d'un sol (**Figures 10 et 17**), des écarts très importants sont attendus dans les moyennes de bruit de fond entre les échantillons, causant des difficultés majeures à l'étape de l'interprétation.

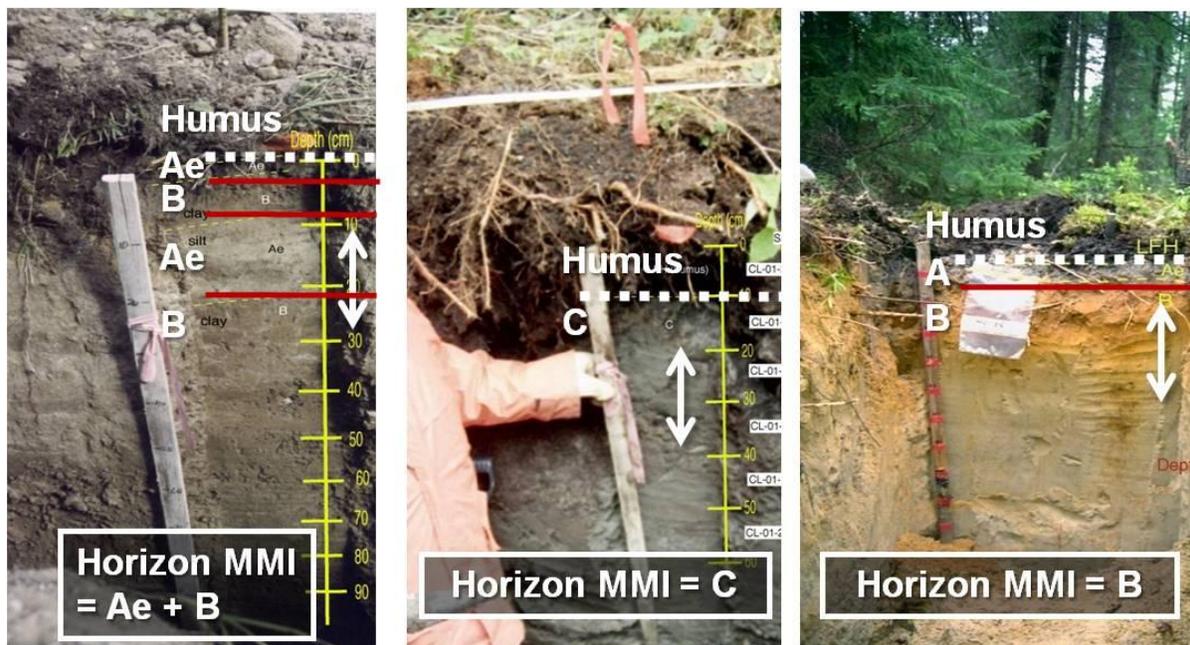


Figure 19. Exemples de sites d'échantillonnage pour le MMI, illustrant la grande variabilité des profils pédologiques typique des climats boréaux et la problématique d'un échantillonnage à profondeur fixe sans contrôle sur la nature pédologique du niveau. La flèche blanche indique l'intervalle MMI (10-25 cm sous le sommet du niveau A). Photos prises à Cross Lake dans le cadre du projet CAMIRO 99E01 (MRD168).

Il découle de ces observations une remise en question profonde du protocole d'échantillonnage actuellement en vigueur. Un protocole à *horizon fixe* (horizon B) serait plus adapté à l'inconstance des profils de sol canadiens.

Le problème évoqué ici constitue probablement la principale source de bruit des résultats MMI, contribuant significativement aux fortes variances observées sur les relevés et aux nombreuses fausses anomalies ponctuelles difficilement interprétables. Il est donc nécessaire de traiter les analyses géochimiques par la nature du niveau pédologique échantillonné, autrement dit par la composition du sol.

Une interprétation des relevés MMI ne prenant pas en compte cet aspect s'avère plus spéculative. Des outils permettant un tel traitement sont proposés dans les sections suivantes de ce texte.

4 PROBLEMATIQUE DES MILIEUX A COUVERTURE GLACIAIRE

La dernière décennie a vu s'exporter la méthode MMI depuis l'Australie vers le Canada, faisant apparaître certains questionnements sur les conséquences des différences de contextes géologique (quaternaire) et climatiques entre les deux pays. Du point de vue géologique, le problème principal réside dans la présence quasi-systématique de sédiments glaciaires sur le craton, déposés lors de la dernière déglaciation survenue il y a 8000 ans. En Australie, le socle est affleurant. La diffusion ionique vers la surface se produit donc depuis la formation du gisement, autrement dit depuis plusieurs centaines de millions d'années, plusieurs milliards d'années pour les gisements archéens. Au Canada, la présence d'une jeune couverture transportée impose une diffusion à deux vitesses (**Figure 20**) : 1) à travers le socle sur une très longue période de temps; 2) à travers la couverture sur une période de temps comparativement extrêmement courte (de l'ordre de 8000 ans). Étant donnée la lenteur caractéristique du transport par diffusion (quel qu'en soit le moteur : chimique, électrochimique...), il est nécessaire de se poser des questions sur la possibilité, au moins théorique, d'accumuler dans le sol des concentrations détectables sur une aussi courte période de temps. Le cas échéant, quelles sont les épaisseurs critiques de couverture glaciaire pour les différents ions, caractérisés par différents coefficients de diffusion ?

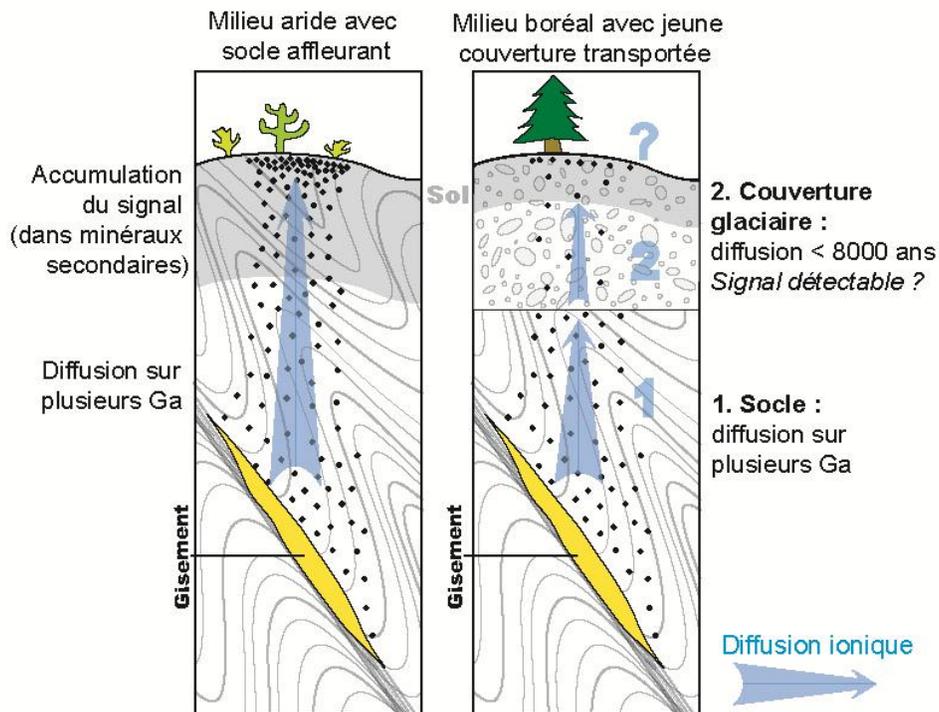


Figure 20. Illustration du problème de la diffusion ionique à travers une couverture transportée. Les conditions schématisées à gauche correspondent au contexte australien, à droite le contexte canadien.

Le problème a été à plusieurs reprises mentionné dans la littérature d'un point de vue conceptuel (Cameron et al., 2004; Skillicorn et Cohen, 2004; Mann et al., 2005), plus sporadiquement sur le plan quantitatif (Smee, 2003; Hamilton et al., 2004). Encore une fois, on déplore le fait que cet aspect critique ne soit pas documenté par le laboratoire propriétaire de la méthode. Les quantifications conduites par Smee (2003) privilégient une approche analytique calibrée par des mesures radio-isotopiques. Les équations considérées décrivent la vitesse de transport de cations par diffusion dans un milieu à perméabilité variable, et reproduisent les profils de concentration transitoire depuis la source. Selon cette expérience analytique, seul l'élément H^+ aurait un coefficient de diffusion suffisamment élevé pour s'accumuler en concentrations détectables à travers 1 mètre d'argiles en 8000 ans. Les cations métalliques communs (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} ...) ne s'accumulent qu'en concentrations inférieures à 10^{-10} M.cm², ce qui est en dessous d'un bruit de fond normal. Le coefficient de diffusion effectif de H^+ est en effet de trois ordres de grandeur supérieur à celui des métaux de base sous forme de cations libres. Hamilton et al. (2004) contredit ces résultats à travers un calcul trivial prenant en compte uniquement l'équation de diffusion classique (forme $v = KdP/dL$ où v est la vitesse de diffusion, K la conductance ionique, P et L le potentiel et la distance entre deux points). L'approche analytique de Hamilton et al. (2004) est trop peu rigoureuse pour que ses conclusions ne soient viables : elle occulte purement et simplement des facteurs aussi peu négligeables que les propriétés du milieu (conductivité, tortuosité), la dispersion mécanique et chimique...

En conclusion, nous retiendrons qu'une controverse active est en cours sur les épaisseurs critiques pour les métaux de base avec des valeurs proposées généralement inférieures à 5 mètres. Aucune donnée n'existe pour Au, Ag, toutefois il est vraisemblable que ces éléments soient encore moins rapides que les métaux de base. À moins que le transport ne s'opère suivant un autre processus que la diffusion (écoulement, convection thermique...), la formation d'anomalies directes depuis un gisement situé sous plus de 5 mètres de sédiments glacio-lacustres est théoriquement peu probable.

Le seul consensus existant porte sur H^+ et sur la possibilité pour cet élément de diffuser à travers des épaisseurs importantes de sédiments glaciaires (quelques mètres d'argiles, quelques dizaines de mètres de sable et silts...), formant des anomalies de pH dans les sols à l'aplomb des gisements sulfurés.

5 ANOMALIES pH ET ANOMALIES INDIRECTES

Les anomalies pH se forment à l'aplomb des gisements sulfurés suite à la diffusion sub-v verticale des ions H^+ générés en excès par l'oxydation de la partie superficielle du gisement au contact des écoulements souterrains. Elles sont à géométrie apicale (VMS de Cross Lake, Ont.; VMS de Gemini, Qc) ou de type ODP (porphyre de West Wall, Chili). Elles peuvent être accompagnées d'anomalies du potentiel redox et de résistivité, bien que cet aspect soit encore peu documenté. Si les anomalies pH ne se développent pas de manière systématique à l'aplomb des gisements sulfurés, elles ont été assez fréquemment rapportées et sont suffisamment bien comprises pour justifier leur utilisation en exploration minière. Les relevés pH constituent en effet en soi un outil pour l'exploration, peut-être le plus efficace pour la détection d'anomalies exogènes en contexte de couverture glaciaire épaisse et/ou imperméable (Smee, 2003, 2009; Heberlein, 2010a). Du fait des variations importantes de pH entre les différents horizons du sol, il est fortement recommandé de porter une attention particulière à la profondeur d'échantillonnage, toujours sur le même horizon.

Sur l'usage de relevés pH en exploration, notons la méthode proposée par Smee (2009) qui consiste à prendre en routine les deux mesures suivantes : le pH de la solution prélevée, et le pH de cette même solution après addition d'une goutte de HCl à 10 % et mélange pendant une dizaine de secondes. L'inverse de la différence entre ces deux valeurs ($(pH_{HCl} - pH_{brut})^{-1}$), variable nommée IDH (*Inverse Difference Hydrogen*) est utilisé pour la détection de gisements sous couverture épaisse. Cette méthode vise à détecter les zones de précipitation des carbonates, formant théoriquement des anomalies ODP au-dessus du gisement. Elle permet indirectement de distinguer les hauts pH liés à une neutralisation par les carbonates remobilisés, et de mieux caractériser ainsi le signal de H^+ directement transmis par la source. L'addition de HCl dans la solution va immédiatement faire chuter le pH des échantillons ne contenant pas

de carbonates, tandis qu'elle aura un moindre effet sur les échantillons contenant des carbonates. La méthode, encore très peu utilisée car très récente, semble montrer des résultats prometteurs notamment sur les porphyres de Mt Milligan et Kwanika (Heberlein, 2010a).

Un exemple frappant d'anomalie pH-Eh-résistivité est offert par le gisement de Cross Lake (projet CAMIRO 99E01 : Cameron et al., 2004; Hall et al., 2004; Hamilton et al., 2004). La **Figure 21** montre les résultats interpolés de relevés verticaux effectués dans le sol à l'aplomb du VMS Zn-Pb, qui subaffleure sous 30 mètres de sédiments glacio-lacustres incluant une large épaisseur argileuse. L'axe vertical couvre approximativement 1 mètre tandis que l'axe horizontal couvre plus de 130 mètres. On voit une spectaculaire anomalie acide oxydante se développer directement à l'aplomb du gisement. Le profil pédologique est aussi clairement affecté, avec un épaissement de l'horizon B au détriment des horizons organiques (absence de niveau A et d'humus). Il est intéressant de noter que la zone humide (constituée d'alluvions) située sur l'extrémité droite de la traverse a un bruit de fond plus acide et réducteur.

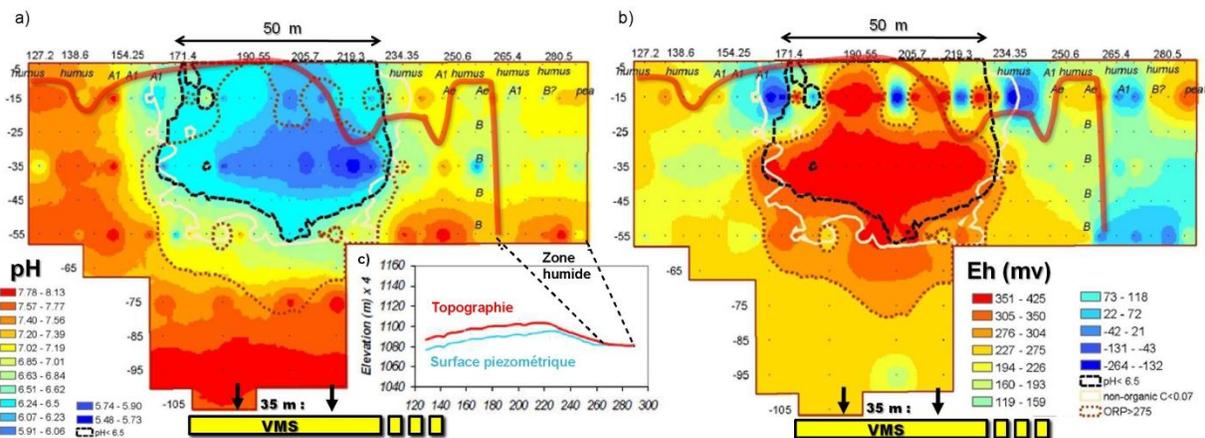


Figure 21. Profils de pH (a) et Eh (b) dans le sol à l'aplomb du VMS de Cross Lake (Ont.). Échelle verticale en centimètres, horizontale en mètres (exagération verticale de l'ordre de x100). La bande jaune indique l'emplacement du VMS sous 35 m de sédiments glacio-lacustres. Le trait rouge montre le sommet de l'horizon B. L'extrémité droite des profils correspond à une zone humide, tel qu'indiqué sur le diagramme (c) qui montre la surface de la nappe phréatique (surface piézométrique) se superposer avec la topographie. Modifié des livrables du projet CAMIRO 99E01.

La mobilité de la plupart des éléments étant conditionnée par le couple pH-Eh, ces anomalies ont des répercussions considérables sur la répartition des éléments chimiques dans le sol. D'une manière générale, les formes ioniques positives (cations) voient leur mobilité augmenter en milieu acide, et diminuée en milieu alcalin ce qui favorise l'adsorption. Ce comportement s'inverse pour les formes anioniques (oxyanions métalliques, cf. section sur la spéciation des métaux). L'effet du potentiel redox est moins universel, il varie en fonction de la valence de chaque élément, mais la plupart des métaux sont plus mobiles sous leur forme oxydée (domaine du cation libre). Notons que certains éléments tels Zn ne sont pas influencés par les conditions redox, puisqu'ils n'ont qu'un seul état d'oxydation.

La **Figure 22** montre deux exemples de redistributions causées par les changements pH-Eh, pour Ca et Ag. L'appauvrissement dans la zone acide oxydante s'accompagne d'anomalies positives ODP à la périphérie de celle-ci, indiquant très clairement une redistribution par dissolution (zone acide)-précipitation (périphérie). Cette répartition des carbonates corrobore spectaculairement bien le modèle de diffusion électrochimique de Hamilton et al. (2004). Le phénomène est aussi visible pour Ag, bien que plus localisée sur l'horizon le plus superficiel.

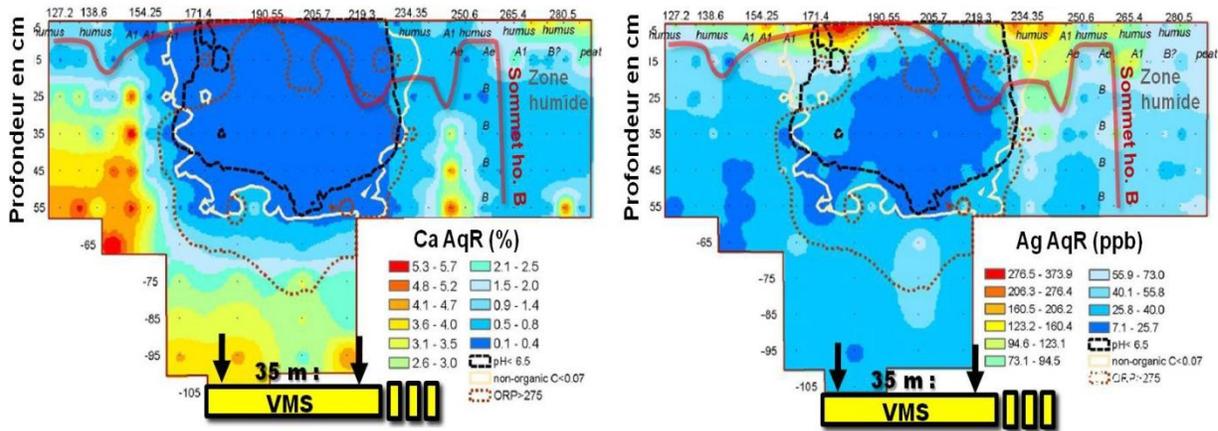


Figure 22. Teneurs interpolées pour Ca et Ag mesurés par Aqua Regia (AqR) dans le sol au-dessus du VMS de Cross Lake. Se référer à la légende de la Figure 21. Modifié des livrables du projet CAMIRO 99E01.

Ce type d'anomalie n'a pas de lien avec la minéralisation si ce n'est à travers l'anomalie H^+ , qui est le seul élément chimique à émaner directement de la source. On parle par conséquent d'anomalie indirecte, en ce qu'elles sont causées par des redistributions locales dans le sol suite aux changements de pH-Eh.

Par opposition aux anomalies *directes*, les anomalies indirectes n'expriment donc pas la signature métallique d'un gisement sous-jacent. Ces résultats montrent la nécessité de corréliser les teneurs MMI avec les conditions pH-Eh du milieu échantillonné, afin d'identifier la nature directe ou indirecte des anomalies, distinction primordiale pour l'exploration. Par exemple, les anomalies Ag dans les horizons A et humus sur la **Figure 22B**, anomalies claires et cohérentes sur plusieurs échantillons juxtaposés, seraient interprétées à tort comme l'expression d'une source d'argent enfouie.

Il est très probable que l'importance des anomalies indirectes soit communément sous-estimée dans l'interprétation des analyses SWE. Le problème a été relativement peu traité, bien que sporadiquement évoqué dans la littérature (Smee, 2003; Skillicorn et Cohen, 2004; Aspandiar et al., 2008).

6 FACTEURS EXTERNES SUSCEPTIBLES D'AFPECTER LES TENEURS MMI

Les sections précédentes ont mis en évidence plusieurs incertitudes majeures, voire critiques, reliées aux SWE et en particulier à la méthode MMI. Celles-ci portent tant sur la connaissance des mécanismes associés que sur l'usage pratique de la méthode : échantillonnage, interprétation des résultats. À partir des éléments décrits dans ces sections, il est possible de nommer plusieurs facteurs externes (c.-à-d., sans lien avec la présence d'un gisement sous-jacent) susceptibles d'affecter significativement les résultats obtenus par MMI :

- **Facteurs environnementaux**
 - Conditions de drainage
- **Échantillonnage**
 - Profondeur
 - Niveau pédologique (A, B, C)
 - Teneur en MO

- **Facteurs glaciaires**
 - Épaisseur de la couverture
 - Nature du dépôt glaciaire (till, fluvio-glaciaire, glacio-lacustre, glacio-marin...)

- **Sol**
 - Minéralogie primaire
 - Degré de pédogénèse (rapport minéraux primaires/secondaires)
 - Nature et teneur des phases adsorbantes (argiles, oxydes Fe-Mn, carbonates)
 - Granulométrie (fraction argileuse)
 - Teneurs métalliques endogènes

À cette liste doivent être ajoutés le pH et le Eh, facteurs partiellement externes puisque des anomalies émanant d'un gisement sous-jacent peuvent se superposer à leur variabilité naturelle.

L'impact des conditions de drainage a été traité dans ce rapport de manière qualitative. Les données disponibles actuellement ne permettent pas de proposer de traitement quantitatif. Il est toutefois conseillé d'interpréter les résultats d'échantillons provenant de milieux humides non drainés (tourbières, marécages) dans un groupe distinct des échantillons pris dans des conditions optimales pour le MMI (milieu sec). On peut en effet s'attendre à des écarts significatifs dans les moyennes de bruit de fond.

De la même manière, l'impact de l'épaisseur et de la nature sédimentaire de la couverture glaciaire, qui s'opère à travers un ralentissement de la migration ionique (voir section précédente), ne peut s'aborder pour l'heure que de manière qualitative. Les sections suivantes tenteront d'investiguer cet aspect.

Les impacts des autres facteurs, impliquant la profondeur d'échantillonnage et les propriétés du sol, sont en grande partie interdépendants puisque les difficultés d'interprétation consécutives à l'échantillonnage sont inhérentes à la variabilité des profils de sol. Les sections suivantes investiguent de manière quantitative l'impact de ces facteurs en analysant les relations entre les teneurs MMI et 1) la composition minérale du sol; 2) les métaux endogènes compris dans le sol. Traiter ces deux relations revient implicitement à traiter les incertitudes sur la plupart des facteurs externes liés à l'échantillonnage et au sol. En effet, l'incertitude liée à la profondeur d'échantillonnage se manifeste ici à travers les variations de composition du sol (phases minérales secondaires). Il en va de même pour les facteurs composition primaire du sol (phases minérales primaires), degré de pédogénèse, teneur et nature des phases adsorbantes. En revanche, le facteur granulométrie n'est pas quantitativement investigué, les données disponibles ne le permettant pas.

7 ANALYSE DES DONNEES MMI EN METAUX DE BASE

7.1 Impact des métaux endogènes sur les teneurs MMI

Dans cette section sera quantitativement analysé l'impact des métaux endogènes présents dans le sol sur les teneurs métalliques mesurées par MMI. Rappelons que selon la théorie, les métaux mesurés par MMI sont exogènes. Ceci revêt une importance majeure à l'étape de l'interprétation puisque les anomalies exogènes sont supposées localiser des cibles directement sous-jacentes, sans dispersion latérale (voir sections précédentes). Au contraire, les anomalies endogènes sont transportées par des processus glaciaires avec forte dispersion latérale. Une autre distinction théorique entre les anomalies de sol transportées clastiquement (endogènes) et hydromorphiquement (exogènes) est que ces dernières permettent la détection de gisements non-subaffleurants (c.-à-d., enfouis en profondeur sous la limite entre le socle rocheux et les sédiments glaciaires), tandis que les premières sont l'expression de gisements situés directement sous la couverture glaciaire. L'aptitude des SWE à détecter des anomalies hydromorphiques dans le sol, exprimant des gisements profondément enfouis, constitue l'un des principaux avantages prêtés à celles-ci sur les méthodes conventionnelles. Toutefois, il s'agit d'une considération relativement théorique, fondamentalement peu étayée en raison de lacunes de

connaissance majeures sur les mécanismes impliqués, et somme toute peu documentée à ce jour sur le plan pratique par des études synthétiques canadiennes. Un des premiers points à renseigner, lors de l'évaluation de l'efficacité de la MMI dans les environnements canadiens, est donc la nature exogène, endogène ou mixte du signal métallique mesuré.

Nous utiliserons dans un premier temps une base de données compilée par l'OGS (Fedikow, 2006) dans la région de Timmins-Matachewan, principalement le long des failles Destor-Porcupine et Cadillac-Larder Lake qui sont les principaux métallotectes régionaux. Cette base contient les analyses complètes par Aqua Regia, Enzyme Leach et MMI de 814 échantillons réparties sur 8 traverses (**Figure 23**). Les traverses font approximativement 3 km de longueur, et l'échantillonnage est aux 25 m. Tous les échantillons sont pris dans l'intervalle 10-25 cm sous la limite supérieure du « vrai » sol, suivant le protocole conventionnel décrit plus haut. Les traverses ne sont pas positionnées *a priori* à l'aplomb de gisements connus et ont une vocation d'exploration, l'objectif de cette étude par l'OGS étant de comparer les relevés par les trois méthodes dans le cadre de travaux d'exploration aurifère, dans des sols non-perturbés par l'activité anthropique (Fedikow, 2006).

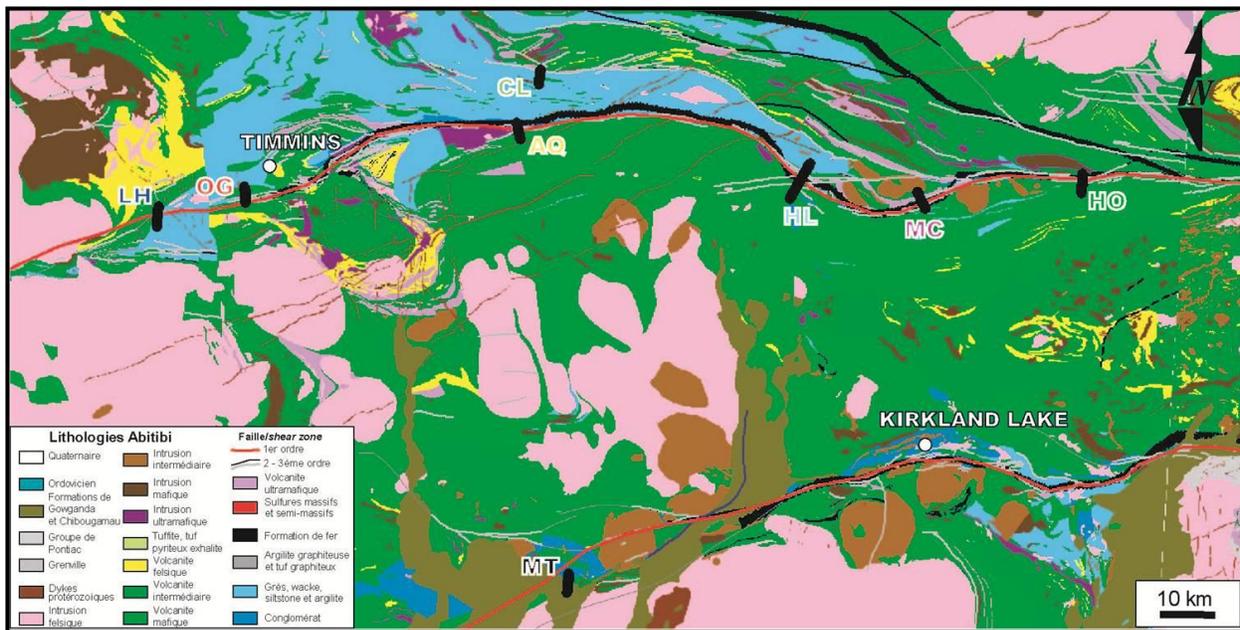


Figure 23. Carte de localisation des traverses (trait épais noir), labélisées par deux lettres. Carte issue d'une compilation par le CONSOREM de données de l'OGS et du SIGEOM.

L'Aqua Regia (AqR) est la méthode de digestion conventionnellement utilisée en géochimie des environnements secondaires. Il s'agit d'un mélange d'acides chloridrique et nitrique chauffé, mettant en solution les métaux ainsi que la plupart des phases minérales du sol : oxydes, carbonates et plusieurs silicates.

7.1.1 Démonstration de la nature endogène des métaux mesurés par Aqua Regia

Avant de comparer les teneurs métalliques AqR et MMI, il convient de s'assurer que les métaux mesurés par AqR sont bien de nature endogène. Rappelons que le terme endogène signifie que ces éléments sont transportés avec les minéraux primaires par des processus érosifs et glaciaires, par opposition aux métaux exogènes du sol qui sont caractérisés par un transport hydromorphique (migration ionique, voir sections précédentes). La **Figure 24** montre des diagrammes binaires sur lesquels sont projetés les teneurs MMI en métaux de base vs l'indice de phyllosilicates IPh, pour les 814 échantillons. L'indice de

phyllosilicates IPh correspond à la somme normalisée des majeurs K, Al et Mg : $IPh = Al/Al_{moy} + K/K_{moy} + Mg/Mg_{moy}$. Il fournit une estimation de la fraction argileuse et de la présence de biotite.

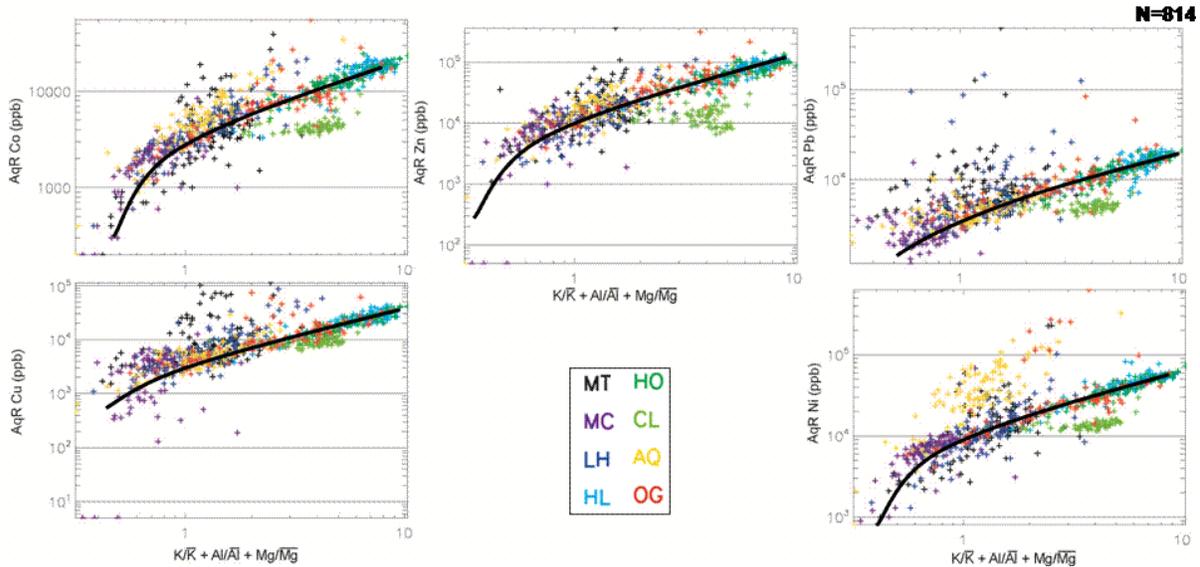


Figure 24. Corrélations binaires AqR-IPh (indice de phyllosilicates) pour les métaux de base. Base de données OGS, région de Timmins (Fedikow, 2006).

On voit ici une excellente corrélation entre l'indice de phyllosilicates et les teneurs métalliques AqR, démontrant que les métaux mesurés par Aqua Regia sont situés dans la fraction argileuse (et biotite) du sol, ce qui atteste de leur nature endogène. Cette conclusion est confirmée par l'excellente superposition, sur certains profils, entre les teneurs AqR et l'indice IPh (**Figure 25**). Par ailleurs, elle corrobore remarquablement bien les résultats du projet CONSOREM 2010-05 (Trépanier, 2011) portant sur l'optimisation des données de till.

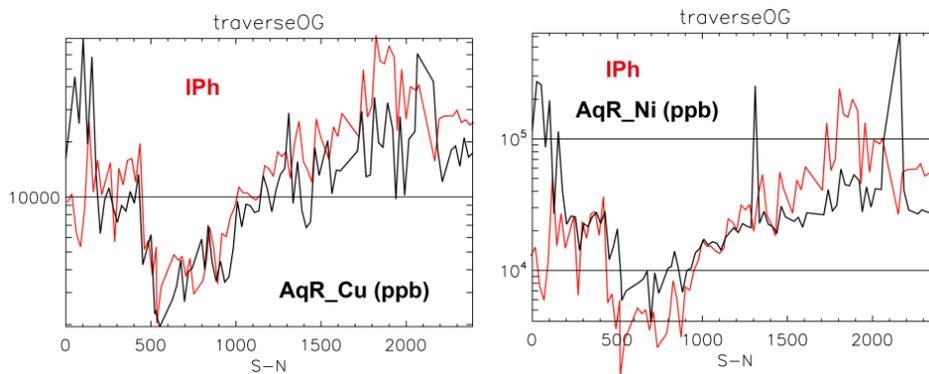


Figure 25. Comparaison des profils de teneurs AqR et de l'indice IPh, pour Cu et Ni, sur la traverse OG.

7.1.2 Comparaison entre les profils de teneurs Aqua Regia et MMI

Puisque l'origine endogène des métaux de base AqR est démontrée, il convient maintenant d'investiguer l'impact de ce signal endogène sur les teneurs MMI, et donc de confirmer ou infirmer la nature purement exogène du signal métallique mesuré par cette méthode. Les teneurs en métaux de base MMI vs AqR sont donc systématiquement comparées le long des 8 profils de la base de donnée OGS. Ces

comparaisons font apparaître des corrélations très claires et bien marquées. Elles sont particulièrement évidentes pour Cu et Ni (**Figure 26**). Les courbes présentées sur cette figure ont subi un simple traitement de lissage afin d'atténuer le bruit de fond haute-fréquence. La corrélation AqR-MMI ressort d'une manière moins systématique pour Zn, qui semble être contrôlé par un tiers facteur indépendant de la composition métallique endogène du sol (voir section suivante).

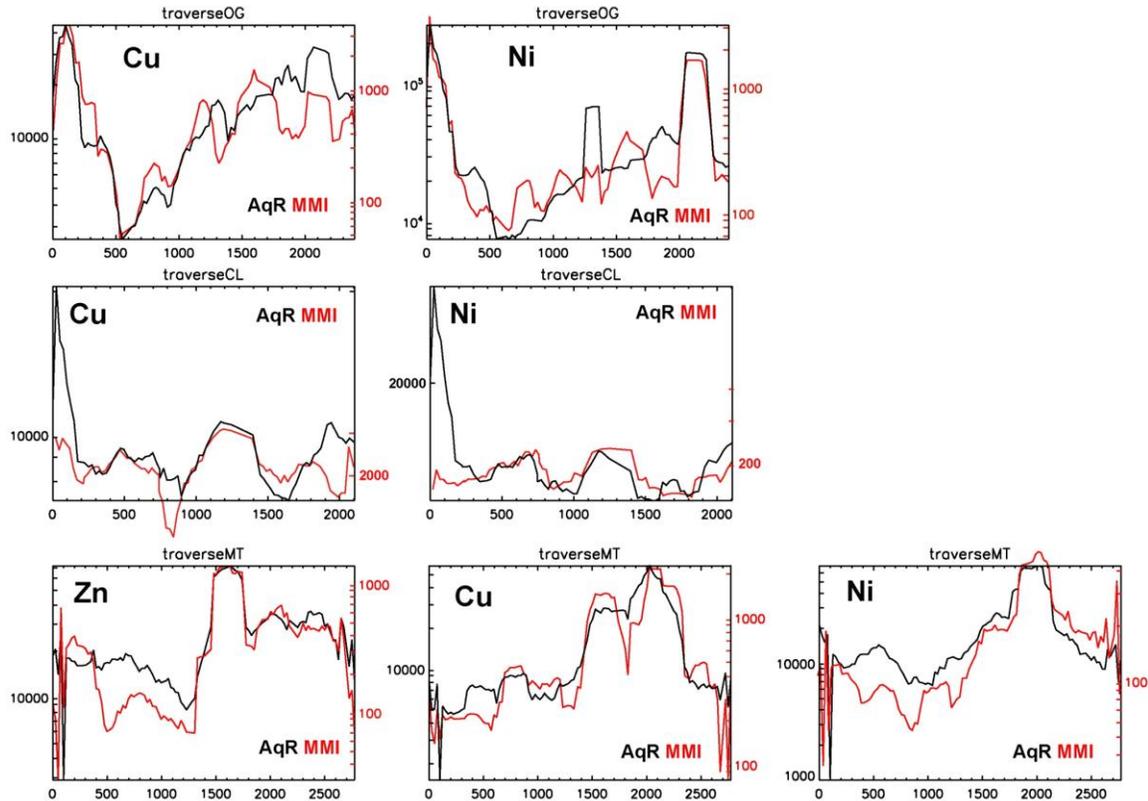


Figure 26. Comparaison des profils de teneurs AqR et MMI pour les traverses OG, CL et MT. Toutes les échelles sont en ppb. Les courbes ont été lissées.

Ces observations indiquent que la composante endogène des métaux compris dans le sol exerce un contrôle très significatif sur les valeurs mesurées par MMI, ce au moins pour les métaux de base Cu et Ni. Ce contrôle peut s'exercer soit par une mise en solution *in situ* des métaux endogènes dans la phase aqueuse du sol, autrement dit un équilibrage métallique entre les phases liquide et solide du sol (échanges eau-roche), soit par la digestion partielle de certains minéraux lors de l'extraction et la libération consécutive de métaux non-exogènes. Rappelons que ce dernier aspect demeure très peu documenté.

7.2 Impact de la composition du sol sur les teneurs MMI

7.2.1 Analyse en composantes principales

L'analyse en composantes principales (ACP) vise ici à évaluer qualitativement et quantitativement l'impact de la composition du sol sur les teneurs en métaux de base mesurés par MMI. On prendra en compte non seulement les métaux endogènes du sol mais aussi les éléments majeurs, mesurés par Aqua Regia. La variabilité de ces derniers exprime la variabilité des différents constituants minéraux du sol, dont on veut investiguer l'impact sur le signal MMI.

Le principe des analyses en composantes principales consiste à déterminer, par une série d'algorithmes, des facteurs contrôlant la variabilité d'un groupe de variables. Ces facteurs prennent la forme de combinaisons mathématiques des variables considérées. On évalue donc l'efficacité des différentes combinaisons à décrire la variabilité du groupe, ou de sous-groupes. Des variables indépendantes échoueront à être définies par des mêmes facteurs, et un grand nombre de facteurs sera alors nécessaire pour décrire la variabilité des variables (dans un cas extrême, autant de facteurs que de variables). Dans le cas contraire, on diminue le nombre de variables en rassemblant celles, non-indépendantes, dont les variabilités sont corrélées à un même facteur, l'objectif ultime de l'approche étant de parvenir à définir la nature de ces facteurs. Une description plus approfondie de l'ACP est disponible dans Smith (2002).

Afin que l'ACP soit efficace, et interprétable, il convient que le nombre de variables prises en compte ne soit pas trop élevé. L'objectif étant ici d'investiguer l'impact de la composition du sol sur le signal MMI, les variables sélectionnées sont :

1. Les teneurs MMI en métaux de base Cu, Ni, Zn, Pb
2. Les teneurs AqR en métaux de base Cu, Ni, Zn, Pb
3. Les teneurs AqR en éléments majeurs Al, K, Mg, Ca, Fe, Mn
4. Les teneurs MMI en Mg, Ca

Toutes les données ont été log-centrées afin de limiter l'effet de fermeture à 100 % (données de composition). Cette manipulation consiste à normaliser la teneur pour chaque élément de l'échantillon par la moyenne géométrique de l'ensemble des éléments disponibles sur cet échantillon (Buccianti, 1997). La valeur dite log-centrée correspond au log naturel de ce rapport.

Les résultats sont présentés aux **Figures 27 et 28**. Le premier facteur décrit près de la 50 % de la variabilité de l'ensemble, le deuxième 17 %. Le profil de valeurs des facteurs (**Figure 27**) permet d'apprécier l'efficacité de l'ACP, autrement dit l'interdépendance des variables considérées.

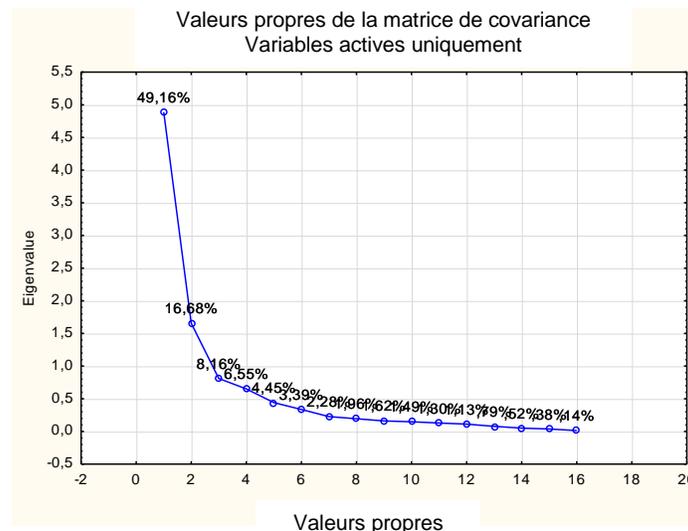


Figure 27. Analyse en composantes principales, valeur des facteurs (eigenvalues). Les trois premiers facteurs sont efficaces à plus 75 % à décrire la variabilité de l'ensemble.

Le fait que plus de 75 % de la variabilité soit décrite par les trois premiers facteurs atteste de la réussite de l'analyse : les variables sélectionnées ont des corrélations significatives. Leur évolution est contrôlée à 75 % par trois facteurs plus indépendants, à 50 % par un unique facteur. Les 4 facteurs les plus importants sont représentés à la **Figure 28**.

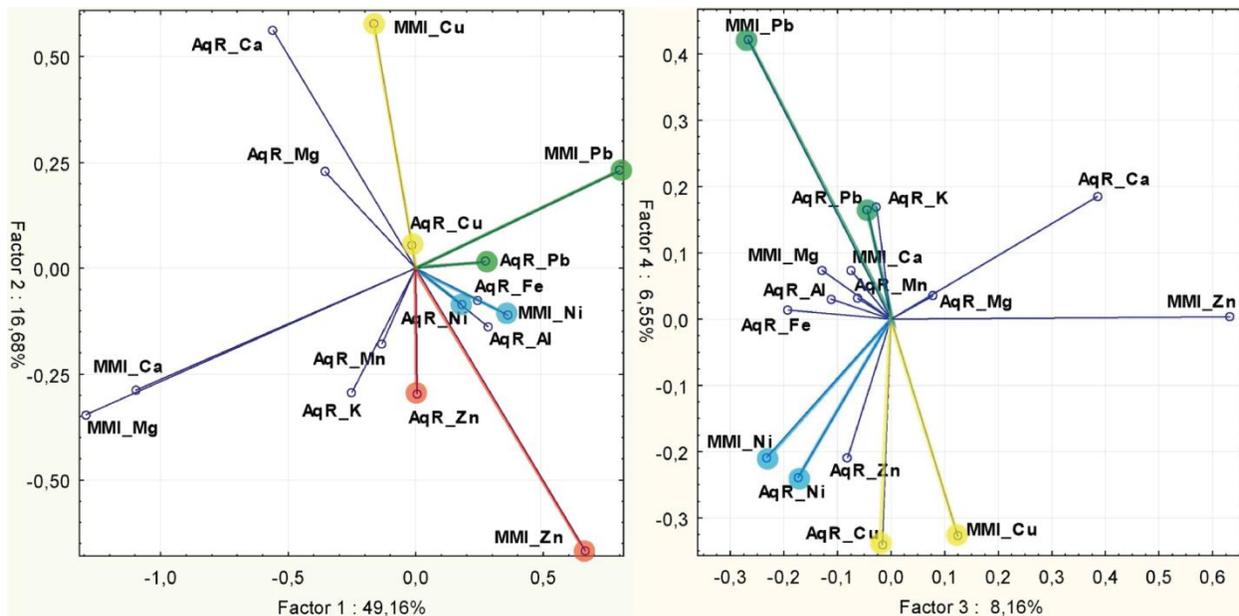


Figure 28. Analyse en composantes principales des teneurs MMI vs AqR (métaux de base + majeurs). Cette analyse est effectuée sur les 814 échantillons prélevés par Fedikow (2006).

La nature du premier facteur semble être reliée au degré de pédogénèse. On observe en effet sur la **Figure 28** qu'il s'accompagne d'un gain en Fe, Al pour une perte en Ca, K. On retrouve ici une problématique du MMI, déjà décrite dans les sections précédentes, liée au protocole d'échantillonnage soit l'absence de contrôle sur la nature du niveau pédologique échantillonné. L'ACP démontre que cet aspect constitue une source significative de variabilité des résultats MMI. Par ailleurs, ces diagrammes permettent plusieurs observations majeures :

1. **MMI_Zn** montre une **anti corrélation parfaite** avec la présence de carbonates dans le sol. Il peut s'agir ici d'un artefact relié au processus extractif acide MMI-A (neutralisation de la solution extractive).
 2. **MMI_Cu** montre une **très bonne corrélation positive** avec la présence de carbonates dans le sol. Ici encore, il s'agirait possiblement d'un artefact lié à l'extraction du processus MMI-A, bien que cela ne puisse être clairement démontré.
- La présence de carbonates dans le sol exerce un contrôle très significatif, et opposé, sur **MMI_Zn** et **MMI_Cu**
3. **Les 4 premiers facteurs (80 % de la variabilité) sont des processus affectant dans le même sens les métaux de base endogènes (AqR) et les teneurs MMI.** Il s'agit donc processus intrinsèques au sol (composition primaire, degrés de pédogénèse...), ce qui atteste ici encore de l'importance de la composante endogène des métaux mesurés par MMI.

7.3 Impact du pH sur les teneurs MMI

L'effet du pH ne peut être investigué à partir des travaux de Fedikow (2006), cette variable n'étant pas disponible dans la base de données. Notons toutefois que les écarts entre les teneurs AqR et MMI en métaux de base ont, au moins pour Ni, Zn et Pb, une forte composante horizontale opposée à MMI_Ca et MMI_Mg (**Figure 28**). Ceci pourrait être l'expression de la compétition intercationique, autrement dit du pH, bien qu'il s'agisse plus ici d'une observation indicative que démonstrative.

L'impact du pH sur les teneurs MMI en métaux de base sera appréhendé grâce aux données rendues disponibles par Heberlein (2010b, 2010c) sur les sites de Kwanika (C.-B.) et Mt Milligan (C.-B.), ainsi que

par l'équipe du projet CAMIRO 99E01 sur le site de Cross Lake (Ont.). Ces trois sites sont situés sur des gisements connus, respectivement des porphyres cuprifères et un VMS zincifère. Les coefficients de corrélation entre le pH et les teneurs MMI Cu, Ni, Zn et Pb sont compilées au **Tableau 1**. Les analyses MMI ont été log-centrées. Le résultat remarquable de ce tableau est que le pH a un effet contraire sur Pb, Zn et sur Cu, Ni. Les trois séries de données sont en effet cohérentes sur le signe opposé des coefficients de corrélations obtenus. Ceci peut être l'expression des différentes formes de spéciation prises par les métaux en solution, chargées positivement ou négativement dépendamment du ligand. L'effet du pH sur la mobilité des métaux, et donc sur leur aptitude à être adsorbé, est en effet directement conditionné par la charge du complexe métallique. Ces aspects sont abordés plus en profondeur dans les sections précédentes du présent document.

Tableau 1. Coefficients de corrélation R entre le pH et les teneurs MMI relevés sur les sites de Kwanika, Mt Milligan et CrossLake.

	Kwanika (n = 58)	Mt Milligan (n = 49)	CrossLake (n = 129)
MMI_Cu	0,265404	0,315775	0,575626
MMI_Ni	0,132618	0,177426	0,521178
MMI_Pb	-0,251155	-0,261897	-0,791584
MMI_Zn	-0,190048	-0,128025	-0,625666

L'effet du pH n'est donc pas universel, et toute correction sur ce paramètre doit être spécifique à chaque métal.

7.4 Traitement et corrections des données MMI

Les observations effectuées ci-dessus conduisent aux conclusions suivantes :

- **L'impact de la composition du sol est significatif.** Implicitement, il s'agit ici au moins partiellement de la nature pédologique du niveau échantillonné, sur laquelle le protocole d'échantillonnage en vigueur ne permet aucun contrôle.
- **Les teneurs MMI sont liées aux métaux endogènes des phyllosilicates dans le sol (IPh), puis à des contrôles secondaires différents pour chaque élément, impliquant essentiellement le pH et la présence de carbonates.** On note l'anticorrélation particulièrement marquée entre MMI_Zn et la présence de carbonates dans le sol.
- **Les teneurs MMI fournissent en première approximation des signatures de métaux endogènes. Un traitement est requis pour observer le signal exogène.**

Si le premier facteur externe contrôlant la signature endogène devrait théoriquement pouvoir être corrigé par une simple normalisation linéaire, ce n'est pas le cas du pH et des carbonates. Il convient en effet, avant d'effectuer une correction linéaire, de s'assurer du comportement linéaire de la relation entre les deux paramètres. Ceci n'est pas démontré pour la relation entre les teneurs MMI et le pH ou les carbonates. La relation AqR_Ca vs MMI_Zn est le plus souvent mieux approximée par une loi de puissance (forme $x = ky^n + \text{constante}$), autrement dit par une loi linéaire en échelle logarithmique. Étant donné la méconnaissance de la nature mathématique des relations entre les différentes variables considérées ici, il est préconisé de traiter les données MMI en métaux de base par une régression

multivariée. Les variables considérées, et les facteurs externes qu'elles corrigent, sont présentés au **Tableau 2**.

Tableau 2. Variables considérées pour le traitement des données MMI par régression multivariée, facteurs externes correspondants

Variable dépendante	Variables explicatives	Facteurs externes corrigés	
MMI_X	AqR_X	Signal métallique endogène	
	AqR_Al (AqR_K)	Teneur en phyllosilicates dans le sol	Composition du sol Profondeur d'échantillonnage (nature pédologique du niveau échantillonné)
	AqR_Ca AqR_Mg	Présence de carbonates	
	pH (MMI_Ca) (MMI_Mg)	pH, compétition cationique	

L'approche par régression multivariée offre plusieurs avantages: 1) l'absence de postulat sur la nature des relations mathématiques entre les variables, et 2) la prise en compte simultanée de toutes les variables « externes » impliquées.

7.5 Études de cas

Le protocole de traitement développé dans la section précédente nécessite de disposer des analyses Aqua Regia afin de corriger sur la composition du sol. Ces données sont rarement disponibles dans les relevés MMI conventionnels réalisés par les compagnies. Toutefois, il existe quelques rares travaux de consultants ou d'organismes gouvernementaux et para-gouvernementaux combinant différentes méthodes d'analyses de sol dans le but de comparer leur efficacité à détecter un gisement connu sous-jacent. On notera les travaux du bureau Geoscience BC (Heberlein, 2010a, 2010b, 2010c) et de CAMIRO déjà largement cités dans les sections précédentes. La présente section vise à montrer des applications du protocole de traitement développé ici sur ces cas réels de relevés MMI, disponibles dans la littérature.

7.5.1 Traitement des relevés MMI de Cross Lake

Des relevés MMI ont été réalisés à l'aplomb du VMS zincifère (+Cu, ±Pb) de Cross Lake (Ont.) Le VMS est subaffleurant sous 35 mètres de dépôts glacio-lacustres incluant une forte épaisseur argileuse (Hall et al., 2004; Hamilton et al., 2004). Il est intéressant de noter que deux relevés MMI ont été effectués à une année d'intervalle sur la traverse 6SE recoupant transversalement le gisement (Cameron et al., 2004). Le deuxième (longueur 200 m, échantillonnage aux 12,5m) est centré et zoomé sur une anomalie mise en évidence par le premier (longueur 700 m, échantillonnage aux 25 m). Ceci permet d'apprécier la reproductibilité des résultats, information rarement disponible et par conséquent précieuse.

Le résultat le plus largement remarqué de ces deux relevés notoires est l'anomalie MMI_Zn parfaitement développée à l'aplomb du VMS zincifère (**Figure 29**), et qui n'apparaît pas avec la méthode conventionnelle Aqua Regia. Cette anomalie est interprétée par Cameron et al. (2004) et Hamilton et al. (2004) comme l'expression directe de la migration verticale des ions Zn depuis le gisement sous-jacent.

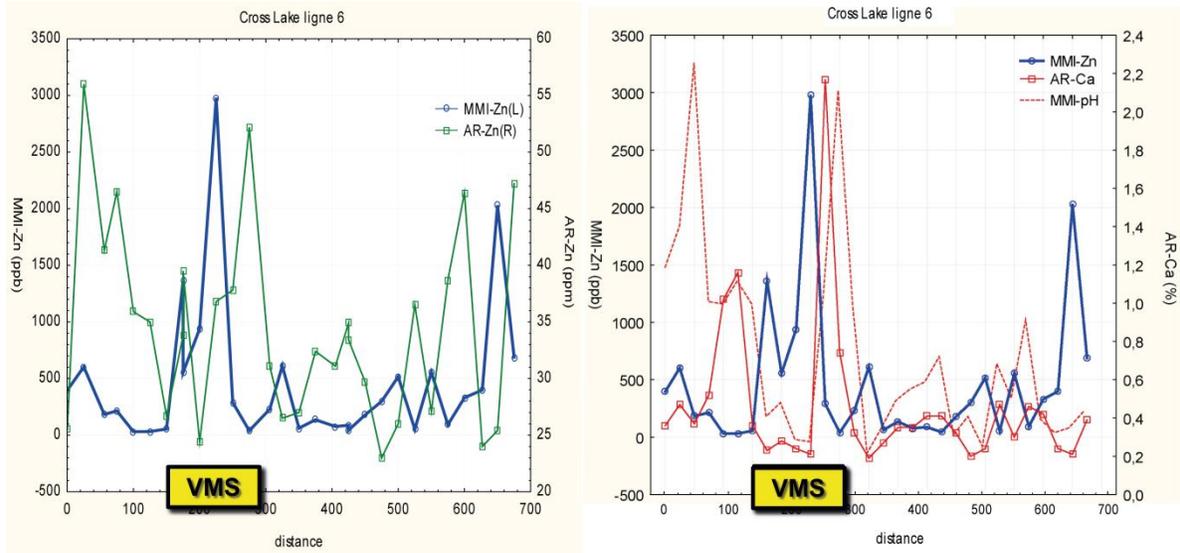


Figure 29. Profils MMI_Zn, AqR_Zn, pH et AqR_Ca sur la traverse 6SE au-dessus du VMS de Cross Lake (Ont.). La projection verticale du positionnement du VMS est indiquée par le rectangle jaune.

La **Figure 29** montre que l'anomalie positive MMI_Zn est accompagnée d'une très nette anomalie négative en AqR_Ca traduisant une remobilisation des carbonates dans le sol, consécutive au changement de pH lui-même induit par la migration verticale des ions H^+ depuis le gisement. On voit ici des modifications locales de la composition du sol générées par la présence du VMS en profondeur, relayées par le changement de conditions pH-Eh. Ce phénomène est plus profondément abordé dans les sections précédentes de ce texte. Étant donné l'impact avéré de la composition du sol et du pH sur les teneurs MMI en métaux de base, et en particulier l'effet très remarqué de la présence de carbonates sur le signal MMI_Zn caractérisé par une nette anti corrélation, il convient de vérifier ici la nature directe ou indirecte de l'anomalie MMI_Zn observée. Autrement dit, il faut vérifier si cette dernière est l'expression de changements locaux de composition et de pH, ou d'une migration verticale directe en Zn depuis la source.

Nous appliquerons donc le protocole de traitement présenté dans la section précédente. Une régression multivariée est réalisée, intégrant uniquement des données sur la composition du sol (analyses AqR) : AqR_Ca, AqR_Al, AqR_K, AqR_Mg, AqR_Zn. Toutes les données ont été log-centrées afin d'atténuer l'effet de fermeture (Buccianti, 1997). Le signal obtenu par cette régression constitue une prédiction de la teneur MMI_Zn en fonction uniquement des changements de composition du sol. Le diagramme de la **Figure 30** présente une superposition de ce signal avec le profil MMI_Zn brut. On voit très clairement que le signal prédit reproduit parfaitement l'anomalie à l'aplomb du VMS. Cette anomalie n'est donc pas l'effet d'une migration en Zn ionique depuis le gisement, il s'agit d'une anomalie indirecte, totalement explicable par les changements de la composition du sol. La coïncidence métallique est donc dans ce cas fortuite.

On note par ailleurs l'absence d'anomalie MMI en Cu et Pb, substances pourtant en concentrations économiques dans le VMS. L'anomalie indirecte MMI_Zn est associée à la déplétion locale en carbonates elle-même induite par l'anomalie positive en H^+ (**Figure 21a**), qui est probablement la seule émanation chimique directe du VMS. Cette conclusion est fondamentalement plus plausible puisque le coefficient de diffusion de l'élément H^+ est de l'ordre de 300 fois supérieur à celui des cations métalliques

(métaux de base), dont l'aptitude à traverser une épaisseur décimétrique de sédiments glacio-lacustres est très controversée (voir la discussion plus approfondie sur ce sujet dans les sections 2 et 5). Pour finir, rappelons que ces anomalies « en série » demeurent des indications superficielles de la présence d'un gisement enfouis, qu'elles soient directes ou indirectes. Le fait de déterminer leur nature directe ou indirecte revêt une importance majeure à l'étape de leur interprétation.

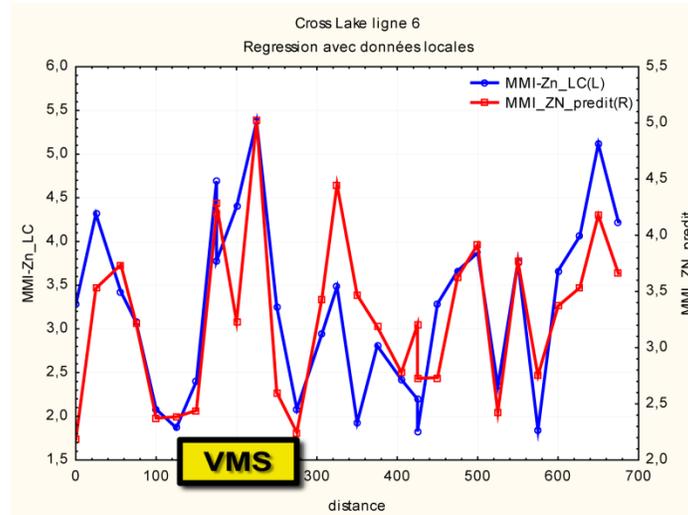


Figure 30. Superposition du profil MMI_Zn brut avec le signal MMI_Zn prédit par la régression multivariée sur les données de composition du sol AqR_Ca, AqR_Al, AqR_K, AqR_Mg et AqR_Zn.

7.5.2 Traitement des relevés MMI de Mt Milligan (C.-B.)

Les travaux de Heberlein (2010a, 2010b) repris ici concernent un relevé MMI réalisé à l'aplomb du porphyre Cu-Au de Mt Milligan, situé en dans la région de Prince George en Colombie-Britannique. Ce gisement est constitué de trois zones minéralisées, subaffleurantes sous 2 à 25 m de sédiments fluvio-glaciaires et de till (**Figure 31**).

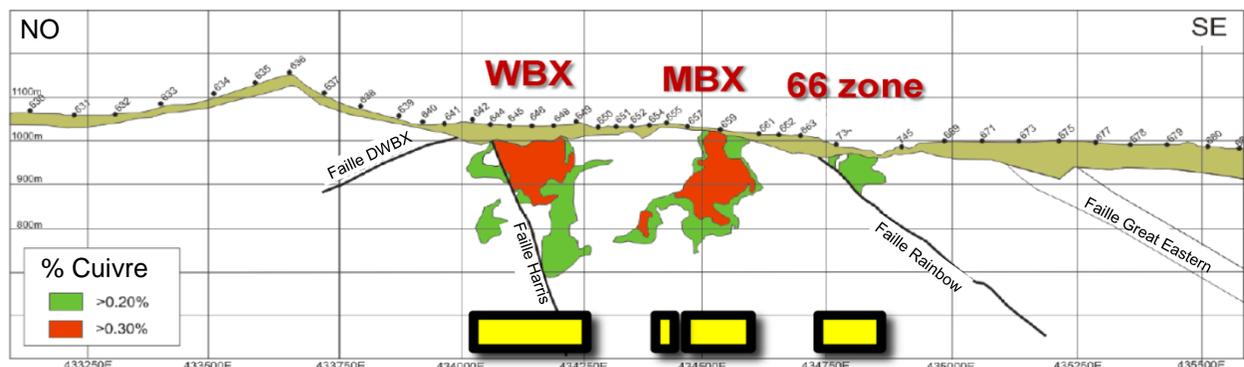


Figure 31. Section verticale sous la traverse du relevé MMI à Mt Milligan (sites d'échantillonnage indiqués par les points noirs numérotés). Le porphyre Cu-Au est composé de trois zones minéralisées (modifié de Heberlein, 2010b), dont la position est marquée par les rectangles jaunes.

Le profil MMI_Cu brut, présenté sur la **Figure 32**, fait apparaître une anomalie ODP relativement large au-dessus de la zone WBX, les zones minéralisées MBX et zone 66 demeurent en contrepartie sans

expression. Le profil Aqua Regia (horizon B supérieur) montre en revanche une nette anomalie apicale à l'aplomb de la zone 66.

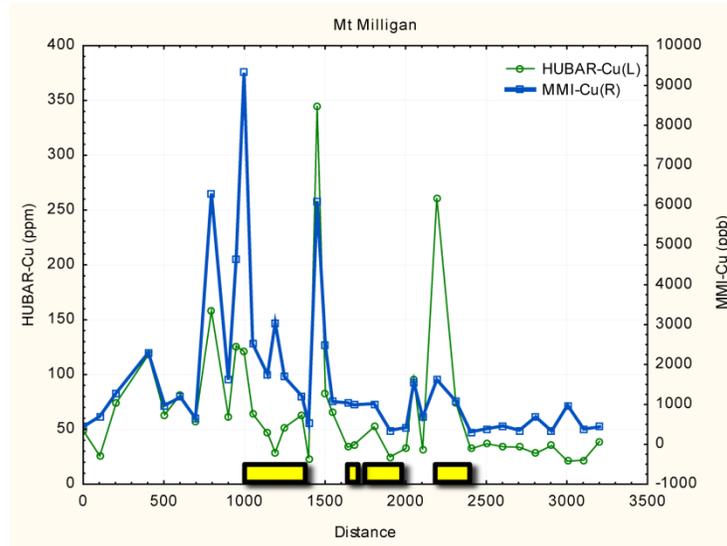


Figure 32. Signaux MMI bruts en Cu obtenus par MMI et Aqua Regia au-dessus du porphyre de Mt Milligan (position des zones minéralisées indiquée en jaune).

Le protocole de traitement par régression multivariée prendra en compte comme variables explicatives les teneurs AqR en Ca, Mg, Al, K, Cu, ainsi que le pH. La régression est effectuée sur tous les échantillons de la traverse. Le profil présenté à la **Figure 33** est le rapport entre le signal MMI_Cu brut et le signal prédit par la régression multivariée. Il correspond donc à une valeur résiduelle, plus précisément au facteur d'amplification entre la valeur attendue et la valeur observée, et s'apparente donc à un facteur d'anomalie. Les pics visibles sur ce signal traduisent des valeurs en excès par rapport à la valeur attendue en bruit de fond, et correspondent donc à de vraies anomalies. De telles anomalies sont clairement exprimées en géométrie apicale à l'aplomb des zones minéralisées WBX et zone 66 (**Figure 33**).

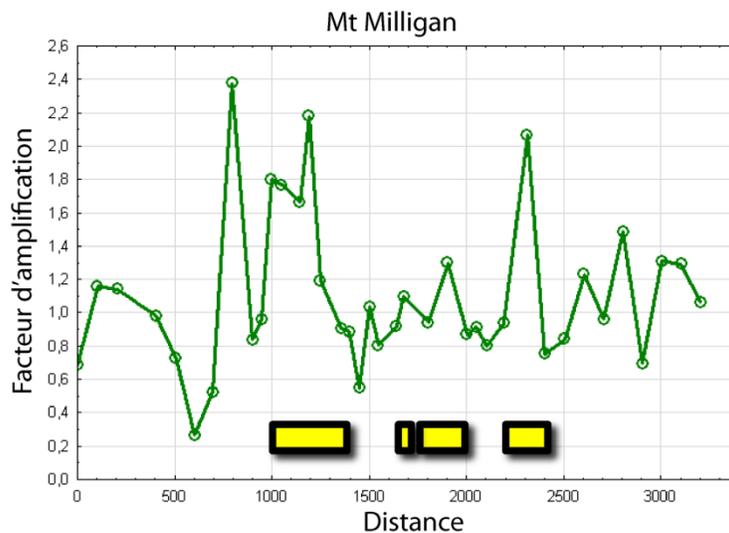


Figure 33. Signal résiduel correspondant au rapport (ou facteur d'amplification) entre la valeur MMI_Cu observée et la valeur prédite par la régression multivariée. On remarque les anomalies nettes à l'aplomb des zones minéralisées WBX et zone 66.

Le traitement appliqué sur ce relevé a donc permis d'augmenter significativement le rapport signal/bruit du relevé MMI, et de faire ressortir un signal possiblement hydromorphique caractérisé par des anomalies abruptes à l'aplomb des zones minéralisées.

7.6 Conclusions pour les métaux de base

L'analyse des relevés MMI et Aqua Regia effectués par Fedikow (2006), Heberlein (2010b) et Cameron et al., (2004), respectivement dans les régions de Timmins-Kirkland Lake (Ont.), Mt. Milligan (C.-B.) et Cross Lake (Ont.), a permis d'établir les conclusions suivantes en ce qui concerne les métaux de base :

- L'impact de la composition du sol est significatif. Implicitement, la nature pédologique du niveau échantillonné et donc la profondeur d'échantillonnage est problématique.
- Les teneurs MMI sont liées aux métaux endogènes des phyllosilicates dans le sol (I_{Ph}), puis à des contrôles secondaires différents pour chaque élément, impliquant essentiellement le pH et la présence de carbonates. On note l'anti corrélation particulièrement marquée entre MMI_{Zn} et la présence de carbonates dans le sol.
- Les teneurs MMI fournissent en première approximation des signatures de métaux endogènes. Un traitement est requis pour observer le signal exogène.
- Un protocole de traitement par régression multivariée est proposé. Ce traitement considère les variables explicatives intégrant la composition du sol (teneurs Aqua Regia en majeurs Al, K, Mg, Ca et en métal de base considéré) et dans certains cas le pH (\pm MMI_{Ca} MMI_{Mg}).
- Deux exemples d'applications sont présentés. Le traitement des relevés de Cross Lake a permis de mettre en évidence la nature indirecte de l'anomalie MMI_{Zn} souvent attribuée à tort à des processus de migration ionique. Le traitement du relevé de Mt. Milligan a permis en revanche d'améliorer la caractérisation des anomalies possiblement hydromorphiques sur le profil.

8 ANALYSE DES DONNEES MMI EN OR-ARGENT

De façon analogue à l'approche adoptée pour les métaux de base, le premier point abordé ici sera l'impact du signal Au-Ag endogène sur le signal Au-Ag MMI. On peut questionner la nature du signal Au-Ag mesuré par MMI : s'agit-il de métaux exogènes, transportés par hydromorphisme (migration ionique) depuis une source verticalement sous-jacente, ou endogènes, transportés par des processus mécaniques (clastiques) liés à la mise en place de la couverture glaciaire. Rappelons que la distinction sur l'origine hydromorphique ou clastique des métaux mesurés dans les sols est cruciale à l'étape de l'interprétation des relevés puisque le premier cas ne s'accompagne théoriquement d'aucune dispersion latérale, à la grande différence du deuxième. Le ciblage découlant d'une campagne de relevés géochimiques dans les sols est donc profondément conditionné par la nature des anomalies obtenues, aspect qui ne doit pas être négligé dans les travaux d'exploration. Qui plus est, les anomalies clastiques étant détectables par les méthodes conventionnelles (Aqua Regia), l'intérêt de la méthode MMI réside dans son aptitude à détecter un signal hydromorphique, transporté par migration ionique verticale. Or, il existe très peu, voire aucune étude s'attachant à démontrer l'existence même de ce type de signal dans un sol formé sur une couverture glaciaire holocène. Une telle démonstration serait pourtant nécessaire étant données les contradictions théoriques auxquelles elle s'oppose (décrites dans les sections précédentes). D'un point de vue pratique, il est donc d'importance critique de tenter de vérifier quantitativement la nature du signal Au-Ag mesuré par MMI, afin de mieux contraindre le type d'anomalies obtenues par cette méthode.

8.1 Impact du signal endogène sur le signal MMI

8.1.1 Corrélations des teneurs MMI et AqR

Nous reprendrons ici la base de données constituée par Fedikow (2006) sur 8 traverses dans le secteur de Timmins-Kirkland Lake (Ont.), localisées à la **Figure 23**. Rappelons que les échantillons MMI et Aqua Regia (AqR) sont pris dans le même horizon de sol : entre 10 et 25 cm sous la surface de vrai sol. Une simple projection sur un diagramme binaire des teneurs AqR vs MMI pour les 814 échantillons permet de conclure à l'existence d'une nette corrélation entre les teneurs obtenues par ces deux méthodes pour Au et Ag (**Figure 34**).

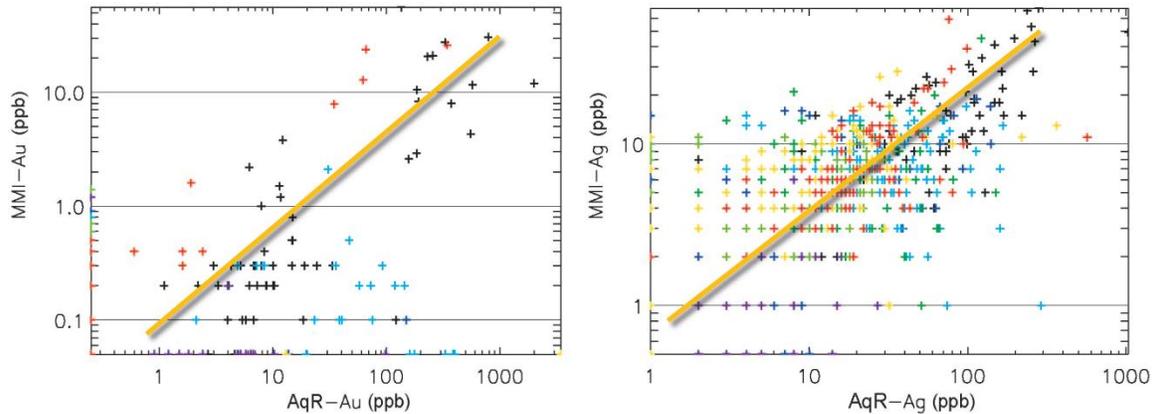


Figure 34. Corrélations entre les signaux MMI et AqR pour Au et Ag sur les 814 échantillons de Fedikow (2006). Les segments orange indiquent les droites approximatives de régression linéaire.

Notons ici le décalage entre les hauteurs moyennes des signaux MMI et AqR. Le décalage est de deux ordres de grandeur pour Au, et entre un et deux ordres de grandeurs pour Ag. Le pourcentage d'échantillons ayant des teneurs aurifères supérieures au seuil de détection du MMI est de 67 %, tandis qu'il est de 27 % pour la méthode AqR. On voit ici un avantage considérable de la méthode MMI : le seuil de détection (0,1 ppb) est plus bas que celui généralement indiqué par les laboratoires pour l'Aqua Regia, si bien que l'analyse statistique des résultats pourra s'effectuer sur un plus grand nombre de points.

La corrélation très nette entre les teneurs AqR et MMI pour Au et Ag est clairement mise en évidence par l'analyse en composantes principales (ACP) présentées à la **Figure 35**. Une introduction à la méthode ACP est donnée dans la section précédente. Les 814 échantillons de Fedikow (2006) ont été considérés dans ce calcul, qui inclus, outre les teneurs AqR et MMI en Au et Ag, les concentrations en éléments majeurs obtenues par AqR (Al, Fe, K, Mg, Na), ainsi que MMI_Ca. Ce diagramme indique que les signaux MMI et AqR en Au et Ag répondent des mêmes facteurs contrôlant, pour plus de 60 % de leur variabilité. Ceci constitue une démonstration quantitative significative des fortes analogies existantes entre les signaux MMI et AqR pour ces deux métaux précieux : en première approximation, les deux méthodes mesurent le même signal.

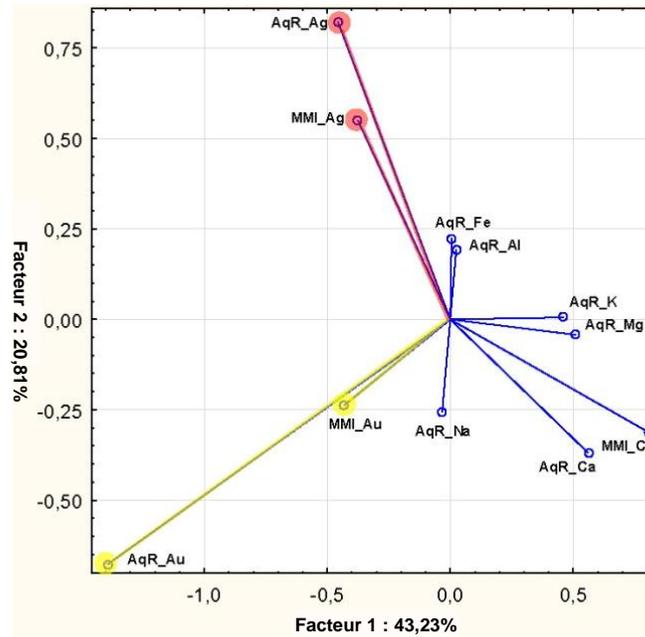


Figure 35. Résultats de l'analyse en composantes principales réalisée sur les données de Fedikow (2006). Toutes données log-centrées.

8.1.2 Corrélation spatiale des anomalies MMI et AqR

Les 8 traverses relevées par Fedikow (2006) se sont avérées anormales de manière non-discutable pour 2 d'entre elles (traverses Matachewan et Ogden), ceci tant pour les résultats MMI que AqR (**Figures 36** et **37**). Ces anomalies portent des teneurs MMI plus de 100 fois supérieures au 25^e centile, valeur souvent utilisée comme dénominateur de normalisation à l'échelle d'une traverse. Des anomalies MMI moins nettes de par leur faible contraste apparaissent dans trois autres traverses (Hislop, Holmer, Michaud), dont l'une est présentée à la **Figure 39** (traverse Holmer). Ces anomalies sont en dessous de 20 fois supérieures au 25^e centile, sauf de manière extrêmement ponctuelle (pics isolés).

Les anomalies MMI de premier ordre, les plus évidentes de par leurs très forts contrastes, sont systématiquement superposées avec des anomalies AqR. Ceci est particulièrement frappant sur les deux traverses les plus anormales que sont MT et OG. Cette observation corrobore les résultats des analyses de corrélation et ACP présentés ci-dessus, indiquant l'analogie des signaux obtenus par les deux méthodes. La superposition des anomalies MMI de basse qualité avec des anomalies AqR n'est pas systématique bien qu'elle apparaisse dans la plupart des cas. Si certaines anomalies AqR associées ne sont pas exhibées sur une échelle linéaire (**Figure 38**, anomalie de droite non visible sur le profil AqR), il est important de vérifier si elles apparaissent sur une échelle logarithmique. En effet, les projections logarithmiques offrent de manière générale une vision beaucoup plus complète des profils, puisqu'elles évitent que les petites anomalies soient rendues invisibles par la présence d'anomalies majeures. Elles présentent en contrepartie le désavantage d'accentuer l'effet de la variabilité de bruit de fond sur les profils ne montrant aucune anomalie contrastée.

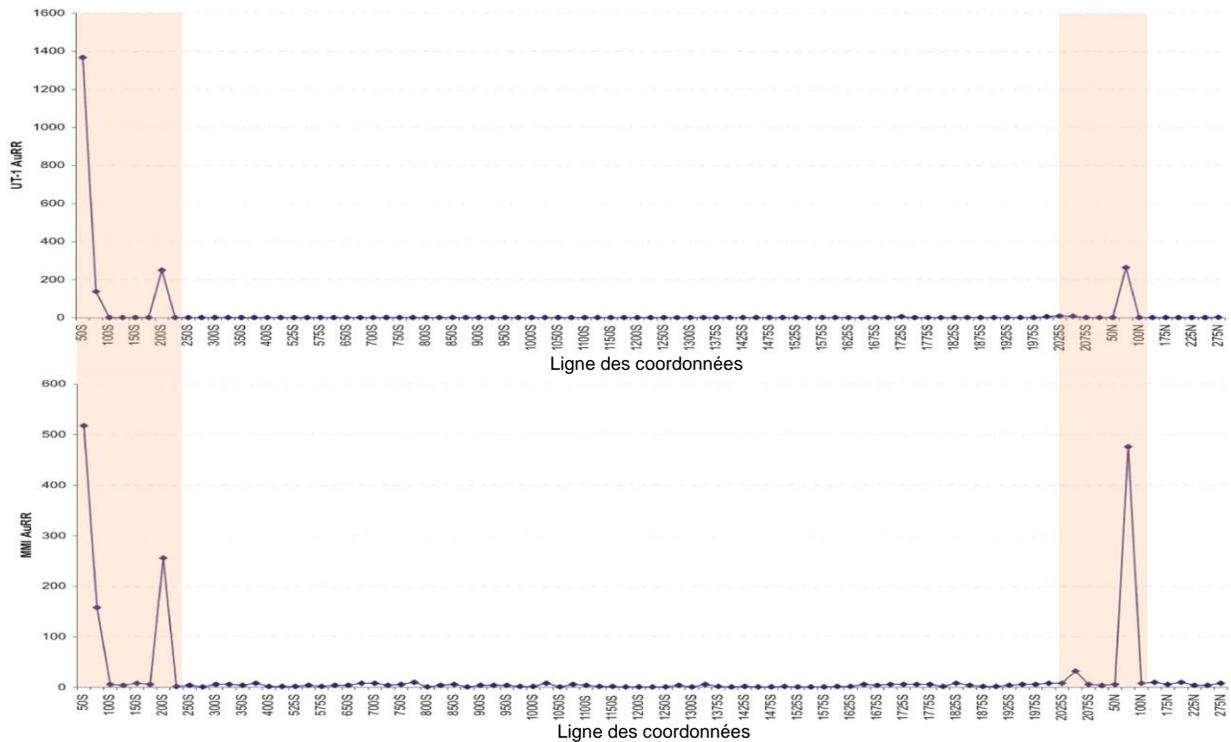


Figure 36. Profils aurifères par Aqua Regia (haut) et MMI (bas) sur la traverse OG (Ogden). Modifié de Fedikow (2006).

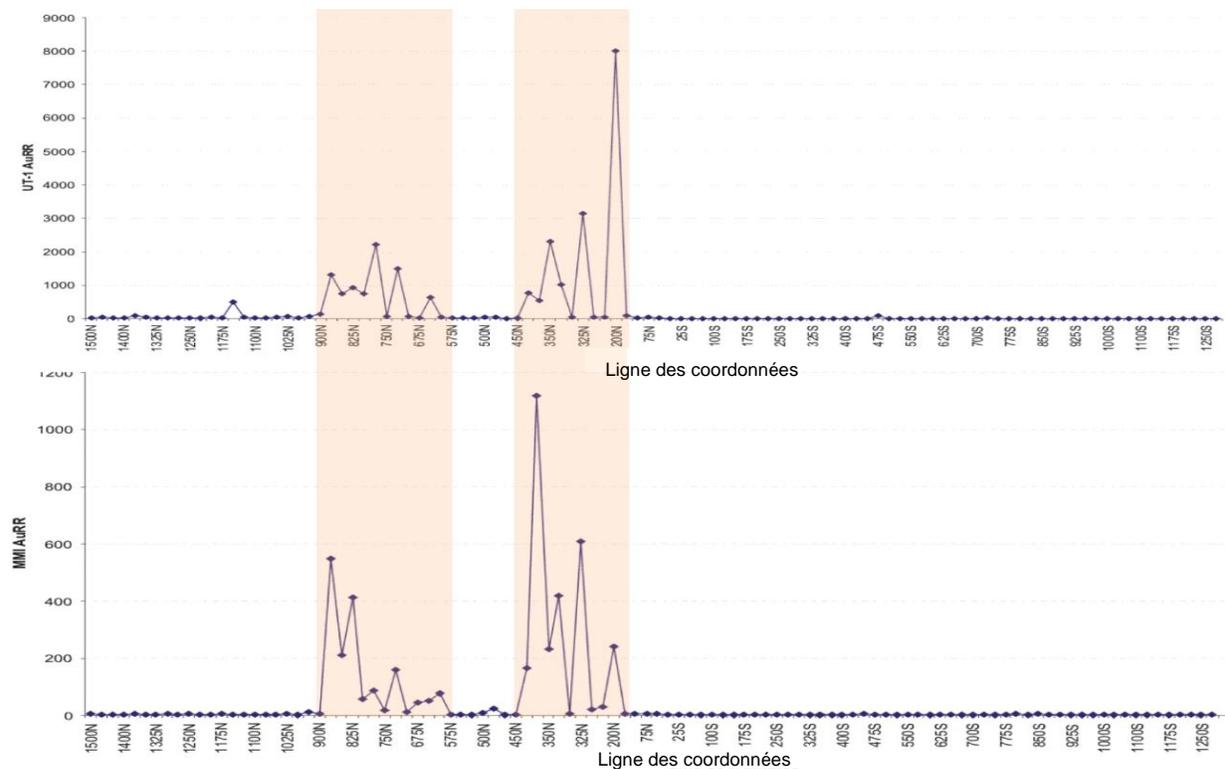


Figure 37. Profils aurifères par Aqua Regia (haut) et MMI (bas) sur la traverse MT (Matachewan). Modifié de Fedikow (2006).

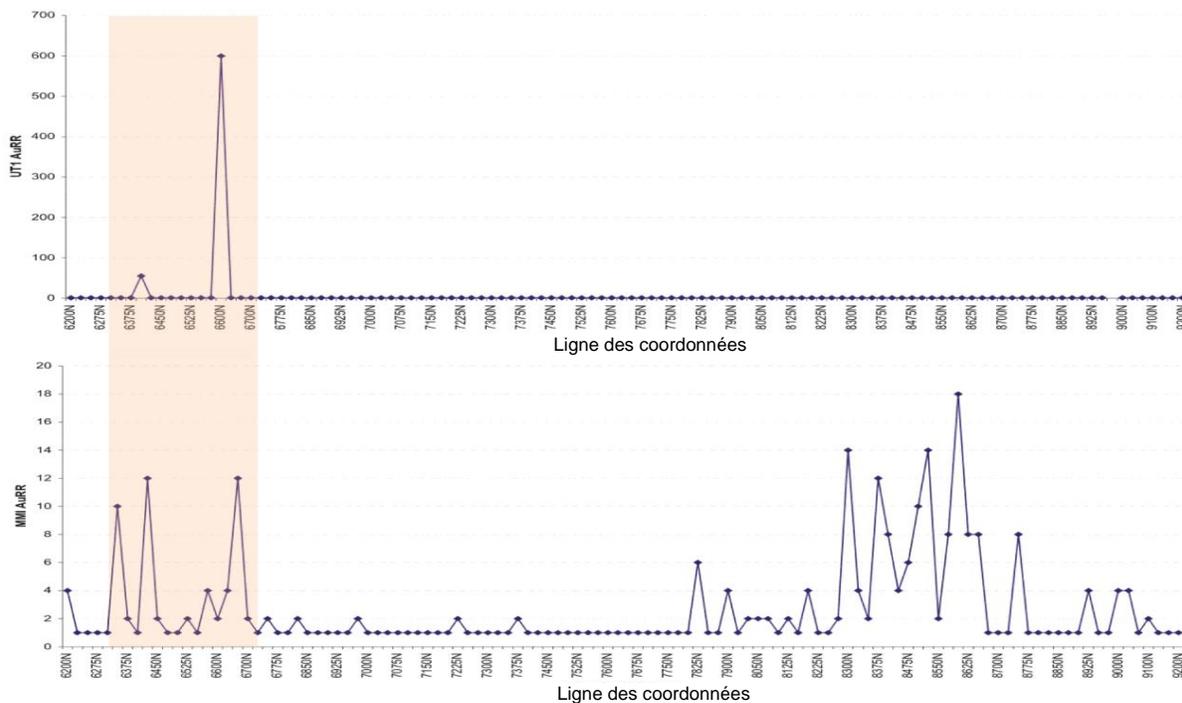


Figure 38. Profils aurifères par Aqua Regia (haut) et MMI (bas) sur la traverse HL (Holmer). Modifié de Fedikow (2006)

8.2 Recherche des sources des anomalies aurifères

Ces traverses ne sont pas positionnées *a priori* sur des gisements connus étant donné leur vocation d'exploration. Toutefois, il est possible d'investiguer les sources des anomalies en projetant les traverses sur des cartes de gîtes et indices aurifères, auxquelles nous superposerons les informations publiques disponibles sur l'épaisseur de la couverture glaciaire (banque de données de forages de l'OGS).

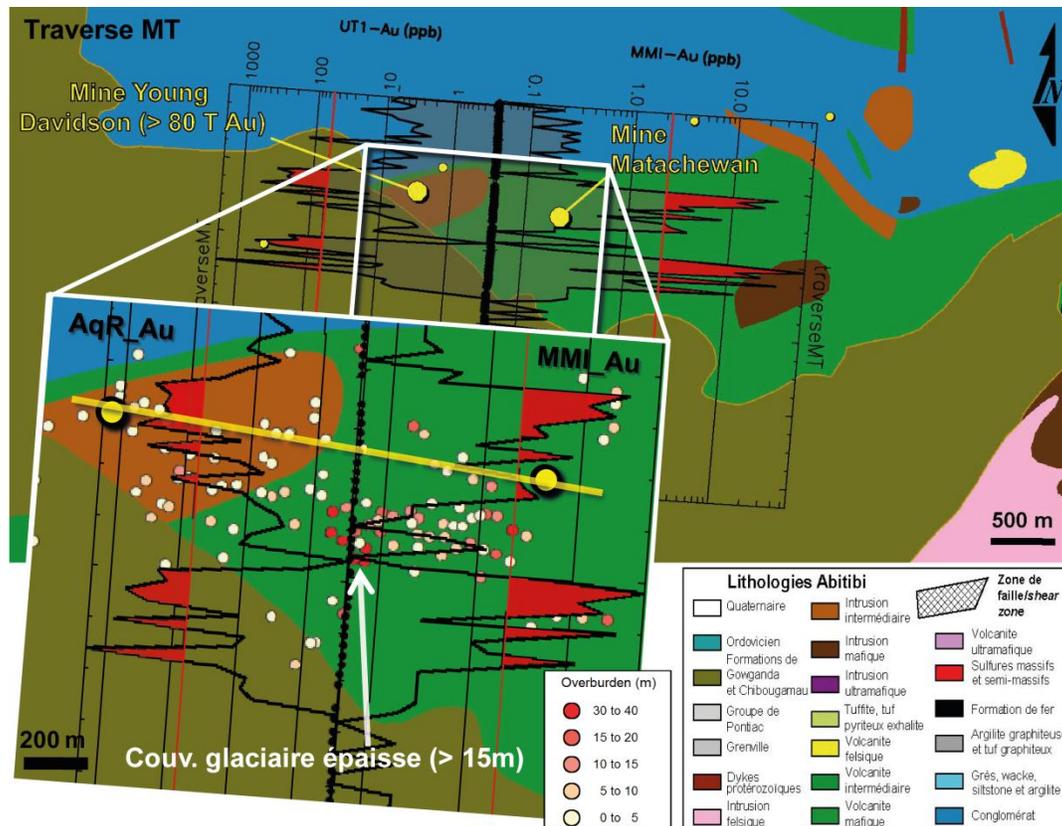


Figure 39. Projection de la traverse MT (Matabechewan) sur la carte géologique avec indices et gîtes aurifères (respectivement, les petits et les gros points jaunes), superposée aux épaisseurs de sédiments glaciaires (données OGS). Trait jaune : axe aurifère potentiel. Le symbole UT1 est synonyme de Aqua Regia, AqR. Carte issue d'une compilation par le CONSOREM de données de l'OGS et du SIGEOM.

La traverse MT est localisée à moins de 500 m des mines aurifères majeures Young et Matabechewan (**Figure 39**). Cette distance est d'un ordre de grandeur proche de la dimension même des gisements, dont la localisation à cette échelle est relative. Il s'agit de deux dépôts filoniens de surface, dont les extrémités supérieures sont très superficielles à affleurantes (couverture de sédiments glaciaires absente à très peu épaisse). L'anomalie de sol située la plus au nord sur la traverse se forme directement sur l'axe qui relie les deux gisements, axe potentiellement minéralisé. Il est intéressant de noter que les deux anomalies sur cette traverse apparaissent dans les segments où la couverture glaciaire est absente ou à très faible profondeur. Les teneurs anormales disparaissent lorsque la couverture s'épaissit (>15 m), correspondant à un « creusement » visible sur les deux profils. Il est clair, à la lumière de ces observations, que les anomalies tant MMI que AqR ont une source extrêmement locale, les sols échantillonnés s'étant formés à toutes fins pratiques à même la minéralisation ou sur des sédiments glaciaires très proximaux. Il s'agit donc d'anomalies clastiques ou non-transportées.

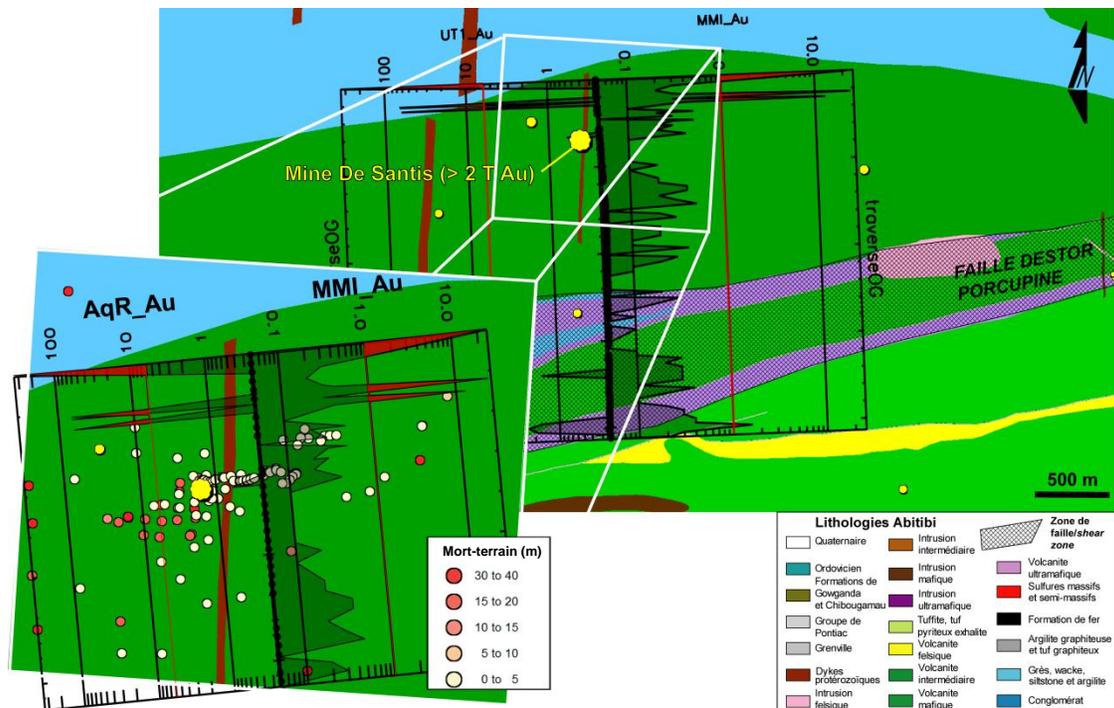


Figure 40. Projection de la traverse OG (Ogden) sur la carte géologique avec indices et gîtes aurifères (respectivement, les petits et les gros points jaunes), superposée aux épaisseurs de sédiments glaciaires (données OGS). Profils donnés en ppb (le symbole UT1 est synonyme de Aqua Regia, AqR). Carte issue d'une compilation par le CONSOREM de données de l'OGS et du SIGEOM.

La traverse OG intercepte transversalement la Faille Destor-Procupine, qui est l'un des principaux métallogènes aurifères de l'Abitibi (**Figure 40**). Cette faille de largeur kilométrique n'est toutefois pas visible sur le profil MMI, qui ne fait apparaître aucune expression particulière à son aplomb (moitié sud de la traverse), si ce n'est possiblement le pic isolé à l'extrémité sud, aussi enregistré en Aqua Regia. En revanche, l'anomalie visible tant en AqR qu'en MMI à l'extrême nord de la traverse est très vraisemblablement corrélable à la mine aurifère De Santis située à moins de 300 m. Ici encore, il s'agit d'une distance non-significative à cette échelle étant donné la dimension communément hectométrique de ces gisements. Le dépôt De Santis est affleurant, la couverture glaciaire est absente à très peu épaisse comme le montre la **Figure 40**. Le sol échantillonné s'est donc formé selon toute vraisemblance soit sur des sédiments glaciaires très proximaux, soit directement sur le socle, dans un secteur minéralisé. L'anomalie aurifère enregistrée dans le sol n'est donc pas une anomalie hydromorphique depuis un gisement enfouis, mais une anomalie soit clastique locale soit non-transportée.

Les deux principales anomalies aurifères enregistrées par la campagne de Fedikow (2006), soit celles des traverses OG et MT, s'avèrent être de nature clastique ou non-transportée. Cette conclusion est valable pour l'anomalie de second ordre visible sur la traverse HL (**Figure 41**) tant en AqR qu'en MMI. Cette anomalie de sol est développée directement sur le dépôt Ross, gisement affleurant dans un secteur à couverture glaciaire absente ou très peu épaisse. Les deux autres anomalies MMI visibles sur le profil HL (**Figure 41**), situées légèrement plus au nord, de formes particulièrement abruptes, sont aussi enregistrées en AqR en deux pics isolés. Les sources de ces anomalies pourraient être les indices aurifères, positionnés sensiblement sous la traverse.

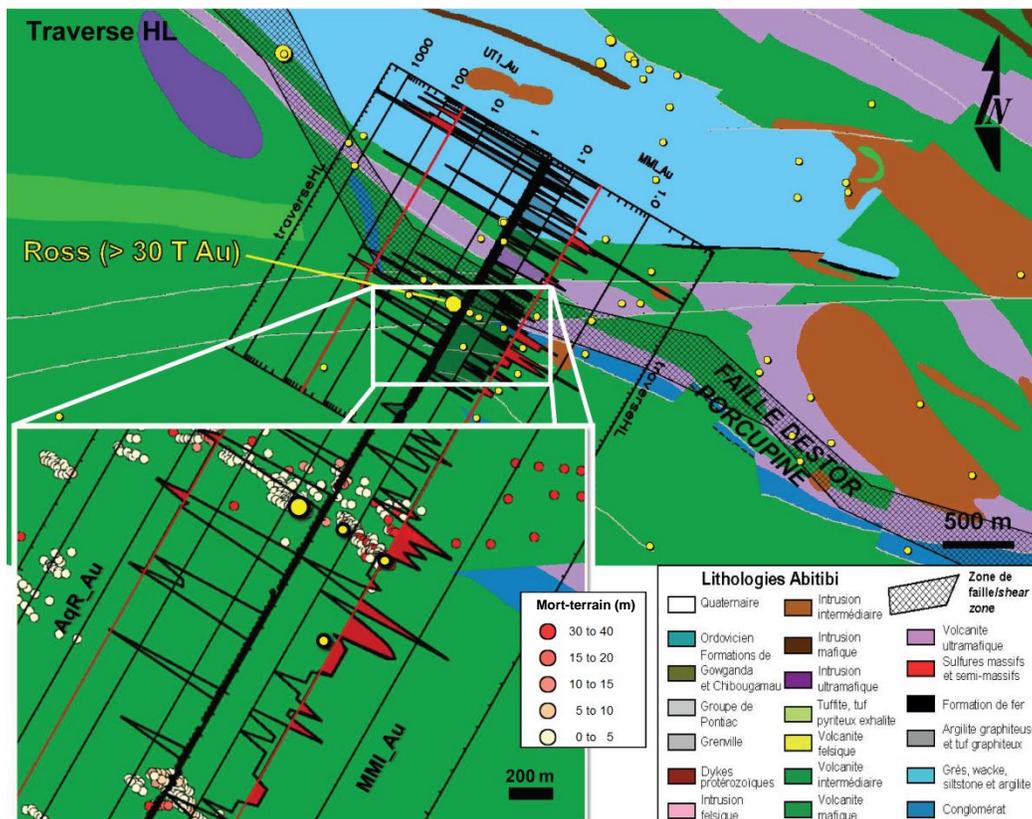


Figure 41. Projection de la traverse HL (Holmer) sur la carte géologique avec indices et gîtes aurifères (respectivement, les petits et les gros points jaunes), superposée aux épaisseurs de sédiments glaciaires (données OGS). Profils donnés en ppb (le symbole UT1 est synonyme de Aqua Regia, AqR). Carte issue d'une compilation par le CONSOREM de données de l'OGS et du SIGEOM.

8.3 Conclusions pour Au et Ag

Les observations suivantes ressortent de l'analyse des données aurifères de la banque de Fedikow (2006) :

- Les teneurs MMI_Au et AqR_Au présentent des corrélations statistiques significatives sur l'ensemble de la base (814 éch.). Ceci est valable aussi pour Ag.
- Ces corrélations sont parfaitement visibles sur l'analyse en composantes principales réalisée avec les mêmes données.
- Les anomalies majeures MMI_Au enregistrées sur les profils sont systématiquement superposées à des anomalies AqR. L'identification des sources aurifères montre qu'il s'agit d'anomalies soit clastiques très proximales soit non-transportées. Le caractère hydromorphique d'une anomalie de sol, c.-à-d. développée à l'aplomb d'un gisement enfouis, n'a pu être mis en évidence dans aucune anomalie enregistrée par cette campagne.
- Les anomalies mineures MMI_Au semblent aussi être communément superposées à des anomalies AqR_Au comme le montre la traverse Holmer (**Figure 41**).
- Certaines anomalies ne sont visibles qu'en projection logarithmique des profils (p. ex., les anomalies AqR associées aux anomalies MMI sur la traverse Holmer, **Figure 41**). Il est

capital de visualiser et comparer les profils sur une échelle linéaire et sur une échelle log : vision plus complète, absence de masquage des anomalies mineures par les majeures, mais bruit de fond plus marqué dans certains cas).

La nature hydromorphique des anomalies aurifères enregistrées en MMI par cette campagne n'est pas concluante. L'avantage de la méthode MMI sur les méthodes conventionnelles (Aqua Regia) n'est donc pas démontré par les données investiguées ici.

9 CONCLUSIONS GENERALES

Le manque de compréhension des mécanismes sous-jacents à la méthode MMI a été largement évoqué dans la littérature au cours de la dernière décennie (Gray et al., 1999; Bradl, 2004; Cameron et al., 2004; Aspandiar et al., 2008; Heberlein, 2010a). Plusieurs auteurs ont pointé du doigt les paradoxes fondamentaux inhérents à ces mécanismes (Smee, 2003; Skilicorn et Cohen, 2004), plus particulièrement à la possibilité d'accumuler, par diffusion ionique à travers une couverture holocène décamétrique, des concentrations métalliques détectables dans le sol. Il va de soi que l'usage d'une méthode mal comprise comporte certains risques, les usagers étant privés de recul et du jugement nécessaire à la réalisation d'une campagne efficace tant à l'étape de l'échantillonnage que de l'interprétation. Par ailleurs, l'exportation de cette méthode aux contextes canadiens est relativement récente, les expériences étaient jusqu'ici trop peu nombreuses pour avancer un jugement pragmatique sur la question. La documentation canadienne manque ainsi d'étude synthétique, pratique et quantitative, faisant le point sur l'efficacité de la méthode exportée aux milieux à couverture transportée holocène. C'est précisément le mandat que s'est fixée la présente étude du Consorem, à travers une approche davantage axée sur la compilation et l'analyse de données existantes que sur la résolution des lacunes fondamentales. La première étape fut donc de rassembler toutes les données MMI disponibles au Canada, tant du domaine public (CAMIRO, OGS) que de bureaux d'études privés (Geoscience BC) et des compagnies membres du Consorem.

Préalablement à l'analyse des données MMI à proprement parler, une revue littéraire a permis d'identifier les principales incertitudes relatives à la méthode. Il en ressort les questions suivantes :

- Il existe plusieurs facteurs, dits « externes » en ce qu'ils n'ont aucun lien direct avec la minéralisation, dont l'impact potentiel sur le signal MMI n'est pas documenté. Ces facteurs sont liés à :
 1. l'environnement et les conditions de l'échantillonnage (conditions de drainage, teneur en matière organique, profondeur d'échantillonnage...);
 2. la nature pédologique et compositionnelle des sols échantillonnés (minéralogie primaire et secondaire, granulométrie, teneurs métalliques endogènes...);
 3. l'épaisseur et la nature des sédiments glaciaires holocènes.
- La nature du signal mesuré par MMI est théoriquement exogène. Toutefois, ceci demeure un postulat, relié à des considérations théoriques, qui n'a jamais été quantitativement validé en contexte canadien. Vu l'absence de données sur les procédés extractifs, il convient de vérifier la nature exogène, endogène, ou mixte des métaux extraits par MMI.
- Une grande incertitude est inhérente au protocole d'échantillonnage « à profondeur fixe », qui est le protocole conventionnel actuellement en vigueur. Celui-ci implique un manque de contrôle sur la nature pédologique du niveau échantillonné, qui constitue une source majeure de variabilité des résultats obtenus.

Nous insistons dans ce travail sur la nécessité de connaître la nature des anomalies métalliques mesurées dans les sols. Bien que peu documenté, cet aspect revêt une importance capitale dans l'interprétation des relevés d'exploration. Les anomalies dites indirectes sont des redistributions très locales (dissolution, précipitation) des éléments dans le sol causées par des modifications des conditions Eh-pH. Si ces dernières peuvent être directement liées à la présence d'un gisement sulfuré enfouis (migration ionique de H^+ au sein d'une cellule électrochimique), les redistributions locales génèrent des anomalies dont la signature métallique est sans lien avec celle du gisement. Notons que les redistributions locales des carbonates, souvent très marquées, peuvent elle-même engendrer des anomalies indirectes en MMI_Zn ou MMI_Cu de par leur forte corrélation avec AqR_Ca. En revanche, les anomalies dites directes sont des émanations d'un gisement. Leur nature hydromorphique ou clastique conditionne largement la localisation des cibles : une anomalie hydromorphique est située directement à l'aplomb de sa source tandis qu'une anomalie clastique indique une source située dans un rayon kilométrique (dispersion glaciaire).

L'analyse des teneurs métalliques mesurées sur 814 échantillons par MMI et Aqua Regia (base OGS, Fedikow, 2006) a permis d'identifier l'existence de fortes corrélations statistiques et spatiales, tant pour les métaux de base que pour les métaux précieux Au et Ag. Les analyses en composantes principales (ACP), réalisées sur les 814 échantillons de la base, montrent que les variabilités des teneurs MMI et Aqua Regia sont liées en grande partie aux mêmes facteurs. Par ailleurs, la nature endogène des métaux Aqua Regia est démontrée pour les métaux de base (Cu, Zn, Pb, Ni) et largement suggérée pour Au et Ag. Ceci implique que, soit la méthode MMI mesure un signal en première approximation endogène, soit le signal MMI répond des mêmes contrôles que le signal endogène. Dans les deux cas, ces résultats contredisent la théorie selon laquelle le signal MMI est totalement exogène dans le sol (c.-à.-d., transporté par migration verticale). Des corrélations spatiales très claires entre les signaux MMI et Aqua Regia sont observées sur plusieurs traverses de cette campagne, ainsi que des superpositions d'anomalies particulièrement évidentes pour Au. L'identification des sources de ces anomalies aurifère a permis de conclure à leur nature clastique ou non-transportée.

Outre le contrôle endogène, l'ACP sur la base OGS (Fedikow, 2006) met très clairement en évidence le contrôle majeur des teneurs MMI en Zn et Cu par la présence de carbonates dans le sol. Notons que ce contrôle est possiblement relié à la nature acide du procédé extractif MMI-A, artefact déjà mentionné par plusieurs auteurs (Gray et al., 1999). Si ce procédé n'est plus en usage aujourd'hui, il convient de réinterpréter les relevés traités par MMI-A à la lumière de cette information.

Traitement des signaux MMI en métaux de base

Nous avons analysé le postulat selon lequel le signal résiduel après correction des contrôles externes est un signal exogène, bien que ce postulat ne puisse être vérifié dans l'état actuel des connaissances ni quantitativement validé compte tenu des données disponibles. L'objectif du traitement proposé ici est donc de corriger les différents contrôles externes identifiés à l'étape précédente. Nous proposons pour ce faire de déterminer un signal MMI-X (teneur MMI du métal de base X) dit « de fond », prédit par une régression multivariée ne prenant en compte que la composition du sol et dans certains cas le pH. Les variables explicatives de la régression sont donc les teneurs Aqua Regia en éléments majeurs Al, K, Mg, Ca, et en métal de base X, ainsi que le pH. Le signal exogène correspond au signal résiduel entre le signal prédit ainsi obtenu et le signal mesuré. Des applications sur des relevés réels sont présentées, incluant le cas classique de Cross Lake dont l'anomalie MMI_Zn à l'aplomb du VMS zincifère a pu être identifiée de nature indirecte, totalement explicable par les changements de composition du sol. Cette anomalie n'est donc pas hydromorphique, et la coïncidence métallique avec le gisement sous-jacent est fortuite.

Recommandations

Une anomalie en métaux de base relevée sur un profil MMI peut indiquer :

- Une anomalie clastique (sulfures dans la minéralogie primaire du sol...);
- Un sol à forte teneur en phyllosilicates (indice IPh);

- Une anomalie indirecte (pH-Eh, carbonates);
- Un changement de milieu superficiel (conditions de drainage, matière organique);
- Une anomalie hydromorphique (migration ionique verticale).

Il est conseillé d'effectuer des analyses par Aqua Regia en routine parallèlement aux relevés MMI, afin de pouvoir identifier la nature hydromorphique des anomalies. L'échantillonnage pour les deux méthodes doit être fait dans le même intervalle de sol. Par ailleurs, il est nettement recommandé de mesurer systématiquement le pH de ce même intervalle, et éventuellement les paramètres Eh et perte au feu. Outre leur utilité dans le traitement des signaux MMI, les relevés de pH s'avèrent être des outils d'exploration largement sous-évalués. Enfin, il est recommandé de traiter séparément les échantillons en provenance de milieux sec et humides afin d'atténuer le biais lié aux conditions de drainage.

10 REFERENCES

- Aspandiar, M.F., Anand, R.R., and Gray, D.J., 2008. Geochemical dispersion mechanisms through transported cover: implications for mineral exploration in Australia. CRC LEME open file report 246.
- Banton, O. et Bangoy, L. M.. 1999. *Hydrogéologie, Multiscience environnementale des eaux souterraines*. Sainte-Foy (Québec) : Ed. AUPELF-UREF, 460 p.
- Bolviken, B., et Logn, O., 1975. An electrochemical model for element distribution around sulphide bodies. in: Elliot, I., Fletcher, K. (Eds.). *Geochemical Exploration 1974*. Elsevier, Amsterdam, pp. 631–648.
- Bradl, H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277, 1–18.
- Buccianti, A., 1997. Multivariate analysis to investigate Cl distribution in rocks from different settings. *Mathematical Geology*, Vol. 29, No. 3, p 349-359.
- Cameron, E.M., Hamilton, S., McClenaghan, M.B., 2004. Cross Lake: Geochemical data and interpretations on soil samples. Rapport CAMIRO, Projet 99E01. Deep penetrating geochemistry - MRD168.
- De Marsilly, G., 1981. *Hydrogéologie quantitative*. Paris, Ed. Masson, Sciences de la terre.
- Fedikow, M.A., 2006. Aqua regia, Mobile Metal Ions and Enzyme Leach SM soil geochemical survey results from the Timmins area: Discover Abitibi Initiative. Ontario Geological Survey, Open File Report 6179, 22p.
- Goldberg, S. and Criscenti, L. J., 2008. Modeling adsorption of metals and metalloids by soil components. *Biophysico-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments*, Edited by Antonio Violante, Pan Ming Huang and Geoffrey Michael Gadd Copyright © 2008 John Wiley & Sons, Inc.
- Fontes, M.P.F, Gomes, P.C., 2003. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. *Applied Geochemistry*, Vol. 18 (2003) 795–804.
- Govett, G.J.S., 1976. Detection of deeply buried and blind sulphide deposits by measurement of HC and conductivity of closely spaced surface soil samples. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 6, p. 359–382.
- Gray D.J, Wildman, J.E., Longman Hall G.D., 1999. Selective and partial extraction analyses of transported overburden for gold exploration in the Yilgarn Craton, Western Australia. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 67 (1999), p. 51–66.
- Hall, G.E.M., 1998. Analytical perspective on trace element species of interest in exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 61, p. 359–382.
- Hall, G.E.M., Hamilton, S.M., McClenaghan, B.M., 2004. Cross Lake overview: Lines 6 and 40. Rapport CAMIRO Project 99E01. Deep penetrating geochemistry - MRD168.
- Hamilton S.M., 1998. Electrochemical mass-transport in overburden: a new model to account for the formation of selective leach geochemical anomalies in glacial terrain. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 63 (1998), p. 155–172.
- Hamilton, S., Cameron, E., McClenaghan, B. and Hall, G., 2004. Deep penetrating geochemistry – Cross Lake final report. Rapport CAMIRO, Projet 99E01 Deep penetrating geochemistry - MRD168.

- Heberlein, D.R., 2010a. Comparative study of partial and selective extractions of soils over blind porphyry copper-gold mineralization at Kwanika and Mount Milligan, central British Columbia (NTS 093N/01, 19): field work, soil conductivity and pH results; *in* Geoscience BC Summary of Activities 2009, Geoscience BC, Report 2010-1, p. 11–24.
- Heberlein, D.R., 2010b. An assessment of soil geochemical methods for detecting copper-gold porphyry mineralization through Quaternary glaciofluvial sediments at the WBX-MBX and 66 Zones, Mt. Milligan, North-Central British Columbia. Geoscience BC Report 2010-08
- Heberlein, D.R., 2010c. An assessment of soil geochemical methods for detecting copper-gold porphyry mineralization through Quaternary glaciofluvial sediments at the Kwanika Central Zone, North-Central British Columbia. Geoscience BC Report 2010-03.
- Mann, A.W., Gay, L.M., Birrell, R.D., Webster, J.G., Brown, K.L., Mann, A.T., Humphreys, D.B. and Perdrix, J.L., 1995. Mechanism of formation of mobile metal ion anomalies. Report 153. Minerals and Energy Research Institute of western Australia.
- Mann, A.W., 2003. Reply to Smee, 2003. *Explore*, 120 p. 8-9.
- Mann A.W., Birrell, R.D., Fedikow M.A.F. and de Souza, H.A.F., 2005. Vertical ionic migration: mechanisms, soil anomalies, and sampling depth for mineral exploration. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, Vol. 5 2005, pp. 201–210
- Mann A.W., 2007. Ligand based soil extraction geochemistry. *Exploration 07*, Toronto, Canada, 9 – 12 septembre
- McLean, J. E. and Bledsoe, B. E., 1992. Ground water issue behavior of metals in soils, EPA/540/S-92/018, 25 p.
- Skillicorn, D.B. and Cohen, D.R., 2004. Detecting mineralization using partial element extractions: A case study workshop on scientific and engineering datasets. SIAM International Conference on Data Mining 2004, 1-9, April 2004.
- Smee, B.W., 1983. Laboratory and field evidence in support of the electrochemically enhanced migration of ions through glaciolacustrine sediment. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 19, 277–304.
- Smee, B.W., 2003. Theory behind the use of soil pH measurements as an inexpensive guide to buried mineralization, with examples. *Explore*, 118 p. 1-19.
- Smee, B.W., 2003. Reply to Mann, 2003. *Explore*, 121 p. 4-5.
- Smee, B.W., 2009. Soil micro-layer, airborne particles, and pH: The Govett connection, proceedings of the 24th International Applied Geochemical Symposium, Fredericton, New-Brunswick, Canada, June 1st-4th
- Smith, L.I., 2002. A tutorial on Principal Components Analysis.
http://www.cs.otago.ac.nz/cosc453/student_tutorials/principal_components.pdf
- Swedlund, P., 2004. Modelling Cu, Zn, Cd and Pb adsorption by iron oxyhydroxides in SO₄-rich systems simulating acid mine drainage. PhD Thesis, University of Auckland, New-Zealand, 152 p.
- Trépanier, S., 2011. Optimisation des données de Till. *Projet Consorem 2010-05*.
- Welp, G. and Brümmer, G.W., 1999. Adsorption and solubility of ten metals in soil samples of different composition. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, Vol. 162, 155-161.