I-1. Généralités sur le gisement de black shales

I-1.1. La formation des black shales

Les black shales se déposent en général sous forme de boue riche en matière organique (MO) sur les fonds océaniques en conditions anoxiques. La couleur noire de ces roches est due à la présence de carbone organique (C_{org}), correspondant le plus souvent à des résidus d'algues, bactéries et autres organismes vivant dans la mer.

La teneur en carbone organique des black shales porte à débat. Il est acquis que la concentration minimum en carbone organique doit dépasser 0,5 % pour que l'on parle de black shale. Cette classification varie cependant dans les différentes régions du monde. Les black shales métamorphisés de Finlande doivent par exemple contenir plus de 1 % de carbone d'origine organique graphitisé et plus de 1 % de soufre pour être appelés black shales métamorphisés ou schistes noirs.

Les formations de black shales sont observables dans la plupart des ères géologiques dès le Précambrien (Protérozoïque inférieur). Des formations de type black shale, riches en C_{org}, se sont déposées il y a 2,1 à 1,96 Ga dans le Bouclier Fennoscandien, où se situe le gisement de Talvivaara étudié par le projet Bioshale, mais aussi en Russie ou en Ouganda durant cette même période (Figure I-1).



Figure I-1 : Quantité de cuivre en tonnes de différents gisements sédimentaires de type black shale classés par âge, d'après Cox *et al.* (2003).

Les modèles de sédimentation des black shales ont profondément évolué ces dernières années, principalement après des recherches importantes menées sur les roches mères pétroligènes et les pièges secondaires pour les hydrocarbures. Les black shales sont les précurseurs de la majorité des gisements évaporitiques intracontinentaux (Warren, 2000). Leur dépôt requiert la préservation de la MO, quelle soit d'origine marine ou continentale, pendant son transfert dans la colonne d'eau, et sa préservation dans des conditions anoxiques au cours de la diagenèse. Quatre principaux modèles de sédimentation des black shales ont été définis par Arthur et Sageman (1994) et sont représentés dans la Figure I-2 :

1) des bassins confinés de type Mer Noire, caractérisés par une importante zone anoxique et une forte productivité en H_2S ;

2) des bassins profonds en bordure continentale (Sud Californie) ou sur les talus ouest continentaux (zone d'upwelling côtier), caractérisés par une importante couche dysoxique ;

3) des bassins peu profonds stratifiés (estuaires, fjords, Mer Baltique ...), caractérisés par une superposition de deux couches d'eau oxiques de salinité différente ;

4) des zones côtières et intertidales (lagons ...), caractérisées par apports en sédiment très riches en MO.



Figure I-2 : Résumé des environnements marins modernes majeurs d'accumulation de la matière organique montrant : a) morphologie du bassin et bathymétrie, distribution des masses d'eau, position dominante de la limite redox, et climat dominant (la pluie sous le nuage indique précipitation > évaporation ; les serpentins derrière les nuages indiquent des vents offshore) ; b) macrofaune dominante rapportée aux parties pauvres en oxygène de chaque environnement ; c) caractéristiques de la matière organique associée à chaque environnement (teneur en carbone organique, indice d'hydrogène HI et origine) ; d) références clés pour chaque environnement. (Salpeteur, 2007 ; d'après Arthur et Sageman, 1994).

La minéralogie des black shales change en fonction de l'âge des gisements : plus le gisement est récent et plus les métaux semblent être intimement liés à des composés organiques (Loukola-Ruskeeniemi *et al.*, 2006 ; Salpeteur, 2006). Pendant la compaction et la diagenèse des sédiments, des eaux connées riches en chlore, bore et complexes organométalliques sont expulsées des sédiments anoxiques et migrent dans le bassin par l'intermédiaire des failles et de la porosité des roches. Les éléments et les métaux transportés par ces eaux sont ensuite redéposés au niveau de limites redox. Toutefois, si des conditions de métamorphisme (conditions de pression et température, PT) dépassent les conditions d'entrée dans la fenêtre à huile, environ 70°C vers 2km de profondeur dans un bassin sédimentaire classique, une partie de ces métaux s'échappe avec les hydrocarbures légers produits. Les teneurs résiduelles en métaux sont alors fixées par les sulfures ou les hydrocarbures lourds. La minéralogie et les textures des sédiments tendent à changer au cours du métamorphisme en

réponse aux variations de conditions PT. La taille des grains augmente et les textures primaires disparaissent avec le métamorphisme croissant.

I-1.2. Les rôles de la MO dans la genèse des concentrations métalliques

La MO présente dans les formations géologiques joue un rôle important dans la formation de gisements minéralisés. Six rôles majeurs ont été définis par Leventhal et Giordano (2000) : mobilisation, transport, concentration, réduction, oxydation et préservation des métaux. Elle facilite aussi l'exploration minière, en jouant un rôle d'agent de dispersion secondaire, élargissant ainsi les zones cibles et donnant une grande gamme d'informations et de données à exploiter pour la confection de modèles génétiques des dépôts minéralisés.

I-1.2.1. Apports des métaux

Le transport des métaux dans les formations riches en MO peut être assuré entre autres par les substances humiques (acides humiques, acides fulviques). Elles représentent la grande majorité des composés organiques présents dans les environnements riches en soufre (Wood, 1996). Les métaux s'associent à ces substances organiques pour former des complexes solubles (Gatellier et Disnar, 1989 ; Wood, 1996) au sein des fluides qui circulent dans les bassins sédimentaires. Les métaux sont liés à des complexes métal-humate (acides humiques ou fulviques), des analogues organiques simples (acétates, oxalates, phtalates), et majoritairement avec des ligands contenant O, N, S sur des sites chélatants plus ou moins spécifiques avec lesquels ils forment des liaisons fortes (Disnar et Sureau, 1990 ; Wood, 1996). Le rôle des substances humiques est cependant limité aux environnements de basse température, car à des températures supérieures à 100°C, les complexes acides humiques métaux sont facilement altérables.

I-1.2.2. Concentration

Le rôle des organismes vivants, notamment les bactéries et les plantes marines, n'est pas négligeable dans le processus de concentration des métaux. Par l'intermédiaire d'un mécanisme d'adsorption - assimilation, les bactéries peuvent en effet concentrer les métaux présents en solution dans les parois cellulaires ou les membranes biologiques (ex : *Bacillus subtilis*) et contribuer à des accumulations significatives (Gatellier et Disnar, 1989 ; Disnar et Sureau, 1990 ; Wood, 1996).

I-1.2.3. Réduction

La MO est présente dans de nombreux gisements de températures basses à modérées (< 300°C) au sein desquels elle participe activement à la réduction des sulfates en sulfures selon deux processus : (1) la sulfato-réduction bactérienne (BSR) en environnement de basses températures (T < 100°C) et/ou (2) la sulfato-réduction thermochimique (TSR) dans les environnements de plus hautes températures (125°C < T < 300°C) (Powell et Macqueen, 1984 ; Trudinger *et al.*, 1985 ; Goldstein et Aizenshtat, 1994 ; Machel *et al.*, 1995 ; Manzano *et al.*, 1997 ; Nöth, 1997). La TSR est considérée comme l'agent le plus actif de la réduction et de la précipitation des métaux sous forme de sulfures selon Leventhal et Giordano (2000).

Gatellier et Disnar (1988) ont réalisé des travaux de réduction de l'or par de la MO sédimentaire d'origine ligneuse, qui ont permis de définir des mécanismes et des paramètres cinétiques liés à la réduction de l'or, et de montrer que la réduction pouvait être très rapide à température ambiante. D'autre part, lors d'une étude des charbons du prospect de Viges (Creuse, France), Gatellier et Disnar (1989) ont montré que des sulfures étaient intimement liés au kérogène. Cette association organo-minérale suggère que la MO aurait participé à la création de l'environnement réducteur favorable à la précipitation et au dépôt de la minéralisation sulfurée.

Très souvent, les métaux sont transportés sous différents types de complexes (chlorures, sulfures, organiques) dans les fluides hydrothermaux. La percolation de ces fluides à travers des couches riches en carbone organique provoque des modifications des conditions redox (Gatellier et Disnar, 1989 ; Wood, 1996) ou des complexations chimiques (Wood, 1996) au contact fluide - encaissant. Les différentes formes ioniques des métaux sont alors réduites ou complexées par la MO, précipitées et déposées. Dans ces contextes, l'or peut par exemple précipiter sous forme de particules colloïdales fines piégées dans le substrat organique (Gatellier et Disnar, 1989).

I-1.2.4. Oxydation de la MO

Des investigations par absorption infrarouge sur de la MO, extraite de calcite secondaire prélevée dans le gisement de cuivre du Zechstein en Pologne, ont montré la présence : d'alcanes, alcènes, hydrocarbures aromatiques, alcools et phénols, cétones, esters, groupes associés à N, carbonyles métalliques et autres composés organiques (amines, composés organo-soufrés, ...) (Kucha, 1981).

Une approche à la microsonde électronique, couplée à de la microscopie à absorption infrarouge, a mis en évidence le lien entre une minéralisation à métaux précieux et les processus d'oxydation ou auto-oxydation de la MO dans le Kupferschiefer (Kucha, 1981), ce dernier processus correspondant à un phénomène lent d'oxydation d'après Waters (1963). Le processus est catalysé par les ions des métaux de transition (Fe, Cu, Mn, V, Ni, Co) et peut être accéléré dans certains cas par les radiations produites par l'uraninite quand elle est présente dans le kérogène. L'auto-oxydation catalysée du kérogène s'est probablement produite à pH \approx 7 grâce à la formation d'acide carbonique, alors que les alliages de métaux précieux se seraient déposés à pH > 7, dû à l'apport d'eaux salines (Ca²⁺, SO₄²⁻, Cl⁻, HCO₃⁻, K⁺, Na⁺) oxydantes dans le gisement de cuivre du Zechstein.

I-1.3. La métallogénie des black shales

Les black shales représentent, du point de vue de leurs propriétés chimiques, un environnement particulièrement approprié pour le piégeage de minéralisations variées. Les boues riches en MO (= black shale) deviennent un réservoir des éléments traces et du soufre pendant la sédimentation. Elles sont le siège du piégeage d'une très grande variété d'éléments (Salpeteur, 2006) :

- des métaux de base : Cu, Pb, Zn, Ni, ...
- des métaux précieux : Au, Ag, Eléments du Groupe du Platine (EGP), ...
- des éléments rares : W, Sn, U, Ge, Se, Re, Mo, Tl, V, REE (Terres Rares), ...
- d'autres matières premières : graphite, phosphate, ...

Les métaux accumulés n'atteignent cependant des concentrations économiquement valorisables que dans des conditions très particulières, par exemple quand les sédiments sont enrichis en métaux par une activité hydrothermale sous-marine.

Les gisements d'importance économique se sont formés grâce à des processus de remobilisation diagénétiques, métamorphiques ou par des infiltrations sous des conditions tectoniques et structurales favorables. La plupart de ces gisements sont de type polygénétique.

La métallogénie des environnements anoxiques donne des informations sur les gisements génétiquement associés à des black shales. Ces informations sont brièvement résumées ci-après, dans une revue générale des processus menant à la formation de ce type de minerai (Figure I-3). La minéralisation dans les black shales, métamorphisées ou non, est très souvent connectée aux processus suivants : magmatisme, sédimentation, diagenèse, métamorphisme et altération supergène.



Figure I-3 : Représentation schématique de la métallogénie des environnements anoxiques. Les flèches indiquent les processus contribuant à l'origine des minerais. 1- Adsorption et précipitation à partir de l'eau de mer ; 2- Remobilisation des métaux par des circulations d'eaux et de saumures ; 3-4- Apports de métaux exhalatifs sous-marin ; 5- Remobilisation des métaux dans les black shales à cause d'un évènement métamorphique ; 6- Black shales comme source de métaux ; 7- Black shale comme environnement d'accueil pour les minerais métamorphiques ; 8- Remobilisation des métaux par des processus magmatiques ; 9- Black shales comme source de minéralisation dans les processus post-magmatiques hydrothermaux ; 10- Processus d'infiltration. (d'après Kribek, 1991 *in* Loukola-Ruskeeniemi *et al.*, 2006).

I-2. Les black shales du Kupferschiefer

I-2.1. Contexte général

Le Kupferschiefer¹ est une formation sédimentaire qui s'est mise en place au rythme des variations eustatiques affectant la mer du Zechstein, qui recouvrait le nord de l'Europe, au Permien. Il s'étend de l'Est de la Grande Bretagne jusqu'en Pologne, et traverse toute l'Allemagne (Figure I-4). La formation du Kupferschiefer *sensu lato* représente une épaisseur de 3 à 5 m, se développant en général dans des grès, des black shales et de la dolomie (Figure I-5). Elle est insérée dans une séquence sédimentaire globale de plusieurs centaines de mètres d'épaisseur, qui se compose de la base vers le sommet (Figure I-5) : de conglomérats, de grès volcaniques blancs (Weissliegendes) puis de grès éoliens fins rouges (Rotliegendes) parfois surmontés d'un niveau dolomitique appelé « boundary dolomite », de black shales, et d'une

¹ Le terme « Kupferschiefer » signifie littéralement « shale lié à du cuivre » et provient de la nomenclature allemande de l'exploration minière du cuivre. Il est utilisé pour décrire les shales situés à la base des carbonates du Zechstein, mais aussi par abus de langage, tout le niveau contenant la minéralisation.

série évaporitique constituée de roches carbonatées à la base (dolomite, calcaire), puis d'évaporites (halite, gypse). Au sens strict, le Kupferschiefer représente une fine couche de black shale (Figure I-5) épaisse en moyenne de 80 cm (Maynard, 1983), contenant en moyenne 7 à 8% de C_{org} principalement d'origine marine et des concentrations en métaux très importantes : notamment 7,1% de Cu en moyenne (Piestrzyński et Sawlowicz ; 1999) et jusqu'à plus de 39,1% pour le Cu par endroit (Kucha *et al.*, 1993 ; Kucha et Przybylowicz, 1999).

Ce dépôt suscite donc un intérêt majeur du fait des fortes teneurs en métaux qu'il contient (Cu, Pb, Zn, Ag, \pm Au, EGP, ...). C'est un gisement reconnu à Cu-Pb-Zn de taille mondiale qui a été exploité pendant près de 800 ans (Schreck *et al.*, 2005) dans le Mansfeld (Allemagne), et qui est encore exploité dans l'Ouest de la Pologne (Lubin, Sieroszowice-Polkowice, Rudna) pour le cuivre, l'argent, le plomb et l'or notamment. La minéralisation d'intérêt économique est observée sur une épaisseur d'environ 2 à 3m, répartie dans les grès, les black shales et la dolomie.

Cette formation a été très étudiée depuis 50 ans, notamment par les allemands et les polonais, à des fins d'exploration minière. Les multiples études menées sur le Kupferschiefer ont permis une meilleure compréhension de son mode de genèse, l'identification des porteurs de métaux qu'ils soient organiques ou minéraux, et de préciser le rôle que la MO a pu jouer durant toute la durée de la mise en place du dépôt.



Figure I-4 : Cuivre des Shales Permien - Carte de l'extension actuelle des dépôts marins du Zechstein en Europe Centrale. 1) limite actuelle ou probable des dépôts du Zechstein ; 2) ligne limitant au nord l'aire prise pour le calcul de la superficie couverte par les shales ; 3) principales zones cuprifères. D'après J. Wyzykowski, 1971 et J. Rentzsch, 1974.



Figure I-5 : Colonne stratigraphique du Kupferschiefer polonais, mine de Lubin. D'après Loukola-Ruskeeniemi *et al.*, 2006.

I-2.2. Conditions de dépôt et évolution du bassin du Kupferschiefer

I-2.2.1. Origine de la MO

Trois grands types de MO, peuvent être discriminés en fonction de paramètres géochimiques tels que l'indice d'hydrogène (IH en mg HC/g COT) et l'indice d'oxygène (IO en mg CO_2/g COT) fournis par la pyrolyse Rock-Eval (Figure I-6):



le type I, caractérisé par un fort IH et un IO faible, représente des MO d'origine lacustre riches en lipides (e. g. algues botryococcus);

le type II, caractérisé par un IH
intermédiaire et un IO faible, représente
des MO d'origine marine,
phytoplanctonique ;

- le type III, caractérisé par un IH faible et un IO fort, représente des MO

d'origine continentale riches en composés ligno-cellulosiques (végétaux supérieurs).

Selon Sun et Püttmann (1997), les données géochimiques sur la MO des carbonates du Zechstein replacées dans un diagramme IH vs IO (Espitalié *et al.*, 1985), indiquent que la matière organique est de type III. En revanche, la MO des black shales du Kupferschiefer est plutôt de type II à III. D'après la géologie régionale, les carbonates du Zechstein étant déposés en environnement marin, son kérogène devrait être de type II. Une des raisons probables pour laquelle la MO paraît de type III, est une altération de la MO durant la sédimentation et/ou la diagenèse précoce, avec une contribution du carbonate des dolomies, très pauvres en MO, à l'IO (Katz, 1983). Une augmentation de la proportion des apports terrigènes lors de la mise en place des carbonates du Zechstein ne peut cependant pas être exclue.

La MO présente dans les échantillons des zones minéralisées proches de la Rote Fäule (front d'oxydation), se place dans le champ des kérogènes de type III. En revanche, la MO des échantillons de la zone riche en Pb-Zn se situe près du chemin typique de maturation du kérogène de type II. Cette différence de chemin de maturation, par rapport à un kérogène de type II, fut initialement interprétée comme étant liée à la présence de quantités variables de détritus de plantes terrestres dans le Kupferschiefer par Wolf *et al.* (1989). Finalement, elle s'avère être le résultat d'un processus d'altération oxydative induit par la Rote Fäule (Bechtel *et al.*, 2002).

L'étude du δ^{13} C de la MO du Kupferschiefer confirme ces différents points. En effet, sur l'ensemble du gisement, il varie entre –24 et –29‰ de la base vers le sommet des formations étudiées, ce qui correspond à des valeurs caractéristiques du carbone organique ancien (Paléozoïque ou plus jeune) produit par le phytoplancton et les bactéries photosynthétiques, avec une contribution mineure de plantes supérieures terrestres (Bechtel *et al.*, 2001, 2002).

La diminution du δ^{13} C qui accompagne celle des teneurs en C_{org} vers le sommet des black shales a été attribuée à des variations du type d'apport de MO (Middelburg, 1991). En effet, la MO terrigène est caractérisée par des valeurs δ^{13} C d'environ –26‰ alors que la composition isotopique du plancton marin récent s'étend de –21 à –18‰ (Degens, 1969). La diminution de –24 à –29‰ de la base vers le top du profil pourrait donc refléter une augmentation des apports terrigènes pendant le dépôt du Kupferschiefer. Une variation majeure dans le type d'apport de MO pendant la sédimentation du Kupferschiefer est toutefois peu probable (Püttmann *et al.*, 1989, 1990). Cette variation est en fait attribuée à la proximité de la Rote Fäule à la base du profil (Sun et Püttmann, 2001).

I-2.2.2. Environnement de dépôt

Au cours de la sédimentation du Kupferschiefer, l'environnement de dépôt s'est modifié. La distinction des caractéristiques de ces environnements (marin oxygéné ou euxinique ; eau douce) a été étudiée par de nombreux auteurs par l'intermédiaire de différents rapports (C_{org}/S , V/Cr) et diverses relations (S vs C_{org} , Fe vs C_{org} , $\delta^{13}C_{carb}$ vs C_{org}).

Selon Berner (1984), il existe une bonne corrélation entre le carbone organique et le soufre de la pyrite, notamment parce que dans les environnements riches en MO, les pyrites précipitent par processus de sulfato-réduction bactérienne (BSR). D'une manière générale, les valeurs du rapport C_{org}/S sont : voisines de 2,8 dans les sédiments marins, supérieures à 2,8 dans les sédiments lacustres et inférieures à 2,8 dans les sédiments euxiniques. Selon Sun et Püttmann (1997) ou Bechtel *et al.* (2001), sur l'ensemble d'un profil, le rapport C_{org}/S indique que la quasi totalité des échantillons se sont déposés sous des conditions marines normales à euxiniques. A la base d'un profil étudié par Bechtel *et al.* (2001), une valeur de C_{org}/S très élevée (\approx 7,59) pourrait être attribuée à une sédimentation de MO très abondante associée à de faibles teneurs en Fe en conditions euxiniques, le manque de Fe réactif limitant la

précipitation des sulfures dans ces environnements (Leventhal, 1983). Dans la section centrale, le rapport C_{org}/S a une valeur moyenne de 2,61 conforme à une sédimentation en environnement marin normal. Vers le sommet des black shales, il est inférieur à 1,6 indiquant un dépôt du Kupferschiefer et des carbonates du Zechstein sous des conditions semi euxiniques.

En combinant ces données dans des diagrammes de corrélation S vs C_{org}, Fe vs C_{org}, Sun et Püttmann (1997) et Bechtel *et al.* (2001) ont observé que les teneurs en Fe, S et C_{org} se corrèlent positivement sur presque l'ensemble du profil (Figure I-7). Selon Berner (1984), une telle relation va dans le sens d'un contrôle majeur de la disponibilité de la MO pour la formation de la pyrite par BSR dans les sédiments marins normaux (non euxiniques), où les sulfates dissous et les minéraux de fer sont abondants. A la base du profil, le processus est différent, avec des teneurs en C_{org} extrêmement élevées. Les teneurs élevées en carbone organique signalent qu'au début du dépôt du Kupferschiefer, le C_{org} était en excès et que la formation de la pyrite était limitée par la disponibilité du Fe ou par celle du SO₄²⁻ (Sun et Püttmann, 1997 ; Bechtel *et al.*, 2001).



Figure I-7 : Diagrammes de corrélation des teneurs en soufre total en fonction (a) du Corg et (b) des teneurs en fer total. Les numéros indiqués représentent la position de l'échantillon dans le profil, 1 = base du profil jusqu'à 13 = sommet du profil. D'après Bechtel *et al.* (2001a).

Le diagramme de corrélation $\delta^{13}C_{carb}$ vs C_{org} (Figure I-8) confirme la mise en place du Kupferschiefer en environnement marin normal. La diminution de la teneur en C_{org} (15,7 à 0,6 %) s'accompagne d'une augmentation du $\delta^{13}C_{carb}$ (-3,9 à 4,1 ‰) de la base vers le sommet, les valeurs de δ^{13} C positives des carbonates du Zechstein reflètent leur sédimentation en milieu marin.



Figure I-8 : Diagramme de corrélation des valeurs de $\delta^{13}C_{carb}$ vs teneurs en C_{org} dans les échantillons du Kupferschiefer du bassin de Sangerhausen. D'après Bechtel *et al.* (2001a).

Le rapport V/Cr est considéré comme un bon indicateur paléoenvironnemental des environnements de dépôt (Stribrny et Puchelt, 1991). Un rapport inférieur à 2 correspondant à un dépôt en conditions oxydantes et un rapport supérieur à 2 à un dépôt en conditions anoxiques/euxiniques. Le rapport V/Cr est supérieur à 2 dans les black shales, indiquant qu'ils se sont déposés en conditions anoxiques/euxiniques. Les carbonates sus-jacents, quant à eux, montrent des valeurs inférieures à 2 indiquant un dépôt en environnement marin oxydant. Les valeurs supérieures à 4 de l'extrême base du profil, imposent des conditions strictement anoxiques/euxiniques au début du dépôt du Kupferschiefer (Sun et Püttmann, 1997), à moins que du V ait été introduit lors du dépôt de la minéralisation. Les teneurs en vanadium sont souvent corrélées avec le carbone organique, ce qui est compatible avec une accumulation de V par la MO pendant la sédimentation (Breit et Wantly, 1991) ou encore pendant la diagenèse précoce (Vine et Tourtelot, 1970).

I-2.2.3. Evolution thermique du bassin

L'étude du pouvoir réflecteur de la vitrinite (R_r) peut être utilisée pour estimer les températures maximales d'enfouissement des séries sédimentaires, par exemple grâce à une relation entre la température et le R_r telle que celle définie par Quigley *et al.* (1987). Parmi les

autres outils qui peuvent être utilisés pour étudier l'évolution thermique d'un bassin sédimentaire, on peut citer l'indice des méthylphénanthrènes (MPI 1) défini par Radke (1988).

Dans le bassin de Sangerhausen en Allemagne, la valeur moyenne de la réflectance de la vitrinite dans le Kupferschiefer est de 0,82%, les valeurs étant comprises entre 0,80% et 0,95% du sommet vers la base. L'étude des valeurs de R_r et du MPI 1 sur l'ensemble d'un profil a permis à Sun et Püttmann (1997, 2000) et Bechtel *et al.* (2001), grâce à la relation température - R_r , de déterminer des paléo températures maximales d'enfouissement dans le Kupferschiefer de l'ordre de 120-130°C.

I-2.2.4. Modification des conditions redox

Des paramètres tels que la réflectance de la vitrinite (R_r), l'indice des méthylphénanthrènes (MPI 1), les paramètres géochimiques IH, IO et Tmax, le rapport $\delta^{13}C$ de la matière organique, le rapport des phénanthrènes par rapport aux méthylphénanthrènes (Ph/ Σ MePh), sont aussi autant d'indicateurs sensibles aux variations de conditions redox.

Les valeurs de R_r évoluent de 0,80% à 0,95% vers la base du Kupferschiefer, alors que MPI 1 varie de 0,73 à 0,48. L'augmentation du paramètre Rr et la diminution de MPI 1 vers la base du profil peut s'expliquer par la percolation de fluides oxydants, qui sont connus pour leur capacité à altérer le kérogène (Sun et Püttmann, 1997).

La percolation de fluides hydrothermaux influe aussi sur la composition de la MO soluble des sédiments. Les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques alkylés étant plus réactifs à l'oxydation que les hydrocarbures aromatiques, une baisse relative des méthylphénanthrènes par rapport aux phénanthrènes est observée (Püttmann *et al.*, 1988, 1989). Ceci se traduit par une baisse de MPI 1 et une hausse du rapport Ph/ Σ MePh, montrant l'oxydation de la base du profil (Sun et Püttmann, 1997).

La diminution du paramètre IH vers les faciès oxydés de la Rote Fäule traduit une perte en hydrogène de la MO. Cette baisse a été expliquée comme le résultat d'une altération oxydative du Kupferschiefer par le front d'oxydation (Püttmann *et al.*, 1990 ; Sun *et al.*, 1995 ; Bechtel *et al.*, 2002). Ce phénomène de dégradation de la MO par des eaux salines oxydantes se traduit aussi par l'augmentation des valeurs de Tmax dans et à proximité immédiate de la Rote Fäule. Plus on s'éloigne de cette zone, plus le Tmax diminue et plus les valeurs d'IH augmentent ce qui traduit une moindre altération.

La relation entre l'enrichissement en ¹³C de la matière organique, la zonation des métaux, et la distance par rapport à la Rote Fäule, argumentent pour une libération préférentielle des constituants organiques riches en ¹²C pendant la compaction des sédiments,

par migration des hydrocarbures formés pendant la diagenèse, et pendant l'altération oxydative de la MO, comme l'indique la géochimie organique globale (Bechtel *et al.*, 2002). L'oxydation du Kupferschiefer a provoqué une perte de n-alcanes à chaînes moyennes à longues de la MO, accompagnée de réactions de déméthylation des hydrocarbures aromatiques (Püttmann *et al.*, 1989, 1990 ; Bechtel *et al.*, 2000, 2001b). Des expériences de simulation thermique en laboratoire menées par Arneth et Matzigkeit (1986), ont montré que les groupes méthyles et les atomes de carbone à liaisons C-H sont des sites préférentiels à ¹²C dans les substances organiques. De plus, selon Hoefs (1987) les n-alcanes font partie des composés isotopiquement les plus légers de la MO. Conformément à cela, à proximité de la Rote Fäule la MO résiduelle du Kupferschiefer est enrichie en ¹³C. Cet enrichissement souligne l'oxydation de la MO qui a accompagné le processus de minéralisation, celui-ci ne pouvant pas seul causer la perte en ¹²C (Bechtel *et al.*, 2002).

Bechtel *et al.* (2002) se sont intéressés au comportement du δ^{13} C des carbonates du Kupferschiefer. Ils ont constaté que l'enrichissement de la MO en ¹³C vers la Rote Fäule s'accompagnait de valeurs plus négatives du δ^{13} C_{carb}. Cette corrélation négative entre δ^{13} C_{org} et δ^{13} C_{carb} indique une formation des carbonates à partir du CO₂ isotopiquement léger produit par l'oxydation de la MO.

I-2.2.5. Lien entre la MO et la minéralisation

L'étude de la MO est susceptible de fournir des informations sur les processus de mise en place des sulfures. Les valeurs de R_r sont indirectement indicatrices du processus mis en jeu pour la précipitation des sulfures. Ainsi, la MO du bassin de Sangerhausen possède un R_r moyen de 0,82%, une valeur plus élevée (0,95%) étant observée à la base (Sun et Püttmann, 1997). Selon la relation température/Rr de Quigley *et al.* (1987), le maximum théorique de température atteint dans le Kupferschiefer aurait donc été de l'ordre de 130°C. Cette température a pu permettre la mise en place de la minéralisation à la faveur d'un développement de sulfato-réduction thermochimique (TSR), ce processus pouvant, d'après Krouse *et al.* (1988) et Machel *et al.* (1995), se produire à des températures minimum de 100-140°C.

Dans la partie basale du profil étudié par Sun et Püttmann (1997), la MO ne présente pas de texture et est assimilée à des bitumes. Elle présente un pouvoir réflecteur de 0,8 à 1,2%. Elle s'observe en remplissages de pores et fractures. Dans le milieu et au sommet du profil les valeurs de R_r qui sont inférieures à 0,7% correspondraient à des migrabitumes (Landis et Castaño, 1995). Selon Machel (1989), la sulfato-réduction bactérienne (BSR) se produit pendant la sédimentation et la diagenèse précoce, jusqu'à des températures d'environ 85°C, équivalentes à des valeurs de R_r de 0,2-0,3%. Considérant le temps de formation des migrabitumes ($R_r > 0,3\%$) et des pyrobitumes ($R_r > 0,7\%$), les sulfures ne pourraient pas s'être formés par BSR sous une température d'environ 130°C ($R_r = 0,9\%$) dans le bassin de Sangerhausen (Sun et Püttmann, 1997, 2000).

Des observations au microscope électronique à transmission (MET) ont permis de remarquer l'absence de pyrites framboïdales dans les sections fortement minéralisées. Dans ces zones, de nombreux autres sulfures apparaissent en remplissage de fractures et pores. Ce remplissage de sulfures s'est mis en place après la formation des pyrobitumes (ou migrabitumes), car les pyrobitumes sont remplacés par ces sulfures (Sun et Püttmann, 1997).

L'étude des données de géochimie moléculaire a mis en évidence des relations entre les fractions hydrocarbonées et la minéralisation telles que l'évolution du rapport Phénanthrène/Me-phénanthrènes évoqué précédemment. Sun et Püttmann (2000) ont remarqué, vers la base des black shales, que les n-alcanes à longue chaîne (n- C_{12} à n- C_{38}) sont de moins en moins abondants et que leurs homologues à chaîne plus courte sont plus abondants, alors que les teneurs en Cu augmentent. Cette modification qualitative de distribution des n-alcanes et sa relation avec les variations de la teneur en Cu, indique que la perte des longues chaînes d'alcanes vers la base de la section est bien associée à la formation des sulfures de cuivre. Le plus probable est que les alcanes aient servi de donneur d'hydrogène à la TSR pour réduire le SO_4^{2-} en H_2S , requis pour la précipitation des sulfures de Cu (Sun et Püttmann, 2000).

Sun et Püttmann (2000) ont également observé un enrichissement en hydrocarbures poly-aromatiques soufrés (S-HAP) avec l'augmentation des teneurs de cuivre, indiquant un lien probable entre le processus de minéralisation en cuivre et la sulfuration des hydrocarbures. Alternativement, les S-HAP du Kupferschiefer pourraient être issus des niveaux du Carbonifère sous-jacents, en supposant que les eaux salines ayant circulé dans le bassin aient transporté le cuivre et les S-HAP en même temps (Püttmann et Goßel, 1990).

I-2.3. Minéraux identifiés dans le minerai

I-2.3.1. Dans les black shales

Les black shales sont essentiellement constitués d'argiles du type illite, 0,3 à 30% de MO formant par endroit des lentilles de charbon sapropélique, des carbonates riches en Fe (calcite et dolomite), avec parfois de la glauconite (phengite), du quartz et des feldspaths détritiques, de la

pyrite framboïdale, des phosphates de calcium, et des lentilles de sulfures de cuivre développées en remplacement de la matrice des black shales. Le nombre de métaux piégés dans cette formation est impressionnant. La répartition des métaux n'est cependant pas homogène : les teneurs en métaux (Cu, Pb, Zn, V, Mo, Ni, Co, As, Ag et parfois Hg, Au, U) les plus importantes sont observées à la base des black shales (Kucha et Przybylowicz, 1999), là où les teneurs en MO sont en général les plus importantes. Les minéraux intéressants les plus communs sont : chalcocite, digénite, covellite, bornite, chalcopyrite, pyrite, énargite $-Cu_3AsS_4$ -, tennantite, Ag natif, stromeyerite, galène, sphalérite, cobaltite-gersdorffite – (Co, Ni)AsS-, castaingite -CuMo₂S₅-(Piestrzynski *et al.*, 2002).

I-2.3.2. Dans la matrice argilo-organique

La matrice argilo-organique des black shales est constituée de grains micrométriques d'illite et de montmorillonite, mélangées avec du quartz détritique et des phosphates de Ca. Elle peut englober des agrégats minéraux (Au natif, covellite, arséniures de Pd-Ni-Co, castaingite, sulfures de Bi, TiO₂) avec parfois d'autres métaux associés tels que : U, Fe, V, Zn, Zr, Rb (Kucha *et al.*, 1993).

Selon Kucha et Przybylowicz (1999), la matrice des black shales est enrichie en éléments tels que V, Fe, Co, Ni, Cu, As et Mo ; V et Ni sous forme d'étioporphyrines, et un peu de Pt-Pd-Au (Au sous forme d'électrum ou dans des arséniures de Pd ; Pd dans des arséniures et arséniates ; Pt dans arséniures de Pd-Au, oxydes ou arséniates). Les éléments comme Pd, Pt et As peuvent être liés aux kérogènes, Au aux bitumes ou en micro-inclusions d'or métallique, alors que la présence d'uranium dépend des micro-inclusions de thucholite, uraninite ou brannérite.

I-2.3.3. Dans le niveau à thucholites

Le niveau de thucholites a été observé à la base des black shales, mais n'est présent que très localement. Les thucholites correspondent à une mixture d'hydrocarbures, de sulfures et d'uraninite UO₂. Dans la matrice, les éléments majeurs sont l'uranium et le silicium, avec des teneurs plus ou moins importantes en palladium, platine et or (Kucha et Przybylowicz, 1999). La présence d'uraninite est responsable de fortes radiations γ auxquelles l'or est souvent rattaché (Kucha *et al.*, 1993).

L'or forme des composés spécifiques et des inclusions métalliques submicroscopiques (Kucha et Przybylowicz, 1999). Il est présent dans les thucholites sous forme de solution solide continue Ag-Au (électrum) ou en trace dans les arséniures de Pd ou Ni-Co, les tellurures, associé à la MO comme composé organo-métallique et petites inclusions dans les lentilles de phosphates de Ca-Fe. Selon Kucha *et al.* (1993), la présence de l'or dans le niveau à thucholites est contrôlée par la limite entre la Rote Fäule et la zone réduite à sulfures. Le palladium se retrouve sous forme d'arséniures ou sulfo-arséniures de Ni ou Co associés à de la MO, alors que le platine est lié à la MO (Kucha *et al.*, 1993).

Dans le niveau à thucholites, d'autres métaux et minéraux sont observés, notamment de l'or natif, des sulfures et séléniures de bismuth, de la brannérite (U, Ca, Ce)(Ti, Fe)₂O₆, des inclusions de composés à Ni-Pt fixés à des noyaux pyrroliques déjà associés à du plomb, de la clausthalite –PbSe- ou en substitution dans des sulfures de Cu-Bi (Kucha *et al.*, 1993 ; Kucha et Przybylowicz, 1999).

I-2.3.4. Dans la Rote Fäule

La Rote Fäule est un faciès de roches stériles colorées de rouge par les oxyhydroxydes de fer : hématite -Fe₂O₃-, goethite -FeO(OH)- et lépidocrocite -FeO(OH)-. Elle est légèrement discordante par rapport à la stratigraphie du dépôt (3 à 4° maximum). Elle se situe en limite du minerai riche en sulfures (pyrite à Cu-Pb-Zn) et s'est mise en place sous ou dans les black shales.

Par endroit, des taches d'hématite sont présentes dans la zone à Cu, en limite de la Rote Fäule à sulfures. Celles-ci sont caractérisées (Kucha et Przybylowicz, 1999) par :

 (1) des intercroissances en forme de petits vermicules (= myrmékites) d'hématite dans les bordures des grains de chalcocite, bornite, digénite et chalcopyrite;

(2) un remplacement de minéraux ferreux formant la roche (calcite, dolomite, micas, glauconite, phosphates) par des sulfures;

(3) de l'hématite recoupant des veinules de chalcopyrite, recoupant elles-mêmes le niveau principal à sulfure de cuivre. Les sulfures à Cu-Fe sont alors substitués par l'hématite et la goethite, accompagnés d'une génération simultanée de covellite. Ce processus est associé à une introduction de clausthalite, Au métal, arséniures de Pd et arséniates;

(4) des paragenèses à gypse – hématite - nicollite ((NiAs)-Ag) remplissant les fractures dans les grès, la « boundary » dolomite et les shales. L'hématite forme des halos extensifs autour des fractures.

I-2.3.5. Dans la zone de transition

Le long de l'interface redox, au niveau de la limite entre influences oxydantes et réductrices, se produisent des variations de conditions physico-chimiques qui permettent la précipitation de divers métaux et minéraux (Kucha et Przybylowicz, 1999).

Du côté réduit de l'interface, il est possible de constater l'existence de : covellite, arséniures de Ni-Co, castaingite, sulfures de Cu-Bi, Bi natif, graphite, électrum, nombreux arséniures de Pd et parfois de thucholite. Du côté oxydé en revanche, la minéralisation est différente. Elle est composée : d'hématite, Au natif, alliages Au-Pd ou Au-Pb, Pb natif, clausthalite, sobolevskite –PdBi-, arséniates de Pd (PdAsO₄ et Pd₂AsO₄), kérogène relique, et de traces de covellite et chalcopyrite.

Dans la zone dite de transition, à l'interface redox, dans la mine de Lubin-Sieroszowice, Piestrzyński *et al.* (2002) ont décrit une paragenèse minéralisée avec de nombreux sulfures (covellite, chalcocite, bornite, chalcopyrite, tennantite, digénite, yarrowite -Cu₉S₈-, spionkopite –Cu_{1,4}S- et galène), de l'or natif, de l'électrum, de l'or lié à du mercure, de l'hématite, avec parfois des arséniures de Pd-Co, du tetra-auricupride -AuCu- et de la clausthalite. Trois types de minéralisation à or ont été distingués dans la zone de transition :

(1) l'or en trace dans les minéraux à Ag-Cu;

(2) l'or présent sous forme d'électrum, associé à des thucholites (anomalie- γ), arséniures de Pd, alliages Pt-Au, sobolevskite, boracite -Mg₃B₇O₁₃Cl-, phosphates, sulfures de Bi et soufre natif;

(3) l'or très pur (95% Au) accompagné d'un peu de Pt-Pd, associé à l'électrum,l'hématite et la covellite, ainsi qu'à d'autres sulfures de Cu en plus petites quantités.

Des études menées au niveau de l'interface redox dans le Kupferschiefer, ont montré que : (1) les métaux de faible solubilité dans les saumures (Au, Pd, Pt, REE) étaient plus abondants dans la Rote Fäule et la zone de transition entre la Rote Fäule et le Kupferschiefer (Bechtel *et al.*, 1999 ; Oszczepalski *et al.*, 2002), et (2) les concentrations en métaux de plus forte solubilité (Ag, Cu, Pb, Zn, Co, Re) sont plus importantes dans le Kupferschiefer que dans la Rote Fäule (Bechtel *et al.*, 1999 ; Oszczepalski *et al.*, 2002).

I-2.3.6. Dans les roches carbonatées

Les roches carbonatées d'origine organogénique, représentées par les calcaires et les dolomies situés au-dessus des black shales, présentent des minéralisations à électrum, alliages Au-

Pt ou Au-Pb, sobolevskite, Pd natif, clausthalite, ankérite et glauconite lorsqu'elles se trouvent dans le faciès oxydé du front d'oxydation. Lorsqu'elles situent dans le faciès réduit, des quantités non négligeables de covellite, digénite, chalcocite ont été décrites (Kucha, 1981).

I-2.4. Mode de genèse du gisement

Le remplissage du bassin du Zechstein au Permien Supérieur fait suite à un long épisode d'altération continentale aboutissant au dépôt de grès rouges. Cette phase est caractérisée par la dégradation d'un manteau d'altérites, en partie latéritique, et le remplissage de paléochenaux fluviatiles importants, correspondant à la mise en place syngénétique de « red beds » à U, V et Pb-Zn. Commence ensuite la transgression de la Mer du Zechstein, dans un contexte de petits bassins charbonneux péricontinentaux et de lagunes (cf. Figure I-2_4), associée à un volcanisme aérien, qui forme, dans les biseaux transgressifs en marge continentale, des minéralisations stratiformes de fluorine et barytine. Suit enfin en plate-forme continentale, après le dépôt des black shales riche en MO d'origine marine lors du maximum transgressif, la séquence évaporitique de dolomie - calcite, anhydrite, halite du Zechstein.

Les minéralisations observées dans le gisement du Kupferschiefer se seraient mises en place en plusieurs étapes d'après des études menées dans le bassin de Sangerhausen en Allemagne (Sun *et al.*, 1995 ; Sun et Püttmann, 1997, 2000 ; Bechtel *et al.*, 2001a). La première étape est marquée par la précipitation de pyrites primaires, framboïdales ou automorphes, dans la matière organique pendant la sédimentation et/ou au début de la diagenèse précoce. Ces pyrites ont précipité à partir des ions Fe^{2+} présents dans l'eau de mer et de la production d'H₂S par réduction des sulfates marins par les bactéries sulfato-réductrices. Le processus de sulfato-réduction bactérienne (BSR) peut s'exprimer selon la relation suivante (Sun et Püttmann, 1997) :

$$2 \operatorname{CH}_2 O + \operatorname{SO}_4^{2^-} \to 2 \operatorname{HCO}_3^{-} + \operatorname{H}_2 S + \text{biomasse}$$
(1)

Les évaporites sus-jacentes aux black shales, et plus particulièrement la halite, se sont lentement dissoutes après leur dépôt au cours des processus diagénétiques, contribuant alors à un apport permanent de fluides riches en Cl⁻ et à la mise en place de circulations hydrothermales au sein du bassin. Les températures maximales de ces solutions ont été estimées à 130 - 140°C (Speczik et Püttmann, 1987; Osczepalski, 1999) d'après les paléo-températures maximales de 80 à 140°C atteintes durant le maximum d'enfouissement au Trias (Osczepalski, 1989; Piestrzyński et Wodzicki, 2000; Bechtel *et al.*, 2001b, 2002; Pasava *et al.*, 2003). A cette période, la profondeur estimée du Kupferschiefer était de 2000m (Jowett, 1987; Blundel *et al.*, 2003). Afin que ces fluides aient un pouvoir important de lixiviation et de transport des métaux, il était nécessaire en premier lieu qu'ils s'acidifient. Selon Warren

(1999), l'acidification des eaux hydrothermales fut une étape essentielle. Celle-ci s'est réalisée grâce à divers processus tels que l'oxydation de la pyrite, la décomposition de la MO, la présence d'acides humiques ou la précipitation de silicates magnésiens (smectites ou chlorites) dans la partie centrale du bassin du Zechstein (Kucha et Pawlikowski, 1986). Les circulations hydrothermales ont alors pu lessiver les charbons Carbonifère, les redbeds et les grès du Rotliegendes (détritus volcaniques) sous-jacents pour s'enrichir en hydrocarbures légers (CH₄, Jowett, 1992) et en métaux, qu'elles ont transportés sous forme de complexes chlorurés (Jowett *et al.*, 1987 ; Oszczepalski et Rydzewski, 1997). Ces fluides riches en métaux et réchauffés par le gradient géothermique jusqu'à des températures proches de 200°C dans les zones fracturées (Blundel *et al.*, 2003) ont percolé vers le haut de la séquence où l'épaisse couche de dolomie, qui constitue la base du niveau d'évaporites, a joué le rôle de barrière imperméable. Ces derniers se sont ainsi retrouvés piégés au-dessous, au niveau des black shales riches en MO et/ou des grès fins éoliens du Weissliegendes.

La teneur en MO non négligeable de 7 - 8% en moyenne et la proximité de ces formations avec les évaporites, créèrent un contexte favorable au développement de conditions réductrices. Lorsque les fluides sont arrivés au contact de cet environnement réducteur pendant la diagenèse, deux processus se sont mis en place pour permettre l'accumulation des métaux et notamment du cuivre :

1- le remplacement de la pyrite (PR) permet le remplacement du Fe de la pyrite par Cu pour former des sulfures de cuivre selon la relation simplifiée suivante (Haynes, 1986) :

$$2 \operatorname{FeS}_2 + 4 \operatorname{Cu}^+ + 3 \operatorname{O}_2 + 2 \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \rightarrow 2 \operatorname{Cu}_2 \operatorname{S} + 2 \operatorname{Fe}^{2+} + 2 \operatorname{SO}_4^{2-} + 4 \operatorname{H}^+$$
(2)

2- la réduction thermochimique des sulfates (TSR) permet la formation d'H₂S grâce à la réaction entre les hydrocarbures (HC), produits par la maturation thermique de la MO ou apportés par l'hydrothermalisme, et les sulfates présents initialement dans les fluides et/ou produits pendant la réaction (2), selon la relation simplifiée (Machel *et al.*, 1995) :

$$HC + SO_4^{2-} \rightarrow HC \text{ altérés} + \text{bitumes solides} + HCO_3^{-} + H_2S + \text{chaleur}$$
 (3)

L'H₂S ainsi formé est alors utilisé pour précipiter les métaux dissous dans les fluides sous forme de sulfures selon les réactions suivantes dans le cas du cuivre (Sun et Püttmann, 2000) :

$$H_2S + 2 Cu^+ \rightarrow Cu_2S + 2 H^+$$
$$H_2S + Cu^{2+} \rightarrow CuS + 2 H^+$$

La zone à l'interface entre les fluides « oxydants » et les black shales « réducteurs » est donc devenue le siège d'un changement de propriétés redox, se traduisant par la création d'un front d'oxydation appelé Rote Fäule. Ce dernier, qui est légèrement discordant, par rapport à la stratigraphie (de 3 à 4°) se caractérise : (i) par sa couleur rouge due à la présence d'oxy-hydroxydes de Fe (hématite et goethite), (ii) une minéralisation à métaux précieux (Au, Pt, Pd, Se), (iii) des sulfates (gypse), et (iv) un appauvrissement en MO lorsqu'il pénètre dans le niveau de black shale (Oszczepalski 1999 ; Piestrzyński *et al.* 2002). D'après Warren (1999), c'est le long maintien dans le temps de cette interface redox qui est à l'origine de la formation du gisement du Kupferschiefer.

I-2.5. Les mines de Lubin et Polkowice (Pologne)

I-2.5.1. Présentation

Les mines de Lubin et Polkowice appartiennent au gisement de black shales riches en MO et en métaux de base, notamment cuivre, du Kupferscheifer. Ces black shales couvrent près de 54.5% de la surface de la Pologne (Piestrzyński et Sawlowicz 1999). Ces deux mines se situent dans la partie sud-ouest de la Pologne entre deux structures géologiques importantes : le bassin Nord Sudétique et le pli monoclinal anté-Sudétique (Figure I-9). Elles font partie du plus grand gisement de cuivre d'Europe, qui est aussi l'un des plus grands du monde de par ses importantes réserves en cuivre : plus de 31Gt Cu et environ 80Mt Ag.



Figure I-9 : Carte géologique simplifiée du SW de la Pologne, localisation des mines de Lubin et Polkowice.

Le minerai, de type polymétallique laminé, se situe dans des formations sédimentaires, et se compose de minéralisations principalement sulfurées, à métaux de base (Cu, Pb, Zn,...) et à métaux rares et précieux (Au, Ag, EGP,...). L'activité minière est actuellement réalisée par KGHM Cuprum, principalement dans le pli monoclinal anté-sudétique à proximité de Lubin. L'activité minière a été abandonnée dans le bassin Nord Sudétique (mine de Konrad) pour des raisons économiques, et plus particulièrement en raison de la baisse des réserves.

Le gisement de Lubin a été découvert par des géologues polonais en 1967. Il se trouve dans la Province de la Silésie Inférieure entre les villes de Lubin et Glogow (Figure I-9). Cette zone s'appelle le District à Cuivre de Lubin-Glogow (LGOM). La minéralisation à Cu se rencontre à une profondeur de 600m au SW de la zone, jusqu'à 1200m dans la partie NE. Elle a été explorée jusqu'à une profondeur de 1600m, mais la profondeur actuelle d'extraction du minerai est comprise entre 600 et 1100m. La variation de profondeur du minerai résulte du pendage des couches (3-4° vers le NE). Les formations d'âge Paléozoïque et Mésozoïque plongeant vers le NE sont recouvertes par des formations d'âge Cénozoïque (Paléogène et Néogène) horizontales et d'environ 200m d'épaisseur.

I-2.5.2. Le niveau de black shale

La formation hôte du gisement de black shale est liée à la transgression de la mer du Zechstein. Les shales riches en cuivre ont une épaisseur faible, variable, comprise entre 30 et 60cm, rarement de plus de 1m (Figure I-10). Ils constituent des unités lithologiques cycliques qui incluent plusieurs faciès (cf. Figure I-5) : black shales, shales silteux gris foncé, shales dolomitiques silteux ou shales marneux (Loukola-Ruskeeniemi *et al.*, 2006).

Dans la majorité des zones, la séquence débute par des black shales bitumineux, à l'aspect huileux et avec une MO fine. Il s'agit d'une roche fragile, foliée et avec des marques de glissement à la surface des lamines. Cette roche possède les teneurs en C_{org} les plus élevées (> 10%) de la séquence, et une épaisseur d'environ 25cm au maximum.

Juste au-dessus se présentent en général des black shales silteux, avec des joints visibles plus fins à la base que vers le sommet de la séquence. Ce sont des roches noires plus compactes que les black shales bitumineux sous-jacents, possédant des teneurs en C_{org} plus faibles (< 10%), une lamination planaire discontinue et très fine (< 0,03mm) constituée de minéraux argileux et parfois de micrite. Les lamines sont séparées par une épaisse matrice constituée de minéraux stériles (carbonates, quartz, feldspaths,...), contenant des matières organiques, d'où l'apparence sombre de la matrice, et argileuses. La proportion de minéraux stériles dans la roche est supérieure à 70%. La teneur en détritus non dolomitiques (quartz,

feldspaths,...) est faible (> 10%). Il n'y a pas d'agrégats de quartz, de grains carbonatés ou de traces d'érosion, ni même de bioturbation, laissant supposer une probable anoxie du milieu de dépôt. Ce niveau a une épaisseur variable pouvant atteindre jusqu'à quelques dizaines de centimètres.

La partie supérieure de la séquence est composée de shales ou marnes dolomitiques silteux, possédant généralement de 5 à 7% de C_{org} et une lamination lenticulaire ou ondulée parallèle plus grossière (0,03mm à 0,06mm). La présence de joints est cependant moins marquée que dans le niveau inférieur. La couleur de cette roche est plus claire, dans les gris foncés à cause de moindres teneurs en MO. La part de la matrice sombre est plus faible que dans les shales silteux (50 à 70%). Une caractéristique majeure est la présence de granules carbonatées (0,05 à 0,15 mm de diamètre), composées d'une microsparite dolomitique ou de dolomite-calcite, agrégées dans les lamines carbonatées ou plus rarement dispersées dans la matrice sombre. L'épaisseur de ce niveau peut atteindre jusqu'à quelques dizaines de centimètres.

I-2.5.3. La minéralisation

La minéralisation se développe de la partie supérieure des grès rouge (redbed) d'âge Permien inférieur, jusqu'à la séquence marine carbonatée du Zechstein d'âge Permien supérieur au toit (Oszczepalski, 1999). L'épaisseur du minerai varie selon les zones considérées entre 0,5m et 20m. La partie la plus riche de ce minerai demeure néanmoins le fin niveau de black shale (Piestrzyński et Sawlowicz, 1999) déposé entre les grès de base et la séquence carbonatée sus-jacente (Figure I-10).

La minéralisation au sein du bassin du Zechstein est zonée (Figure I-10). Selon Bechtel *et al.* (2001c), trois zones de minéralisation sont reconnues dans les séries sédimentaires du Zechstein en fonction de leur éloignement par rapport à la Rote Fäule : une minéralisation à Cu/Ag, une minéralisation à Pb/Zn et une minéralisation pyritique « stérile ». Le gisement du Kupferschiefer au sens large est constitué d'une minéralisation dominante à sulfures de cuivre (chalcocite -Cu₂S-, covellite -CuS-,...), sulfures de Cu-Fe (bornite -Cu₅FeS₄-, chalcopyrite -CuFeS₂-,...), pyrite -FeS₂-, galène -PbS-, sphalérite -ZnS-, métaux natifs (Cu, Ag) et minéraux argentifères (ex : stromeyerite –AgCuS-). Cette minéralisation principale est accompagnée de sulfures mineurs, arséniures, sulfosels, thiosulfates, arséniates, alliages de métaux nobles (Au, Ag, Hg, Pb) (Piestrzyński *et al.*, 2002).



Figure I-10 : Section schématique de la série minéralisée du Kupferschiefer montrant la Rote Fäule oxydée, la zone de transition et la zonation des métaux en respectant les strates encaissantes. D'après Oszczepalski (1999).

I-2.6. Synthèse

Le Kupferschiefer, gisement sédimentaire polymétallique stratiforme riche en MO (7-8%), Cu (7%) et Ag (< 200ppm, données KGHM-Cuprum), s'est mis en place pendant la transgression de la mer du Zechstein au Permien. L'abondance de MO d'origine marine dans les black shales ainsi que la présence des évaporites du Zechstein à leur contact supérieur ont été des facteurs déterminant pour la mise en place du minerai. La dissolution des évaporites a permis : (i) la génération et la circulation de fluides dans le bassin sédimentaire, (ii) la lixiviation de métaux du substratum et des grès et (iii) leur transport. La MO a quant à elle contribué à la création d'un environnement réducteur favorable à la précipitation des sulfures, soit par BSR pendant la sédimentation et la diagenèse précoce, soit par TSR pendant la diagenèse plus tardive.

Le gisement du Kupferschiefer est polygénique. La minéralisation primaire, essentiellement pyritique (framboïdale ou automorphe), s'est développée dans la MO des black shales pendant la sédimentation et la diagenèse précoce par un processus de BSR. La minéralisation secondaire à sulfures de métaux de base (Cu, Pb, Zn, Ni,...) et précieux (Ag, Au, EGP,...), s'est mise en place sous l'action des processus de PR et TSR. La MO, et plus particulièrement les hydrocarbures produits par sa maturation, ont joué un rôle prépondérant dans la TSR, permettant la réduction en H₂S des sulfates produits par PR (cf. I-2.3.2) et présents dans les saumures, et la précipitation des métaux dissous dans les saumures sous forme de sulfures (chalcocite, bornite, galène...). Un front d'oxydation caractérisé par la présence abondante d'oxy-hydroxydes de fer, est observé par endroit. Il marque la limite entre les fluides chauds oxydants riches en métaux et le milieu réducteur. La minéralisation à sulfures de métaux de base est plutôt associée au faciès réduit, alors que les métaux précieux sont associés au faciès oxydé.

Même si l'origine polygénétique du gisement ne fait aucun doute, la minéralisation d'intérêt économique semble tout de même être essentiellement d'origine épigénétique.

I-3. Les schistes noirs de Talvivaara

I-3.1. Contexte général

Les schistes noirs de Talvivaara sont d'âge Protérozoïque (1,96 - 1,97 Ga). Ils sont associés à une ceinture ophiolitique appelée « Kainuu Schist Belt » (Loukola-Ruskeeniemi et al., 1991; Loukola-Ruskeeniemi, 1995; Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996). Cette ceinture est étroite et présente une vague forme de « S », de 200km d'extension en direction N-S et 40km de large en direction E-W (Einsalo et al., 2007). Les schistes noirs se localisent dans la zone de Kainuu-Outokumpu à l'Est de la Finlande, dans le Bouclier Fennoscandien, à la limite entre les terrains d'âge Archéen et Protérozoïque (Figure I-11), où ils peuvent être suivis sur des centaines de kilomètres. Les schistes noirs de cette zone et du Nord sont en général plus étendus, et plus riches en carbone, soufre et métaux lourds que ceux situés au Sud et à l'Ouest (Loukola-Ruskeeniemi, 1999). Dans l'Est de la Finlande, les schistes noirs riches en carbone et soufre se localisent dans la partie nord de la Carélie, située entre 0 et 100km à l'est de la suture entre le substratum Archéen et le domaine d'arc insulaire Svécofennien (1,93 - 1,80 Ga) à l'Ouest. Enclavés dans les métasédiments caréliens, de nombreux corps ophiolitiques de métaserpentinites et métapéridotites serpentinisées sont présents correspondant à des lherzolites, harzburgites et dunites. Ces roches ultrabasiques sont seuls ou associés à des roches gabbroïques ou basaltiques datées à 1,95-1,97 Ga (Loukola-Ruskeeniemi, 1999). Un de ces corps, le complexe ophiolitique de Jormua daté à 1,95 Ga, s'est formé en contexte d'ouverture océanique et s'est mis en place pendant un stage précoce de l'orogenèse Svécofennienne (Loukola-Ruskeeniemi, 1999). Les serpentinites d'Outokumpu, quant à elles, représentent des péridotites d'un manteau dunitique à harzburgitique et forment la base de plusieurs nappes chevauchantes majeures d'après la structure géologique régionale (Loukola-Ruskeeniemi, 1999).



Figure I-11 : Carte géologique générale de la zone de Kainuu - Outokumpu dans le Bouclier Fennoscandien. Districts à sulfures massifs : I = Outokumpu; II = Skellefte; III = Vihanti- Pyhäsalmi (gisement de Zn-Cu-Pb de Vihanti); IV = Aijala-Orijärvi; V = Bergslagen. Prospects de la ceinture schisteuse de Kainuu: 1 = Puolanka; 2 = Melalahti; 3 = Jormua, Lahnaslampi = mine de talc; 4 = schistes noirs à Ni-Cu-Zn de Talvivaara; 5 = Alanen; 6 = Pappilanmäki et Korpimäki; 7 = Ruukinsalo. Prospects et mines closes dans le district d'Outokumpu: 8 = Losomäki, Luikonlahti = mine de Co-Zn-Ni; 9 = Miihkali; 10 = Viurusuo; 11 = mine de Cu-Co-Zn de Kereti; 12 = Kaasila; 13 = Kalaton; 14 = mine de Cu-Zn-Co de Vuonos; 15 = Sukkulansalo, Horsmanaho = mine de talc; 16 = Kylylahti; 17 = Sola. (A) Lahnaslampi – Talvivaara, (B) Luikonlahti – Kokka, (C) Outokumpu – Kylylahti. D'après Airo et Loukola-Ruskeeniemi (2004).

I-3.2. Origine des schistes noirs de Talvivaara

I-3.2.1. L'environnement de dépôt

Approche géochimique

Zeibig *et al.* (1989) considèrent la concentration moyenne de bore (B) comme un indicateur de paléo-salinité dans les schistes noirs. Ils ont défini le rapport suivant :

$([B] / [Al_2O_3])*10^4$

Selon ces auteurs, les valeurs de ce rapport permettraient de définir trois types d'environnements de dépôt : (i) sédimentation continentale < 1; (ii) sédimentation marine > 1,7; et (iii) sédimentation en milieu saumâtre pour une valeur intermédiaire.

A Talvivaara, les teneurs en B sont supérieures à 100 ppm sur l'ensemble du gisement. Le rapport ([B] / $[Al_2O_3]$)*10⁴ moyen des schistes noirs, calculé par Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996), varie entre 2,4 et 4,8, confirmant ainsi une sédimentation en domaine marin.

Les valeurs de δ^{13} C mesurées dans les schistes noirs et les skarns par Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996) varient dans les deux faciès entre –24 et –27 ‰, ce qui, selon Schidlowski (1987), confirmerait une origine de la MO sédimentaire vraisemblablement dérivée d'algues eucaryotes. De plus, la pauvreté relative en cérium (Ce) de ces schistes noirs serait aussi considérée comme une autre caractéristique probable de sédiments déposés en milieu marin (Loukola-Ruskeeniemi, 1995).

Etude des EGP

Les teneurs en EGP normalisées aux chondrites (Figure I-12), mesurées par Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996) soulignent l'analogie des schistes noirs du Protérozoïque récent de Talvivaara, avec des black shales paléozoïques décrits en Chine et au Canada (Coveney *et al.*, 1992 ; Hulbert *et al.*, 1992) ainsi que des black shales protérozoïques de République Tchèque (Pasava, 1993). Les faibles teneurs en iridium (Ir) et le fort rapport Pd/Ir observés dans les schistes noirs, sont caractéristiques des laves en coussin que l'on peut rencontrer dans les zones d'épanchement actives, au niveau des planchers océaniques (Hertogen *et al.*, 1980), ce qui suggère une probable mise en place des schistes noirs en contexte d'ouverture océanique.



Figure I-12 : Evolution A- de Ir-Pt-Pd-Au des schistes noirs de Talvivaara (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996) et B- de Re-EGP-Au dans les niveaux de sulfures à Ni-Mo-As des black shales Cambrien Chinois (Coveney *et al.*, 1992), normalisés aux données de la chondrite C1 de Wasson (1985).

Degré de pyritisation

Le calcul du degré de pyritisation (DOP) effectué sur des roches anciennes permet de caractériser leur environnement de dépôt. Il est obtenu à partir de la relation suivante définie par Berner (1970):

$$DOP = [Fe_{pyrite} / (Fe_{pyrite} + Fe_{réactif}^{2})]$$

Selon Raiswell *et al.* (1988), il est possible de réaliser une classification des sédiments selon leur environnement de dépôt à partir de cette relation : (i) DOP < 0,42 correspondant à une sédimentation en milieu oxygéné, (ii) 0,46 < DOP < 0,80 à une sédimentation dans un milieu pauvre en oxygène, et (iii) 0,55 < DOP < 0,93 à un environnement de dépôt anoxique où l'H₂S était présent de manière temporaire ou permanente (milieu euxinique).

Dans le gisement de Talvivaara, le degré de pyritisation des schistes noirs et des skarns varie de 0,56 à 0,99, suggérant un environnement de dépôt anoxique à euxinique (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996). Il existe toutefois une inconnue majeure : l'impact du

² Le fer réactif correspond au fer soluble dans HCl.

métamorphisme et/ou d'apports hydrothermaux qui auraient pu influer sur la quantité de Fe disponible et donc sur le degré de pyritisation (Loukola-Ruskeeniemi, 1995; Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996).

I-3.2.2. Les fortes concentrations en carbone organique

Au Protérozoïque, vers 1,96-1,97 Ga, au moment de la sédimentation des black shales, le Bouclier Fennoscandien se situait à 20° de latitude Nord, soit au niveau des zones tropicales actuelles (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996). Les eaux de mer de surface étaient chaudes, favorisant ainsi le développement d'une profusion de vie, notamment planctonique. De même, les eaux du fond océanique étaient chaudes, permettant l'épanouissement d'une vie abondante, particulièrement près des évents hydrothermaux. De plus, selon le degré de pyritisation (Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996), l'environnement de dépôt était alors anoxique ce qui favorise une meilleure préservation de la MO. Ceci signifie donc qu'à cette époque régnaient des conditions idéales : abondante production de MO, et conditions de préservation suffisamment favorables, pour accumuler de grandes quantités de carbone organique. Celles-ci seraient donc à l'origine des 7-8 % de carbone graphitique que l'on observe dans les schistes noirs actuels de Talvivaara.

I-3.2.3. La source des métaux

Les boues originelles, riches en MO et S, se sont accumulées dans un bassin constitué par les roches basiques voire ultrabasiques de la Kainuu Schist Belt, parallèlement à l'axe d'extension des fonds marins (Loukola-Ruskeeniemi, 1995). Ces roches, desquelles sont probablement issus les fluides hydrothermaux, sont enrichies en Cr-Ni-Cu. Or à Talvivaara, les minéralisations observées sont à Ni-Cu-Zn. Dobretsov *et al.* (1992) suggèrent que les compositions, des fluides hydrothermaux et donc des minéralisations associées, aient dû changer au cours du temps.

I-3.3. Evolution du gisement de Talvivaara

I-3.3.1. Evolution géodynamique

Après la mise en place des boues riches en MO et S dans les fonds océaniques, cellesci ont subi des processus diagénétiques, métamorphiques et tectoniques. Ces trois types de processus ont affecté de manière diverse la transformation des black shales en schistes noirs dans la région de Talvivaara, ainsi que les minéralisations qui leur étaient associées. Au cours de la diagenèse, les sédiments ont libéré de grandes quantités de fluides. Ces fluides ont permis le transport et donc la redistribution du soufre au sein même des black shales, ainsi qu'une re-concentration de certains métaux, notamment : Mn, Ni, Co, Fe, P, V, Cu, Zn et U dans des niveaux spécifiques (Wallace *et al.*, 1988 ; Pruyers *et al.*, 1993).

Pendant la reprise tectonique des black shales, des sulfures primaires se sont trouvés remobilisés. Une seconde génération de sulfures s'est alors formée dans les plans de schistosité, les charnières de plis, les fractures, et entre les éléments de brèches (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996). Les black shales ont également été considérablement épaissis pendant cette déformation tectonique, pour atteindre une épaisseur maximale avoisinant 400m (Simonen, 1980).

Les phénomènes métamorphiques induits par l'activité tectonique et la mise en place des complexes ophiolitiques, ont participé à l'altération des sulfures et à la graphitisation de la MO, contribuant ainsi à la transformation des black shales en schistes noirs et à la précipitation de la trémolite (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996).

L'impact de ces trois processus s'exprime aussi à travers la composition isotopique du carbone. Selon Donnelly et Jackson (1988), la MO primaire se caractérise par des valeurs de δ^{13} C de l'ordre de -30 à -32‰, alors que la MO altérée présente des valeurs de δ^{13} C plus élevées. Les valeurs de δ^{13} C mesurées dans le gisement de Talvivaara se situent effectivement entre -24 et -27‰ dans les schistes noirs, et de -23 à -24‰ dans les skarns (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996), marquant bien une altération de la MO des black shales pendant l'enfouissement et les processus hydrothermaux, dégradation qui a pu être accentuée durant le métamorphisme (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996).

I-3.3.2. Hydrothermalisme

Les analyses géochimiques réalisées dans le gisement de Talvivaara ont permis de mettre en évidence des indices prouvant l'impact de processus hydrothermaux ayant affecté les schistes noirs.

Etude du soufre

Les teneurs en S sont élevées (> 7%) dans les schistes noirs et les skarns, tout comme les rapports S/C. De plus, les valeurs isotopiques du soufre (δ^{34} S) observées dans les grains de pyrites et pyrrhotites disséminés sont négatives (-3‰ < δ^{34} S < -7,1‰), et sont donc interprétées par Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996) comme étant typiques d'une minéralisation syngénétique liée à une activité hydrothermale. Les valeurs franchement positives (0‰ $< \delta^{34}$ S < +20,8‰), déterminées dans les sulfures des filons, veines minéralisées et recristallisations, seraient caractéristiques d'une minéralisation issue de solutions hydrothermales remontant dans le sédiment (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996). Cette hypothèse est confortée par des compositions isotopiques du soufre des sulfures équivalentes à celles de gisements polymétalliques récents, comme ceux qui se forment actuellement en Mer Rouge (Blum et Puchelt, 1991).

Les terres rares

Les Terres Rares présentent des anomalies positives en Eu avec un appauvrissement en Terres Rares légères, qui ont été interprétés comme des indices de venues hydrothermales dans les schistes noirs de Talvivaara (Loukola-Ruskeeniemi, 1991a ; Loukola-Ruskeeniemi, 1995 ; Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996). Selon Loukola-Ruskeeniemi (1995), les fluides auraient eu la même composition chimique que les eaux riches en Mn des sites hydrothermaux actuels (Campbell *et al.*, 1988). Au voisinage des volcans de Tahiti et Macdonald (volcan sous-marin du Pacifique Sud), Stuben *et al.* (1992) ont aussi mis en évidence des anomalies en Eu dans des panaches d'eau hydrothermale, présentant des teneurs en Mn, CH₄, Fe, Zn, Ni élevées ; Olivarez et Owen (1989) ont également décrits ce genre d'anomalie en Eu dans les fluides hydrothermaux des fonds marins.

Autres éléments

Selon Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996), les enrichissements en Ni et Mn des schistes noirs possédant des intercalations de skarns, seraient probablement aussi dus à la remontée de solutions hydrothermales dans les sédiments de Talvivaara. Selon ces auteurs, ce phénomène aurait fonctionné de manière analogue aux processus hydrothermaux qui se produisent de nos jours dans les Galapagos. L'appauvrissement en Na des schistes noirs riches en Ni constitue également une marque caractéristique d'une altération hydrothermale (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996).

Les teneurs élevées en Hg (7,5 ppm max.) et Au (170 - 180 ppb max.), ainsi qu'en métaux de base (Ni-Cu-Zn > 0,8%) et en Mn (> 0,8%), constitueraient d'autres indices en faveur d'apports hydrothermaux (Loukola-Ruskeeniemi, 1991b). En effet, ces teneurs indiquent que des fluides enrichis en métaux ont percolé à travers ou à proximité des

sédiments riches en MO. Cette MO aurait permis le piégeage des métaux, de manière analogue à ce qui peut être observé dans les sédiments récents déposés en contexte de ride océanique (Loukola-Ruskeeniemi, 1991a).

Les enrichissements hydrothermaux

Comme cela a été souligné ci-dessus, les sédiments déposés dans le bassin de Talvivaara ont probablement été enrichis par des éléments apportés par des fluides hydrothermaux. Ceci est souligné par leur comparaison avec les schistes noirs intercalés dans les micaschistes de la région d'Outokumpu, ou encore avec les black shales Nord Américains décrits par Vine et Tourtelot (1970). En effet, les teneurs élémentaires moyennes des black shales Nord Américains ne possédant pas d'enrichissements hydrothermaux avérés : $C_{graph.} < 2\%$, S < 2%, Cu < 0,02%, Zn < 0,03%, Ni < 0,02% et Mn < 0,06% ; sont beaucoup plus faibles que celles observées dans les schistes noirs de Talvivaara : $C_{graph.} > 7\%$, S > 7%, Ni \approx 0,23%, Cu \approx 0,14%, Zn \approx 0,53% et Mn \approx 0,35%. Néanmoins, les teneurs et le nombre de métaux présents sont tout de même bien plus faibles que ce qui a été observé dans les black shales de Lubin (Kupferschiefer), qui contiennent en moyenne 7-8% Cu, 200-300ppm Ag, mais également Co, Ni, Pb, Zn.

I-3.3.3. Minéraux identifiés dans le minerai

Le minerai de Talvivaara est classé en cinq types structurellement différents (Figure I-13) : disséminé, brèche, veine, rubané et skarn-trémolite (Augé *et al.*, 2006).

Dans les schistes noirs

D'après Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996), les principaux minéraux de gangue des schistes noirs sont le quartz, les plagioclases, la biotite/phlogopite, la trémolite et le graphite. Ils sont associés à des minéraux accessoires comme chlorite, muscovite, microcline, sphène, apatite, grenat (spessartite), épidote, rutile, magnétite, ilménite, chromite et goethite.

Les sulfures les plus communs observés à Talvivaara sont : la pyrite -FeS₂-(automorphe ou sphéroïdale) et la pyrrhotite -Fe_(1-x)S³-. Ces deux espèces sont présentes sous forme de minéralisations primaires fines (< 0,01mm) ou en recristallisations secondaires plus grossières (> 0,2mm), toutes deux disséminées. Ces minéraux sont associés la plupart du temps, à quatre autres sulfures : alabandite –MnS-, sphalérite –ZnS-, chalcopyrite -CuFeS₂- et pentlandite -(Fe,Ni)₉S₈-. Ces sulfures sont le plus souvent finement disséminés ou en grains plus

³ Pour la pyrrhotite, x = 0 a 0.2



Figure I-13 : Les différents types de minerai observés dans le gisement de Talvivaara. 1- disséminé, 2- brèche, 3- rubané, 4- skarn-trémolite. (Augé *et al.*, 2006)

grossiers, dans les schistes noirs ou dans des veines de quartz minéralisées à pyritepyrrhotite. Ils peuvent également être observés sous forme d'intercroissances, d'inclusions et/ou d'exsolutions (aciculaires ou en flammes) dans les différents sulfures.

D'autres sulfures plus rares, comme la galène –PbS-, l'ullmanite –NiSbS-, la stannite -Cu₂FeSnS₄- et la molybdénite -MoS₂- ont également été décrits à Talvivaara.

Dans les skarns

Tout comme les schistes noirs, les skarns ont une minéralogie variée. D'après Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996), les principaux minéraux constitutifs de la matrice sont : graphite, trémolite, diopside, uvarovite, grenat (spessartite), calcite.

Les sulfures majoritaires des skarns sont encore une fois la pyrite et la pyrrhotite, associées à sphalérite, chalcopyrite, alabandite et pentlandite. La minéralisation se présente de la même manière que dans les schistes noirs, en disséminations fines ou grossières, et en veines.

Des roches à diopside sont intercalées par endroit dans les skarns. Ces roches contiennent un minéral peu commun dans le gisement de Talvivaara et que l'on ne retrouve nul par ailleurs: la scheelite (CaWO₄).

La pyritisation des métaux en traces

Les conditions anoxiques à euxiniques de l'environnement de dépôt, déterminées par le degré de pyritisation, sont favorables au piégeage des métaux traces dans les sulfures de Fe, et plus particulièrement dans les grains de pyrite. Ce phénomène est appelé pyritisation des métaux traces (Huerta-Diaz et Morse, 1992). L'étude menée par Billon *et al.* (2001), sur les sédiments anoxiques de la baie d'Authie (Berk, France) a montré une co-précipitation de sulfures de Cd, Cu, Zn, Ni avec une adsorption de Mn sur la pyrite, et, des teneurs significatives en Mn et plus faibles en Cd, Cu, Zn et Ni dans les pyrites. Cette étude montre que certains métaux traces (Hg, Ni, Cu, Co, Mn, Pb, Zn et Cd) peuvent également être incorporés dans la structure des pyrites présentes dans des sédiments anoxiques.

Composition chimique des sulfures

Les compositions chimiques ont été déterminées à la microsonde dans des veines à pyrite, pyrrhotite, sphalérite et chalcopyrite, et sur des grains fins (< 0,01mm) de pyrite et pyrrhotite par Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996).

Les teneurs mesurées en Co et Ni diffèrent selon le minéral considéré, i.e. pyrites grossières ou sphéroïdales fines, ou encore grains de pyrrhotite. Selon Loukola-Ruskeeniemi (1995), les pyrites sphéroïdales contiennent plus de Ni et moins de Co que les pyrites grossières. D'après les analyses à la microsonde réalisées par Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996), les pyrites sphéroïdales renferment de 0,3 à 0,5 % Ni et de 0,05 à 0,15 % Co. En revanche, les pyrites grossières, recèlent de 0 à 0,3 % Ni et 0,05 à 0,3 % Co. Les assemblages pyrite-pyrrhotite des schistes noirs pauvres en Ni-Mn montrent de plus faibles teneurs en Ni et Co que ceux des schistes noirs riches en Ni (Loukola-Ruskeeniemi, 1995). Les concentrations en Co mesurées dans les pyrrhotites sont inférieures à 0,1 % et varient de 0,1 à 0,4 % pour Ni (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996).

Outre Fe, S, Co, et Ni, d'autres éléments ont aussi été détectées dans les grains de pyrite et pyrrhotite : Cu, Zn, Pb, Hg, Se, As, Sb, Ag et Au. Les résultats présentés par Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996) montrent que la teneur en Cu est inférieure à 0,05 % dans chacun des sulfures. Les concentrations en Pb, Zn et Hg sont en général inférieures à 0,2 %, exceptés dans certains grains grossiers de pyrrhotite qui contiennent jusqu'à 0,4 % Zn.

Les teneurs maximales en Se et Au mesurées dans des petites pyrites sphéroïdales sont de 0,07 %, alors que dans la pyrrhotite la teneur maximale en Au atteint 0,3 %. La concentration maximale de Sb est de 0,04 % dans les pyrrhotites comme dans les pyrites. Enfin, la teneur maximale en As atteint 0,5 % dans les pyrites sphéroïdales finement cristallisées.

I-3.4. Mode de genèse du gisement

Les schistes noirs de Talvivaara ont pour origine des dépôts turbiditiques épais de boues très riches en MO d'origine marine et en soufre (Figure I-14), comme en attestent les valeurs moyennes élevées en carbone (> 7% C) et en soufre (> 8% S) des schistes noirs (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996). Ils se seraient déposés il y a environ 1,96 - 1,97 Ga (Simonen, 1980), à la fin d'une phase tectonique très active sur le fond d'un océan ou d'une mer en cours de formation, au sein de bassins de rifting. Les rapports isotopiques du carbone ($\delta^{13}C^4 = -24$ à -27%) sont équivalents aux valeurs du C_{org.} des sédiments marins récents (Schidlowski, 1987 ; Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996). L'appauvrissement en Ce des schistes noirs de Talvivaara, que l'on observe également dans les sédiments actuels déposés au niveau des rides océaniques, est une signature typique de conditions marines (Loukola-

⁴ $\delta^{13}C = [(^{13}C / ^{12}C)_{ech.} - (^{13}C / ^{12}C)_{ref.}] / (^{13}C / ^{12}C)_{ref.}]$

Ruskeeniemi, 1995), et les valeurs du degré de pyritisation⁵, variant entre 0,85 et 0,99, indiquent quant à elles une sédimentation dans un milieu anoxique ou euxinique (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996).

Les black shales originels ont donc été déposés dans un milieu marin anoxique, présentant une activité hydrothermale. Les horizons enrichis en Ni et en Mn, sont intercalés avec des skarns noirs formées par la transformation métasomatique de roches carbonatées lors du métamorphisme. Les minéraux carbonatés de la roche initiale se transforment en silicates grâce à l'apport d'éléments tels que Si, Al ou Fe. Les skarns de Talvivaara résultent probablement en partie de la précipitation de solutions hydrothermales dans les sédiments, à l'instar des processus rencontrés de nos jours dans les champs hydrothermaux des Galapagos (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996). D'autres évidences tendent à soutenir cette hypothèse, comme les valeurs franchement positives des rapports isotopiques du soufre ($\delta^{34}S^{6}$ jusqu'à +20,8‰) déterminées dans les sulfures dans les filons, les veines minéralisés et charnières de plis, ou encore, les anomalies positives en Eu comme celles décrites par Stuben *et al.* (1992) ou Olivarez et Owen (1989) dans les fluides hydrothermaux des fonds marins actuels et l'appauvrissement en Terres Rares légers dans les skarns et schistes noirs (Loukola-Ruskeeniemi, 1991a ; Loukola-Ruskeeniemi, 1995 ; Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996).

⁵ Le degré de pyritisation correspond au rapport [Fe_{pyrite} / (Fe_{pyrite} + Fe_{réactif})]. Selon Raiswell *et al.* (1988), il permet de classer les sédiments d'âge Dévonien à Crétacé selon leur environnement de dépôt. Le degré de pyritisation est (1) inférieur à 0,42 lorsque les sédiments se sont déposés en milieu oxygéné, (2) compris entre 0,46 et 0,80 lorsque les sédiments se sont déposés dans un milieu pauvre en O₂ et (3) compris entre 0,55 et 0,93 lorsque les sédiments se sont déposés en milieu anoxique ou euxinique avec présence temporaire ou permanente d'H₂S. ⁶ $\delta^{34}S = [({}^{34}S / {}^{32}S)_{ech} - ({}^{34}S / {}^{32}S)_{ref}] / ({}^{34}S / {}^{32}S)_{ref}$



Figure I-14 : Modèle stratigraphique de la zone de Talvivaara. Les contacts marqués par une ligne pointillée ne sont pas exposés. Les lentilles dolomitiques sont représentées par des lignes avec une étoile. Les âges sont des évaluations basées sur des comparaisons lithologiques avec d'autres prospects d'âge radiométrique connu (Koistinen, 1981; Kontinen, 1989). D'après Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996).

Un enrichissement en métaux de l'eau de mer dû à des venues de fluides hydrothermaux amène à considérer diverses possibilités. D'abord, le fluide exhalatif devait être plus léger que l'eau de mer, donc susceptible de monter vers la surface et disperser les métaux sur une grande surface. Les métaux contenus auraient alors pu se fixer plus tard sur les fonds sous-marin, avec les restes de plancton et autres organismes (Figure I-15a).

Une autre possibilité serait que le fluide hydrothermal ne soit pas arrivé dans les eaux de surface mais simplement à un niveau de densité identique à celle de ce fluide (Figure I-15b). Les métaux auraient alors, comme dans le cas précédent, pu être distribués sur une grande zone.

Le troisième cas de figure serait d'imaginer un fluide hydrothermal plus dense que l'eau de mer, qui n'ait donc jamais pu remonter dans la colonne d'eau, mais qui aurait migré alors au fond de la mer (Figure I-15c).

Une quatrième hypothèse serait que les fluides hydrothermaux se soient dissipés dans les environs des évents hydrothermaux sous le fond de la mer et que les métaux se soient distribués dans les sédiments non encore consolidés (Figure I-15d).

Les possibilités c) et d) ou une combinaison des deux semblent plus probables à Talvivaara que a) et b), parce que la zone contenant la minéralisation à Ni-Cu-Zn se présente sous forme d'horizons dans les schistes noirs avec Ni+Cu+Zn $\leq 0,8\%$. Si a) et b) avaient eu lieu, la minéralisation à Ni-Cu-Zn aurait été disséminée dans le bassin entier ou du moins sur une très grande étendue. Il est possible qu'un horizon riche en Ni-Cu-Zn de 10-20 m d'épaisseur à l'origine, déposé dans le bassin entier, ait pu être déformé de telle manière qu'il apparaisse maintenant comme une unité plus épaisse. Il est aussi concevable que pendant le plissement, une migration des métaux ait pu se produire entre les horizons de black shales riches en métaux et les horizons de black shales « normaux », effaçant les différences lithologiques originelles.

L'enrichissement en Ni-Cu-Zn dans les schistes noirs de Talvivaara pourrait être dû également à des fluides dérivés d'eau de mer lixiviant des basaltes et/ou des roches ultrabasiques ou à une décharge de fluides riches en métaux de base issus de fractures profondes. Les quantités précipitées de Ni, Cu et Zn à Talvivaara auraient cependant nécessité un grand volume de roches sources (Loukola-Ruskeeniemi, 1992).



Figure I-15 : Quatre modèles pour la formation des boues riches en Ni-Cu-Zn. Si les concentrations élevées en Ni-Cu-Zn étaient présentes pendant le dépôt, alors l'eau de mer contenait de fortes concentrations de ces métaux. Trois mécanismes possibles ont été évoqués : a) les fluides hydrothermaux étaient plus légers que l'eau de mer et sont remontés vers la surface ; b) les fluides sont remontés jusqu'à ce qu'ils atteignent un équilibre densimétrique avec l'eau de mer, contribuant à un transport latéral stratifié ; c) les fluides ont migré près du fond océanique. Une quatrième possibilité serait que d) les fluides hydrothermaux aient diffusé dans les sédiments sous le fond de la mer. (Loukola-Ruskeeniemi *et al.*, 2007)

Une fois déposés, les black shales ont été déformés, épaissis et métamorphisés pendant l'orogénèse Svécocarélienne (1,9 - 1,8 Ga). L'étude de la graphitisation de la MO des schistes noirs ainsi formés suggère un pic de métamorphisme atteignant le faciès des schistes verts (ex : Jormua, T = 480 à 530°C et P = 2 à 4 kbar), voire le faciès inférieur à moyen des amphibolites (ex : Talvivaara, T = 640 à 650°C et P = 2 à 4 kbar) (Loukola-Ruskeeniemi, 1999). L'épaisseur des schistes noirs est estimée entre 20 et 400m, mais représente de 120 à 150m en général (Loukola-Ruskeeniemi, 1991a). Les reliquats des complexes ophiolitiques sont observables au niveau de failles situées le long de la marge ouest de la « Kainuu Schist Belt » (Loukola-Ruskeeniemi *et al.*, 1991; Loukola-Ruskeeniemi, 1999). Ils sont souvent associés à un assemblage de roches méta-sédimentaires constitué de serpentinites plus ou moins altérées, quartzites et skarns qui affichent des caractéristiques communes avec les sédiments recouvrant les fonds océaniques au niveau des rides actuelles (Loukola-Ruskeeniemi *et al.*, 1991). Les niveaux de schistes noirs les plus riches en métaux sont le plus souvent liés aux serpentinites (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996).

I-3.5. Le gisement de Talvivaara

I-3.5.1. Présentation

Le gisement à Ni-Cu-Zn de Talvivaara fut découvert par le Service Géologique de Finlande en 1977, pendant une campagne de cartographie détaillée du socle (Ervamaa et Eino, 1980 ; *In* Loukola-Ruskeeniemi *et al.*, 2006). Il appartient actuellement à une compagnie junior : Talvivaara Mining Company Ltd. Ce gisement se situe dans la localité de Sotkamo dans la province de Kainuu, entre les lacs Kolmisoppi et Kuusilampi (Figure I-16). Les réserves sont estimées à 338 Mt de minerai, encaissé dans des black shales métamorphisés, avec des teneurs de Ni+Cu+Zn > 0,8%. Les teneurs moyennes estimées sont de 0,27% Ni, 0,14% Cu et 0,55% Zn (Loukola-Ruskeeniemi et Airo, 2007).

I-3.5.2. Les schistes noirs

La formation de schistes noirs de Talvivaara s'étend sur 20km de long en direction N-S, 1-2km de large en direction E-W et a une épaisseur maximum de 400m (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996). La minéralisation (Ni+Cu+Zn > 0,8%) ne représente en revanche que 10 km de long. Elle est incluse dans un schiste noir dit de « gangue » (Einsalo *et al.*, 2007) qui ne contient pas de teneurs suffisamment élevées pour être considéré comme du minerai. Un trait caractéristique du gisement de Talvivaara est la présence de schistes noirs riches en Mn, avec plus de 0,8% Mn dans un horizon de 3km de long et 50m de large, parallèle à l'horizon riche en Ni-Cu-Zn (Figure I-16).

Selon Loukola-Ruskeeniemi (1995), le minerai de schiste noir peut être classé en trois sous-groupes en fonction de sa géochimie: (1) des schistes noirs pauvres en Ni-Mn (Ni < 0,1 %; Mn < 0,8 %), (2) riches en Ni et pauvres en Mn (Ni \ge 0,1 %; Mn < 0,8 %) et (3) pauvres en Ni et riches en Mn (Ni < 0,1 %; Mn \ge 0,8 %). Par ailleurs, il existe un quatrième type de schistes noirs, en intercalations dans des micaschistes. La comparaison réalisée par Loukola-Ruskeeniemi et Heino (1996), entre les schistes noirs de Talvivaara et ces intercalations, a montré que même les schistes noirs pauvres en Ni-Mn possédaient des teneurs anormalement élevées en C, S, Ni, Cu et Zn.

Une autre caractéristique de ce gisement est l'intercalation de niveaux de skarns noirs de 10cm à 3m d'épaisseur dans les schistes noirs, avec une teneur en Ca excédant 3,5% et des anomalies en Ni, Cu, Mn, Zn. Il s'avère que ces niveaux de skarns sont moins abondants dans les schistes noirs pauvres en Ni-Mn que dans les deux autres types (Loukola-Ruskeeniemi et Heino, 1996).



Figure I-16 : Carte géologique de la région de Talvivaara.

I-3.6. Synthèse

Les précurseurs des schistes noirs se sont déposés en contexte d'ouverture océanique. Les conditions climatiques dues à leur situation au voisinage des Tropiques au Protérozoïque (1,96-1,97 Ga), étaient favorables à une forte productivité primaire phytoplanctonique. Les conditions marines, anoxiques à euxiniques, qui régnaient à l'époque au niveau de la ride, constituaient un facteur favorable supplémentaire à une accumulation importante de C_{org} , et à la création d'un environnement réducteur. L'activité hydrothermale intense, induite par le rift, a permis un apport de métaux de base (Ni, Cu, Zn, ...), qui, dans ces conditions, ont précipité sous forme de sulfures une minéralisation primaire finement disséminés dans les black shales à pyrite-pyrrhotite dominante, associée à alabandite-sphalérite-chalcopyrite-pentlandite mineure. L'origine hydrothermale des métaux est confirmée par la présence : (i) de soufre isotopiquement lourd dans les sulfures (-7,1 à +20,8 ‰), (ii) d'anomalies positives en Eu, (iii) et d'intercalations de skarns enrichies en Ca, Mg, F, P, Ag et appauvris en Terres Rares légers ; comparables aux gisements polymétalliques des environnements hydrothermaux actuels (Guyamas, Galapagos, Mer Rouge). L'anoxie ou l'euxinie des eaux profondes a également permis la pyritisation de métaux traces (Cu, Pb, Zn, Ni, Co, ...).

La fermeture du rift, lors de la formation du Bouclier Fennoscandien (1,8 - 1,9 Ga), entraîna un épaississement et une déformation des black shales. Les conditions métamorphiques (T = 640 à 650°C et P = 2 à 4 kbar) associées à la mise en place de complexes ophiolitiques ont favorisé la graphitisation de la MO, provoquant la transformation des black shales en schistes noirs. La minéralisation primaire disséminée s'est trouvée en partie remobilisée, permettant la précipitation de sulfures secondaires plus grossiers disséminés, dans les plans de schistosité, dans les fractures et les charnières de plis, sans variations notables de leur composition chimique. La contribution des roches ultrabasiques dans des apports secondaires en Ni-Cu-Zn dans les fluides durant cette période est très probable.