

## **PRÉSENCE DE THALLIUM DANS LES SULFURES DE FER DE LA MINE DE PALLIÈRES (GARD, FRANCE)**

Par J. C. DUCHESNE

*Laboratoire de Géologie, Pétrologie et Géochimie Université de Liège*

### **Résumé**

L'étude de la teneur en oligo-éléments des sulfures de fer de la minéralisation B-G-P de Pallières fait apparaître la présence de thallium en relativement fortes concentrations (300 à 1500 ppm).

L'auteur avance, en argumentant, que ces fortes teneurs sont le résultat de l'influence de solutions épithermales, influence qui toutefois pourrait ne se marquer que dans certaines parties du gisement.

### **Introduction**

A Pallières, la minéralisation est du type B-G-P.

L'origine du gisement reste contestée : certains auteurs, dont Calembert <sup>(2)</sup>, considèrent son origine comme téléthermale. Par contre, Bernard <sup>(1)</sup> met en avant l'hypothèse d'une origine strictement syngénétique-sédimentaire.

Nous avons estimé intéressant de faire une étude géochimique du sulfure de fer de la minéralisation, non pas avec la prétention de résoudre la question de l'origine mais plutôt dans l'espoir d'apporter quelques éléments supplémentaires à la discussion.

Les échantillons que nous avons étudiés ont été prélevés par M. Leenhardt, géologue à la S. A. des Mines et Fonderies de Zinc de la Vieille Montagne qui, vu sa grande connaissance du gisement, était hautement qualifié pour nous procurer des échantillons typiques de la minéralisation.

Cette étude concerne l'ensemble des sulfures de fer. Nous ne faisons pas de distinction entre les différents sulfures de fer présents : marcassite, pyrite et melnikovite.

### **La méthode d'analyse**

Les sulfures de fer ont été séparés des autres constituants du minerai par les moyens classiques. Toutefois, l'emploi de la liqueur de Clerici <sup>(\*)</sup> a été prohibé pour éviter tout danger de contamination par le thallium.

L'analyse des éléments en trace a été réalisée par spectrographie optique selon une méthode mise au point par P. Herman et nous-même au Laboratoire de Recherches chimiques du Ministère de l'Agriculture à Tervuren. Pour le thallium, nous avons recoupé les résultats semi-quantitatifs de la méthode optique par fluorescence des rayons-X. La concordance entre les deux méthodes s'est avérée excellente pour les teneurs supérieures à 0,05% (500 ppm), la méthode optique permettant cependant de descendre à des teneurs beaucoup plus basses (de l'ordre de 30 ppm pour le thallium) dans les conditions d'analyse reprises ci-dessous.

---

\* Qui est un formiate et malonate de thallium.

*Spectrale optique* (Laboratoire de Tervuren).

Spectrographe Hilger à grande dispersion.  
 Multisource Philipps : arc courant continu 6,5 A ; pose 30 sec.  
 Électrode de carbone ( $\varnothing = 5$  mm), dist. entre électrodes 5 mm.  
 Pyrite crue mélangée à 2 fois le poids de graphite spec. pur.  
 Densitomètre Fuess — Plaque G-evaert 31 D 65.  
 Raie du Tl : 2767.87 Å.

*Fluorescence des R-X* (Laboratoire de Liège).

Unité CGR avec montage pour fluorescence dans l'air.  
 Anticathode : Mo — régime du tube : 45 KV, 13 mA —  
 Cristal analyseur LiF courbé au rayon R = 1100 mm.  
 Compteur à scintillation alimenté sous 925 volts.  
 Conditions de discrimination : atténuation 10 dB, seuil inférieur 19 volts, canal analyseur 24 volts.  
 Pyrite mélangée à 1/2 fois le poids de Blanoise et pastillée à 15 T ( $\varnothing$  pastille = 20 mm).  
 Raie utilisée : Tl  $L\alpha$  (1,21 Å).  
 Étalonnage avec Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>BDH.

Les résultats sont repris dans le tableau ci-dessous. La première ligne a trait aux échantillons prélevés dans la minéralisation principale localisée à proximité du horst granitique dans les niveaux infraliasiques (dolomies hettangiennes, grès, calcaires gréseux et conglomérats de la base du Lias) et dans les marno-calcaires du sommet du Trias <sup>(2)</sup>.

**Tableau**

Éléments	Tl	Pb	Zn	Cu	Mn	Ag	As	Ni	Co	Autres éléments
Minéralisation principale (7 échantillons)	300-1500	300-1000 (>0,1%) <sup>(1)</sup>	300 — >0,1% <sup>(1)</sup>	1-30	10-100	10-100	300-3000	130-400	n.d. — 350	Ge, Sn, Sb <sup>(2)</sup>
Niveaux pyriteux de la base du Trias (1 échantillon)	n.d. <sup>(2)</sup>	300-1000	100-300	1-3	n.d. <sup>(2)</sup>	3-10	1000-3000	180	n.d. <sup>(2)</sup>	n. d.

teneurs en ppm (partie par million) sauf indication spéciale.

<sup>(1)</sup> 2 échantillons contaminés par galène et blende.

<sup>(2)</sup> n. d. = non détecté c'est-à-dire teneur inférieur à la limite de détection ;

Mn = 1 ppm ; Ni = 130 ppm ; Co = 250 ppm ; Tl = 30 ppm.

<sup>(3)</sup> présence sporadique dans les échantillons dosés.

Note : Le rapport Ni/Co selon certains <sup>(4)</sup> <sup>(5)</sup> constitue un critère de l'origine sédimentaire lorsqu'il dépasse 1. Il n'a pu être calculé que dans 2 cas seulement, les teneurs en Co étant généralement plus faibles que la limite de détection de la méthode. Les résultats obtenus sont contradictoires : un échantillon donne Ni/Co = 1.1 ; l'autre Ni/Co = 0.8.

A côté du Pb, Ou, Zn, Mn, As, Ag, Ni et Co, éléments que l'on trouve fréquemment dans les sulfures sédimentaires ou hydrothermaux, on détecte du thallium, en fortes concentrations (300 à 1500 ppm).

Les teneurs rapportées à la seconde ligne concernent un «grès arkosique pyriteux» de la base du Trias. Les sulfures de fer de cet horizon se distinguent par leurs teneurs en oligo-éléments et plus particulièrement en thallium.

Ces observations nous amènent à considérer le problème de l'origine soit sédimentaire soit magmatique des concentrations de Tl.

**L'origine du thallium**

Dans une étude de pyrites et marcassites sédimentaires par la même méthode analytique <sup>(3)</sup>, nous n'avons jamais détecté de thallium. Les sulfures étaient pourtant d'âges différents, d'occurrences diverses (cubes, nodules, framboïdes) dans des sédiments variés (schistes noirs, craies, calcaires, etc.). Les connaissances acquises sur le cycle géochimique du Tl semblent d'ailleurs justifier cette absence, ou, tout au moins, ces très faibles teneurs. Un environnement réducteur peut certes faciliter la concentration en Tl <sup>(10)</sup><sup>(11)</sup> à partir de l'eau de mer qui en contient moins de 0,1 ppm <sup>(6)</sup> ; les teneurs restent néanmoins fort basses. Ainsi, dans les schistes noirs, roches typiques des environnements euxiniques et où les oligo-éléments rencontrés dans les sulfures de fer sédimentaires sont pourtant abondants, on ne trouve que des teneurs de 1,23 ppm de Tl (contre, par exemple, des teneurs de 20 à 300 ppm pour le Ni et de 5 à 50 ppm pour le Co <sup>(8)</sup>). Le milieu de formation par excellence des

sulfures de fer sédimentaires n'apparaît donc pas suffisamment riche en thallium pour justifier les teneurs très élevées trouvées à Pallières dans la minéralisation principale.

Par contre, l'origine magmatique du thallium est plus plausible. Lors de la différenciation magmatique, cet élément a manifestement tendance à se concentrer dans les liquides résiduels : on le trouve dans les produits d'activité pneumatolytique et hydrothermale<sup>(9)</sup>. Ces théories ont été notamment corroborées par Stoiber<sup>(12)</sup> qui en a découvert dans les gisements téléthermaux de la province métallogénique du Nord de l'Europe. Cet auteur opposait les sphalérites de cette province à celles des gisements de la vallée du Mississippi sur la base de fortes teneurs en thallium et de faibles teneurs en gallium en Europe, et des relations inverses aux États-Unis. Evrard<sup>(4)</sup> confirmait ces faits et, en outre, montrait qualitativement la présence de thallium dans les *marcassites* des gisements de la Meuse et de la Vesdre. En reprenant des échantillons de ces derniers gisements par notre méthode d'analyse, nous avons constaté que les teneurs en cet élément varient entre 100 et 4000 ppm. Elles sont de l'ordre de grandeur des teneurs mesurées à Pallières dans la minéralisation principale.

Récemment, Kagaya<sup>(7)</sup> mettait en évidence la présence de thallium dans des sulfures de fer épithermaux japonais et dans des eaux chaudes hypogènes génétiquement liées à ces gisements. Il montrait également que certaines provinces métallogéniques pouvaient ne pas être «thallifères».

En résumé :

1° La concentration du thallium par des processus sédimentaires est beaucoup moins probable que par des processus épithermaux.

2° Les sulfures de fer sédimentaires semblent ne contenir que de très faibles quantités de Tl (moins de 30 ppm).

3° Le thallium est présent dans les sulfures de la province métallogénique du Nord de l'Europe et notamment dans les gisements de la Meuse et de la Vesdre, où les teneurs dans les *marcassites* sont élevées (de 100 à 4000 ppm).

Théories et faits d'observations suggèrent donc que *des fortes teneurs en thallium dans le sulfure de fer doivent leur origine à des processus épithermaux.*

Toutefois, l'absence de thallium dans un sulfure de fer n'est pas nécessairement significative de l'origine sédimentaire du minéral : on connaît en effet des provinces métallogéniques hydrothermales qui sont exemptes de thallium.

## Conclusions

1° A Pallières, l'étude géochimique des sulfures de fer révèle de fortes teneurs en thallium dans la minéralisation localisée, à proximité du horst granitique, dans le sommet du Trias et l'Infralias.

2° La discussion sur l'origine du thallium montre que, dans cette partie du gisement, l'hypothèse d'une *intervention de solutions épithermales* peut être retenue. Dans l'état actuel des connaissances géochimiques, il n'est pas possible d'affirmer si le caractère épithermal que révèle la présence de thallium est originel ou acquis postérieurement : épigénie d'un gisement sédimentaire par des solutions riches en thallium.

3° L'absence de thallium dans les sulfures de fer des niveaux inférieurs du Trias *n'infirm*e pas l'hypothèse d'une origine sédimentaire de ces sulfures.

4° Il nous semble difficile d'expliquer la genèse de l'ensemble du gisement par des processus *exclusivement* sédimentaires comme l'affirme Bernard.

## DISCUSSION

*Remarque de M. G. MARINELLI.*

A propos de la quantité de thallium présent dans un gisement de sulfure de fer, il faut envisager que, étant donné une certaine quantité de thallium en solution, il est possible que la quantité de ce métal que l'on trouve dans le sulfure soit directement liée à la phase minérale qui se dépose. Si, par exemple, le dépôt est colloïdal, on pourrait avoir une forte adsorption des éléments à grand rayon ionique tel le thallium. Si, au contraire, la précipitation

conduit directement à la phase pyrite ou marcassite, le thallium serait peut-être plus difficilement entraîné lors de la précipitation.

Cette remarque est formulée pour rappeler que la forte concentration en thallium mesurée par M. J. C. Duchesne a sans doute une signification génétique mais que l'absence de cet élément n'en a aucune.

### Remerciements

Nous remercions M. Castagne pour l'obligeance avec laquelle il nous a accueilli dans les laboratoires qu'il dirige, et M. Herman qui a bien voulu diriger la mise au point de la méthode de spectrographie optique. Notre reconnaissance va également à M. Leenhardt, géologue de la S. A. Vieille-Montagne.

### Bibliographie

- (<sup>1</sup>) BERNARD A., 1961 — Contribution à l'étude de la province métallifère sous-cévenole. *Science de la Terre*, tome VII (1959-60), n° 3-4, pp. 123 à 403, 74 fig., 8 pl. h.-t.
- (<sup>2</sup>) CALEMBERT L., 1957 — Structure et minéralisation de la montagne de Pallières (Gard, France). *Ann. Soc. Géol. de Belg.*, t. LXXXI, pp. B 39-68, 9 fig.
- (<sup>3</sup>) DUCHESNE J. C., 1962 — Contribution à l'étude des oligo-éléments dans la pyrite et la marcassite. *Mém. inédit déposé à la Fac. des Sc. Appl. de l'Univ. de Liège* (sept. 1962).
- (<sup>4</sup>) ÉVRARD P., 1945 — Minor elements in Sphalerites from Belgium. *Econ-Geol.*, Vol. 40, pp. 568-574.
- (<sup>5</sup>) FLEISCHER M., 1955 — Minor elements in some sulphide minerals. *Econ. Geol.*, 50<sup>th</sup> Anniv. Vol., part. II, pp. 970-1024.
- (<sup>6</sup>) GREEN J., 1959 — Geochemical Table of the Elements for 1959. *Bull. Geol. Soc. of America*, vol. 70, pp. 1127-1184.
- (<sup>7</sup>) KAGAYA B., 1962 — Thallium in Japanese ores and its significance in Metallogenesis. *J. Min. Coll. Akita Univ.*, Ser. A, vol. II, n° 2, pp. 60-88, déc. 1962.
- (<sup>8</sup>) KRAUSKOPF K. B., 1955 — Sedimentary Deposits of rare metals. *Econ. Geol.*, 50<sup>th</sup> Anniv. Vol., part I, pp. 411-463.
- (<sup>9</sup>) RANKAMA K. et SAHAMA T. G., 1950 — Geochemistry. *The University of Chicago Press*.
- (<sup>10</sup>) SHAW D. M., 1952 — The Geochemistry of Thallium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 2, pp. 118-154.
- (<sup>11</sup>) SHAW D. M., 1957 — The Geochemistry of Gallium, Indium, Thallium—a review. *Phys. and Chem. of the Earth*, vol. 2, pp. 164-211.
- (<sup>12</sup>) STOIBER R. E., 1940 — Minor elements in Sphalerite. *Econ. Geol.*, vol. 35, pp. 501-519.