

MATÉRIAUX POUR LA GÉOLOGIE DE LA SUISSE

BULLETIN

No 38

**Contribution géochimique à l'étude
du gîte d'or et d'arsenic de Salanfe (Valais)**

par

PH. KOEHN

1966 — IMPRIMERIE: LEE MANN SA, ZURICH 8
EN COMMISSION CHEZ:
KÜMMERLY & FREY SA, GEOGRAPHISCHER VERLAG, BERNE

Préface de la Commission Géotechnique Suisse

A l'instigation de M. le professeur E. Poldini, M. Ph. Koehn, soutenu par la Commission, a entrepris des mesures géochimiques sur le gisement d'or et d'arsenic de Salanfe.

Le rapport sur ces recherches, intitulé «Contribution géochimique à l'Etude du Gîte d'Or et d'Arsenic de Salanfe (Valais)» a été accepté par la Commission dans sa séance du 22 janvier 1966 pour être publié dans le «Bulletin». Nous remercions vivement l'auteur de cette contribution intéressante à la recherche des gîtes minéraux par les méthodes de la géochimie.

Le fond du texte, des figures et des cartes est laissé à la seule responsabilité de l'auteur.

Zurich, juillet 1966.

Le président
de la Commission Géotechnique Suisse:

Prof. Dr F. DE QUERVAIN

Contribution géochimique à l'étude du gîte d'or et d'arsenic de Salanfe (Valais)

Par *Ph. Koehn*

Prologue

Ma gratitude va à la Commission Géotechnique Suisse pour sa contribution financière à notre étude.

Que Messieurs les Professeurs D. Krummenacher, D. Monnier, Ed. Poldini, C. Meyer de Stadelhofen, M. Vuagnat trouvent dans l'aboutissement de ce travail l'expression de ma reconnaissance.

Je remercie Monsieur le Professeur Th. Hügi de l'Université de Berne, qui s'est penché sur nos travaux avec une extrême bienveillance.

J'associe mes amis P. Badan, S. Grégorio, G. Hutin, J.-M. Jaquet, J. Martini, J.-P. Tripet, J.-J. Wagner dans un même élan chaleureux. Sans leur aide précieuse et dévouée rien n'eût été possible.

Dans l'entreprise de cette tâche, nous poursuivions plusieurs buts. L'application des méthodes chimiques à la recherche des gîtes étant encore peu usitée, nous tenions à démontrer qu'à l'aide de faibles moyens des résultats intéressants pouvaient être obtenus *in situ*. L'établissement d'une carte des équiteneurs géochimiques en arsenic couvrant l'espace délimité par les courbes de polarisation spontanée (P. S.) tracées, lors du travail de géophysique, nous paraissait utile et complémentaire (voir WAGNER et WELLHAUSER, 1965).

Possédant une gamme de renseignements géologiques, pétrographiques et miniers, nous donnions à notre travail une orientation essentiellement didactique.

Les mois de juillet, août 1963 et août 1964 furent consacrés aux recherches sur le terrain et en laboratoire. Les analyses furent exécutées au Laboratoire de Géophysique de l'Université de Genève durant les hivers 1963—1964.

1. La Méthode d'analyse

Nous nous sommes inspirés de deux ouvrages: une publication de l'U. S. Geological Survey (Bulletin 1152, 1963) et «Les méthodes de la chimie analytique» du Professeur GASTON CHARLOT (1961). Nous avons opéré par colorimétrie sur papier. La réduction à l'état d'arsine est obtenue par le Zn en milieu acide. L'hydrogène sulfuré est retenu au moyen d'un tampon de laine de verre imprégné d'une solution d'acétate de Pb à 10%. Le sulfure du Pb formé est noir, ce qui sert d'indice de saturation de la laine. L'arsine passe sur un papier imbibé d'une solution de bromure mercurique à 5%. Trois composés apparaissent: H(Hg,Br)₂As jaune, (Hg,Br)₃As brun, Hg₃As₂ noir. L'échantillon en poudre fine est dissous dans l'hydroxyde de potassium à chaud. Pour ce faire, nous avons utilisé des creusets en Ag dont le point de fusion n'est guère éloigné de celui du bain. Le Zn est rendu plus actif par addition de chlorure stanneux. Une série de papiers étalons, préparés avec des solutions titrées d'acide arsénieux sert de comparaison.

1.1. Préparation des réactifs, appareillage

Solution d'acétate de Pb

Dissoudre 15 g de Pb(C₂H₃O₂)₂·3H₂O dans 100 ml d'eau distillée et 3 ml d'acide acétique. Plonger la laine de verre dans ce bain pendant 15 minutes puis laisser sécher.

Nous avons pu constater que cette préparation conserve ses propriétés très longtemps, des analyses comparées sur des réactifs frais et d'une année plus anciens, mais soigneusement conservés, ont donné les mêmes résultats.

Solution de chlorure d'étain (SnCl₂·2H₂O) à 10%

Dissoudre 10 g de chlorure stanneux dans 100 ml d'HCl concentré (12 N).

Solution standard d'arsenic

(1000 µg d'arsenic par ml.) Dissoudre 0,13 g de trioxyde d'As dans 2 ml de NaOH (1N), diluer à l'eau distillée jusqu'à 50 ml, rendre légèrement acide à l'aide de 3 ml d'HCl (1N) puis diluer à 100 ml.

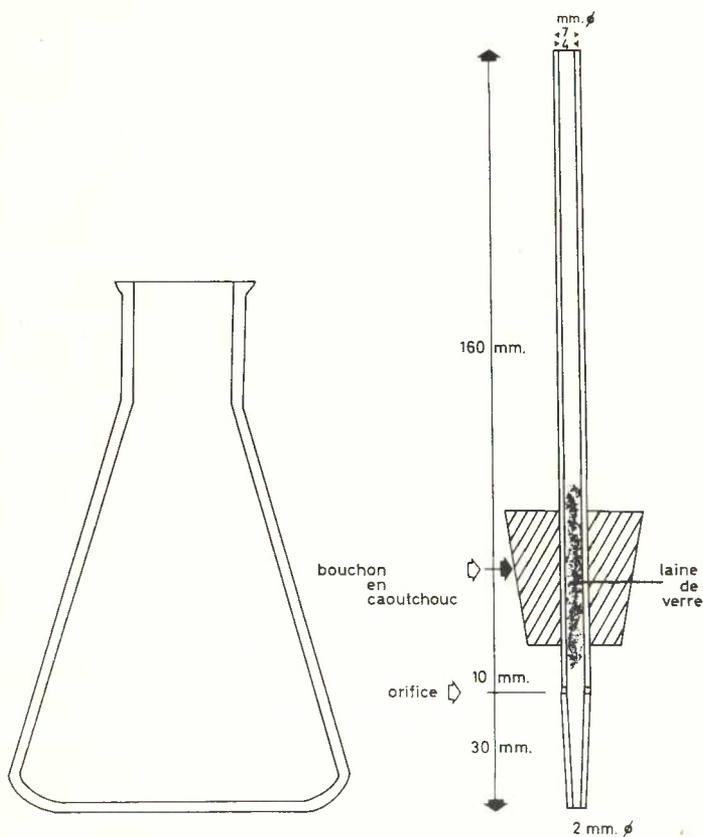
Solution de bromure mercurique (Br₂Hg) à 5%

Dissoudre 5 g de bromure mercurique dans 100 ml d'alcool éthylique. Imprégner des bandes de papier filtre (Black Ribbon N° 589) de 3,5 × 130 mm, sécher dix minutes et utiliser avant deux heures.

L'appareil

Il se compose d'un Erlenmeyer de 300 ml, d'un tube de verre «Pyrex» ouvert, dont l'un des orifices est rétréci. Un trou est percé qui permet la retombée de l'eau de condensation. Un bouchon en caoutchouc assure l'étanchéité de l'assemblage. Un schéma donne les caractéristiques qui doivent être strictement respectées (voir fig. 1).

Le tube de verre est rempli sur une hauteur d'environ 3 cm de laine de verre à l'acétate de Pb. La bande de papier-filtre au bromure mercurique est glissée dans le tube peu avant la fermeture de l'appareil.



SCHEMA DE L'APPAREIL

Fig. 1.

1.2. Le processus d'analyse

1. Peser sur une balance de précision 0,1 g de l'échantillon que l'on verse dans le creuset d'argent.

2. Ajouter environ 0,8 g de KOH.

3. Chauffer la préparation en prenant soin d'interposer une grille d'amiante entre la flamme du Bunsen et le creuset. Lorsque le KOH commence à fondre, saisir le creuset et agiter puis chauffer à nouveau jusqu'à l'obtention d'un bain homogène. Laisser refroidir, un film fin se forme. On considère que presque tout l'arsenic est rendu soluble à l'acide.

4. Le creuset refroidi, ajouter 3 ml d'eau distillée et laisser reposer environ 30 minutes.

5. Ajouter 6 ml d'HCl concentré puis 4 ml d'eau distillée, agiter.

6. Transférer la solution dans l'Erlenmeyer, ajouter 0,5 ml de SnCl_2 en solution, agiter pour éviter la formation d'un gel des silicates.

7. Ajouter 2 à 4 g de zinc exempt d'arsenic, en aiguilles, et fermer l'appareil à l'aide d'un tube équipé.

1.3. Les standards

Nous avons fait plusieurs expériences portant sur la taille des grains de Zn, les limites de coloration, la durée des analyses, la reproductibilité et la sensibilité des mesures.

1. Lorsque l'on emploie des grains de Zn entiers, au bout de 10 h la réaction n'est pas terminée, elle se stabilise par la suite, le métal étant oxydé, toute l'arsine n'a pourtant pas diffusé.

2. Une coloration jaune se développe rapidement, le brun et le noir suivent. Nous avons utilisé la limite du noir dans l'établissement de l'équation de la courbe de réaction comme plus facile à repérer et plus fidèle. Cette coloration n'apparaissant plus pour des quantités d'As inférieures à 7 μg , il devenait nécessaire de conserver les papiers étalons. A l'abri de la lumière, ces derniers restent utilisables très longtemps.

3. Les résultats peuvent être relevés au bout de quatre heures.

4. Nous avons établi un étalonnage de 1 à 1000 μg . La loi qui régit le rapport entre la concentration en As et le nombre de mm de papier coloré est linéaire. L'équation établie selon la méthode des moindres carrés est la suivante :

$$y = 7,46 x + 0,8 \text{ où } y = \text{teneur en As,} \\ x = \text{nombre de mm.}$$

Tenant compte de l'augmentation de l'imprécision des résultats pour les teneurs élevées, elle porte l'erreur relative moyenne à 10% sur l'ensemble des mesures.

La formule qui permet de calculer la concentration en élément trace est la suivante :

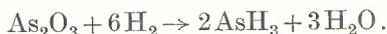
$$\text{nombre de ppm} = \frac{\text{nombre de } \mu\text{g relevés}}{\text{poids de l'échantillon analysé en g}}$$

Le poids de l'échantillon analysé étant toujours de 0,1 g, 1 μg relevé correspondra à 10 ppm. Il est donc possible d'apprécier 10 ppm à 10% près.

1.4. Discussion de la méthode d'analyse

1. Les réactifs doivent être particulièrement purs, des essais à blanc sont nécessaires.

2. La réduction en H_3As n'est satisfaisante que si l'on emploie du zinc en aiguilles. La quantité de Zn intervient également dans la régularité du débit d'hydrogène et donc agit directement sur la qualité et la durée de l'expérience.



Notons qu'en présence d'acide chlorhydrique, une partie de l'arsenic peut distiller comme chlorure Cl_3As .

3. La température devrait demeurer constante au cours des analyses, cette condition ne fut que grossièrement remplie.

4. De l'arsenic peut ne pas diffuser ou encore l'arsine peut être adsorbée par l'acétate de Pb.

5. L'arsine peut s'échapper si l'appareil est mal fermé.

6. Les composés gênants. Certains métaux qui précipitent tels le Cu, Ni, Co, Hg(II), Bi(III), Fe(III), Se(IV) diminuent la sensibilité, cependant leur présence dans les sols en quantité importante est rare même dans les zones minéralisées. Peu de F^- ne joue aucun rôle. L'acide phosphoreux et l'acide hypophosphoreux donnent H_3P qui accompagne H_3As . H_2S , H_3P , H_3Sb , H_4Ge gênent également. Leur élimination nécessiterait des précautions incompatibles avec les buts que nous poursuivons.

Nous avons établi un tableau dans lequel sont résumées les observations de Messieurs E. Rickenbach et F. von Känel (1953), nous pensons ainsi donner une idée des possibilités d'interférences de certains éléments sur nos mesures. Nous avons ajouté les remarques sur la quantité relative et la genèse de chaque minéral. Les auteurs signalent la présence de

barytine associée à du fluor, nous n'en avons pas tenu compte, cet apport ne semblant pas intéresser la région que nous avons étudiée. La préparation des échantillons de sol n'exclut pas la présence des éléments des silicates, mais la probabilité reste extrêmement faible. Le fer, l'antimoine, le cuivre, le soufre, sont en quantités appréciables, nous pensons qu'ils ont pu diminuer la sensibilité de nos analyses. Signalons encore l'apatite qui peut libérer de très petites doses de phosphore et de fluor, nous ne lui attribuons qu'un rôle très secondaire. L'étude de la gangue riche en galène et blende de la mine Robert met en évidence 63,5% de Pb, 11,87% de Zn, mais l'extension de ces éléments paraît restreinte.

2. Carte géochimique du gîte de Salanfe selon l'élément traceur As

La région des mines de Salanfe (fig. 2) présente une topographie accidentée. La position géographique et l'altitude déterminent des conditions climatiques particulières, enneigement prolongé, pluies abondantes en été, fortes actions du gel, de l'eau et des vents, propres aux montagnes. L'influence de ces facteurs a été prépondérante sur l'ensemble de nos travaux.

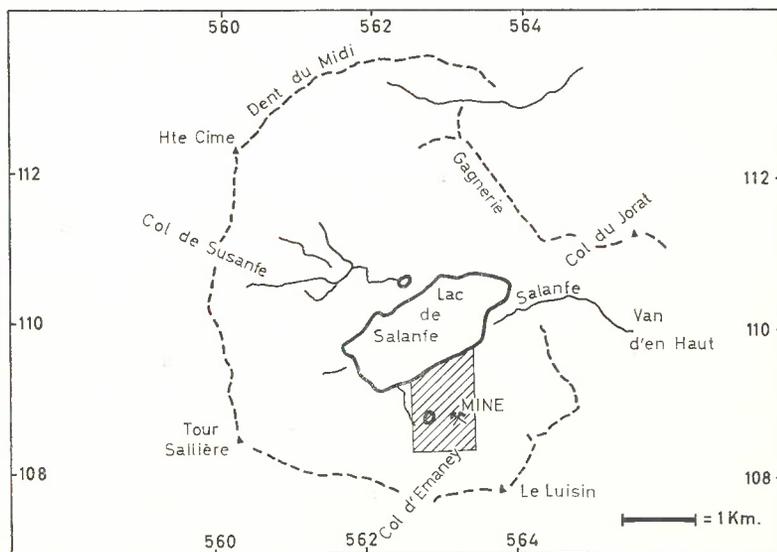


Fig. 2. Situation géographique (d'après WAGNER et WELLHAUSER).

2.1. L'échantillonnage

Selon la dimension de la région à étudier, nous avons choisi l'échelle 1 : 1000^e. Nous pensions prélever tous les 20 m, le relief et la présence de déblais de mine nous obligea à plus de souplesse. L'échantillonnage fût exécuté à l'aide d'un marteau-pioche, chaque point étant cartographié à la planchette. Le matériel fût stocké dans de petites bouteilles de verre.

Nature du sol: 487 prélèvements forment la base de nos observations, pour chaque point nous avons relevé la pente, le lessivage, la nature des zones et diverses observations. Nous avons essayé d'en tirer un maximum d'informations.

La coupe du sol complète serait la suivante :

- a) terre humique brune supportant une végétation variable ;
- b) niveau noir à dépôt végétal ligniteux ;
- c) terre grise chargée de gravier, sable et limon, micacée ;
- d) terre micacée rousse riche en Fe \pm sableuse ;
- e) substratum.

Il est impossible de donner une épaisseur à chaque niveau, il est très fréquent que les deux premiers termes, et même le troisième aient disparu. Le niveau supérieur peut prendre une grande importance, il devient spongieux, les racines sont très nombreuses, on observe peu de terre. Il repose sur du gravier de 2 à 3 mm de diamètre et plus, mélangé de sable et de terre micacée. La végétation y pousse généreusement.

Le dépôt ligniteux n'existe qu'en de rares endroits, nous pensons que sa présence est un indice de permanence relative du sol.

Les deux derniers niveaux se confondent dans la plupart des cas, ils sont caractérisés par la présence de particules de mica. Nous avons choisi, dans la mesure du possible, de prélever dans la dernière zone, directement sur le substratum.

La région nord de notre étude est la moins dénudée. Nous avons calculé l'épaisseur moyenne de sol sur 81 échantillons, nous avons trouvé: 10 cm. Dans l'ensemble du gîte, la couverture varie entre 25 cm et quelques centimètres.

Remarque

La présence de *Vaccinium Myrtillus* caractéristique des humus siliceux humides et d'*Eriophorum* des tourbières et marais alpestres, nous donne un complément d'information. Nous pensons qu'une carte géobotanique combinée avec des observations sur les chenaux d'écoulement des eaux,

les variations possibles du pH, aurait été utile dans l'interprétation de nos résultats. Il semble que seules les myrtilles possèdent des racines assez conséquentes pour intervenir dans le processus des échanges biochimiques.

2.2. Traitement des échantillons

La vaisselle en verre peut absorber les traces d'arsenic, elle contamine les échantillons notamment avec du Zn. Certains prélèvements ont subi des séjours de plusieurs mois dans les bouteilles de verre. Leur degré d'humidité était extrêmement variable, leur composition également. Nous en avons conçu une certaine inquiétude, sans pouvoir mesurer l'amplitude des effets.

Nous avons essayé d'étuver les échantillons à basse température, le procédé est long. A haute température, soit environ 100° C, il semble qu'une partie de l'As soit volatilisée. Nous avons finalement séché les produits à l'air sec du laboratoire où la température se maintient pratiquement constante.

Les prélèvements ont été débarrassés des racines et particules grossières puis broyés dans un mortier en agathe jusqu'à poudre. Ce processus n'élimine pas la possibilité de l'ingérence de fragments de la taille d'un grain de sable fin (grain de minerai ou de silicates).

Au terme de ces réflexions, nous voudrions souligner que l'ensemble des méthodes utilisées, conduit à un résultat semi-quantitatif. Il devient indispensable d'opérer d'une façon uniforme, si l'on veut parvenir à des résultats cohérents.

3. Interprétation

Nous parlerons de halo de dispersion selon la définition qu'en donne I. I. GINZBURG (1960), de même avons-nous adopté sa classification. Suivant A. P. VINOGRADOV (dans GINZBURG 1960), la concentration moyenne d'un sol en As est de $3,6 \cdot 10^{-4}\%$. Nous avons analysé la terre de la région de Salanfe sans qu'aucune trace n'apparaisse (à Genève, nous avons relevé jusqu'à 10 ppm). En conséquence, tout test positif peut être considéré comme anomalie géochimique dans la région étudiée.

La teneur en minerai de la roche mère présente une moyenne d'environ 53%, cependant nous pouvons constater que le sol est relativement pauvre en élément. Nous sommes en présence d'un gîte de montagne, la moyenne des précipitations annuelles est forte, la température moyenne

basse, ce qui explique la présence d'humus. L'érosion étant très forte, le sol est peu développé, continuellement soumis à une réjuvenation. En climat humide l'oxydation est forte, la présence de Fe^{3+} entraîne le passage en As^{3+} . L'oxydation des sulfures, tels la pyrite, la chalcopyrite, le mispickel, libère de l'acide sulfurique. Un pH acide favorise le transport des métaux et de la matière organique, les accumulations sont insignifiantes.

La topographie va jouer un rôle important dans l'entraînement des éléments formant des minéraux insolubles. Selon A. P. VINOGRADOV (dans GINZBURG 1960), pour une concentration moyenne d'As de $5 \cdot 10^{-4}\%$, la solubilité dans l'eau est de 5 à 10%.

3.1. La carte

En premier lieu, nous justifierons du choix du groupement de certains résultats d'analyse pour nous attacher à plus de détails.

La subdivision que nous avons établie repose sur la distribution des valeurs mêlée à l'expérience du terrain. Nous ne pensons pas qu'elle puisse représenter la seule combinaison possible. Nous donnons en annexe une carte de situation des résultats de nos analyses, qui permettra toute autre interprétation.

La distribution du minerai dans la roche se fait selon des veines allongées. Nous voyons qu'à l'aplomb des filons les valeurs sont élevées. Elles diminuent au gré de la topographie, du lessivage et de la végétation, formant un halo irrégulier, relativement parallèle à la minéralisation. Enfin, l'on passe à une distribution encore plus floue. Par places, de fortes concentrations résultent de replats topographiques.

Il semble que nous devrions distinguer l'anomalie qui correspond aux filons de celle plus générale, dont les contours sont mal définis. Le passage de l'une à l'autre ne s'exprime pas très clairement sur la carte. La présence d'amas anciens de minerai, qu'il n'est pas toujours possible de déceler, nous interdit plus fine subdivision. C'est là certainement l'explication des valeurs particulièrement élevées. Une mauvaise analyse, un mauvais prélèvement, des conditions très localisées de lessivage, d'érosion, pourraient être à l'origine des déficits en élément.

Il eût été intéressant de poursuivre le tracé des anomalies de tous côtés et jusqu'à extinction des traces. Telle qu'elle se présente, cette carte n'est qu'une ébauche limitée à la région reconnue comme productive. La présence d'un névé, recouvrant partie de l'amas sud du gîte rend l'interprétation de cette région d'autant plus délicate.

3.2. Le profil (fig. 3)

PROFIL GEOCHIMIQUE

Teneur du sol en élément As

GITES D'Au ET D'As DE SALANFE

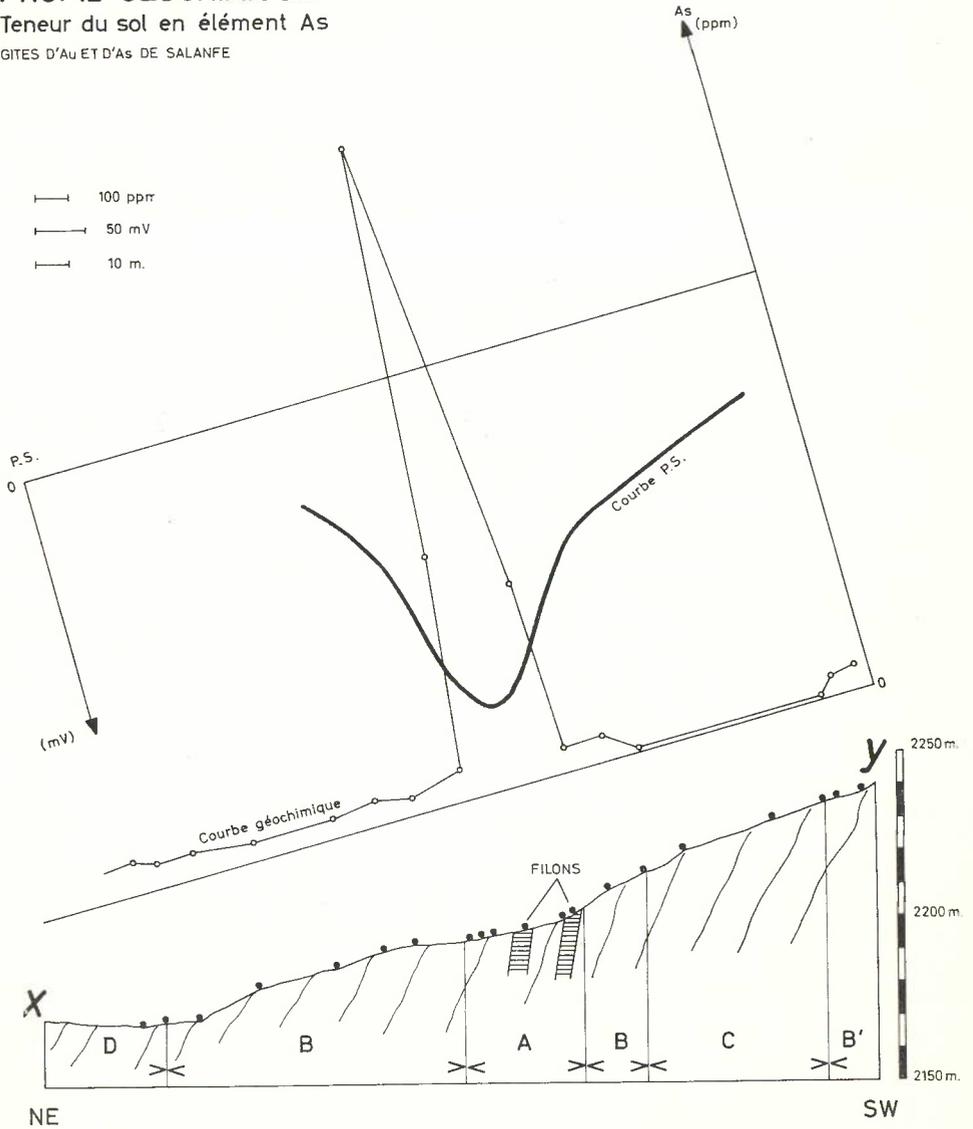


Fig. 3.

Nous donnons un profil (x-y de la carte) qui coupe perpendiculairement la zone minéralisée à l'endroit qui semblait le plus intéressant. Nous avons dressé la courbe géochimique, puis superposé celle obtenue lors du travail géophysique. La comparaison confirme l'intérêt de paralléliser les deux méthodes. Nous avons reporté la position des filons, à laquelle correspond le maximum d'anomalie (A). En B, nous décelons l'influence de la topographie et du lessivage, la proximité immédiate de la minéralisation maintient la teneur relativement élevée. B' indiquerait la présence d'un filon supérieur. En C, l'absence de minéralisation et une forte pente se marquent. En D, nous avons un replat topographique avec une concentration résiduelle à nouveau plus conséquente.

Tableau I

Le minerai de la mine de Salanfe d'après E. Rickenbach et F. von Känel

Minéraux	Premier apport	Second apport	Quantité	Phases	Eléments implicites
Mispickel	×		****	II	Fe, As, S
Loellingite	×		***	II	Fe, S
Pyrite	×		**	II/III	Cu, Fe, S
Chalcopyrite	×	×	**	II/III	As, S, Cu, Fe, Zn, Ag, Sb
Fahlerz	×	×	**	II/III	As, S, Cu, Fe, Zn, Ag, Sb
Pyrrhotine	×		**	II	Fe, S
Or	×		*	II	Au
Bismuth	×		*	II	Bi
Bismuthine	×		*	II	Bi, S
Hématite/Limonite	×		***	I	Fe
Magnétite	×		**	I	Fe
Galène		×	*** (loc.)	III	Pb, S
Blende		×	*** (loc.)	III	Zn, S
Argentite		×	*	III	Ag, S
Cubanite	×	×	*	II/III	Cu, Fe, S
Bornite		×	*	III	Cu, Fe, S
Covelline		×	*	III	Cu, S

* = petite quantité

*** = quantité

** = moyenne à petite quantité

**** = grande quantité

Les phases :
 I phase pneumatolytique avec apport de Si
 II phase pneumatolytique-hydrothermale avec Si en solution
 III phase hydrothermale

4. Conclusion

Il ressort de cette étude que nous avons affaire à deux halos de dispersion syngénétiques plus ou moins confondus. Un halo résiduel d'oxydation donnant naissance à une anomalie asymétrique, qui présente un pic au droit des filons, un halo diluvial à distribution linéaire puis hasardeuse, par migration latérale et concentration suivant la topographie.

Il apparaîtra au lecteur, nous le souhaitons, qu'une étude géochimique systématique des gîtes alpins serait souhaitable, tant du point de vue scientifique, qu'éventuellement économique.

Bibliographie

1. Bulletin Scientifique et Economique du B.R.M.A., N° 1, janvier 1955 (Alger).
2. U.S. Geological Survey: Analytical Methods used in Geochemical Exploration (Geological Survey Bulletin 1152), 1963.
3. G. CHARLOT: Les Méthodes de la Chimie Analytique (4^e éd.), Masson & Cie, Paris 1961.
4. I. I. GINZBURG: Principles of Geochemical Prospecting, Pergamon Press, 1960.
5. N. R. MUKHERJEE, L. M. ANTHONY: Geochemical Prospecting, University of Alaska, School of Mines publication, Bull. 3, 1957.
6. ERWIN RICKENBACH et FRITZ VON KÄNEL: Die Arsen-Gold-Lagerstätte von Salanfe (Wallis), Beiträge zur Geologie der Schweiz, Geotechnische Serie, Lief. 31, 1953.
7. J.-J. WAGNER et F. WELLHAUSER: Etude des Courants Electriques Naturels liés à la mine de Salanfe (Valais), Mat. géol. de la Suisse, Bulletin N° 34, 1965.
8. PAUL E. WENGER: Analyse qualitative minérale, Librairie de l'Université, Georg & Cie S.A., Genève 1955.

GITE D'OR ET D'ARSENIC DE SALANFE

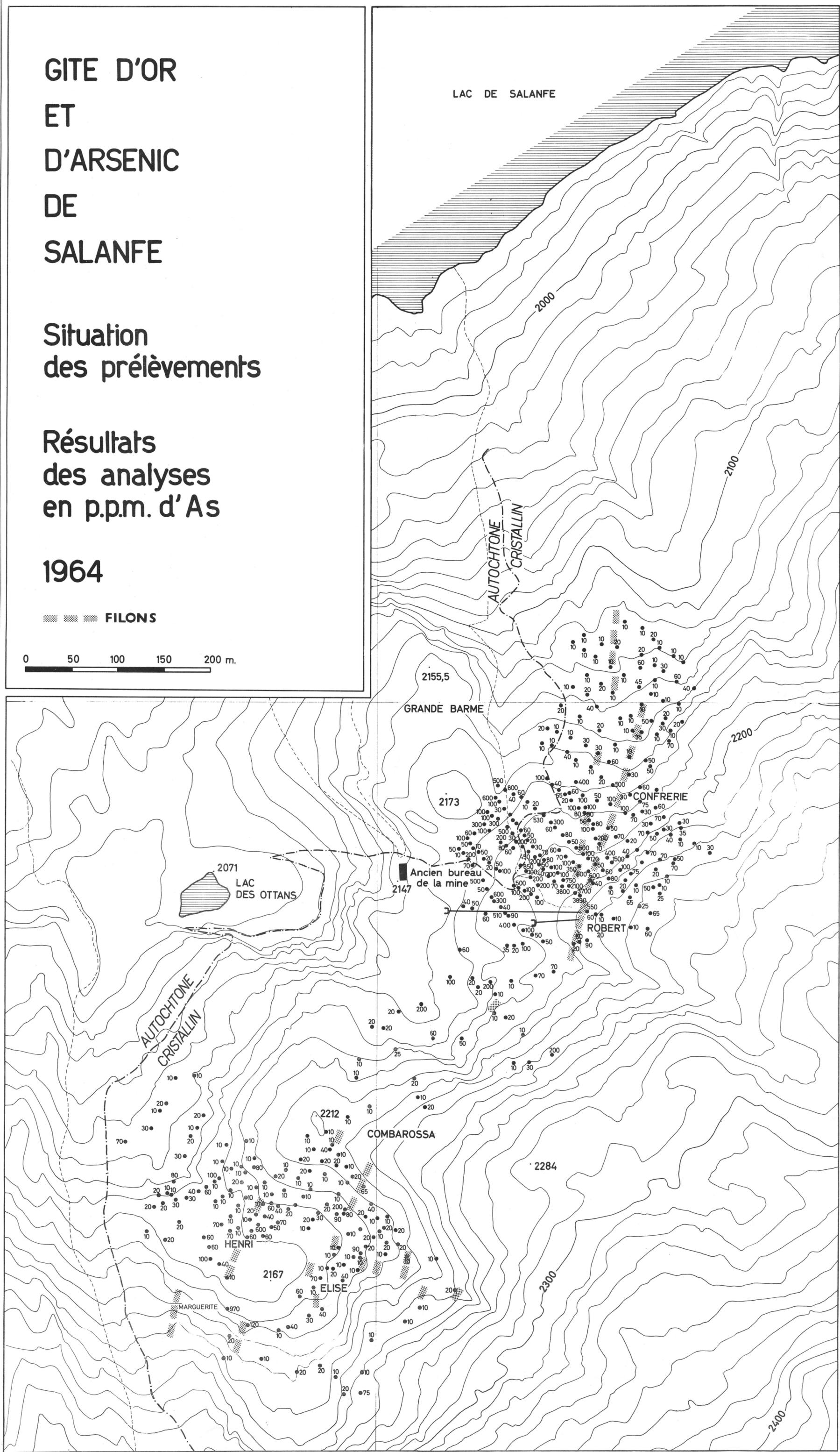
Situation des prélèvements

Résultats des analyses en p.p.m. d'As

1964

FILONS

0 50 100 150 200 m.



GITE D'OR ET D'ARSENIC DE SALANFE

CARTE
DES EQUITENEURS GEOCHIMIQUES
ELEMENT TRACEUR As

— ANCIENNE GALERIE



POINTS DE VALEUR > 90 P.P.M.



POINTS DE VALEUR > 40 P.P.M.



POINTS DE VALEUR < 40 P.P.M.

0 50 100 150 200 m.

