

CONTRIBUTION A LA GÉOCHIMIE DE L'ARSENIC DANS LE GISEMENT SÉDIMENTAIRE DE MANGANÈSE DE LA LIENNE INFÉRIEURE

E. FONSECA

(Université Libre de Bruxelles. Laboratoire de Géochimie)

RÉSUMÉ. Les déterminations des teneurs en arsenic, en manganèse et en fer de 72 échantillons d'un sondage ont permis de constater l'existence de trois unités géochimiques qui correspondent aux divisions de l'échelle stratigraphique.

Au niveau de la couche de minerai, il existe une corrélation significative entre les teneurs en manganèse et en arsenic.

ABSTRACT. From the measurements of the contents in As, Mn and Fe in 72 samples from a boring the author infers the existence of three geochemical units corresponding to three divisions of the stratigraphical scale.

At the level of the ore bod, there exists a significative correlation between Mn and As.

1. Introduction

L'affinité géochimique entre l'arsenic, le fer et le manganèse a déjà fait l'objet de nombreuses études.

La plus grande partie des auteurs admettent une liaison entre l'arsenic et le fer — GOLDSCHMIDT et PETERS (1934); HOEHNE et PETRASCHECK (1936); ODMAN (1950); SHNYUKOV (1963); LITVINENKO (1964) —. Cette liaison serait explicable par des phénomènes d'adsorption sur l'hydroxyde de fer fraîchement précipité (GOLDSCHMIDT 1933-a; 1937-a).

Tout récemment, cependant, SEVEST'YANOV (1967) en étudiant les concrétions de fer-manganèse de la Mer Noire a trouvé que l'arsenic a un comportement semblable à celui du manganèse dans les sédiments marins.

Dans un travail précédent (FONSECA 1967), nous avons montré la présence de l'arsenic dans le gisement sédimentaire de manganèse de la Lienne. Ce gisement légèrement métamorphisé est bien connu au point de vue stratigraphique et pétrographique — LIBERT (1905); ANTEN (1919); DYCKER (1935, 1939); FOURMARIER et CALEMBERT (1941-a;b); AU-

TEMBOER (1955); BERGER (1965)

Il s'avérait dès lors intéressant d'y rechercher les relations éventuelles entre l'arsenic, le fer et le manganèse.

2. Méthodes

2.1. Échantillonnage

Les échantillons que nous avons étudiés proviennent du sondage du Bois des Hovas-Chevron. Il a été exécuté afin de reconnaître les terrains manganésifères du Salmien Supérieur dans le synclinal de la Lienne (Massif de Stavelot).

Dans les archives du Service Géologique le sondage a le numéro 159 W/1.215; la description a été faite par J.M. GRAULICH.

Nous avons prélevé 72 échantillons appartenant à la fois à la série supérieure (phyllades rouges), à la couche de minerai de manganèse et à la série inférieure (quartzophyllades rouges). Ils ont été broyés au mortier de porcelaine et tamisés à l'aide d'un tamis de nylon (— 200 mesh).

2.2. Méthodes analytiques

Nous avons déterminé simultanément les teneurs en fer total d'après (BANNERJEE and COLISS — 1955) en manganèse total d'après (ALMONT — 1953) et en arsenic d'après (VASAK et SEDIVEC — 1952) et (LUPANT et MOEN — 1965).

Ces méthodes ont dû être adaptées aux conditions particulières de nos expériences (modification du procédé d'attaque; interférence éventuelle du manganèse dans la détermination du fer). La méthode de dosage colorimétrique de l'arsenic de développement récent permet d'obtenir une précision de lecture du même ordre que pour les autres

éléments, ce qui était difficilement réalisable avec la méthode rapide de prospection géochimique basée sur le test de GUTZEIT, mise au point par STANTON et GILBERT (1956).

3. Résultats

Les tableaux 1, 2, 3 regroupent les résultats obtenus pour arsenic, fer et manganèse.

La figure 1 montre la variation des teneurs en arsenic, en fer et en manganèse et les variations des rapports As/Fe et As/Mn avec la profondeur.

Le tableau 4 présente les moyennes arithmétiques (\bar{x}) et les rapports des moyennes de ces teneurs.

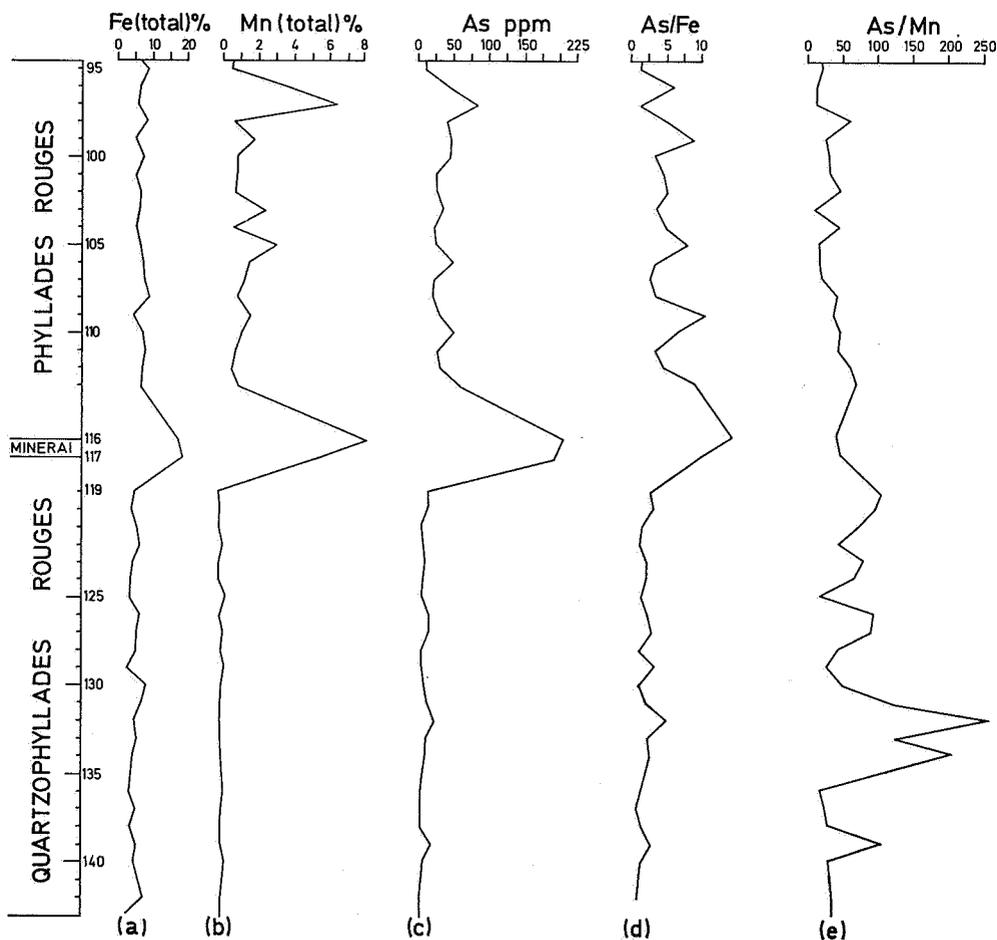


Fig. 1: Variation des teneurs en As, Fe et Mn avec la profondeur et variation de leurs rapports.

Les résultats des tableaux 1, 2, 3 ont été traités statistiquement. Le tableau 5 rassemble les différentes valeurs du coefficient de corrélation de SPEARMAN (ρ_s) pour les trois unités considérées.

Rappelons que le coefficient de corrélation de SPEARMAN est un coefficient non-paramétrique qui ne tient compte que de l'ordre des valeurs:

$$\rho_s = 1 - \frac{6 \sum d^2}{N(N^2 - 1)}$$

d — différence des ordres des couples des valeurs.

N — nombre d'échantillons.

ρ_s — varie entre -1 et $+1$.

Nous avons calculé les seuils de signification (à $P = 0.05$) pour chacun de ces coefficients.

TABLEAU I. *Echantillons du sondage du Bois des Hovas-Chevron. Série Supérieure : Phyllades rouges (32 échantillons).*

Profondeur mètres	As ppm	Fe % (total)	Mn % (total)
Numéro	Moyenne sur deux mesures	Moyenne sur deux mesures	Moyenne sur deux mesures
94,50	11	6,3	0,56
95	11	8,9	0,48
96,20	43	6,1	3,58
97 (1)	143	7,4	9,86
97	24	4,2	2,84
98 (1)	38	9,2	0,62
98	45	7,8	0,70
99	45	5,0	1,75
100	25	7,4	0,83
101 (1)	28	7,4	0,84
101	23	3,2	0,76
102 (1)	40	6,0	0,75
102	30	6,8	0,70
103 (1)	28	5,2	4,28
103	18	7,1	0,57
104 (1)	25	5,7	0,47
104	28	5,3	0,67
105 (1)	52	6,6	4,93
105	46	6,0	1,07
106 (1)	25	7,1	1,50
106	24	7,8	1,50
107 (1)	22	7,1	1,23
107	20	8,7	1,21
108 (1)	31	6,5	0,72
108	35	11,8	0,89
109	51	4,7	1,50
110 (1)	18	5,0	0,84
110 (2)	38	7,1	0,89
110 (3)	82	10,50	1,21
111	28	8,1	0,74
112	32	7,1	0,49
113	62	6,8	0,87

Il en résulte que seules les corrélations Fe-As ($\rho_s = 0.517$) et Mn-As ($\rho_s = 0.775$) relatives à la couche de minerai (17 échantillons) sont significatives.

Il se pourrait cependant que la variable « teneur en manganèse » liée aux deux varia-

En ce qui nous concerne: $y = \text{Fe}$; $z = \text{As}$; $x = \text{Mn}$

Pour les échantillons de la couche de minerai, $r_{yz.x} = 0.440$ (non significatif à $P = 0.05$), $r_{xz.y} = 0.748$ (significatif à $P = 0.05$).

TABLEAU II. *Echantillons du sondage du Bois des Hovas-Chevron. Couche de Minerai de Manganèse (17 échantillons).*

Profondeur mètres	As ppm	Fe % (total)	Mn % (total)
Numéro	Moyenne sur deux mesures	Moyenne sur deux mesures	Moyenne sur deux mesures
116 (1)	220	23,1	6,72
116 (2)	306	15,3	17,04
116 (3)	277	13,6	15,69
116 (4)	345	20,4	9,43
116 (5)	256	12,8	5,60
116 (6)	250	24,8	3,22
116 (7)	93	9,0	2,33
116 (8)	211	18,4	1,95
117 (1)	290	14,8	15,70
117 (2)	190	22,5	13,45
117 (3)	293	22,7	6,18
117 (4)	279	30,4	2,93
117 (5)	260	27,6	2,53
117 (6)	108	12,3	0,76
117 (7)	135	18,3	0,78
117 (8)	49	11,1	0,46
117 (9)	78	5,5	0,13

bles « teneurs en fer et en arsenic » influence notablement la corrélation Fe-As et que réciproquement il y ait une pareille influence du fer sur la corrélation Mn-As.

Aussi avons-nous calculé les coefficients de corrélation partielle. Ceux-ci mesurent l'intensité de la relation qui existe entre deux variables y et z indépendamment de l'influence d'une troisième variable x ($= r_{yz.x}$).

$$r_{yz.x} = \frac{r_{yz} - r_{xy} \cdot r_{xz}}{\sqrt{(1 - r_{xy}^2) \cdot (1 - r_{xz}^2)}}$$

Il en résulte que la corrélation Fe-As est influencée par la variable « teneur en manganèse ».

4. Discussion

4.1. Augmentation des teneurs en Mn et en As

La présence de quantités importantes d'arsenic a été mise en évidence dans le bassin de la Lienne (tableaux 1, 2 et fig. 1c).

La moyenne de ces teneurs (tableau 4) pour

la couche de minerai (214 ppm) et pour les phyllades rouges (36,6 ppm) est supérieure au clarke calculé par ONISHI et SANDEL (1955) pour les roches sédimentaires: 10 ± 5 ppm. Les quartzophyllades rouges présentent une teneur en arsenic qui est de l'ordre du clarke.

On remarque donc au passage entre les

aux variations des conditions géochimiques du milieu. Ces variations seraient à l'origine de la formation des couches de minerai de manganèse. Selon MANHEIM (1961) il existe un phénomène semblable dans certaines fosses d'eau stagnante de la Mer Baltique, progressivement enrichies en manganèse. Le milieu y

TABLEAU III. *Echantillons du sondage du Bois des Hovas-Chevron. Série Inférieure : Quartzophyllades rouges (23 éch.).*

Profondeur mètres	As ppm	Fe % (total)	Mn % (total)
Numéro	Moyenne sur deux mesures	Moyenne sur deux mesures	Moyenne sur deux mesures
119	14	5,2	0,14
120	13	4,4	0,14
121	8	5,9	0,11
122	8	6,6	0,19
123	10	4,5	0,13
124	8	4,0	0,12
125	5	3,7	0,35
126	13	6,5	0,14
127	15	5,5	0,17
128	6	5,5	0,15
129	7	2,9	0,27
130	8	8,4	0,17
131	13	6,6	0,11
132	23	5,0	0,09
133	11	5,5	0,09
134	12	4,7	0,06
136	3	3,7	0,20
137	3	5,3	0,13
138	3	3,9	0,11
139	16	5,9	0,10
140	6	4,7	0,23
142	4	7,8	0,12
143	4	2,3	0,12

quartzophyllades rouges et la couche de minerai une forte augmentation des moyennes des teneurs en arsenic et en manganèse — tableau 4 et fig. 1 (b-c) —.

La composition minéralogique de ces deux niveaux est différente. En effet, les quartzophyllades ne contiennent pas de rhodocrosite (BERGER 1965).

Cette augmentation est probablement liée

est nettement réducteur. L'action des courants d'eaux oxygénées rend le milieu plus oxydant et plus alcalin et le manganèse se dépose.

De ce qui précède, nous constatons l'existence de trois unités géochimiques dont les moyennes des teneurs en arsenic et en manganèse varient fortement. Par contre, les moyennes des teneurs en fer dans les phyllades et quartzophyllades rouges (tableau 4 et

fig. 1a) sont sensiblement du même ordre de grandeur. Au niveau de la couche de minerai, il y a enrichissement important.

4.2. Relations entre le manganèse et l'arsenic

De la valeur significative du coefficient de corrélation partielle Mn-As par rapport au Fe ($r_{xz.y} = 0.748$) nous pouvons conclure à une relation entre les conditions géochimiques du

montre qu'ils sont assez proches.

L'étude pétrographique des phyllades rouges (BERGER 1965) permet de constater que la rhodocrosite est diagénétique. Sa formation serait probablement due aux eaux interstitielles riches en manganèse, exprimées du sédiment sous-jacent (couche de minerai) par la poussée lithostatique.

La corrélation très significative Mn-As au niveau de la couche de minerai nous incite à conclure à une similitude du mode de trans-

TABLEAU IV. *Moyenne arithmétique (\bar{x}) des valeurs en As, Fe et Mn. Rapports des moyennes des teneurs.*

Unités	Nombre d'échantillons	\bar{x} (moyenne arithmétique)			Rapports des moyennes		
		As ppm	Fe % (total)	Mn % (total)	As/Mn	As/Fe	Fe/Mn
Phyllades rouges	32	36,6	6,9	1,54	23,7	5,2	6
Couche de minerai	17	214	17,8	6,17	34,6	12	2,8
Quartzophyllades rouges	23	9	5,2	0,15	60	1,6	34

TABLEAU V. *Différentes valeurs du coefficient de Spearman, pour les trois unités considérées.*

Unités	Nombre d'échantillons	Coefficient de Spearman (ρ_s)		
		Fe/Mn	Fe/As	Mn/As
Phyllades rouges	32	0.166	0.003	0.326
Couche de minerai	17	0.326	0.517	0.775
Quartzophyllades rouges	23	0.078	0.001	-0.326

dépôt de l'arsenic et celles de manganèse dans la couche de minerai.

La comparaison des rapports entre les moyennes des teneurs en arsenic et en manganèse (tableau 4) dans la couche de minerai (= 34,6) et dans les phyllades rouges (= 23,7)

port de ces deux éléments entre la couche de minerai et les phyllades rouges.

Pour en revenir à la couche de minerai, constatons que le manganèse s'y retrouve sous forme rhodocrosite soit détritique soit diagénétique (BERGER 1965). Il est peu probable,

pour des raisons chimiques, que la corrélation Mn-As provienne d'une forme quelconque de l'arsenic avec la rhodocrosite.

Il est important de constater que l'arsenic a une tendance à être capté par les hydrolysats et surtout les oxydats, sédiments dans lesquels les processus de précipitation jouent un rôle important (RANKAMA et SAHAMA 1954).

Il faut se rappeler que la présence d'arséniates de manganèse dans certains gisements de manganèse, notamment Langban en Suède et Franklin-Hill, New Jersey (PALACHE et al. 1951), ne peut pas, dans le cas de la Lienne inférieure, être la cause de la corrélation entre le manganèse et l'arsenic. En effet, la différence d'origine entre le gisement sédimentaire de manganèse de la Lienne et ceux de Langban et Franklin-Hill, rend improbable l'existence d'arséniates.

La cause physique se situerait dès lors à une étape antérieure.

Il est également peu probable que cette association se soit située au moment du transport vers le bassin de sédimentation. Le transport et le dépôt d'arsenic est, en effet, généralement dû à l'adsorption sur des hydroxydes colloïdaux de fer (GOLDSCHMIDT 1933-a, 1937-a); (LE PEINTRE 1954); (MOENKE 1956). Cette association Fe-As n'implique pas nécessairement une corrélation statistique Fe-As significative, car les ordres de grandeur des concentrations en fer et en arsenic sont très différents (tableaux 1, 2, 3). Des fluctuations dans les teneurs en fer n'ont donc que peu de répercussions sur les quantités d'arsenic qui pourraient être adsorbées, ce qui montre d'ailleurs la fig. 1d. Il nous semble que là réside, l'explication de l'absence de corrélation significative entre le fer et l'arsenic ($r_{yz,x} = 0.440$).

Par conséquent, nous pensons que l'association est antérieure même au transport et se situe au moment du lessivage.

Un exemple connu est celui du gisement de Vermland (Suède) où les minéraux de manganèse, tels que la braunite, sont les agents oxydants responsables de la formation d'une grande variété d'arséniates (GOLDSCHMIDT 1954).

On pourrait ainsi imaginer le schéma suivant:

A une époque et dans une région données, les conditions de lessivage ont subi une variation dont une des conséquences est l'arrivée de quantités importantes de manganèse sous une forme très oxydée, qui provoque une augmentation du potentiel d'oxydo-réduction des eaux de lessivage.

Les minéraux d'arsenic touchés par ces eaux oxydantes libèrent plus facilement l'arsenic sous des formes chimiques qui permettent son transport (probablement adsorbés sur les hydroxydes colloïdaux de fer).

Cette adsorption persiste au moment de l'arrivée dans le bassin et au cours de la sédimentation. Le manganèse arrive simultanément dans le bassin, éventuellement aussi adsorbé sur des colloïdes ferriques.

La diagenèse ultérieure de la couche de minerai conduit à la formation de rhodocrosite, sans que ni les teneurs en manganèse ni celles en arsenic ne soient sensiblement modifiées ce qui préserve la corrélation statistique Mn-As.

Remerciements

Nos remerciements s'adressent à MM. A. DELMER et J.M. GRAULICH, du Service Géologique de Belgique, qui nous ont confié les échantillons du sondage; à M. le Professeur J. JEDWAB et à M.B. VINIKAS qui nous ont aidés durant nos recherches.

BIBLIOGRAPHIE

ALMONT, H. (1953). Determination of manganese in soil and sediment samples. (U.S. Geol. Survey).
ANTEN, J. (1919). Sur le Salmien de la vallée de la

Lienne. (Ann. Soc. Geol. de Belgique, vol. 43, pp. B (107-110).
AUTEMBOER, T.V. (1955). Dans Berger, P. (1965).
BANNERJEE and COLISS, B.A. (1955). Rapid ana-

- lysis of ash from coal and oil shale by colorimetric methods. (Fuel 34, pp. 71-83).
- BERGER, P. (1965). Les dépôts sédimentaires de Mn de la Lienne inférieure. (Ann. Soc. Géol. de Belgique, vol. 88, pp. B (245-269).
- DYCKER, R. (1935). La stratigraphie du Salmien Supérieur dans la vallée de la Lienne. (Ann. Soc. Géol. de Belgique, vol. 58, pp. B (255-262).
- DYCKER, R. (1939). Recherches sur la nature et les causes du métamorphisme des terrains manganésifères du Cambrien Supérieur dans la partie Sud-occidentale du massif de Stavelot. (Ann. Soc. Géol. de Belgique, vol. 62, pp. 3-106).
- FONSECA, E. (1967). Distribution du manganèse, fer et arsenic dans le Salmien Supérieur de la Lienne. Application à la prospection géochimique et le levé géologique. (Mémoire inédit, Univ. Libre de Bruxelles).
- FOURMARIER et CALEMBERT (1941-a). La stratigraphie du Salmien Supérieur de la Lienne. (Bull. cl. Sci. Acad. Roy. de Belgique, 5^e série, vol. 28, pp. 505-512).
- FOURMARIER et CALEMBERT (1941b). La tectonique du Salmien Supérieur de la Lienne. (Ann. Soc. Géol. de Belgique, vol. 65, pp. 88-100).
- GOLDSCHMIDT, V.M. (1933a; 1937a). In Rankama et Sahama (1954).
- GOLDSCHMIDT, V.M. (1954). Geochemistry. (Oxford University Press-London).
- GOLDSCHMIDT et PETERS (1934). Zur geochemie des Arsens (Gottingen, Math-Physik, Klasse IV, N.F. Bd 1, n° 2, p. 11).
- GRAULICH, J.M. Sondage du Bois des Hovas-Chevron. Description. (Service Géologique de Belgique).
- HOEHNE, K. et PETRASCHECK, W.E. (1936). Der Arsengehalt einiger oberkarbonischer und rothiegen der Sediment in Mittelschbesien und Bohmen. (Chem. Erde, vol. 10, p. 476).
- LE PEINTRE, M. (1954). Solubilisation par les eaux naturelles de l'arsenic lié au fer dans les roches sédimentaires. (C.R. Acad. Sc., 239, n° 4).
- LIBERT (1905). Les gisements ferro-manganésifères de la Lienne. (Ann. Soc. Géol. de Belgique, vol. 32, pp. B (144-154).
- LITVINENKO (1964). In Sevest'yanov (1967).
- LUPANT, M. et MOEN, L. (1965). Recherche quantitative de l'arsenic dans les médicaments (Congrès F.I.P. — Praque 1965).
- MANHEIM, F.T. (1961). A geochemical profil in the Balic Sea (Geoch. et Cosmoch. Acta, vol. 25, n° 1, p. 52).
- MOENKE (1956). Untersuchungen zur geochemie des Arsens am Quellwasser und Eisenoxydhydratabsätzen der Saalfelder "Feengrotten". (Chem. Erde, vol. 18, pp. 89-91).
- ODMAN (1950). Mn mineralisation in Ultevis district. (Sveriges geol. Undersoknings. Ser. C, n° 487, partie 2).
- ONISHI et SANDEL (1955). Geochemistry of Arsenic. (Geoch. et Cosmoch. Acta, vol. 7, pp. 1-33).
- PALACHE, C., BERMAN, H. et FRONDEL, C. (1951). Dana's System of Mineralogy. (John Wiley and Sons — London).
- RANKAMA et SAHAMA (1954). Geoquimica. (Aguilar, S.A. Ediciones. Madrid).
- SEVEST'YANOV, V.F. (1967). Redistribution of arsenic during formation of iron-manganese concretions in Black-Sea Sediment. (Dok. Acad. Sc. U.R.S.S., vol. 176, pp. 180-182).
- SHNYUKOV, E.F. (1963). Arsenic in the Cimmerian Iron ores of the Azov-Black Sea Region. (Geochemistry n° 1, pp. 87-98).
- STANTON et GILBERT (1956). Analytical procedure employed at the geochemical Prospecting Research Center at Imperial College London. (Tech. Com. G.P.R.C. n° 3).
- VASAK et SEDIVEC (1952). Chem. Listy, 46-341.

Communication présentée le 17 juin 1969.