

**CARACTERISATION DES ECHANTILLONS DU  
KUPFERSCHIEFER (POLOGNE)**

---



Suite au Chapitre I qui consistait en un bref aperçu des travaux antérieurs réalisés sur la MO, la géochimie élémentaire et la minéralogie dans le Kupferschiefer, qui ont permis de déterminer les conditions de mise en place et l'évolution du gisement, ainsi que la répartition de la minéralisation. Ce chapitre présente la caractérisation du minerai du Kupferschiefer.

La première partie de ce chapitre est dédiée à la caractérisation d'échantillons prélevés en mine, d'un point de vue organique et minéralogique. Le but est de mettre en évidence un éventuel lien entre l'abondance et l'état de maturité de la MO, et, l'abondance des métaux et leur spéciation, ainsi que le rôle de la MO dans le processus de minéralisation.

La seconde partie sera consacrée à la caractérisation des échantillons utilisés pour les traitements bio-hydrométallurgiques, en replaçant leurs caractéristiques (organique et métallogénique) dans le contexte des travaux antérieurs.

## **Les échantillons *in situ* des mines de Lubin et Polkowice**

Comme nous avons pu le voir dans la partie précédente, de nombreuses études ont déjà été menées sur le gisement du Kupferschiefer. Elles ont permis de définir les paléo-conditions de formation du gisement, son évolution au cours du temps et la répartition de la minéralisation. Dans cette partie, l'objectif visé est simplement de caractériser le contenu organique et minéralogique des différents faciès (grès, black shale, dolomie) constituant le minerai afin de mettre en évidence le lien éventuel entre, d'une part, la quantité et l'état de maturité de la MO, et d'autre part, la minéralisation (quantité, type, forme). Cette étude préalable permettra, dans la partie suivante (III-2.), de mieux comprendre la composition (minéralogique et organique) des échantillons utilisés pour les traitements minéralurgiques, notamment le concentré et les middlings définis dans le Chapitre II.

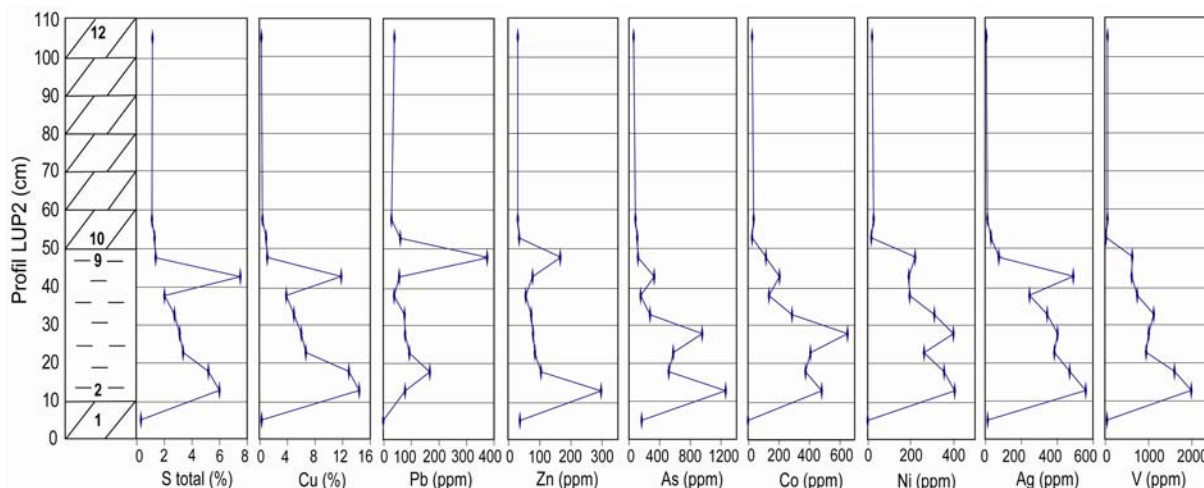
L'attention sera principalement portée sur les profils LUP2 de Lubin et POL1 de Polkowice, les profils LGG5 (profil type) et LUP1 de Lubin servant d'appui pour la caractérisation des différents faciès. Notons que les échantillons de LUP1 étaient trop peu abondants pour des analyses détaillées.

### III-1.1. Caractérisation métallogénique

#### III-1.1.1. Géochimie globale

##### *Eléments traces et terres rares*

L'étude de la distribution des éléments dans le profil LUP2 de Lubin montre qu'ils ne sont présents qu'à de faibles teneurs dans la « boundary » dolomie (LUP2/1) et les dolomies du sommet du profil (LUP2/10 à LUP2/12) : <1% Cu, <2% S, <100 - 200 ppm de As, Co, Ni, Ag. Au contraire, les échantillons de black shales (LUP2/2 à LUP2/9), présentent jusqu'à 7,5% S, 14,4% Cu, et plusieurs centaines de ppm de As, Co, Ni, Ag, Pb, Zn, V (Figure III-1). Les teneurs en terres rares (REE) sont en général faibles dans les black shales (< 10 ppm), à l'exception de Ce, La, Nd, Y dont les teneurs varient entre 12 et 50 ppm. Les plus fortes teneurs en métaux sont observées dans LUP2/2, l'échantillon basal du niveau de black shales ; elles ont tendance à diminuer vers le sommet (Figure III-1). De plus, les teneurs en V et en REE ne montrent pas d'enrichissement particulier dans les black shales, ces éléments semblent donc très liés. Cependant on note une légère augmentation des teneurs en Ni - Co - As dans l'échantillon LUP2/5, ainsi qu'une forte augmentation des teneurs de S - Cu - Ag dans l'échantillon LUP2/8 et en Pb - Zn dans LUP2/9.



**Figure III-1** : Evolution des teneurs en métaux, du soufre et de l'arsenic dans le profil LUP2.

Les black shales de Polkowice (POL1) sont en général beaucoup moins riches en métaux que ceux de la mine de Lubin, à l'exception de Pb (< 400 ppm dans LUP2 et quelques milliers de ppm dans POL1) et de Zn (< 300 ppm dans LUP2 et < 700 ppm dans POL1).

Contrairement à ce que l'on observe à Lubin, les teneurs ne montrent aucune tendance significative dans le profil de Polkowice (Figure III-2). La plupart des éléments se trouvent en quantités équivalentes à celles rencontrées dans les dolomies du profil de Lubin : moins de 1% de Cu et S, et en général moins de 100 ppm de Co, Ni et Ag. Seules les teneurs en V semblent équivalentes à celles observées dans les black shales de Lubin. Les échantillons de Polkowice présentent deux autres caractéristiques qui les distinguent de ceux de Lubin : des teneurs plus importantes en Au (2 à 9 ppm) ainsi qu'en terres rares (Tableau III-1). Il est intéressant de noter aussi que les plus fortes teneurs en REE sont observées dans POL1/3 (Tableau III-1), qui est l'échantillon le moins riche en métaux et soufre, mais le plus riche en V (Figure III-2). A Polkowice, les éléments S et Cu, ainsi que Zn et As semblent très liés, tout comme V et les REE.

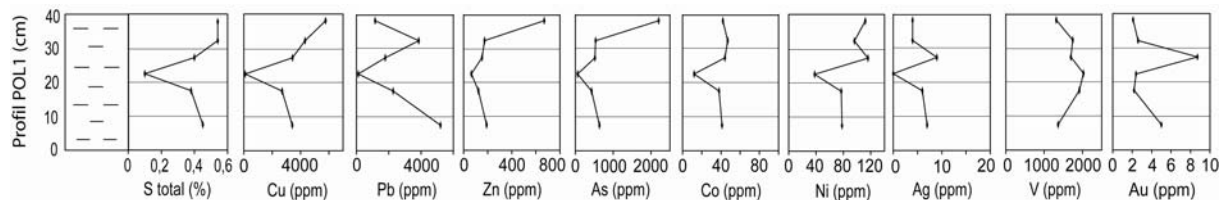


Figure III-2 : Evolution des teneurs en métaux, du soufre et de l'arsenic dans le profil POL1.

(ppm)	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Y	Yb
LUP2/2	50	2,9	1,3	1,1	4,6	0,5	26	0,2	23	6,3	5,1	0,6	0,2	18	1,1
LUP2/3	49	3,2	1,6	1,1	4,7	0,6	26	0,2	23	6,2	5	0,7	0,2	19	1,3
LUP2/4	45	3,1	1,6	1	4,3	0,6	23	0,2	20	5,5	4,2	0,6	0,2	17	1,4
LUP2/5															
LUP2/6	41	3,1	1,5	1	4,4	0,6	21	0,2	21	5,3	4,5	0,6	0,2	16	1,4
LUP2/7															
LUP2/8	27	2,1	1,2	0,6	2,7	0,4	13	0,2	13	6,5	2,7	0,4	0,2	12	1,2
LUP2/9	32	2,4	1,3	0,7	3,1	0,5	15	0,2	15	4,2	3,1	0,5	0,2	13	1,2
POL1/1	69	6,4	2,9	3	10	1,1	36	0,3	45	10	11	1,4	0,4	34	2,4
POL1/2	76	6,3	2,9	2,7	10	1,2	42	0,4	44	11	11	1,4	0,4	33	2,5
<b>POL1/3</b>	<b>89</b>	<b>10</b>	<b>4,6</b>	<b>4,4</b>	<b>15</b>	<b>1,8</b>	<b>41</b>	<b>0,5</b>	<b>66</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>2,2</b>	<b>0,6</b>	<b>53</b>	<b>3,8</b>
POL1/4	78	6,3	3,1	2,7	10	1,2	41	0,4	46	11	11	1,4	0,4	34	2,6
POL1/5	74	6,4	3	2,7	10	1,2	40	0,4	45	11	11	1,4	0,4	34	2,5
POL1/6	68	6,9	2,9	3,2	11	1,2	33	0,3	49	11	12	1,6	0,4	37	2,3

Tableau III-1 : Géochimie des Terres Rares dans les échantillons de black shales des profils de Lubin (LUP2) et de Polkowice (POL1).

**Eléments du groupe du platine (EGP)**

Les teneurs des EGP sont plutôt faibles dans le profil LUP2 de Lubin, souvent inférieures au seuil de détection (Tableau III-2). Les teneurs maximales en Pt et Pd sont de 3,2 et 4,1 ppb respectivement, Ir et Ru sont inférieures à la limite de détection. La plupart des teneurs en rhénium varient entre 0,2 et 5,2 ppb, avec toutefois un pic important à 60,9 ppb de Rh observé dans l'échantillon LUP2/2 et une légère augmentation dans l'échantillon LUP2/8. Ces valeurs plus élevées coïncident avec les enrichissements en Cu et Ag décrits auparavant, suggérant une corrélation Cu - Ag - Rh.

Les black shales de Polkowice sont beaucoup plus riches en EGP que leurs homologues de Lubin. A l'exception de Rh dont les teneurs (0,17 - 0,57 ppb) sont plus faibles qu'à Lubin, tous les autres EGP montrent des teneurs relativement élevées, et plus particulièrement le platine et le palladium, dont les valeurs varient entre 102 et 793,3 ppb de Pt et entre 17,6 et 266,2 ppb de Pd (Tableau III-2). Les teneurs les plus élevées en Pt et Pd sont observées dans l'échantillon POL1/3, le moins riche en métaux de base mais le plus riche en V et en REE. De plus, l'évolution des teneurs en ces éléments (e.g. Pt, Pd, V et REE) dans le profil semblent similaires. Elles augmentent de la base jusqu'à l'échantillon POL1/3, puis diminuent, témoin de leur bonne corrélation.

(ppb)	Pt	Pd	Ir	Rh	Ru
LUP2/1	< 2,0	< 2,0	< 0,1	0,42	< 10
LUP2/2	< 2,0	4,09	< 0,1	60,92	< 10
LUP2/3	< 2,0	2,83	< 0,1	5,16	< 10
LUP2/4	< 2,0	< 2,0	< 0,1	2,18	< 10
LUP2/5	3,22	2,36	< 0,1	3,68	< 10
LUP2/6	< 2,0	2,43	< 0,1	4,34	< 10
LUP2/7	< 2,0	< 2,0	< 0,1	2,04	< 10
LUP2/8	< 2,0	< 2,0	< 0,1	5,18	< 10
LUP2/9	< 2,0	< 2,0	< 0,1	0,80	< 10
LUP2/10	< 2,0	< 2,0	< 0,1	0,88	< 10
LUP2/11	< 2,0	< 2,0	< 0,1	0,40	< 10
LUP2/12	< 2,0	< 2,0	< 0,1	0,24	< 10
POL1/1	181,50	34,14	0,27	0,31	3,17
POL1/2	229,70	40,55	0,38	0,29	3,77
POL1/3	793,30	266,24	0,59	0,57	3,01
POL1/4	637,40	129,84	0,75	0,44	3,32
POL1/5	433,70	74,82	0,49	0,19	2,32
POL1/6	102,00	17,64	0,11	0,17	3,56

**Tableau III-2 :** Géochimie des EGP dans les échantillons des profils de Lubin (LUP2) et de Polkowice (POL1). Données obtenues par J. Pasava dans Loukola-Ruskeeniemi *et al.* (2006).

### III-1.1.2. La minéralogie

#### *Composition chimique de la minéralisation*

Les principaux minéraux porteurs de métaux identifiés dans les échantillons de la mine de Lubin sont des sulfures de cuivre (chalcocite, digénite, covellite) ou mixte cuivre – fer (bornite, chalcopyrite), de la pyrite, de la cobalto-gersdorffite, de la tennantite et de la galène.

Les sulfures de cuivre de type chalcocite  $\text{-Cu}_2\text{S-}$  (Cc) et digénite  $\text{-Cu}_9\text{S}_5\text{-}$  (Dg) sont les plus riches en Cu. Ils sont susceptibles de porter des teneurs en Fe et des traces d'Ag (Tableau III-3). La covellite  $\text{-CuS-}$  (Cv), moins riche en Cu, contient des teneurs en Fe et des traces d'Ag à l'instar de la chalcocite et de la digénite (Tableau III-3). Il existe une grande variété de sulfures de cuivre, qui ont des compositions qui varient entre la chalcocite et la covellite, et leur distinction par la chimie n'est pas évidente. Nous avons donc décidé de considérer les analyses donnant des compositions de  $\text{Cu}_2\text{S}$  à  $\text{Cu}_{1,5}\text{S}$  comme des Cc/Dg et celles de  $\text{Cu}_{1,5}\text{S}$  à  $\text{CuS}$  en Cv, ceci afin de faciliter l'étude des quantifications réalisées à la microsonde sur les minerais utilisés pendant les traitements minéralurgiques.

La bornite  $\text{-Cu}_5\text{FeS}_4\text{-}$  (Bn), sulfure mixte à Cu-Fe riche en Cu, peut également contenir quelques traces d'Ag (Tableau III-3). En revanche, la chalcopyrite  $\text{-CuFeS}_2\text{-}$  (Ccp) ne contient pas d'éléments en trace (Tableau III-3).

La pyrite  $\text{-FeS}_2\text{-}$  (Py) est un sulfure de fer qui contient des traces de Co – Ni – As, et de Cu (Tableau III-3).

Les trois derniers minéraux, e.g. cobalto-gersdorffite, tennantite et galène, sont présents dans les échantillons sous forme de petites inclusions micrométriques dans les sulfures de cuivre précités. Ainsi, par exemple, plus de 2% poids de Cu ont été analysés pour Cbt-Gdf et Gn (Tableau III-3). Les sulfosels de la série cobaltite  $\text{-CoAsS-}$  gersdorffite – NiAsS- (Cbt-Gdf) sont des porteurs de Ni et Co, dont la somme des deux éléments dépasse 30% poids (Tableau III-3). La tennantite est un sulfosel polymétallique riche en Cu ( $\approx 45\%$  poids) qui contient également As, Zn et Fe, et parfois Sb et Ag (Tableau III-3).

I.d.	% poids														% atomique									
	0,02	0,01	0,01	0,01	0,07	0,01	0,03	0,07	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	TOTAL	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag
Cc n=1	79,21	0,26	21,10	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	0,02	<I.d.	<I.d.	<I.d.	100,59	65,26	0,24	34,46	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	0,02	<I.d.	<I.d.
Dg n=1	78,30	0,61	21,15	<I.d.	0,02	<I.d.	<I.d.	<I.d.	0,19	<I.d.	0,34	100,61	64,40	0,57	34,47	<I.d.	0,02	<I.d.	<I.d.	<I.d.	0,17	<I.d.	0,16	
Cv n=1	65,99	0,52	33,05	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	0,10	99,66	49,92	0,45	49,57	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	0,05	
Bn n=1	62,40	10,32	25,42	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	0,06	<I.d.	0,63	98,83	49,93	9,40	40,32	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	0,05	<I.d.	0,30	
Ccp n=1	34,65	29,17	34,37	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	98,19	25,48	24,41	50,09	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	
Py n=1	0,40	46,00	52,86	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	0,07	0,04	<I.d.	<I.d.	99,37	0,25	33,21	66,48	<I.d.	<I.d.	<I.d.	0,04	0,02	<I.d.	<I.d.	<I.d.	
Cbt-Gdf n=1	2,34	0,29	18,46	0,24	0,12	<I.d.	46,23	24,92	7,25	<I.d.	99,85	2,05	0,29	32,14	0,07	0,10	<I.d.	34,43	23,59	6,89	<I.d.	<I.d.		
Tn n=1	45,39	0,43	27,62	<I.d.	5,95	0,05	18,71	0,04	<I.d.	0,23	98,41	36,97	0,40	44,60	<I.d.	4,71	0,02	12,93	0,04	<I.d.	0,11	0,11		

Tableau III-3 : Compositions chimiques des sulfures obtenues à la microsonde électronique SX50 dans les échantillons du profil LUP2, exprimées en % poids.

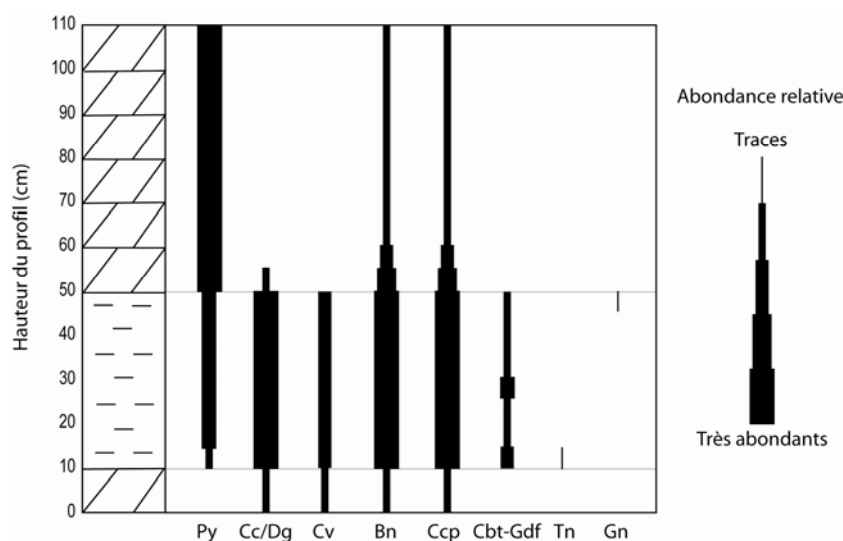


### La minéralisation à Lubin

La minéralisation est dominée par deux types de sulfures : Cu-Fe-S (chalcopyrite, bornite) et Cu-S (chalcocite, digénite, covellite) (Figure III-3). L'assemblage chalcocite-digénite-bornite est en général présent comme grains composites disséminés dans les black shales, et plus rarement dans les grès et dolomies. L'association chalcopyrite-bornite est souvent associée à la digénite et la covellite dans d'abondantes veinules à gangue carbonatée, qui recourent la lamination des black shales ou les dolomies (Planche III-1A et 1B). Cette même association est parfois observée dans la lamination (Planche III-1C et 1D), probablement comme remplissage inter-laminaire tardif, ou formant plus rarement des disséminations dans la matrice des black shales. La minéralisation est complétée par : (i) d'abondantes pyrites framboïdales et automorphes (Planche III-1E et 1F), souvent remplacées par des sulfures de cuivre ou mixtes Cu-Fe dans les grès et les black shales ; (ii) des cobaltogersdorffites en remplacement de pyrites primaires dans les grès et black shales, ou en inclusions ( $<5 \mu\text{m}$ ) dans les sulfures de cuivre ; et (iii) des traces de tennantite dans LUP2/2 et de galène dans LUP2/9 (Figure III-3).

La minéralisation n'est pas répartie de façon uniforme dans les black shales. Elle est plus abondante à la base (LUP2/2 à LUP2/4), où les teneurs en métaux sont plus élevées, et la proportion a tendance à diminuer vers le sommet (Figure III-4).

Cette minéralisation de la mine de Lubin a été datée par méthode géochronologique Re-Os à  $240 \pm 3,8 \text{ Ma}$  par Pasava *et al.* (2007), ce qui montre que l'enrichissement en métaux est d'origine diagénétique tardif à épigénétique (Jowett, 1986, Pasava *et al.*, 2007).



**Figure III-3 :** Répartition et abondance relative des sulfures identifiés dans le profil LUP2 de la mine de Lubin.

### ***La matrice des black shales***

La matrice des black shales se compose principalement de particules de MO disséminées en général allongées, arrondies à sub-arrondies (Planche III-1G et 1H), de carbonates (dolomie, calcite), quartz, phyllosilicates et de quelques feldspaths. Trois sortes de matrices ont été identifiées (Planche III-2B et 2C) : (i) une matrice minérale constituée d'un mélange de carbonates et de silicates, avec des MO soulignant les limites de grains, (ii) une matrice à MO dominante composée de longs filaments brun-noirs, créant une lamination dans la matrice minérale, et (iii) une matrice avec une proportion équivalente de MO et de minéraux (carbonates, silicates). La plupart des associations à sulfures de Cu-Fe décrits auparavant se trouvent dans les matrices minérales et organique-minérales, mais peuvent aussi être associées à la MO (Planche III-2A et Planche III-2D). La matrice organique contient principalement de la pyrite, souvent framboïdale et de taille variable (<5 µm à 20 µm), qui lui est intimement liée (Planche III-2B). Cependant celle-ci est parfois remplacée par des sulfures de cuivre (chalcocite, digénite, bornite), surtout vers la base du profil.

### ***Les grès et dolomies***

La distribution de la minéralisation est très différente entre les niveaux de grès et dolomie, et les black shales (Figure III-3). Les grès à ciment carbonaté de la base (LGG5-S) du profil de référence, correspondant à un niveau sous-jacent à l'échantillon LUP2/1, possèdent une minéralisation majeure à bornite-chalcocite-digénite, à laquelle s'associent quelques chalcopyrites, tennantites et de très petites arsénopyrites (1-2µm). La dolomie basale (LUP2/1) contient de rares disséminations de chalcopyrite-bornite-digénite de petite taille, et pas de pyrites. Localement, des veines de carbonates tardives contenant le plus souvent de la chalcopyrite sont observables, parfois en association avec de la bornite, de la digénite et/ou de la covellite. Les échantillons situés au-dessus des black shales (LUP2/10 à LUP2/12) possèdent une minéralisation différente, et variable selon l'éloignement des black shales :

- LUP2/10, localisé immédiatement au-dessus des black shales, contient des pyrites framboïdales ou automorphes disséminées et des assemblages mixtes à chalcopyrite-bornite-chalcocite-digénite dans la matrice carbonatée. Il possède également deux types de veines carbonatées minéralisées : (i) à bornite-digénite associée à des disséminations de bornite-digénite ou bornite-chalcocite dans la matrice proximale, et (ii) à chalcopyrite-bornite-digénite associée à des disséminations de chalcopyrite-bornite. La covellite n'a pas été observée dans cet échantillon.

- LUP2/11 est très riche en pyrites disséminées, parfois associées à de la chalcopryrite dans des pores colmatés par la précipitation de carbonates. Ces pores sont quelquefois entourés d'un assemblage bornite-chalcopryrite qui peut également être rencontré sous forme de petites disséminations. La covellite est absente dans cet échantillon, comme les sulfures de type chalcocite-digénite.

- LUP2/12 est caractérisé par de nombreuses disséminations de pyrite. Des agrégats de pyrites framboïdales apparaissent en remplissage de pores, entourés par des carbonates. Des petits grains composites de bornite-chalcopryrite sont observables sous forme disséminée.

Notons que l'échantillon LGG5-D du profil type, niveau de dolomie équivalent aux échantillons LUP2/10 à LUP2/12, contient des sulfures de type chalcocite, digénite, bornite, chalcopryrite et pyrite, mais aussi de la tennantite.

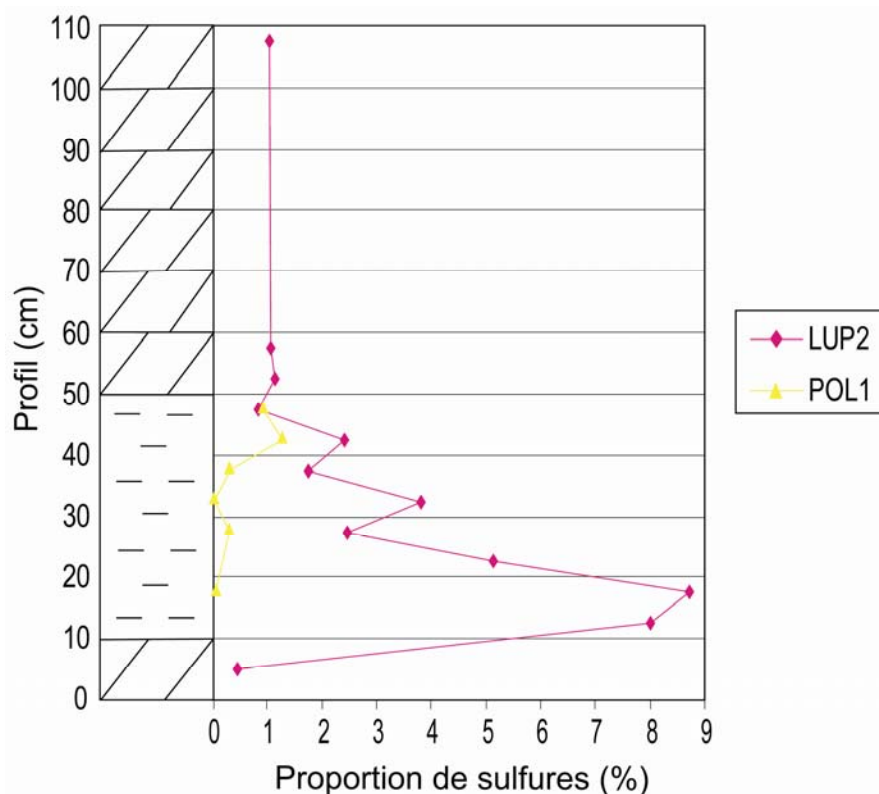
### ***La minéralisation à Polkowice***

A l'exception de la pyrite qui est absente, les porteurs de métaux identifiés à Lubin sont aussi présents à Polkowice. Néanmoins, un certain nombre de minéraux complètent la paragenèse minéralisée, tels que : la clausthalite –PbSe- (Cl), l'électrum –AuAg- (El) et la betchintine –Cu<sub>10</sub>(Fe, Pb)S<sub>6</sub>- (Bet). Les analyses de ces minéraux à la microsonde électronique n'a pas toujours été évidente compte de leur taille souvent inférieure à 5µm (Planche III-2F, 2G, 2H). Ainsi, les résultats présentés dans le Tableau III-4 ne doivent être considérés qu'à titre indicatifs. Certains minéraux bien identifiés au microscope comme la chalcopryrite ou la bornite n'ont pas été analysés à la microsonde.

Les sulfures sont moins abondants qu'à Lubin (Tableau III-4) et disséminés dans les black shales. Des assemblages à chalcocite-digénite-bornite (± chalcopryrite-cobaltite-gersdorffite) sont décrits, parfois associés avec de la tennantite et de la galène. Contrairement à Lubin, ces deux derniers minéraux peuvent être aussi abondants que les sulfures de cuivre (Planche III-2F et 2G). La galène montre des traces de sélénium, ainsi que de fréquentes inclusions de clausthalite –PbSe- (Planche III-2F, Tableau III-4). Les échantillons contiennent également des alliages Au-Ag (électrum), qui se présentent en inclusions dans différents types de sulfures. Ces inclusions d'électrum sont généralement de petites tailles (<5µm), et de composition moyenne Ag<sub>0,5</sub>Au<sub>0,5</sub>. De grandes variations de composition chimique ont toutefois été observées à la microsonde électronique, dans un grain d'environ 20µm (Planche III-2H), les teneurs en Au variant entre 56 et 76% poids (Tableau III-4). Les teneurs les plus élevées en Au ne sont pas localisées dans la bordure du grain (comme fréquemment observé dans les grains d'or des placers), mais sont distribuées de manière aléatoire dans le grain.

Un minéral peu commun dans les échantillons de Polkowice a été observé, il s'agit de la betchtnite. Elle contient notamment du cuivre, du fer et du plomb, mais également de l'argent et du sélénium (Tableau III-4). Ce minéral est toujours associé à de la galène et de la bornite (Planche III-2H).

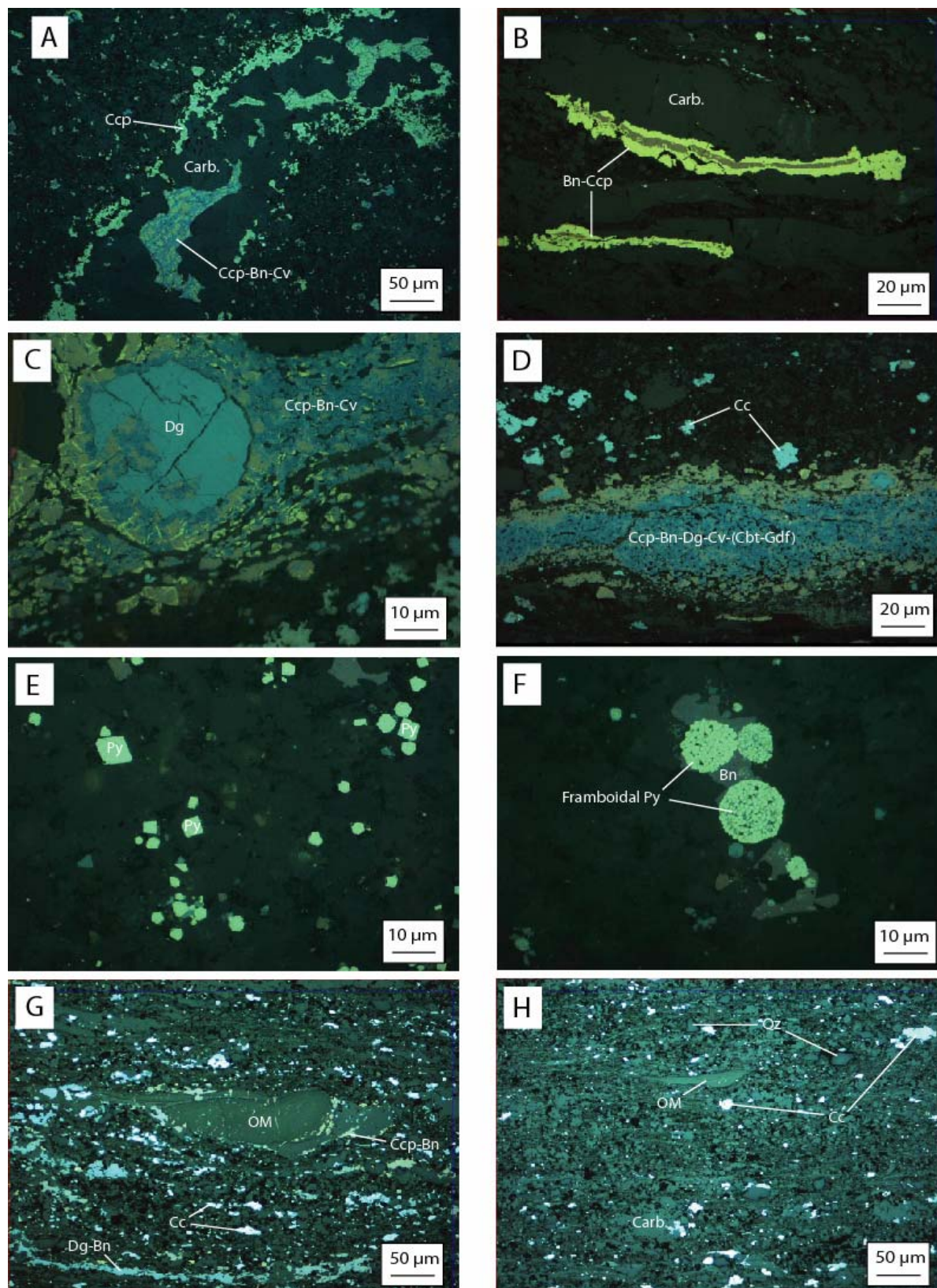
Il est à noter également que les sulfures de cuivre et la tennantite peuvent contenir des traces d'argent (Tableau III-4).



**Figure III-4 :** Evolution de la proportion de sulfures dans le profil 2 de Lubin (LUP2) et le profil 1 de Polkowice (POL1).

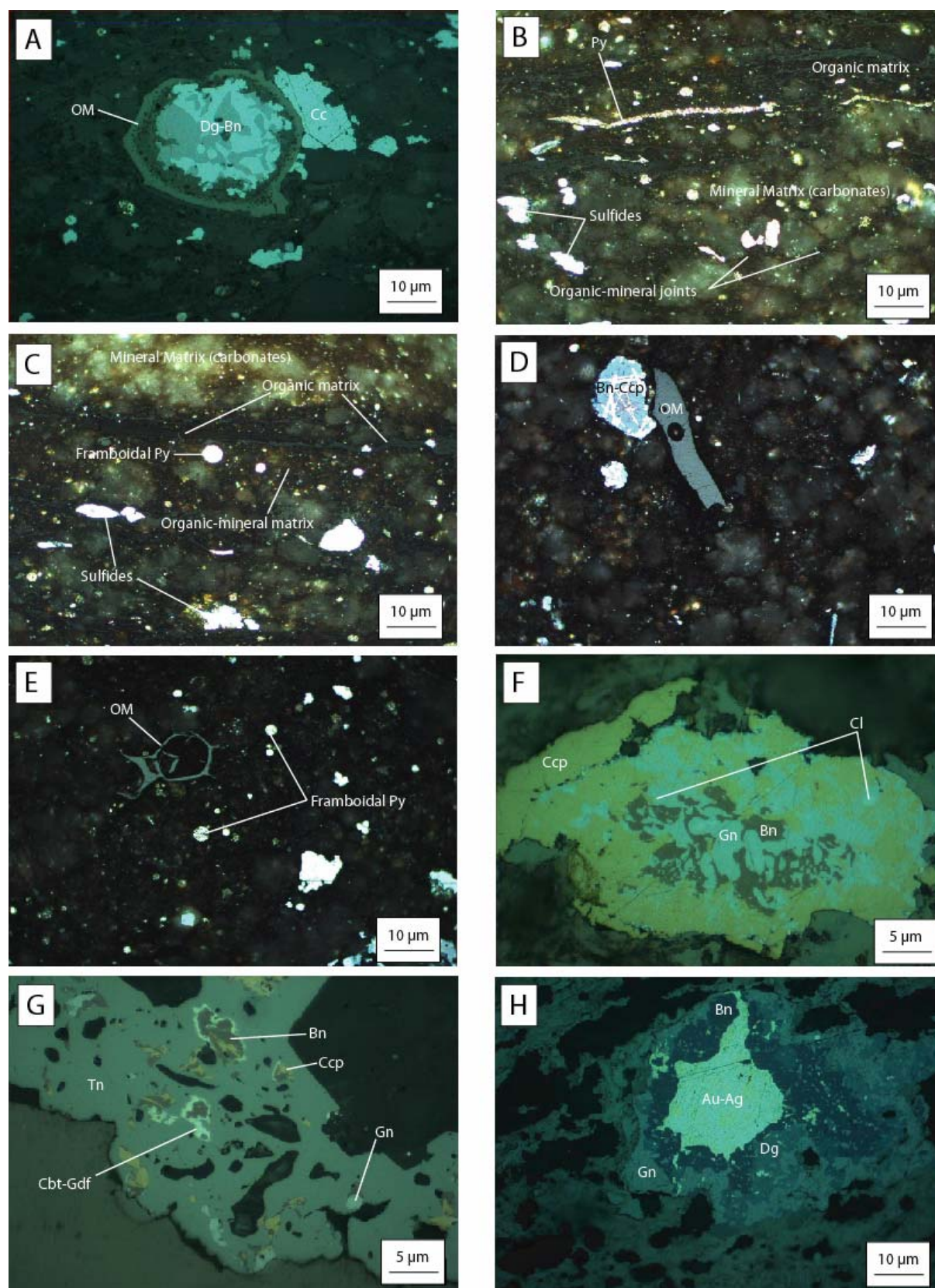
I.d.	% poids																% atomique															
	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag	Au	Se	TOTAL	Cu	Fe	S	Pb	Zn	Sb	As	Co	Ni	Ag	Au	Se							
Dg n=1	76,92	0,09	20,92	0,08	0,07	0,04	<I.d.	<I.d.	<I.d.	0,11	<I.d.	<I.d.	98,24	64,68	0,09	34,87	0,02	0,06	0,02	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	0,06	<I.d.	<I.d.						
Cbt-Gdf n=1	4,83	1,10	18,91	0,53	0,23	0,11	45,13	6,66	18,68	0,21	<I.d.	2,43	98,82	4,64	1,20	28,42	0,16	0,22	0,06	36,80	6,91	19,44	0,12	<I.d.	1,88							
Tn n=1	43,29	1,14	26,56	2,04	5,67	0,14	19,61	0,06	<I.d.	0,03	<I.d.	0,98	99,51	35,71	1,07	43,42	0,52	4,55	0,06	13,72	0,05	<I.d.	0,01	<I.d.	0,65							
Gn n=1	0,86	0,48	13,23	85,10	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	0,34	100,01	1,58	1,01	48,38	48,14	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	0,50							
Cl n=1	0,82	0,57	4,50	76,84	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	0,10	102,20	1,65	1,31	17,98	47,53	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	31,44							
El-1 n=1	0,28	0,00	0,03	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	43,89	56,30	<I.d.	100,50	0,62	<I.d.	0,13	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	58,26	40,92	<I.d.							
El-2 n=1	0,19	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	0,02	<I.d.	25,20	76,48	<I.d.	101,89	0,49	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	<I.d.	0,05	<I.d.	37,35	62,07	<I.d.							
Bet. n=1	58,40	9,14	23,77	7,14	<I.d.	<I.d.	<I.d.	0,02	<I.d.	0,11	<I.d.	0,71	99,29	49,07	8,74	39,60	1,84	<I.d.	<I.d.	<I.d.	0,02	<I.d.	0,05	<I.d.	0,48							

**Tableau III-4 :** Compositions chimiques des sulfures obtenues à la microsonde électronique SX50 dans les échantillons du profil POL1, exprimées en % poids.



**Planche III-1** : Photos prises au microscope optique en lumière réfléchie : A) Veine carbonatée dans LUP2/10 à chalcopyrite (Ccp), bornite (Bn) et covellite (Cv) ; B) Veine carbonatée dans LUP2/6 à Ccp-Bn ; C) Grain grossier de Dg dans niveau minéralisé à Ccp-Bn-Cv de LUP2/6 ; D) Niveau minéralisé à Ccp-Bn-Dg-Cv et cobalto-gersdorffite (Cbt-Gdf), et chalcocite (Cc) disséminées dans la matrice de LUP2/6 ; E) Pyrites (Py) automorphes dans LUP2/12 ; F) Py framboïdales associées à Bn dans LUP2/12 ; G) et H) Particules de MO et minéralisation disséminée de Ccp, Bn, Dg, Cc.





**Planche III-2 :** Photos prises au microscope optique en lumière réfléchi sous objectif à sec (Lubin : A et Polkowice : F, G, H), et sous objectif à immersion d'huile (Lubin : B, C, D, E). A) Grain grossier mixte à Bn-Dg dans une particule de MO de LUP2/6 ; B) et C) Les différentes matrices identifiées des black shales dans LUP2/8 ; D) et E) Particules de MO oxydée associées à des sulfures dans LUP2/4 ; F) Grain composite de Ccp, Bn, galène (Gn), et clausthalite (Cl) dans POL1/2 ; G) Inclusions de Cbt-Gdf-Bn-Ccp-Gn dans une tennantite (Tn) dans POL1/2 ; H) Grain d'électrum (Au-Ag) dans un grain composite à Bn-Dg-Gn dans POL1/5.

### III-1.2. Caractérisation de la MO

#### III-1.2.1. La pyrolyse Rock-Eval 6

Dans les profils étudiés des mines de Lubin et Polkowice, le COT<sup>7</sup> des échantillons varie entre 0,1 et 13,7% (Tableau III-5). Les grès ont un COT faible (0,13 et 0,14%). Les dolomies sont plus riches en MO (de 0,14 à 2,89% COT), et même si le COT est en général inférieur à 0,5%, les valeurs peuvent dépasser 1% dans les échantillons situés immédiatement au sommet des black shales : 1,11% dans LUP2-10 et 2,89% dans LUP1-10. Les black shales constituent la partie la plus riche en MO, le COT variant entre 1,42 et 13,7%. A Lubin, les valeurs de COT varient entre 5,25% et 13,7%, et ont tendance à diminuer de la base vers le sommet du niveau dans les profils LUP1 et LUP2 (Figure III-5), comme cela a précédemment été décrit par Püttmann *et al.* (1989, 1990) et Sun *et al.* (1995). En revanche, dans le profil de Polkowice, les valeurs sont plus faibles (1,42 à 3,33%) et ne présentent aucune tendance en fonction de la profondeur (Figure III-5).

Les quantités d'hydrocarbures produites pendant la pyrolyse (S2) varient de 0,08 à 38,63 mg HC/g de roche (Tableau III-5). A Lubin, le S2 est généralement très faible dans les grès et dolomies (< 0,5 mg HC/g de roche), alors qu'il est très élevé dans les black shales (> 10 mg HC/g de roche) en raison d'une MO abondante et plus riche en H que dans les deux faciès précités. Comme le COT, le signal S2 a tendance à diminuer du mur vers le toit des black shales (Figure III-5). Les black shales de Polkowice montrent cependant un S2 beaucoup plus faible (Figure III-5), avec des valeurs inférieures à 1 mg HC/g de roche (0,17 à 0,63 mg HC/g de roche).

L'IH varie entre 12 et 361 mg HC/g COT sur l'ensemble des profils (Tableau III-5). Dans les grès les valeurs sont faibles ( $\approx$  60 mg HC/g COT), comme, en général, dans les dolomies (13 à 93 mg HC/g COT) exception faite de l'échantillon de dolomie le plus riche en MO (LUP1/10 = 174 mg HC/g COT). Dans les black shales, l'IH est très variable (12 à 361 mg HC/g COT). Cette différence est très marquée si l'on compare les deux sites. A Lubin, les valeurs sont élevées (108 à 361 mg HC/g COT), et ont tendance à augmenter vers le sommet (Figure III-5). En revanche, à Polkowice, les valeurs sont très faibles et très homogènes (10 à 20 mg HC/g COT).

---

<sup>7</sup> Les valeurs de COT inférieures à 0,2% ne donnent pas de valeurs fiables de Tmax et d'IH en général, à cause des faibles quantités d'hydrocarbures libérés (S2) pendant la pyrolyse.



L'IO varie entre 1 et 357 mg CO<sub>2</sub>/g COT (Tableau III-5). Les grès montrent des valeurs très élevées (> 150 mg CO<sub>2</sub>/g COT), alors que les dolomies présentent des valeurs variables (14 à 231 mg CO<sub>2</sub>/g COT) mais dans l'ensemble relativement faible (< 100 mg CO<sub>2</sub>/g COT). Dans les black shales, aussi bien de Lubin que de Polkowice, l'IO est très faible (< 31 mg CO<sub>2</sub>/g COT). Les valeurs semblent néanmoins plus élevées à Polkowice (11 à 31 mg CO<sub>2</sub>/g COT) qu'à Lubin (< 10 mg CO<sub>2</sub>/g COT), comme l'illustre la Figure III-5.

Le Tmax varie entre 347 et 539°C (Tableau III-5). En ne considérant que les valeurs significatives (i.e. celles des échantillons dont le COT est supérieur à 0,2%), les valeurs de Tmax sont homogènes à Lubin quelque soit le faciès considéré et évoluent entre 431 et 440°C. En revanche, dans les black shales de Polkowice, le Tmax est beaucoup plus élevé (517 – 539°C).

Echantillon	Lithologie	profil (cm)	Tmax (°C)	COT (%)	IH (mg HC/g COT)	IO (mg CO <sub>2</sub> /g COT)	S2 (mg HC/g roche)
<b>Lubin - Profil 1</b>							
LUP1/11	Dolomie	60-70	443	0,25	40	80	0,10
LUP1/10	Dolomie	55-60	437	2,89	174	14	5,02
LUP1/9	Black shale	50-55	437	5,25	247	8	12,97
LUP1/8	Black shale	45-50	437	5,53	247	7	13,64
LUP1/7	Black shale	40-45	437	7,36	250	5	18,38
LUP1/6	Black shale	35-40	437	8,64	279	3	24,14
LUP1/5	Black shale	30-35	437	7,30	278	4	20,31
LUP1/4	Black shale	25-30	437	8,27	269	2	22,28
LUP1/3	Black shale	15-25	438	12,78	166	3	21,27
LUP1/2	Black shale	10-15	436	9,83	108	6	10,58
LUP1/1	Grès	0-10	428	0,13	62	154	0,08
<b>Lubin - Profil 2</b>							
LUP2/12	Dolomie	100-110	437	0,47	13	43	0,06
LUP2/11	Dolomie	55-60	437	0,21	67	95	0,14
LUP2/10	Dolomie	50-55	436	1,11	30	18	0,33
LUP2/9	Black shale	45-50	440	5,27	361	4	19,04
LUP2/8	Black shale	40-45	438	5,26	278	4	14,64
LUP2/7	Black shale	35-40	440	5,93	344	3	20,38
LUP2/6	Black shale	30-35	440	7,70	344	3	26,46
LUP2/5	Black shale	25-30	439	8,31	348	2	28,94
LUP2/4	Black shale	20-25	440	7,92	297	3	23,55
LUP2/3	Black shale	15-20	434	9,77	276	8	27,01
LUP2/2	Black shale	10-15	439	13,70	282	1	38,63
LUP2/1	Dolomie	0-10	506	0,14	93	143	0,13
<b>Lubin - Profil type</b>							
lgg5-d	Dolomie		431	0,26	35	231	0,09
lgg5-bs	Black shale		438	7,79	270	8	21,05
lgg5-s	Grès		347	0,14	57	357	0,08
<b>Polkowice - Profil 1</b>							
POL1/6	Black shale	35-40	525	1,60	12	31	0,19
POL1/5	Black shale	30-35	524	2,52	14	11	0,35
POL1/4	Black shale	25-30	539	2,15	13	16	0,28
POL1/3	Black shale	20-25	532	1,42	12	20	0,17
POL1/2	Black shale	15-20	518	3,33	19	13	0,63
POL1/1	Black shale	0-15	517	2,14	13	28	0,27

**Tableau III-5** : Données de pyrolyse Rock-Eval 6 des échantillons des profils de Lubin et Polkowice.

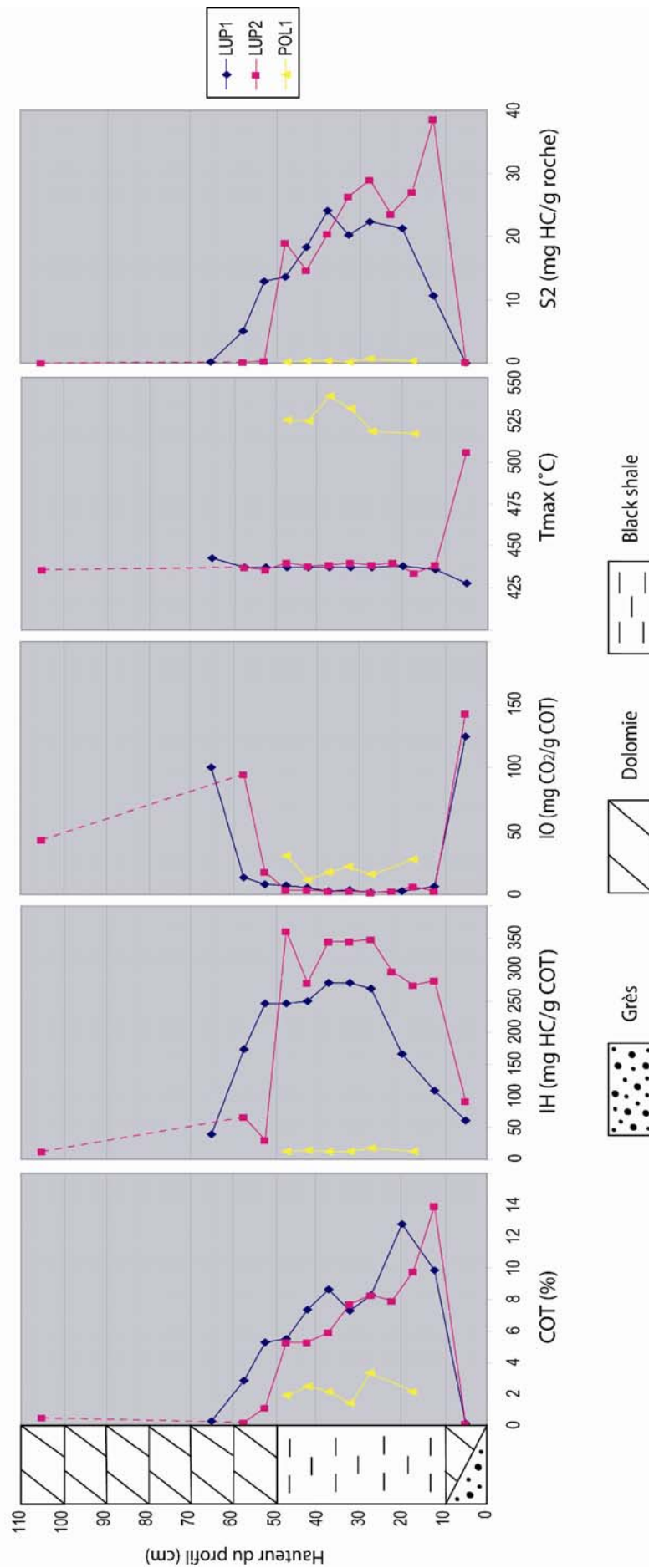
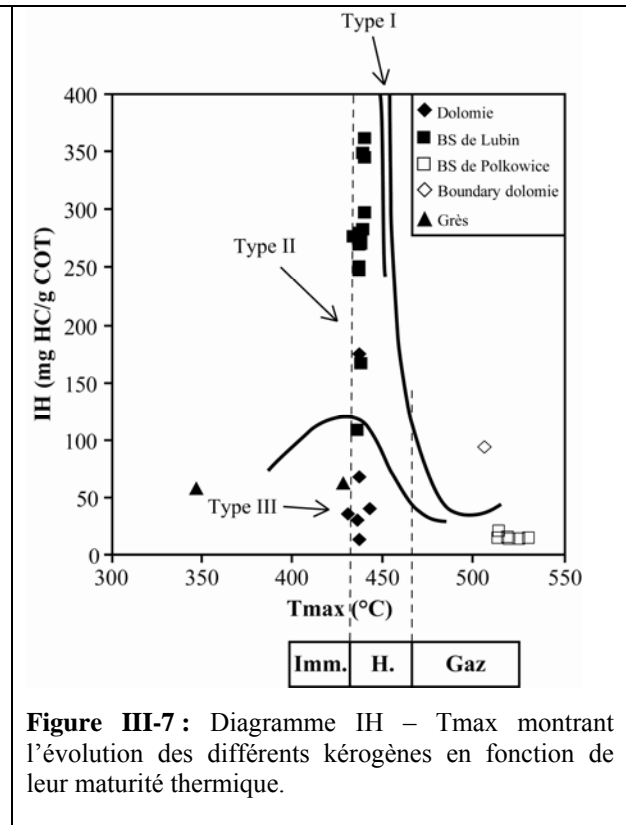
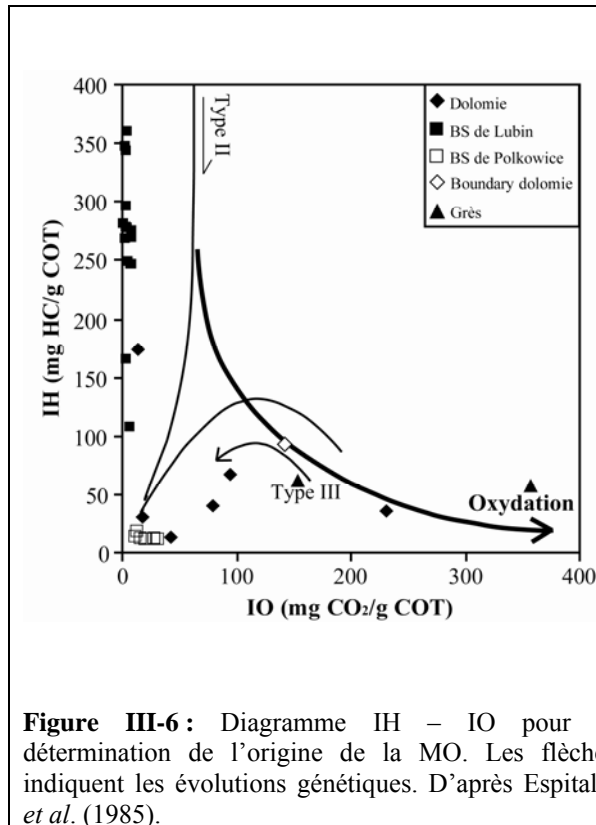


Figure III-5 : Evolution des paramètres Rock-Eval 6 au sein des profils de Lubin (LUP1 et LUP2) et Polkowice (POL1).

Les paramètres Rock-Eval (IH, IO, Tmax) nous ont permis de positionner les échantillons des profils de Lubin et Polkowice dans des diagrammes classiques afin de déterminer l'origine et l'état de maturité de la MO qui les compose (Figure III-6 et Figure III-7).



D'après la Figure III-6, la MO contenue dans les grès et les dolomies a des caractéristiques typiques de kérogènes issus de plantes terrestres (type III), à l'exception de l'échantillon de dolomie le plus riche en COT (LUP1-10) qui se localise dans le champ des kérogènes de type II. Les black shales de Lubin et Polkowice sont composés d'une MO d'origine marine (type II), mais présentent des états de maturité différents. Les échantillons de Lubin riches en COT, avec des IH et S2 élevés, et de faibles Tmax, ont des caractéristiques typiques d'une MO peu mature et bien préservée de type II ou d'un mélange II-III, se situant au début de la fenêtre à huile (Figure III-7). Au contraire, les black shales de Polkowice, appauvris en COT, avec de faibles IH et S2, et des Tmax et IO plus élevés, ont des caractéristiques d'une MO plus mature, se situant à la fin de la fenêtre à gaz (Figure III-7). Les différences observées, tant du point de vue quantitatif que qualitatif, entre la MO des black shales de Lubin et de Polkowice sont probablement dues au passage des fluides hydrothermaux dans la zone de Polkowice. Ces fluides auraient favorisé la maturation de la

MO et donc la production d'hydrocarbures, puis le transport de ces derniers, expliquant ainsi les différences géochimiques observées. Il est possible que ces fluides aient atteint la base des black shales des profils LUP1 et LUP2 de Lubin, puisque malgré le COT élevé des échantillons, leurs IH semblant anormalement faibles (Figure III-5). L'échantillon LUP2-8, localisé au sommet du profil 2, se caractérise également par une valeur d'IH anormalement faible, probablement causée par une altération contemporaine à sa mise en place ou par exemple, par une altération tardive due à une introduction très localisée de fluides hydrothermaux.

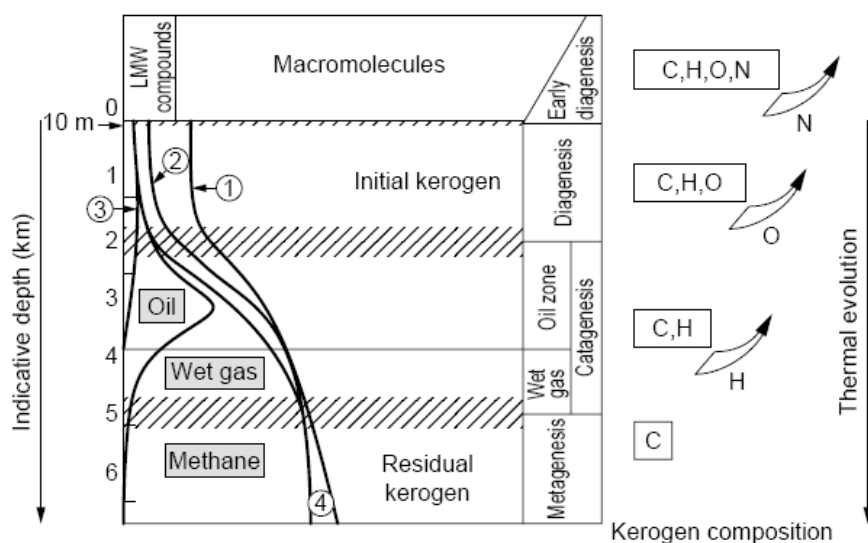
### III-1.2.2. L'analyse CNS

Le carbone total ( $C_{tot.}$ ) mesuré dans les profils varie entre 2,07 et 13,11% (Tableau III-6). Les grès ont un  $C_{tot.}$  faible dans le profil type (LGG5-S = 2,07%) et très élevé dans LUP1/1 (11,18%). Les valeurs fortement positives ( $>> 10$ ) du rapport  $C_{tot.}/COT$  permettent de dire que le carbone est principalement d'origine minérale, les grès possédant probablement un ciment carbonaté, plus abondant dans LUP1/1 que dans LGG5-S. Les dolomies ont un  $C_{tot.}$  élevé (6,86 à 10,34%), comme le rapport  $C_{tot.}/COT$  ( $> 2,7$ ) en général supérieur à 7, caractéristique là encore d'une très faible contribution du carbone organique. Les black shales de Lubin montrent un  $C_{tot.}$  encore plus élevé (7,81 à 13,11%). Les valeurs sont souvent un peu surévaluées par rapport au COT comme l'attestent les valeurs faiblement supérieures à 1 du rapport  $C_{tot.}/COT$  (Tableau III-6), qui montrent une faible contribution des minéraux carbonatés. Les black shales situés à la base du niveau, dans les profils LUP1 et LUP2, présentent cependant un rapport  $C_{tot.}/COT$  légèrement inférieur à 1 (Tableau III-6), supposant une contribution de carbone presque exclusivement d'origine organique. Les valeurs du rapport dans les black shales de Lubin ont tendance à augmenter vers le sommet du niveau : 0,9 à 1,5 dans LUP1 et 0,96 à 1,88 dans LUP2. Ceci montre qu'il y a eu une diminution relative des apports de MO par rapport aux apports en carbonates au cours de la sédimentation. Les black shales de Polkowice ont un  $C_{tot.}$  plus faible qu'à Lubin (4,32 à 7,43%), avec une contribution carbonatée importante ( $1,58 < C_{tot.}/COT < 4,65$ ), probablement consécutive au lessivage de ces black shales par des fluides hydrothermaux, comme cela a été évoqué dans la partie précédente.

Le soufre total ( $S_{tot.}$ ) mesuré dans les échantillons de Lubin varie entre 0 et 3,95%. Les valeurs sont très faibles dans les grès ( $\leq 0,01\%$ ), dolomies (0,02 à 0,23%) et black shales de Polkowice ( $< 0,1\%$ ). Elles sont plus élevées dans les black shales de Lubin (0,13 à 3,95%). Le soufre présent dans ces échantillons est principalement lié aux sulfures.

L'azote total ( $N_{\text{tot}}$ ) mesuré dans les profils est plutôt faible et varie entre 0 et 0,34%. La MO d'origine aquatique (phytoplancton, algues,...), majoritaire dans nos échantillons, est riche en protéines, et contient plus d'azote que la MO terrigène (plantes vasculaires terrestres) riche en cellulose et pauvre en protéines (Meyers et Lallier-Vergès, 1999). Les composés organiques azotés (peptides, protéines) sont cependant très rapidement dégradés ou minéralisés pendant la diagenèse par des dégradations microbiennes et/ou enzymatiques (Berwick *et al.*, 2007). Une partie de cet azote peut néanmoins être incorporé dans des fractions plus stables (Knicker et Skjemstad, 2000), comme par exemple des constituants hétérocycliques de type pyrrole, identifiés dans des sédiments algaires anciens (Knicker *et al.*, 1996b), pouvant expliquer les faibles teneurs de nos échantillons. Le  $N_{\text{tot}}$  est en général très faible dans les grès et dolomies ( $\leq 0,03\%$ ), à l'exception de l'échantillon de « boundary » dolomie LUP2/1 dans lequel la teneur en azote atteint 0,34%. Les faibles teneurs en N des grès et dolomies confirmeraient les données de Rock-Eval et suggèreraient une contribution de MO d'origine terrestre plus importante. Le cas de LUP2/1 est un peu différent, N ne provient probablement pas uniquement de la MO car la teneur est plus de deux fois supérieure au COT (0,14%). Les black shales de Lubin sont plus riches en N que les grès et les dolomies, et montrent des teneurs variant de 0 à 0,28%, avec une tendance à diminuer de la base vers le sommet dans LUP1 et LUP2. Ces valeurs confirment l'origine aquatique de la MO constituant les black shales, avec une probable contribution croissante de MO terrigène vers le sommet, et montrent également le caractère peu mature du kérogène comme l'indique la Figure III-8 extraite de Durand (2003). Cependant, la contribution organique terrigène est tout de même relativement faible dans l'ensemble, et ne suffit pas expliquer une telle disparité des teneurs en N entre la base et le sommet du profil LUP2. L'alternative envisageable pourrait être une contribution plus importante de minéraux contenant de l'azote (nitrates, phosphates, sulfates,...) à la base du profil.

Les teneurs quasi nulles des black shales de Polkowice ( $\leq 0,01\%$  N) confirment le caractère plus mature de la MO qui les compose.



**Figure III-8 :**  
 Représentation schématique de la formation de bitume et de gaz à partir de kérogène en fonction de la profondeur. 1) composés oxygénés de faible poids moléculaire ; 2) résines et asphaltènes ; 3) biomarqueurs ; 4) pyrobitumes insolubles (coke) formés à partir de bitumes en conséquence de la formation de gaz. D'après Durand (2003).

Echantillon	Lithologie	Profil (cm)	Masse (g)	C <sub>tot.</sub> (%)	S <sub>tot.</sub> (%)	N <sub>tot.</sub> (%)	C <sub>tot.</sub> / COT
Lubin - Profil 1							
LUP 1/11	Dolomie	60-70	0,072	7,51	0,05	0,00	30,03
LUP 1/10	Dolomie	55-60	0,069	7,81	0,04	0,03	2,70
LUP 1/9	Black shale	50-55	0,077	7,87	0,15	0,05	1,50
LUP 1/8	Black shale	45-50	0,084	9,11	0,24	0,07	1,65
LUP 1/7	Black shale	40-45	0,085	9,12	0,44	0,11	1,24
LUP 1/6	Black shale	35-40	0,119	10,34	0,59	0,16	1,20
LUP 1/5	Black shale	30-35	0,101	9,65	0,39	0,11	1,32
LUP 1/4	Black shale	25-30	0,162	10,07	0,78	0,15	1,22
LUP 1/3	Black shale	15-25	0,163	11,27	2,70	0,28	0,88
LUP 1/2	Black shale	10-15	0,157	8,88	1,82	0,24	0,90
LUP 1/1	Grès	0-10	0,207	11,18	0,00	0,01	86,00
Lubin - Profil 2							
LUP 2/12	Dolomie	100-110	0,096	7,52	0,23	0,00	16,00
LUP 2/11	Dolomie	55-60	0,102	6,86	0,18	0,00	32,66
LUP 2/10	Dolomie	50-55	0,081	8,53	0,17	0,00	7,69
LUP 2/9	Black shale	45-50	0,063	9,93	0,22	0,02	1,88
LUP 2/8	Black shale	40-45	0,067	7,81	3,95	0,00	1,49
LUP 2/7	Black shale	35-40	0,089	10,15	0,13	0,08	1,71
LUP 2/6	Black shale	30-35	0,070	10,55	0,35	0,03	1,37
LUP 2/5	Black shale	25-30	0,076	11,13	1,25	0,07	1,34
LUP 2/4	Black shale	20-25	0,069	9,80	1,22	0,05	1,24
LUP 2/3	Black shale	15-20	0,234	12,32	2,81	0,26	1,26
LUP 2/2	Black shale	10-15	0,064	13,11	3,82	0,19	0,96
LUP 2/1	Dolomie	0-10	0,079	10,34	0,02	0,34	73,86
Lubin - Profil type							
lgg5-D	Dolomie		0,173	7,90	0,07	0,00	30,39
lgg5-BS	Black shale		0,010	10,82	0,16	0,10	1,39
lgg5-S	Grès		0,153	2,07	0,01	0,01	14,77
Polkowice - Profil 1							
POL 1/6	Black shale	35-40	0,067	7,43	0,03	0,00	4,65
POL 1/5	Black shale	30-35	0,052	4,84	0,07	0,00	1,92
POL 1/4	Black shale	25-30	0,038	5,25	0,05	0,00	2,44
POL 1/3	Black shale	20-25	0,053	4,32	0,01	0,00	3,04
POL 1/2	Black shale	15-20	0,035	5,25	0,05	0,00	1,58
POL 1/1	Black shale	0-15	0,073	6,69	0,02	0,01	3,13

**Tableau III-6 :** Données obtenues au Leco CNS pour les profils de Lubin et Polkowice.

### III-1.2.3. Caractérisation des hydrocarbures extractibles

#### *Le bilan de masse*

Les extraits totaux des échantillons de Lubin sont hétérogènes (Tableau III-7). LUP2/1 et LUP2/10 montrent des quantités d'extraits (385,71 et 64,86 mg d'extrait total/g COT respectivement) plus élevées que les échantillons de black shales (27,53 à 31,2 mg d'extrait total/g COT). Cette différence est due à des COT plus faibles dans les dolomies par rapport aux black shales, compatibles avec leur emplacement d'origine dans le profil échantillonné. En fait, LUP2/1 a été prélevé à proximité du front d'oxydation (juste en-dessous du niveau de black shale), alors que LUP2/10 a été pris dans les dolomies situées juste au sommet des black shales. A l'opposé, il y a seulement de légères variations dans les proportions de matériel organique extractible entre tous les échantillons de black shales riches en COT. Ces échantillons ont donné des quantités de bitume relativement faibles, cohérentes avec la faible maturité de leur MO.

Les composés de haut poids moléculaire (asphaltènes) sont les composants dominants voire exclusifs des échantillons pauvres en COT : LUP2/1 et LUP2/10 (100% et 53,3% respectivement). La présence exclusive d'asphaltènes dans la dolomie basale LUP2/1 peut être une conséquence d'une altération par des fluides hydrothermaux responsables de la mise en place du minéral. Les hydrocarbures (HC) saturés et aromatiques ont très probablement été lessivés ou altérés à la faveur de cet événement. A l'inverse, la dolomie sus-jacente LUP2/10, qui contient des proportions notables d'HC saturés et de résines, a été moins affecté par les circulations de fluides.

Les black shales (LUP2/2 à 9) ont une composition en HC assez différente des dolomies. Ils ne contiennent que 11,7 à 20,7% d'asphaltènes, à l'exception de LUP2/2 qui contient jusqu'à 42% de ces produits lourds. Comme nous l'avons déjà supposé pour l'échantillon sous-jacent LUP2/1, une telle proportion d'asphaltènes dans l'échantillon prélevé dans la base des black shales LUP2/2, peut aussi être conséquente et indicative d'une altération provoquée par des circulations hydrothermales et/ou la mise en place du minéral.

Une autre différence par rapport aux dolomies est l'abondance d'HC aromatiques, dont la proportion varie de 22,1% à 40,8%. Les résines et HC saturés sont très importants en proportion, avec 16,8% à 30% de résines et 14% à 38,3% d'HC saturés pour les black shales.

Les black shales de Polkowice ont donné des quantités de bitume plus élevées que les échantillons de black shales de Lubin, à savoir entre 29,91 à 59,15 mg d'extrait total/g COT.

Les extraits totaux sont caractérisés par la prédominance des asphaltènes (i.e. 67,5% à 100%, Tableau III-7). De façon cohérente avec les données de pyrolyse Rock-Eval (faibles COT, forts Tmax,...), la forte proportion d'asphaltènes dans les échantillons de Polkowice fournit une indication supplémentaire sur la maturité élevée de leur MO. Cette maturité élevée est très probablement due à des circulations hydrothermales plus chaudes que celles responsables de la mise en place du minerai à Lubin.

A cause des faibles quantités d'HC extraits des échantillons de Polkowice et du degré de maturité élevé qu'ils ont atteint, leurs fractions d'HC saturés et aromatiques n'ont pas été analysées en GC-MS.

Echantillons	Lithologie	COT %	mg d'extrait total / g COT	Saturés %	Aromatiques %	Résines %	Asphaltènes %
<b>Lubin - Profil 2</b>							
LUP 2/10	Dolomie	1,11	64,86	26,7	0	20	53,3
LUP 2/9	Black shale	5,27	30,93	19,7	40,8	24	15,5
LUP 2/8	Black shale	5,26	29,47	31,2	26	22,1	20,7
LUP 2/7	Black shale	5,93	31,2	38,3	25,5	24,5	11,7
LUP 2/5	Black shale	8,31	28,28	27,4	37,2	16,8	18,6
LUP 2/4	Black shale	7,92	27,53	14	38	30	18
LUP 2/2	Black shale	13,68	29,97	18	22,1	17,9	42
LUP 2/1	Dolomie	0,14	385,71	0	0	0	100
<b>Polkowice - Profil 1</b>							
POL 1/6	Black shale	1,60	37,5	0	0	0	100
POL 1/3	Black shale	1,42	59,15	nd	nd	nd	67,5
POL 1/1	Black shale	2,14	29,91	12,8	5,1	7,7	74,4

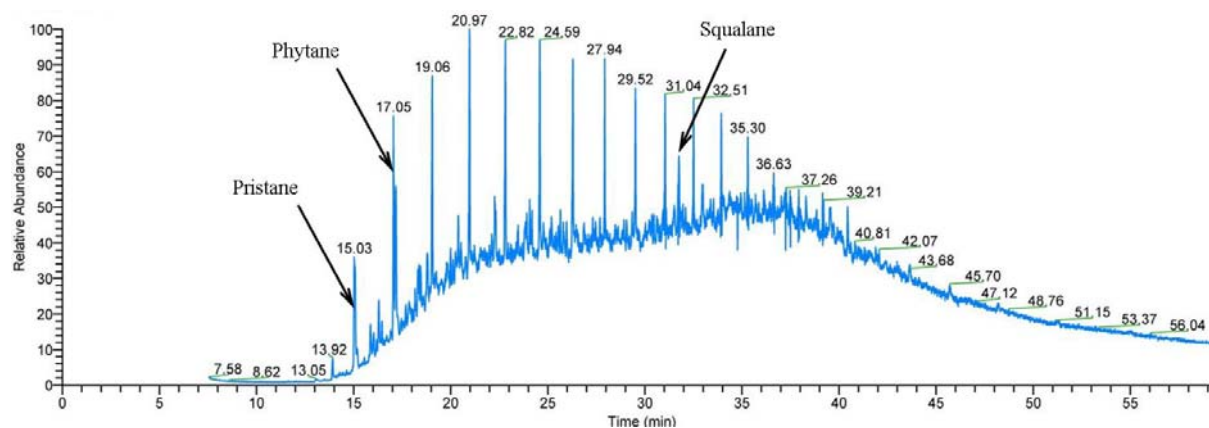
**Tableau III-7 :** Quantité d'extrait total et proportions de chaque famille d'HC de certains échantillons du profil 2 de Lubin et du profil 1 de Polkowice. (nd = non déterminé).

### *La séparation des hydrocarbures : analyses GC-MS*

Les chromatogrammes obtenus à partir des fractions d'HC saturés de tous les échantillons (Figure III-9) montrent une série de pics sur un massif couramment appelé « UCM » (Unresolved Complex Mixture). Les pics dominants élevés et régulièrement espacés sont les n-alcane ordinaires, tous présents en proportion relativement importante. En revanche, l'UCM est dû à un ensemble de composés très nombreux et individuellement trop peu abondants pour former des pics chromatographiques résolus. Dans la fraction saturée,

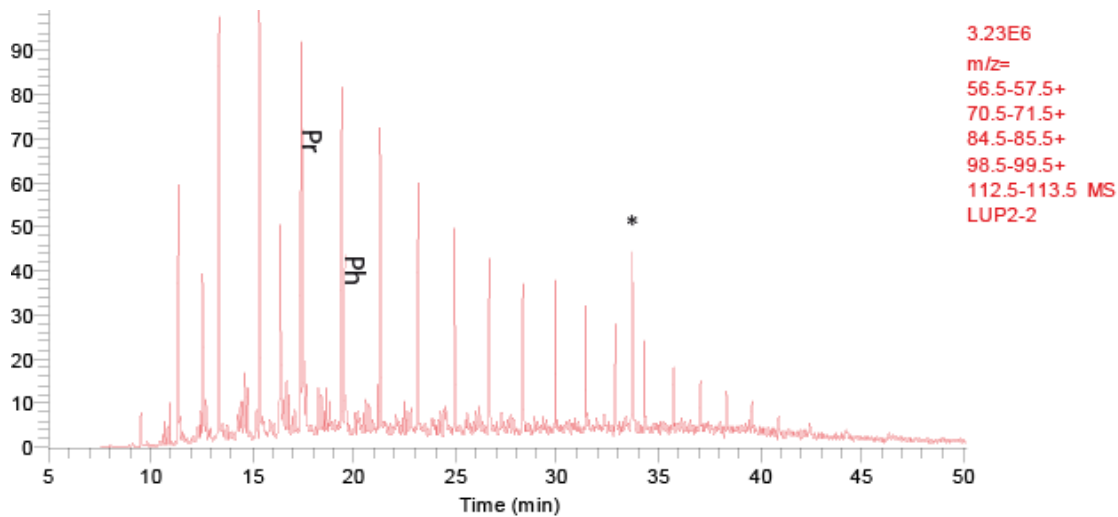


l'UCM est composé d'HC cycliques et/ou ramifiés. En règle générale, la présence d'un UCM bien marqué dans les chromatogrammes des HC saturés, est souvent symptomatique de la mise en œuvre d'un processus de biodégradation qui affecte préférentiellement les n-alcane (Disnar et Héroux, 1994), mais dans le cas présent, l'altération oxydative liée au dépôt de la minéralisation doit évidemment être envisagée.



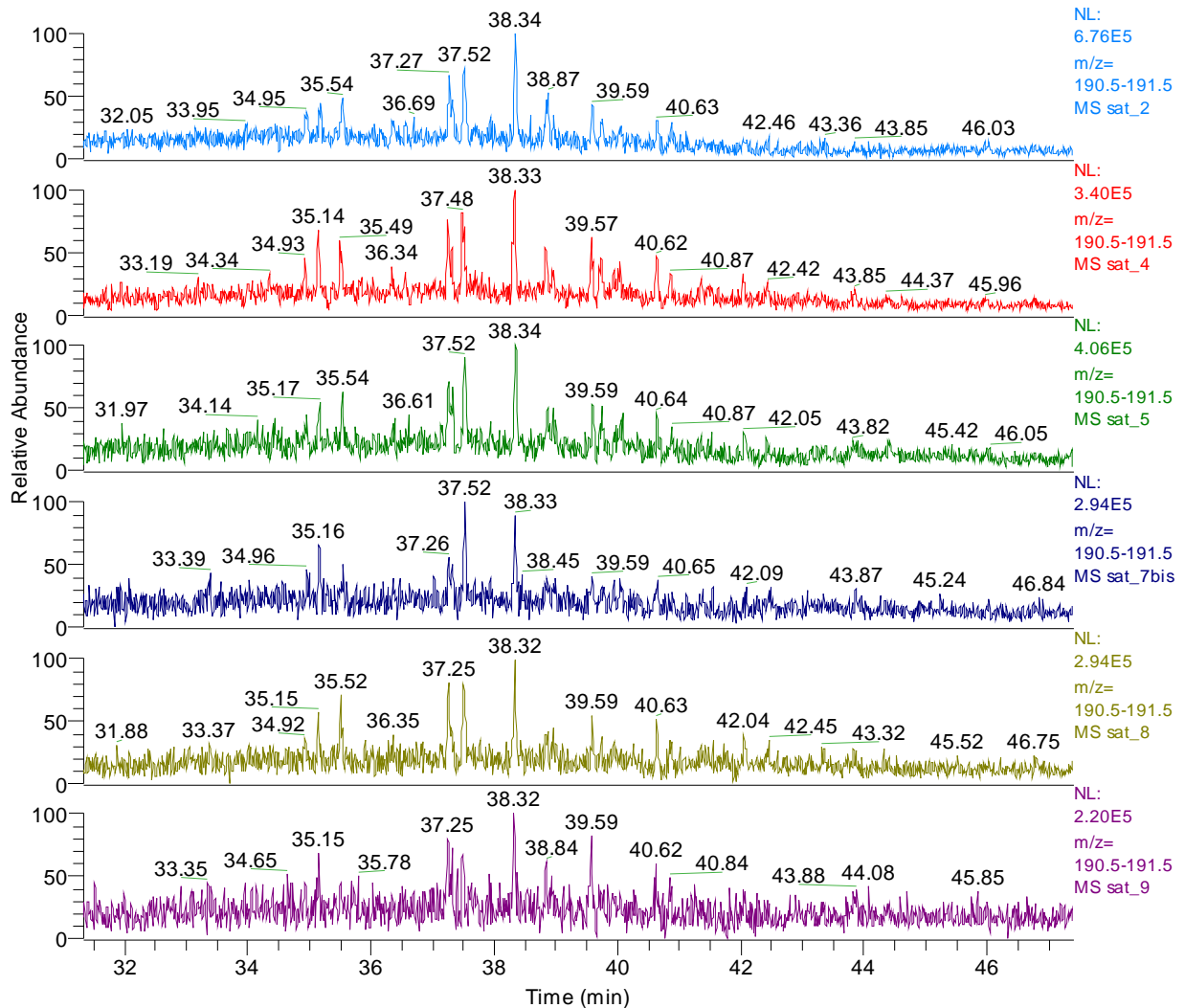
**Figure III-9 :** Exemple de chromatogramme des HC saturés obtenu à partir de l'échantillon LUP2/4.

Les n-alcane peuvent être identifiés grâce au standard interne (le squalane, qui apparaît entre le  $nC_{26}$  et le  $nC_{27}$ ), mais aussi aux isoprénoïdes pristane (Pr) et phytane (Ph) qui éluent juste après le  $nC_{17}$  et le  $nC_{18}$  respectivement. Pour une meilleure évaluation de leurs distributions, les n-alcane et isoprénoïdes (Pr, Ph et squalane) ont été examinés par le suivi de leurs ions spécifiques (Figure III-10). Pour tous les échantillons, le mode des n-alcane est dans les  $nC_{15}$  –  $nC_{16}$  voire même plus faible (les homologues plus légers étant perdus au cours de l'évaporation du solvant pendant le traitement des échantillons). Les valeurs du rapport Pr/Ph proches de 2 dans les black shales indiquent un environnement de dépôt non anoxique. La présence d'hopane et stérane a été observée par le suivi de leur ion spécifique respectif,  $m/z$  191 et  $m/z$  217. Les hopane, censés dérivés de lipides bactériens (Chaffee *et al.*, 1986), ont été retrouvés dans tous les échantillons de black shale (Figure III-11). A l'inverse, aucun stérane, supposés dérivés de stérols d'organismes supérieurs (plancton, algues,...), n'ont été trouvés en proportions suffisamment significatives pour être identifiés. Ces composés ont pu avoir été altérés pendant la genèse du minerai (Disnar et Héroux, 1994).



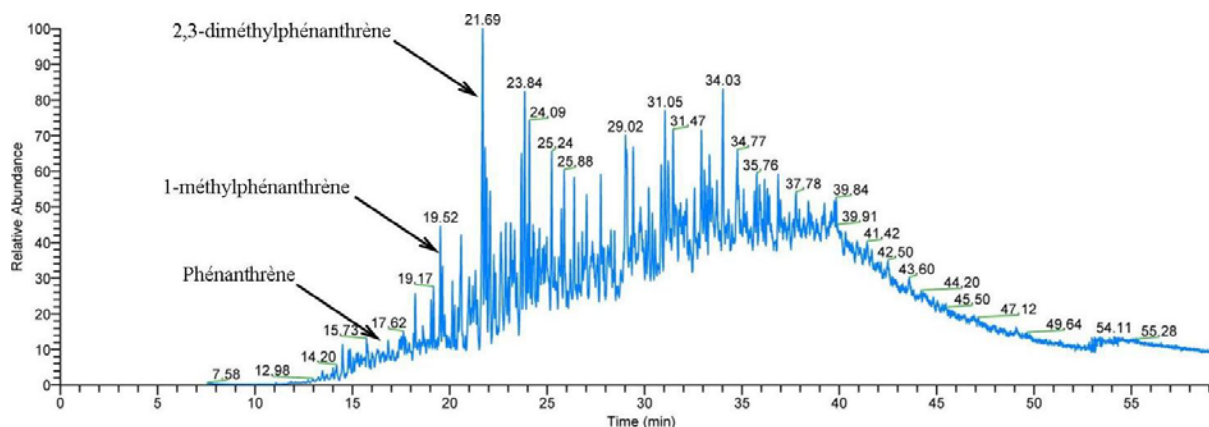
**Figure III-10 :** Exemple de distribution des n-alcane et isoprénoïdes (Pr + Ph) (GC-MS ; surveillance des ions spécifiques m/z 57 + 71 + 85 + 99 + 113) ; échantillon LUP2/2. \* = standard interne (squalane).

RT: 31.32 - 47.39



**Figure III-11 :** Distribution des hopanes dans les échantillons de black shales de la mine de Lubin (GC-MS ; surveillance de l'ion spécifique m/z 191). Echantillons (de la base vers le sommet) : LUP2/2, LUP2/4, LUP2/5, LUP2/7, LUP2/8, LUP2/9.

Un exemple de distribution des HC aromatiques est représenté sur la Figure III-12. Le suivi de l'ion spécifique des HC aromatiques permet d'identifier de nombreuses familles de composés typiques de cette fraction pour le niveau de maturité atteint par les échantillons analysés : naphthalènes, phénanthrènes, fluorènes, ...



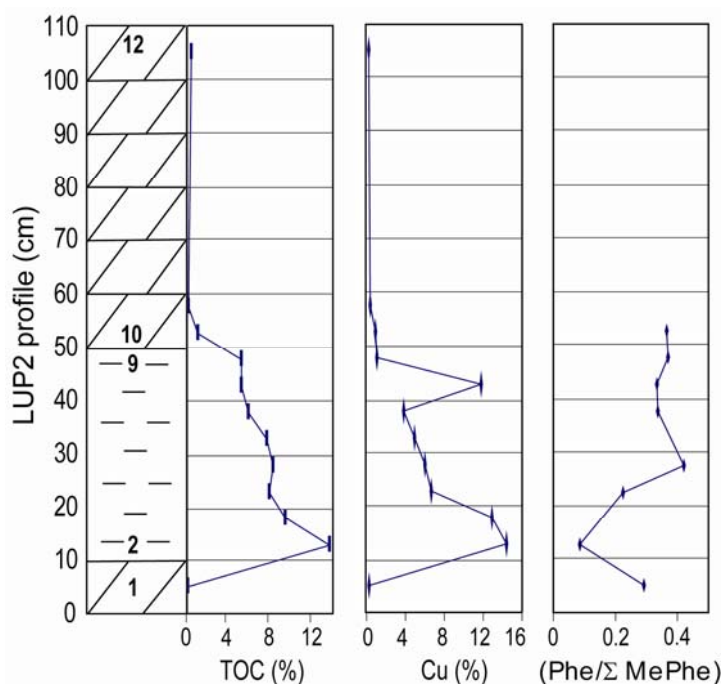
**Figure III-12 :** Exemple de chromatogramme d'HC aromatiques extraits des black shales du Kupferschiefer (GC-MS ; enregistrement du courant de l'ion total) ; échantillon LUP2/9.

Deux types de ces composés sont à mentionner. D'une part, la présence d'alkylbenzothiophènes, qui révèle que la MO a souffert d'un processus de sulfuration. Cependant, ce processus peut avoir eu lieu pendant la diagenèse précoce et n'est pas alors pas nécessairement lié au dépôt du minéral.

D'autre part, les phénanthrènes, qui sont utilisés pour calculer le rapport phénanthrène sur méthyl-phénanthrène ( $Phe/\Sigma MePhe$ ), supposé révélateur d'une oxydation de la MO lors de la genèse d'un minéral (Püttmann *et al.*, 1988 ; Sun et Püttmann, 1997). La raison d'une telle interprétation est que l'oxydation pourrait entraîner la dégradation des méthyl-phénanthrènes par une attaque préférentielle des groupes méthyles, contribuant alors à la formation de phénanthrènes (Püttmann *et al.*, 1988). Les valeurs du rapport déterminés par ces auteurs, le long d'un profil du Kupferschiefer issu du Bassin de Sangerhausen, approchaient 0,70 près de la base du niveau de black shale et diminuaient jusqu'à 0,40 vers le sommet. Des résultats contrastés ont été obtenus avec les échantillons de Lubin, les valeurs du rapport qui augmentent rapidement à la base des black shales (de 0,08 dans LUP2/2 à 0,40 dans LUP2/5) et restent au-dessus de cette dernière valeur vers le sommet (Figure III-13), identiques à celles déterminées par Sun et Püttmann (1997) dans les niveaux correspondant du Bassin de Sangerhausen. Ainsi, la modification du rapport constatée dans les niveaux de base

des black shales est rigoureusement l'inverse pour les deux études comparées. En première approximation, il peut être admis qu'à Lubin, la diminution du rapport Phe/ $\Sigma$ MePhe à la base des black shales puisse être consécutive à une perte préférentielle de phénanthrène, peut être par lessivage à l'eau (Palmer, 1984) au moment de l'arrivée des fluides hydrothermaux pendant la diagenèse.

Le rapport Phe/ $\Sigma$  MePhe diminue sensiblement dans LUP2/2 (0,08) et de manière moins marquée dans LUP2/8 (0,33), dans les niveaux enrichis en cuivre (Figure III-13), impliquant une probable oxydation de la MO pendant la mise en place de la minéralisation sulfurée. Il est probable qu'une partie des HC produits dans LUP2/2 et les autres échantillons de la base du profil ait servi à la minéralisation par TSR au passage des fluides, et que l'autre partie ait été lessivée et transportée par les fluides à travers les black shales pour contribuer à la minéralisation des sulfures de Cu dans LUP2/8. Ce processus pourrait expliquer la faible altération de la MO de cet échantillon malgré des teneurs en Cu quasi similaires à celles contenues dans LUP2/2 : 14,1% Cu dans LUP2/2, 11,8% Cu dans LUP2/8.



**Figure III-13 :** Evolution du COT (%), de la teneur en Cu (%) et du rapport Ph/ $\Sigma$ MePhe dans le profil 2 de Lubin.

#### III-1.2.4. La réflectance de la MO

Comme l'a décrit Koch (1997) pour le Kupferschiefer de la partie nord de l'Allemagne, la MO contenue dans les échantillons de LUP2 se compose majoritairement de

particules de bituminite d'origine algair de faible réflectance du groupe des liptinites (> 90%), avec une contribution mineure allochtone, représentée par de rares particules de vitrinite et d'inertinite de plus forte réflectance. Les particules de vitrinite étant très rares, les mesures de réflectance ( $R_r$ ) ont été réalisées sur l'ensemble de la MO particulière *in situ* dans les dolomies pauvres en sulfures, ou à partir de concentrés densimétriques pour s'affranchir de l'effet de matrice minérale dans les black shales riches en sulfures.

La bituminite montre des valeurs de réflectance variant de 0,2% à 1,1-1,2%. Ce groupe macéral peut ainsi être subdivisé en deux groupes selon Koch (1997) : (i) les bituminites et (ii) les métabituminites. La majeure partie des particules de bituminite sont des filaments d'origine algair, de faible réflectance (0,2 à 0,6% en général), soulignant la lithification dans les black shales (Planche III-3A). Elles sont accompagnées par des particules de métabituminites (Planche III-3B) poreuses de taille variable, présentant des réflectances plus élevées (0,7 à 1,1%). Ces métabituminites se retrouvent dans la porosité (Planche III-3C) ou associées à des sulfures (Planche III-3D). Les particules de vitrinite et inertinite sont de petite taille, anguleuses, avec des valeurs de réflectance plus élevées : 0,8 à 1,5% en général, parfois supérieures à 2% (Planche III-3E).

Un dernier type de particules, présentant des réflectances et des tailles du même ordre de grandeur que les vitrinites, non poreuses, est parfois associé avec les sulfures. Il pourrait s'agir de pyrobitumes (Landis et Castaño, 1995 ; Planche III-3F).

La réflectance moyenne  $R_r$  de la MO (métabituminite et vitrinite) évolue entre 0,86% (LUP2/1) à la base du profil et 0,72%<sup>8</sup> (LUP2/12) au sommet (Tableau III-8), synonyme d'une maturité plus élevée de la MO vers la base (Sun et Püttmann, 1997, 2000 ; Bechtel *et al.*, 2001). Les black shales présentent des valeurs de réflectance relativement homogènes (0,80 à 0,85%), mais diminuant de 0,85% dans LUP2/2 à 0,80% dans LUP2/9. Ces faibles valeurs sont caractéristiques d'une MO peu mature, comme suggéré par les valeurs de  $T_{max}$  (436 – 440°C), et indiquent que la MO du profil LUP2 se situe au début de la fenêtre à huile. La relation établie par Barker et Pawlewicz (1994), entre l'évolution de la valeur moyenne du  $R_r$  et les températures maximales ( $T_M$ ) atteintes pendant l'enfouissement (1) ou à la faveur de phénomènes hydrothermaux (2), nous permet d'établir que les échantillons auraient subi : (i) une température maximale d'enfouissement d'environ 120°C, et/ou (ii) l'influence de fluides hydrothermaux d'une température maximale avoisinant 130°C.

<sup>8</sup> Cette valeur est probablement anormalement faible, malgré la position plus haute dans le profil de cet échantillon de dolomie. Ceci peut être dû à un problème analytique, comme une baisse de l'intensité de la lampe au cours des mesures de réflectance.

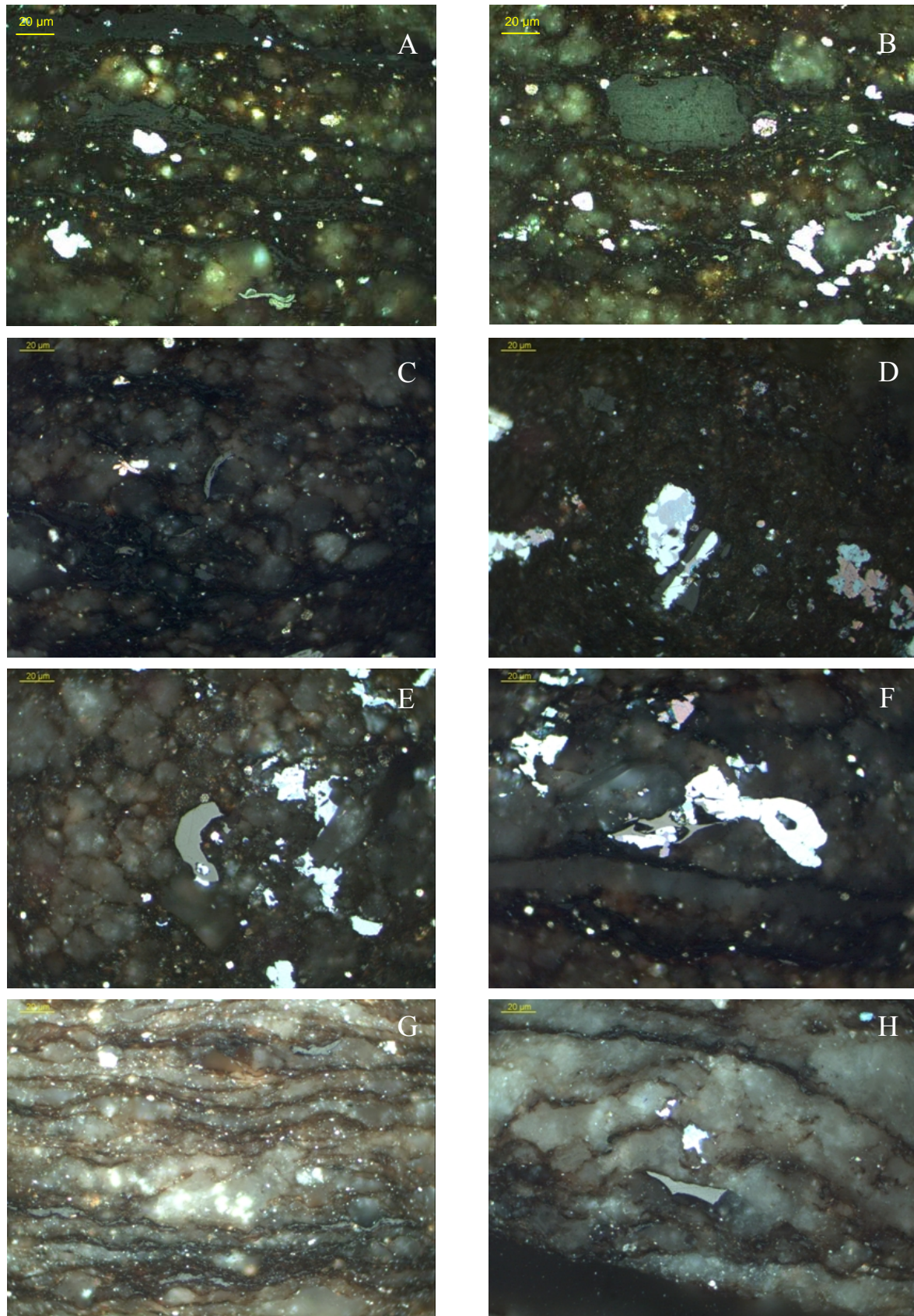
$$(1) T_M = \frac{(\ln R_r + 1,68)}{0,0124} \qquad (2) T_M = \frac{(\ln R_r + 1,19)}{0,00782}$$

Les black shales de Polkowice contiennent principalement des résidus de filaments algaires oxydés et des métabituminites en remplissage de la porosité (Planche III-3G), présentant des réflectances plus élevées que dans la mine de Lubin (0,8 à 1,4%). Les particules de vitrinite et inertinite sont très rares (Planche III-3H). Le  $R_r$  mesuré sur les métabituminites est plus élevé qu'à Lubin (1,00% à 1,09%, Tableau III-8), ce qui confirme la maturité plus importante de la MO des échantillons de Polkowice. Dans ces gammes de réflectance, la bituminite commence à avoir le même comportement que la vitrinite pour la réflectivité et peut ainsi être assimilée comme telle (Koch, 1997). Ainsi, les valeurs de  $R_r$  suggèrent, d'après Barker et Pawlewicz (1994), que les températures maximales d'enfouissement auraient atteint environ 140°C, et que la température des fluides hydrothermaux était de l'ordre de 150 – 160°C.

Echantillons	Position (cm)	$R_r$ sur MO particulière (%)
Lubin – Profil 2		
LUP2/12	100 - 110	0,72
LUP2/11	55 - 60	0,83
LUP2/10	50 - 55	0,79
LUP2/9	45 - 50	0,80
LUP2/8	40 - 45	0,81
LUP2/7	35 - 40	0,81
LUP2/6	30 - 35	0,80
LUP2/5	25 - 30	0,82
LUP2/4	20 - 25	0,82
LUP2/3	15 - 20	0,81
LUP2/2	10 - 15	0,85
LUP2/1	0 - 10	0,86
Polkowice – Profil 1		
POL1/6	35 - 40	1,09
POL1/5	30 - 35	1,04
POL1/4	25 - 30	1,08
POL1/3	20 - 25	1,02
POL1/2	15 - 20	1,06
POL1/1	0 - 15	1,00

**Tableau III-8 :** Mesure de la réflectance moyenne de la MO sur les métabituminites et les vitrinites, dans les profils LUP2 de Lubin et POL1 de Polkowice.





**Planche III-3 :** Photos de particules de MO prises en lumière réfléchi sous immersion d'huile dans les black shales de Lubin (A → F) et Polkowice (G – H). A- Filaments de bituminite (noir) soulignant le litage ; B- Particule de metabituinite ; C- Metabituinite dans la porosité ; D- Metabituinite associée à des sulfures ; E- Particule de vitrinite ; F- Vitrinite (ou pyrobitume ?) associé à des sulfures ; G- Reliques de filament de bituminite et metabituinite dans la porosité ; H- Particule de vitrinite.

### III-1.2.5. Le palynofaciès

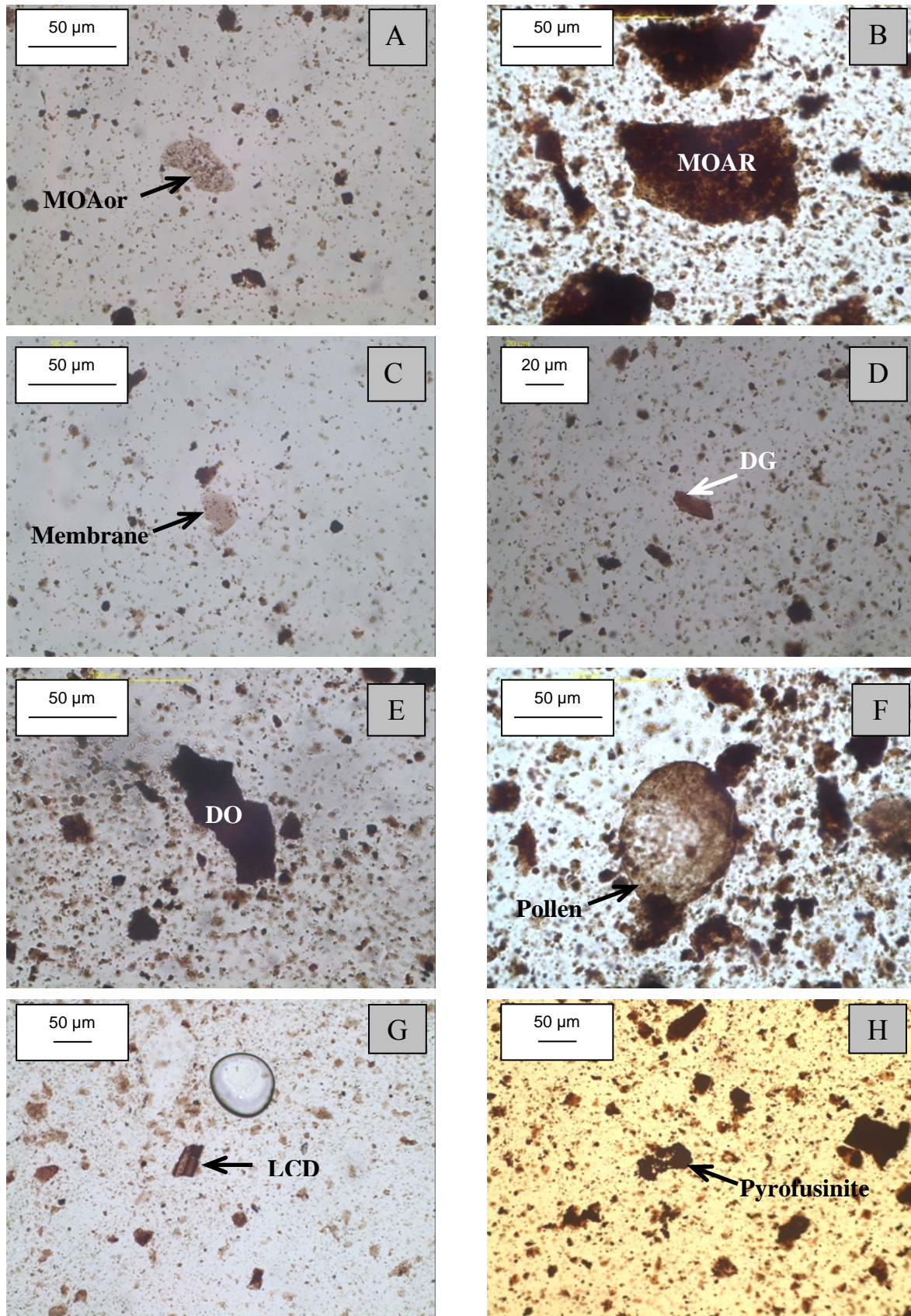
L'étude des palynofaciès a été réalisée afin d'étudier l'état de dégradation de la MO particulaire et de suivre l'évolution de la dégradation du contenu organique des échantillons du profil 2 de Lubin et du profil 1 de Polkowice.

Le contenu organique particulaire de nos échantillons a préalablement été classé selon des critères morphologiques et texturaux en deux ensembles distincts : les particules ayant des formes héritées encore identifiables (MO figurées) et celles issues de la dégradation de la MO dont les structures originelles ne sont plus visibles (MO amorphes).

La MO amorphe se compose de particules d'aspect floconneux ou granuleux, de couleur orangé à brun rouge. La MO amorphe orangé (MOAor) pourrait dériver d'un matériel d'origine bactérien ou planctonique (Planche III-4A). La MO amorphe rougeâtre (MOAR) a une origine marine. La couleur rouge parfois très prononcée, de certaines particules de MOAR comme celle montrée sur la Planche III-4B, est très probablement liée au processus de sulfuration. L'incorporation du soufre s'est réalisée pendant les processus de sulfato-réduction (BSR et TSR) par la MO en cours de maturation, pour former des hydrocarbures aromatiques polycycliques soufrés (S-HAP ; Sun et Püttmann, 2000).

La MO figurée est constituée principalement par deux types de particules : des débris gélifiés (DG, Planche III-4C et 4D) et des débris opaques (DO, Planche III-4E). Les DG ont une couleur jaune orangée à brun rouge, des contours nets, et une texture homogène. Ils peuvent avoir plusieurs origines : (i) la gélification de l'intérieur des cellules des végétaux supérieurs (Tyson, 1995 ; Meyers et Lallier-Vergès, 1999), (ii) la gélification de résines végétales (Tyson, 1995), ou (iii) des petits fragments de MOAR. Les DO apparaissent de couleur noire, avec des contours anguleux à sub-anguleux ou arrondis. Ces particules opaques traduisent un état de maturation élevé du matériel organique qui a pu être provoqué par : (i) l'enfouissement, (ii) le passage de fluides hydrothermaux, ou (iii) la mise en place de la minéralisation. Il est aussi possible d'observer dans certains échantillons des spores et/ou pollen (Planche III-4F), un fragment de débris ligno-cellulosique dégradé (LCD, Planche III-4G) ou une pyrofusinite (Planche III-4H).





**Planche III-4 :** Photos de particules organiques observées au microscope après une préparation palynofaciès. A- MOAor ; B- MOAR ; C- Membrane ; D- DG ; E- DO ; F- Pollen ; G- Débris ligno-cellulosique dégradé ; H- Pyrofusinite.

Les deux classes de particules les plus abondantes sont les MOAR et les DO, qui représentent plus de 95% du contenu organique particulaire, tant à Lubin qu'à Polkowice (Tableau III-9). Les 5% restant sont eux répartis entre les MOAor, très rares et pas présentes dans tous les échantillons, et surtout les DG. Nous nous sommes intéressés de plus près à l'évolution des MOAR et DO, leurs proportions dans les profils n'étant pas homogènes.

A Lubin (Tableau III-9), la proportion de MOAR est plus faible dans les dolomies (< 20%) que dans les black shales (34,7 à 81%), et la classe majoritaire est constituée par les DO (79 à 80%). La MO des black shales est composée en général de MOAR majoritaire (54,8 à 81%) avec une contribution variable de DO (15 à 41,2%), à l'exception de LUP2/2 où les DO représentent 62,6%. L'évolution de la proportion de MOAR est particulière, celle-ci augmente globalement de LUP2/1 (17%) vers LUP2/9 (81,0%) avec une diminution importante dans LUP2/8 (54,8%), avant de chuter dans le niveau de dolomie sommitale (MOAR = 15,8%).

A Polkowice en revanche, ce sont les MOAR qui sont largement majoritaires (76,1 à 94%) comparées aux DO (4,3 à 21,8%). Comme dans les black shales de Lubin, la proportion de MOAR augmente alors que les DO diminuent de la base vers le sommet (Tableau III-9).

Echantillons	Lithologie	MOAor (%)	MOAR (%)	DG (%)	DO (%)
<b>Lubin (profil 2)</b>					
<b>LUP2-10</b>	Dolomie	2,6	15,8	2,3	79,3
<b>LUP2-9</b>	Black shale	0,0	81,0	4,0	15,0
<b>LUP2-8</b>	Black shale	0,0	54,8	4,0	41,2
<b>LUP2-7</b>	Black shale	0,0	77,7	2,7	19,6
<b>LUP2-5</b>	Black shale	0,0	61,4	3,4	34,3
<b>LUP2-2</b>	Black shale	0,0	34,7	2,6	62,6
<b>LUP2-1</b>	Dolomie	1,9	17,0	1,0	80,1
<b>Polkowice (profil 1)</b>					
<b>POL1-5</b>	Shale	0,0	89,7	4,8	5,5
<b>POL1-3</b>	Shale	0,0	94,0	1,7	4,3
<b>POL1-1</b>	Shale	0,0	76,1	2,1	21,8

**Tableau III-9** : Résultats de comptage des palynofaciès des échantillons des mines de Lubin et Polkowice.

Bien que les Tmax soient beaucoup plus élevés à Polkowice (> 500°C) qu'à Lubin (430-440°C), les black shales des deux mines possèdent une majorité de MOAR. L'augmentation des MOAR vers le sommet des profils de Lubin et Polkowice (Figure III-14, Figure III-15) montre un état d'altération plus important de la MO de la base des black shales. L'échantillon LUP2/8 qui présente une baisse des MOAR par rapport aux DO, possède également une MO plus altérée que dans les échantillons voisins. Ces marques d'altération

sembleraient être en relation avec la circulation des fluides hydrothermaux et/ou la mise en place de la minéralisation à Cu, plutôt qu’avec un effet thermique dû à l’enfouissement.

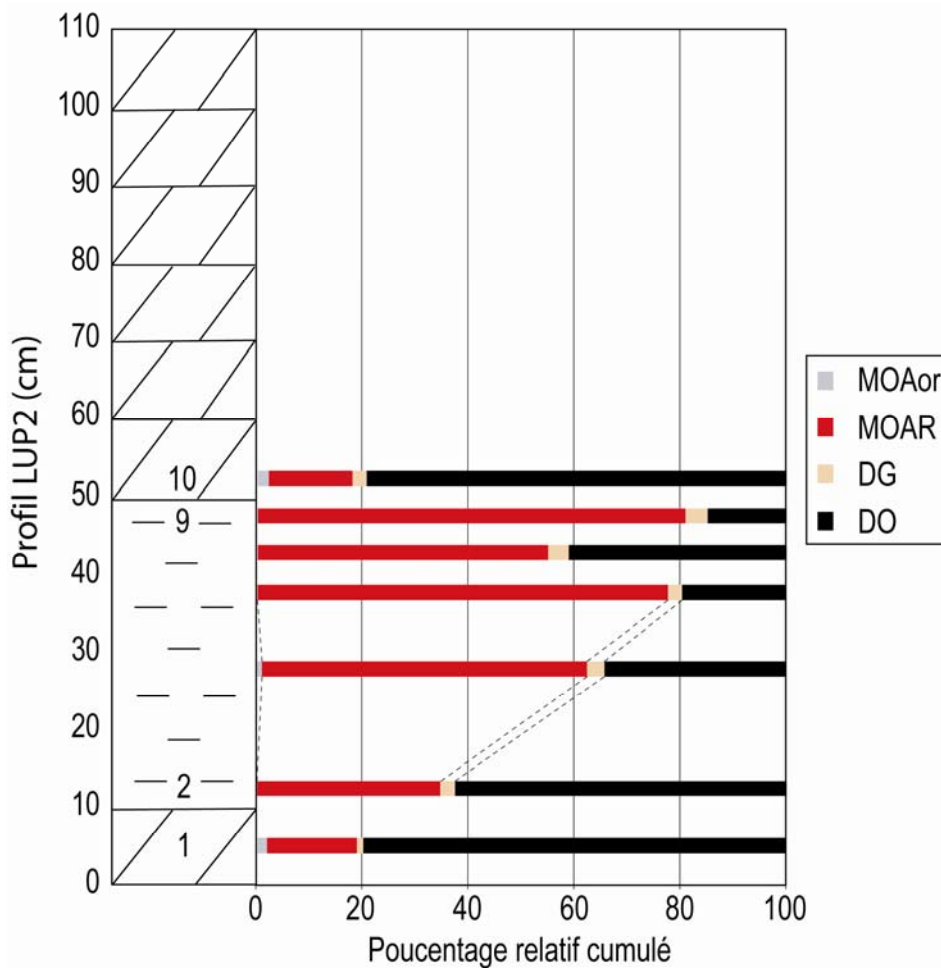


Figure III-14 : Evolution de la proportion des classes de MO particulaire dans le profil LUP2.

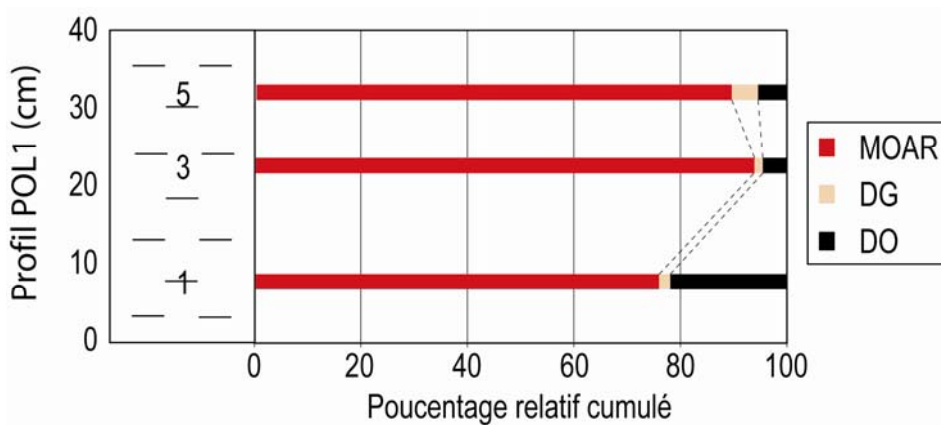


Figure III-15 : Evolution de la proportion des classes de MO particulaire dans le profil POL1.

### III-1.3. Relation entre la MO et les métaux

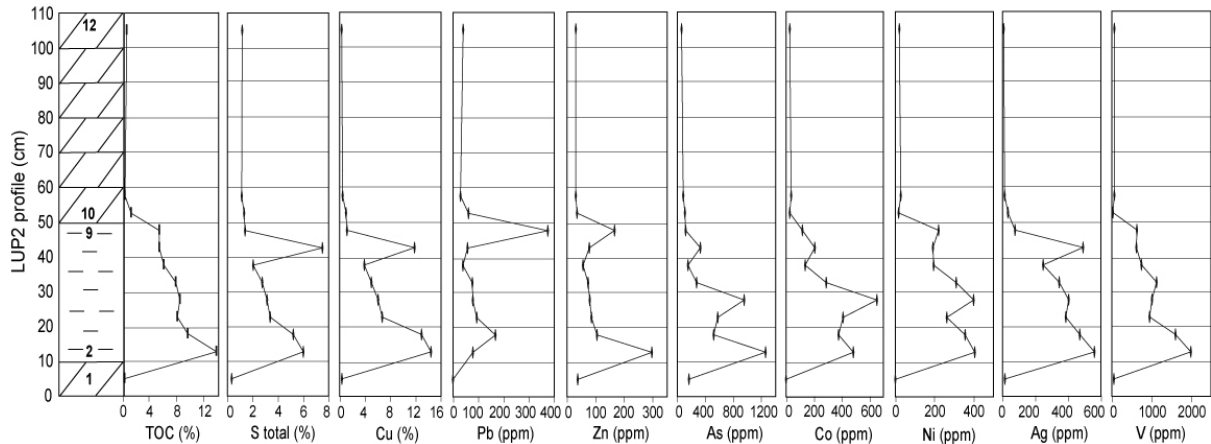
#### III-1.3.1. Confrontation des données de géochimie

Le COT se corrèle bien avec les teneurs en métaux en général dans le profil LUP2, plus particulièrement le vanadium qui s'incorpore très bien dans les sédiments riches en carbone organique (Breit et Wanty, 1991). Les fortes valeurs de COT sont associées aux fortes teneurs en métaux, et ont tendance à diminuer vers le sommet du profil (Figure III-16). Le comportement des métaux est également en accord avec les teneurs en S. Cette corrélation entre COT, S et métaux, suggère une accumulation des métaux par processus de BSR pendant la formation du minerai de black shale (Sun et Püttmann, 1997). Toutefois, s'il avait eu lieu, ce processus aurait favorisé la formation de sulfures de cuivre sous forme framboïdale, comme l'a déjà décrit Sawlowicz (1990). A l'exception de pyrites framboïdales principalement présentes dans les filaments algaires, la minéralisation se présente sous forme finement disséminée ou en remplissage de fractures, indiquant plutôt un enrichissement en métaux de base d'origine diagénétique (Sun et Püttmann, 1997). Cette hypothèse est confirmée par l'évolution des paramètres Rock-Eval comme le COT et l'IH, et l'évolution du rapport  $Ph/\Sigma MePhe$ . Les black shales de la base, riches en MO (COT > 10%), montrent des IH anormalement faibles comparés aux autres échantillons de black shales (cf. Figure III-5). Ceci pourrait être dû à une altération par les fluides hydrothermaux quand ces derniers sont arrivés à la base des black shales, et ont déposé les minéraux cuprifères secondaires. Le cuivre a précipité sous forme de sulfures probablement à la faveur d'un processus de TSR (Machel *et al.*, 1995 ; Sun et Püttmann, 1997, 2000). La modification des conditions redox au contact entre les black shales (environnement réducteur), les grès et/ou dolomies sous-jacentes et les fluides (environnements oxydants), ont favorisé le processus de minéralisation, tout comme probablement l'effet de barrière perméable créé par les black shales. Les pics de Cu-S-Ag dans LUP2/8 ont sans doute la même origine, étant donné qu'il y a également une diminution de l'IH par rapport aux échantillons adjacents. En revanche, la légère augmentation des teneurs en Pb et Zn observée dans LUP2/9 n'a aucune influence sur la MO. Les teneurs en métaux étaient probablement trop faibles, comparées à celles impliquées dans les enrichissements en Cu, pour avoir un impact réel sur la qualité de la MO. Il est possible que l'enrichissement en Pb-Zn ait une origine liée aux dolomies sus-jacentes.

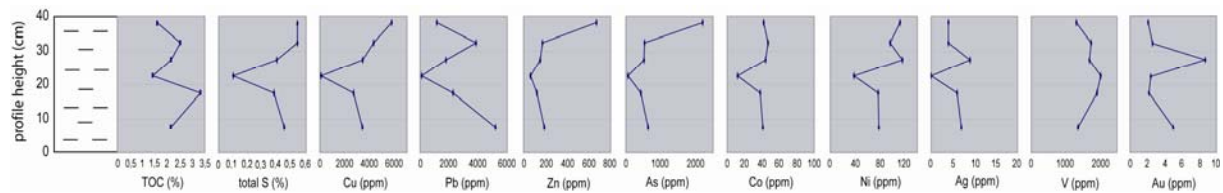
Contrairement au profil de Lubin, aucune corrélation n'apparaît entre le COT et les autres éléments traces dans le profil de Polkowice (POL1) d'après la Figure III-17. Ceci



semble être le résultat du lessivage de la MO (i.e. hydrocarbures) et des métaux des black shales de Polkowice par des fluides hydrothermaux plus chauds qu'à Lubin.



**Figure III-16 :** Distribution du COT du Cu et des principaux éléments traces dans le profil LUP2 de Lubin.



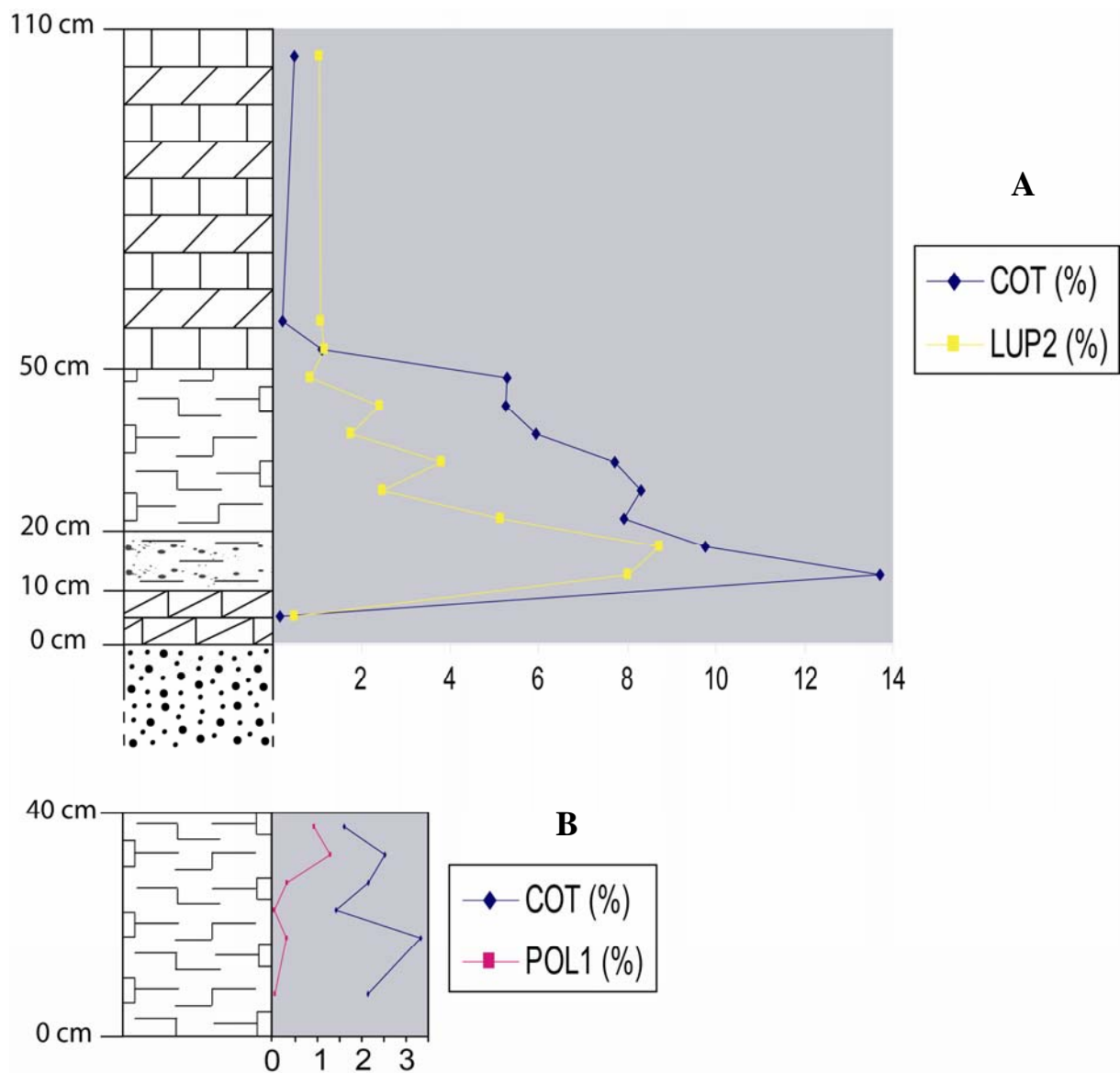
**Figure III-17 :** Distribution du COT et des principaux éléments traces dans le profil 1 de Polkowice.

### III-1.3.2. La quantification des sulfures

Les sulfures ont été quantifiés par analyse d'images prises au microscope en lumière réfléchie, sur des sections ou lames minces polies des profils LUP2 et POL1, afin d'observer leur distribution. Les sections étant réalisées selon des coupes transversales de morceaux de roches de quelques centimètres, on peut considérer la surface occupée par les sulfures comme représentative du volume qu'ils occupent dans l'échantillon. Les proportions de sulfures varient énormément selon l'échantillon considéré. Elles varient entre 0,47 et 8,73% volumique dans le profil LUP2, et sont beaucoup plus faibles dans POL1, 0,02 à 1,29% (Figure III-18).

Les dolomies, que ce soit de la base ou du sommet du profil LUP2, sont moins minéralisées (0,47 à 1,15%) que les black shales (0,83 à 8,73%). Le niveau de black shales montre des proportions de sulfures décroissantes de la base vers le sommet en accord avec les données géochimiques, et surtout avec les variations du COT (Figure III-18).

Les black shales de Polkowice, bien que moins riches en sulfures que leurs homologues de Lubin, montrent des proportions légèrement croissantes vers le sommet du profil. Malgré tout, il faut relativiser cette évolution, car les proportions de sulfures mises en jeu sont très faibles. Néanmoins, d'après la Figure III-18, il semblerait qu'à Polkowice, la proportion de sulfures présente dans les échantillons soit, comme à Lubin, directement liée à la teneur en COT.



**Figure III-18** : Diagramme représentant l'évolution de la proportion de sulfures dans les profils LUP2 de Lubin (A) et POL1 de Polkowice (B).

### III-1.3.3. Les métaux présents dans la MO particulière

Peu d'éléments traces ont une affinité avérée pour la MO (Copard, 2002). Pour tenter d'évaluer si des métaux sont associés à la MO dans le Kupferschiefer, des tests à la microsonde électronique ont été réalisés sur des particules de bituminite et de vitrinite dans deux échantillons prélevés en mine. Les analyses ont été effectuées sur des zones en prenant soin qu'elles ne contenaient pas de sulfures apparents. Cependant, le faisceau d'électrons est très pénétratif dans ce type de matériel, des microsulfures englobés dans la MO ont donc parfois pu être analysés, mais les analyses montrant une présence avérée de sulfures n'ont pas été prises en compte. LUP2/5 a été sélectionné parce qu'il contient une grande diversité de métaux, en quantité importante, et qu'il ne paraît pas avoir été affecté par d'éventuelles circulations hydrothermales. A l'inverse, POL1/4 contient des quantités faibles de métaux et a probablement été lessivé par des fluides hydrothermaux. De plus, il présente les teneurs les plus élevées en Au des échantillons de Polkowice.

Les bituminites analysées dans LUP2/5 contiennent en moyenne 1,8% de S (Tableau III-10). Les plus fortes teneurs ont été observées dans les bituminites (2 à 3%). Les métabituminites sont plus pauvres, les teneurs moyennes en soufre ne dépassant guère 1%. Les particules de vitrinite, de ce même échantillon, contiennent en moyenne 1,2% de S, les valeurs pouvant varier de 0,6 à 1,9-2,0%. La MO originelle n'étant pas spécialement riche en S, il est probable que cet élément ait été assimilé à partir de l'H<sub>2</sub>S environnant, pendant la diagenèse, par les bitumes en cours de formation pour donner des hydrocarbures poly-aromatiques soufrés (S-HAP, Sun et Püttmann, 2000).

Les particules de MO analysées contiennent également certains métaux comme Cu, Fe, Ni, Co et V en teneurs supérieures aux limites de détection. Les teneurs varient entre 0 et 0,8% Cu, 0 et 0,7% Fe, 0 et 1% Ni, 0 et 0,2% Co, et, 0 et 0,2% V (Tableau III-10). Quelques teneurs ponctuelles d'Ag ont également été détectées.

Les métabituminites de POL1/4 sont également très riches en soufre, la teneur moyenne atteignant 3,1%, dans une gamme de teneurs variant de 1,5% à 4,7% S (Tableau III-11). Elles contiennent aussi des métaux en traces, avec des teneurs moyennes significatives en Fe (0,1%) et V (0,2%), ainsi que des teneurs locales en Zn, et plus rarement en Cu, Co, Ni et Au (Tableau III-11).

I.d.	% poids									% atomique										
	0,02	0,01	0,01	0,07	0,01	0,02	0,01	0,04	TOTAL	Cu	S	Fe	C	As	Ni	Ag	Co	V		
LUP2/5	Cu	S	Fe	C	As	Ni	Ag	Co	V	Cu	S	Fe	C	As	Ni	Ag	Co	V		
bituminite (n = 24)	0,14	2,56	0,10	89,08	< l.d.	0,03	< l.d.	0,13	0,11	92,14	0,03	1,06	0,02	98,62	< l.d.	0,01	< l.d.	0,03	0,03	
	0,34	2,32	< l.d.	87,92	< l.d.	0,02	< l.d.	0,04	< l.d.	90,63	0,07	0,98	< l.d.	98,76	< l.d.	0,00	< l.d.	0,01	< l.d.	
	0,79	2,39	0,23	84,12	< l.d.	0,18	< l.d.	0,12	< l.d.	87,83	0,17	1,03	0,06	96,47	< l.d.	0,04	< l.d.	0,03	< l.d.	
	0,25	2,38	0,36	85,83	< l.d.	0,11	< l.d.	0,06	0,07	89,07	0,05	1,01	0,09	97,42	< l.d.	0,03	< l.d.	0,02	0,02	
	0,19	2,75	0,16	90,10	< l.d.	0,03	0,11	0,09	0,05	93,47	0,04	1,13	0,04	98,57	< l.d.	0,01	0,01	0,02	0,01	
	0,26	2,44	0,09	89,11	< l.d.	0,15	< l.d.	0,07	0,08	92,20	0,05	1,01	0,02	98,27	< l.d.	0,04	< l.d.	0,02	0,02	
	0,29	2,32	0,12	89,55	< l.d.	0,05	0,07	0,15	< l.d.	92,56	0,06	0,95	0,03	98,34	< l.d.	0,01	0,01	0,03	< l.d.	
	< l.d.	1,65	0,31	81,85	< l.d.	0,14	0,03	0,15	< l.d.	84,13	< l.d.	0,73	0,08	96,17	< l.d.	0,03	0,00	0,04	< l.d.	
	0,15	2,13	0,42	86,85	< l.d.	0,09	< l.d.	0,16	0,06	89,85	0,03	0,90	0,10	97,24	< l.d.	0,02	< l.d.	0,04	0,02	
	0,20	2,25	0,66	89,52	< l.d.	0,13	0,03	0,09	0,11	92,99	0,04	0,92	0,15	97,56	< l.d.	0,03	0,00	0,02	0,03	
	0,04	1,28	0,13	90,73	< l.d.	0,25	< l.d.	< l.d.	0,07	92,50	0,01	0,52	0,03	98,57	< l.d.	0,06	< l.d.	< l.d.	0,02	
	0,10	1,19	0,19	91,67	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,08	93,23	0,02	0,48	0,04	99,05	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,02	
	0,10	0,66	0,21	92,00	< l.d.	0,05	< l.d.	< l.d.	< l.d.	93,02	0,02	0,26	0,05	97,68	< l.d.	0,01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	
	0,06	1,28	0,11	93,40	< l.d.	0,16	< l.d.	< l.d.	< l.d.	95,03	0,01	0,07	0,00	99,79	< l.d.	0,01	< l.d.	0,00	< l.d.	
	0,08	0,85	< l.d.	93,72	< l.d.	0,01	0,03	0,02	< l.d.	94,70	0,02	0,34	< l.d.	99,45	< l.d.	0,00	0,00	0,00	< l.d.	
	0,16	0,58	0,17	95,15	< l.d.	0,13	0,03	< l.d.	< l.d.	96,22	0,03	0,23	0,04	98,72	< l.d.	0,03	0,00	< l.d.	< l.d.	
	0,28	2,66	0,44	86,77	< l.d.	0,16	< l.d.	< l.d.	0,15	90,46	0,06	1,11	0,11	96,72	< l.d.	0,04	< l.d.	< l.d.	0,04	
	0,23	2,32	0,04	90,95	< l.d.	0,25	0,12	0,13	0,05	94,08	0,05	0,94	0,01	98,39	< l.d.	0,06	0,01	0,03	0,01	
	0,15	1,69	0,15	91,93	< l.d.	< l.d.	0,04	0,07	0,08	94,10	0,03	0,68	0,04	98,29	< l.d.	< l.d.	0,01	0,01	0,02	
	0,25	2,26	0,06	92,27	< l.d.	0,09	< l.d.	0,11	0,09	95,12	0,05	0,91	0,01	98,84	< l.d.	0,02	< l.d.	0,03	0,02	
	0,26	1,76	0,15	92,95	< l.d.	0,22	< l.d.	0,10	0,08	95,51	0,05	0,70	0,03	99,00	< l.d.	0,05	< l.d.	0,02	0,02	
	0,13	1,53	0,05	93,90	< l.d.	0,15	< l.d.	< l.d.	0,04	95,79	0,03	0,61	0,01	99,17	< l.d.	0,03	< l.d.	< l.d.	0,01	
	0,14	1,03	0,02	93,96	< l.d.	0,21	0,03	0,03	0,09	95,51	0,03	0,40	0,00	97,91	< l.d.	0,04	0,00	0,01	0,02	
	0,13	0,95	0,08	94,66	< l.d.	0,07	0,06	0,03	0,06	96,03	0,03	0,37	0,02	99,43	< l.d.	0,02	0,01	0,01	0,01	
Moyenne	0,20	1,80	0,19	90,33	< l.d.	0,12	0,05	0,09	0,08	92,87										
vitrinite (n = 18)	Cu	S	Fe	C	As	Ni	Ag	Co	V	TOTAL	Cu	S	Fe	C	As	Ni	Ag	Co	V	
	0,11	0,89	0,04	93,05	< l.d.	0,29	0,03	< l.d.	< l.d.	94,40	0,02	0,36	0,01	99,44	< l.d.	0,06	0,00	< l.d.	< l.d.	
	0,38	1,83	< l.d.	89,96	< l.d.	0,83	0,10	0,19	< l.d.	93,29	0,08	0,75	< l.d.	98,85	< l.d.	0,19	0,01	0,04	< l.d.	
	0,03	1,93	0,02	92,38	< l.d.	0,79	< l.d.	0,16	< l.d.	95,31	0,01	0,77	0,01	98,96	< l.d.	0,17	< l.d.	0,04	< l.d.	
	0,06	1,83	0,06	92,15	< l.d.	0,81	< l.d.	0,11	< l.d.	95,02	0,01	0,74	0,01	99,01	< l.d.	0,18	< l.d.	0,02	< l.d.	
	0,17	1,87	0,08	91,76	< l.d.	0,85	0,03	0,07	0,09	94,92	0,04	0,76	0,02	98,89	< l.d.	0,19	0,00	0,01	0,02	
	0,06	1,77	< l.d.	91,64	< l.d.	1,02	< l.d.	0,07	0,08	94,64	0,01	0,72	< l.d.	98,98	< l.d.	0,23	< l.d.	0,02	0,02	
	0,20	0,85	0,04	92,54	< l.d.	0,30	0,04	0,05	< l.d.	94,01	0,04	0,34	0,01	99,07	< l.d.	0,07	0,00	0,01	< l.d.	
	0,14	0,82	0,17	91,63	< l.d.	0,31	0,07	0,06	0,05	93,25	0,03	0,33	0,04	98,34	< l.d.	0,07	0,01	0,01	0,01	
	0,15	0,90	0,07	94,87	< l.d.	0,27	< l.d.	0,06	< l.d.	96,32	0,03	0,35	0,02	99,49	< l.d.	0,06	< l.d.	0,01	< l.d.	
	0,09	0,91	0,05	95,51	< l.d.	0,22	< l.d.	< l.d.	< l.d.	96,78	0,02	0,35	0,01	99,52	< l.d.	0,05	< l.d.	< l.d.	< l.d.	
	0,34	0,84	0,13	95,48	< l.d.	0,01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	96,80	0,07	0,33	0,03	99,46	< l.d.	0,00	< l.d.	< l.d.	< l.d.	
	0,27	0,72	0,05	95,62	< l.d.	< l.d.	0,03	< l.d.	< l.d.	96,69	0,05	0,28	0,01	99,54	< l.d.	< l.d.	0,00	< l.d.	< l.d.	
	0,09	0,68	0,02	95,99	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	96,77	0,02	0,26	0,00	99,60	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	
	0,02	0,88	< l.d.	88,08	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	< l.d.	89,00	0,01	0,37	< l.d.	98,84	< l.d.	0,01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	
	0,11	1,10	0,05	94,18	< l.d.	0,09	< l.d.	< l.d.	< l.d.	95,54	0,02	0,44	0,01	99,41	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	< l.d.	
	0,11	1,08	0,07	92,17	< l.d.	0,15	< l.d.	< l.d.	< l.d.	93,57	0,02	0,44	0,02	99,35	< l.d.	0,03	< l.d.	< l.d.	< l.d.	
	0,19	1,07	0,07	93,76	< l.d.	0,17	< l.d.	< l.d.	< l.d.	95,27	0,04	0,42	0,02	99,26	< l.d.	0,04	< l.d.	< l.d.	< l.d.	
	0,29	1,42	0,06	94,53	< l.d.	0,10	< l.d.	< l.d.	< l.d.	96,39	0,06	0,56	0,01	99,22	< l.d.	0,02	< l.d.	< l.d.	< l.d.	
	Moyenne	0,16	1,19	0,07	93,07	< l.d.	0,39	0,05	0,10	0,08	95,09									

**Tableau III-10 :** Résultats du dosage des éléments traces à la microsonde électronique dans la MO particulaire de l'échantillon LUP2/5.

Les métaux et le soufre se seraient accumulés dans la MO principalement pendant les processus de BSR et TSR (Sun et Püttmann, 1997, 2000) durant la sédimentation et la diagenèse. La MO de Lubin immature contient plus de métaux piégés en quantités significatives que la MO très mature de Polkowice. Elle semble posséder une relativement grande diversité de groupements fonctionnels réactifs pour complexer les métaux. La MO plus mature de Polkowice a probablement perdu ces groupements fonctionnels plus labiles, et les métaux associés, pendant le passage des fluides hydrothermaux. Ceci nous laisse supposer, que les métaux présents dans le matériel organique résiduel seraient associés à des molécules plus stables, comme des cycles poly-aromatiques de type porphyrine. Notons enfin que certains éléments comme As ou Pb n'ont jamais été détectés dans la MO particulaire, ce qui pourrait témoigner d'une affinité moins grande de ces éléments vis à vis de la MO.



i.d.	% poids																								
	Zn	S	Fe	C	As	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	Au	V	TOTAL	% atomique											
POL1/4	Zn	S	Fe	C	As	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	Au	V	TOTAL	Zn	S	Fe	C	As	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	Au	V
	0,03	1,62	<l.d.	92,50	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	94,19	0,01	0,65	<l.d.	99,33	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,01
	<l.d.	1,57	0,03	92,70	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,02	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	94,32	<l.d.	0,63	0,01	99,35	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,00	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
	<l.d.	2,90	0,03	87,94	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,02	<l.d.	<l.d.	0,31	91,20	<l.d.	1,22	0,01	98,69	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,01	<l.d.	<l.d.	0,08
	0,04	2,84	0,07	87,80	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,01	<l.d.	<l.d.	0,46	91,22	0,01	1,20	0,02	98,65	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,00	<l.d.	<l.d.	0,12
	<l.d.	3,20	0,09	88,04	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,31	91,63	<l.d.	1,34	0,02	98,55	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,08
	0,06	2,92	0,14	87,73	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,01	0,02	<l.d.	0,37	0,06	91,30	0,01	1,23	0,03	98,68	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,00	0,01	<l.d.	0,03	0,02
	<l.d.	2,76	0,10	90,64	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,11	93,61	<l.d.	1,13	0,02	98,82	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,03
	0,04	2,58	0,07	88,38	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,05	91,12	0,01	1,08	0,02	98,88	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,01
	<l.d.	3,12	<l.d.	89,97	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,27	93,36	<l.d.	1,28	<l.d.	98,65	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,07
	<l.d.	3,09	0,04	89,73	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,01	<l.d.	<l.d.	0,22	93,10	<l.d.	1,28	0,01	98,66	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,00	<l.d.	<l.d.	0,06
	<l.d.	2,89	0,02	89,45	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,15	92,50	<l.d.	1,20	0,00	98,76	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,04
	<l.d.	3,06	<l.d.	89,65	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,11	92,81	<l.d.	1,26	<l.d.	98,71	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,03
	<l.d.	3,68	0,05	88,00	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,38	92,10	<l.d.	1,54	0,01	98,35	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,10
	0,08	3,66	0,09	87,27	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,32	91,43	0,02	1,55	0,02	98,33	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,09
	0,07	3,38	0,04	89,80	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,03	<l.d.	<l.d.	0,20	93,52	0,01	1,39	0,01	98,53	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,05
	<l.d.	3,50	0,05	88,57	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,34	92,47	<l.d.	1,46	0,01	98,44	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,09
	<l.d.	3,19	0,19	86,20	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,34	89,92	<l.d.	1,37	0,05	98,50	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,09
	<l.d.	4,67	0,24	81,89	<l.d.	0,06	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,45	<l.d.	87,33	<l.d.	2,09	0,06	97,80	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,03
	0,13	4,19	0,44	81,10	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,07	85,94	0,03	1,90	0,11	97,94	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,02
Moyenne	0,06	3,10	0,11	88,28	<l.d.	0,06	<l.d.	0,01	0,02	<l.d.	0,41	0,22	92,27												

métabittuminte (n = 19)

Tableau III-11 : Résultats du dosage des éléments traces à la microsonde électronique dans la MO particulière de l'échantillon POL1/4.

### III-1.4. Synthèse

Les grès et dolomies de la mine de Lubin sont constitués d'une MO peu abondante (COT < 0,5% en général) de type II altérée avec une probable, mais faible, contribution d'origine terrestre (type III). Les teneurs en métaux ainsi que la quantité de minéralisation sont très faibles. Les minéraux qui composent la minéralisation sont essentiellement : la chalcocite/digénite, la bornite, la chalcopyrite et la tennantite, associés à des cobaltogersdorffites et arsénopyrites dans les grès, et des pyrites abondantes dans les dolomies.

Les black shales riches en MO de la zone dite « réduite » de la mine de Lubin sont caractérisés par des COT élevés (5,3% à 13,7%), des IH élevés (250 à 350 mg HC/g COT), des IO très faibles (<10 mg CO<sub>2</sub>/g COT) et des Tmax de 435-440°C, donc par une MO peu mature de type II. Le caractère peu mature est confirmé par des valeurs faibles de réflectance (Rr = 0,80-0,85%), des quantités d'extrait d'hydrocarbures élevées, possédant une fraction d'HC saturés abondante et riche en pristane et phytane. Ils auraient subi une température maximale d'enfouissement de l'ordre de 120°C, et/ou une température des fluides qui aurait atteint 130°C. Les métaux présents sont nombreux (Cu, Fe, Pb, Zn, Co, Ni, Ag, V, ...) et très abondants, sous forme de sulfures et/ou piégés dans la MO pour la majorité d'entre eux. La minéralisation résultante est constituée principalement de sulfures de Cu (chalcocite, digénite, covellite), mixte Cu-Fe (bornite, chalcopyrite) et pyrite, associée avec des cobaltogersdorffites, tennantites, galènes mineures. La pyrite, principalement framboïdale, s'est mise en place dans les filaments de bituminite, suggérant une origine synsédimentaire et/ou diagénétique précoce par sulfato-réduction bactérienne (BSR) selon Sun et Püttmann (1996, 1997). Les minéralisations à métaux de base sont datées à 240 Ma (Pasava *et al.*, 2007) et sont d'origine diagénétique tardive à épigénétique. Les teneurs en métaux et la proportion de sulfures, plus élevées au mur qu'au toit, se corrèlent bien au COT, suggérant un lien entre les concentrations métalliques et la quantité de MO. Cette hypothèse est confortée par l'étude qualitative de la MO qui montre : (i) des IH anormalement faibles, (ii) une augmentation de la proportion des MO particulières opaques, et (iii) une diminution du rapport Ph/ΣMePhe, lorsqu'il y a des pics de minéralisation dans le profil LUP2. Ceci tend à montrer que la mise en place de la minéralisation a eu un impact sur la qualité de la MO. Les hydrocarbures primaires, produits pendant la diagenèse, ont probablement servi de donneurs de H<sup>+</sup> au processus de sulfato-réduction thermochimique (TSR) permettant la précipitation des sulfures de métaux de base (Machel *et al.*, 1995).

Les black shales pauvres en MO de la zone dite « oxydée » de la mine Polkowice sont caractérisés par des COT faibles (1,5 à 3,5%), des IH (< 20 mg HC/g COT) et IO (< 30 mg CO<sub>2</sub>/g COT) très faibles, des Tmax élevés (520-530°C), donc par une MO très mature. Celle-ci est principalement constituée de métabituminites (Rr > 1%) en reliques, à laquelle ne s'associe apparemment aucune minéralisation. Le caractère très mature de la MO est également confirmé par des extraits d'hydrocarbures constitués en majorité de composés lourds (résines et asphaltènes). Ils auraient subi une température maximale d'enfouissement de l'ordre de 140°C, et la température de fluides aurait atteint 150-160°C. Le nombre des métaux piégés dans la MO et leurs teneurs sont beaucoup plus faibles qu'à Lubin. Cependant, outre les minéralisations à sulfures de Cu et/ou Fe, nous avons observé la présence d'électrum et de clausthalite, et de plus fortes proportions de tennantite, galène et cobalto-gersdorffite qu'à Lubin. Des métaux précieux ont également été décrits dans cette zone dans la littérature. Les teneurs en métaux ne montrent pas de corrélation avec le COT, en revanche, la proportion de sulfures semble bien être corrélée avec le COT. Le caractère plus mature de la MO, les plus faibles teneurs en métaux de base, la présence d'Au et Se, et la proportion accrue de sulfo-arséniures dans ces black shales seraient attribués à un lessivage des black shales par des fluides hydrothermaux très chauds ( $\approx 150^{\circ}\text{C}$ ), mais dont la température maximale a pu atteindre jusqu'à 200°C dans certaines zones (Blundel *et al.*, 2003). Ceci suggère une origine épigénétique, plus tardive que la minéralisation à Cu, de la minéralisation à métaux précieux.

## III-2. Les échantillons spécifiques

Les échantillons spécifiques, tous définis dans le Chapitre I, correspondent à un niveau composite de black shales extraits de la mine de Lubin (LBS), deux échantillons de concentré de flottation (LC 2005 et LC 2006), les middlings (LM), ainsi que des hydrocarbures extraits des black shales. Ces échantillons ont fait l'objet des bio- et hydro-procédés. Ils seront ici, comme les échantillons *in situ*, caractérisés en termes de teneur en métaux, minéralisation et de MO (quantité et qualité). Les hydrocarbures traités par bioprocédés ne seront caractérisés que dans le Chapitre VI dévolu à cet aspect.

### III-2.1. Caractérisation métallogénique

Dans cette partie, l'attention sera principalement focalisée sur les teneurs en métaux à valeurs économiques (Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Ag) et les éléments pénalisants comme As, ainsi que sur les phases porteuses de ces éléments.

### III-2.1.1. Géochimie globale

Les différents échantillons ont été analysés par ICP-MS (Tableau III-12). De manière logique, il apparaît que LBS est le moins riche, LC le plus riche, et que LM a un potentiel intermédiaire. Le minerai tout venant (LROM = grès + black shale + dolomie) est utilisé pour la flottation afin de produire LC et LM. La variation observée des teneurs élémentaires dans le tout venant paraît indiquer l'origine des métaux. En effet, certaines teneurs élémentaires (e.g. en Ag, C<sub>org.</sub>, Co, Cu, ...) semblent diminuer par effet de dilution avec l'apport des grès et des dolomies et donc suggèrent une présence quasi unique dans les black shales. En revanche, d'autres éléments comme Pb et Zn augmentent marquant un apport des grès et dolomie.

LBS est très riche en Cu (8,6%), C<sub>org.</sub>, S (2,6%), Fe (0,98%) et V (1530 ppm). Les autres éléments intéressants ou pénalisants sont présents à des teneurs plus faibles, de l'ordre de quelques centaines de ppm maximum : Ag (340 ppm), As (206 ppm), Co (234 ppm), Ni (304 ppm), Pb (112 ppm) et Zn (10 ppm).

LC 2005 contient des teneurs très élevées en Cu (17,1%) et est également très riche en : Ag (910 ppm), As (4930 ppm), Co (1384 ppm), C<sub>org.</sub> (9,03%), Fe (6,4%), Ni (534 ppm), Pb (4,74%), S (12,5%), Zn (8330 ppm) et V (854 ppm). LC 2006 a une chimie légèrement différente, car il n'a pas le même minerai tout venant d'origine. Il est plus riche en Fe (7,1%), et moins riche par exemple en Cu (16,1%), Pb (2,95%), Zn (4700 ppm) et As (2900 ppm).

LM est très riche en C<sub>org.</sub> (9%), Cu (2,29%), Fe (2,3%), S (2,9%), Pb (1,35%), Zn (1280 ppm) et V (1268 ppm). Les autres éléments intéressants ou pénalisants sont présents à des teneurs plus faibles : Ag (237 ppm), As (922 ppm), Co (606 ppm) et Ni (372 ppm).

	LBS	LROM	LM	LC-2005	LC-2006
Ag (ppm)	340	100	237	910	840
As (ppm)	206	486	922	4930	2900
C org. (%)	6,7	1,23	9,0	9,03	8,2
Co (ppm)	234	174	606	1384	1070
Cu (%)	8,6	1,19	2,29	17,1	16,1
Fe (%)	0,98	0,97	2,3	6,4	7,1
Ni (ppm)	304	64	372	534	424
Pb (ppm)	112	3030	13500	47400	29500
S tot. (%)	2,56	0,91	2,96	12,5	12,1
V (ppm)	1530	190	1268	854	544
Zn (ppm)	10	618	1280	8330	4700

**Tableau III-12 :** Teneurs obtenues par ICP-MS des principaux éléments présents dans les échantillons avant traitements (LBS, LM, LC-2005 et LC-2006).

Le processus de concentration par flottation semble très efficace pour la majorité des éléments, dont la teneur augmente très nettement. Si certains métaux comme Ag, Cu ou Ni sont enrichis de 2 à 3 fois dans LC par rapport à LBS, d'autres éléments comme As, Co, Pb ou Zn connaissent un enrichissement bien plus important (Tableau III-12). L'augmentation très importante des teneurs de ces éléments ne provient *a priori* pas des black shales, mais pourrait avoir pour origine la contribution des grès et dolomies utilisés pour produire le concentré (Gouin *et al.*, 2007). Seul exception, le vanadium, dont le teneur diminue. La diminution des teneurs en cet élément est difficile à expliquer. Peut être que les minerais utilisés pour produire les différents échantillons spécifiques n'ont pas été prélevés exactement dans la même zone. LM, premier résidu produit pendant la flottation du concentré, est quant à lui moins riche en Cu et Ag par rapport à LBS et LC, mais enrichi de nombreux éléments (As, Co, Fe, Pb, Zn) et en  $C_{org}$  par rapport à LBS.

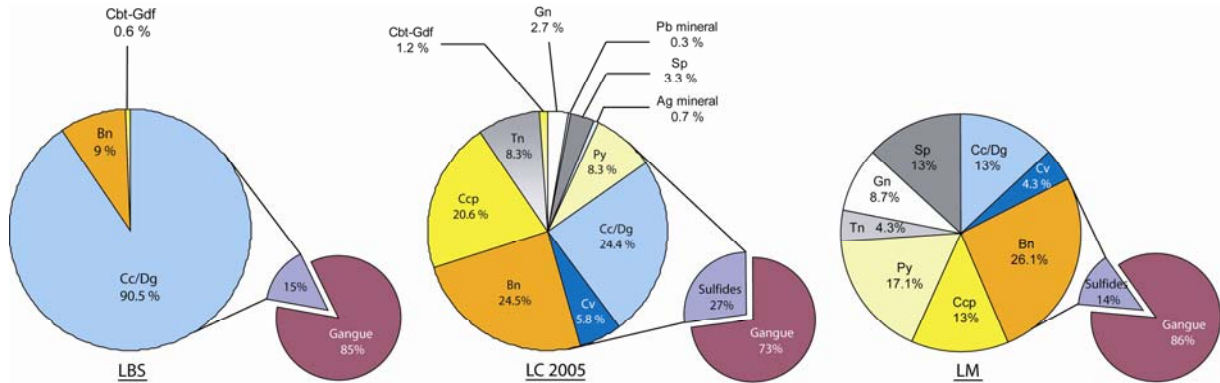
### III-2.1.2. La minéralogie

L'échantillon LBS contient 6,7% de  $C_{org}$ , des carbonates (calcite/dolomie), du quartz, des minéraux argileux et quelques feldspaths peu nombreux comme éléments de la gangue. La minéralisation se présente sous forme de sulfures dans LBS et constitue environ 15% de la masse totale de l'échantillon. Les 15% de sulfures se répartissent selon 3 espèces majeures (Figure III-19) : chalcocite/digénite (90,5%), bornite (9%) et de rares cobaltogersdorffites (0,6%), associées à des traces de pyrite, chalcopyrite et covellite sous forme de tout petits grains, difficiles à détecter avec la méthode de comptage de points utilisée pour ces quantifications.

Le concentré LC 2005 contient environ 9% de  $C_{org}$ , des carbonates (calcite/dolomie) et des silicates (quartz, feldspaths, minéraux argileux) comme minéraux de gangue. La minéralisation se présente aussi sous forme de sulfures, dont la proportion atteint environ 27% de la masse de LC 2005, et se répartit en 11 espèces de sulfures de la manière suivante (Figure III-19) : chalcocite/digénite (24,4%), bornite (24,5%), chalcopyrite (20,6%), pyrite (8,3%), tennantite (8,3%), covellite (5,8%), sphalérite (3,3%), galène (2,7%), cobaltogersdorffite (1,2%), minéraux d'Ag (0,7%) et minéraux de Pb (0,3%) indéterminés.

LC 2006 est plus riche en sulfures que LC 2005, puisque leur proportion atteint 45% de la masse totale. Les minéraux déterminés sont identiques à LC 2005, seules leurs proportions varient (Figure III-19). LC 2006 est relativement moins riche en sulfures de Cu, avec seulement 20% de chalcocite/digénite et 0,7% de covellite ; ainsi que de tennantite (2%), sphalérite (1,3%) et galène (0,7%). En revanche, la proportion des sulfures mixtes à Cu-Fe est

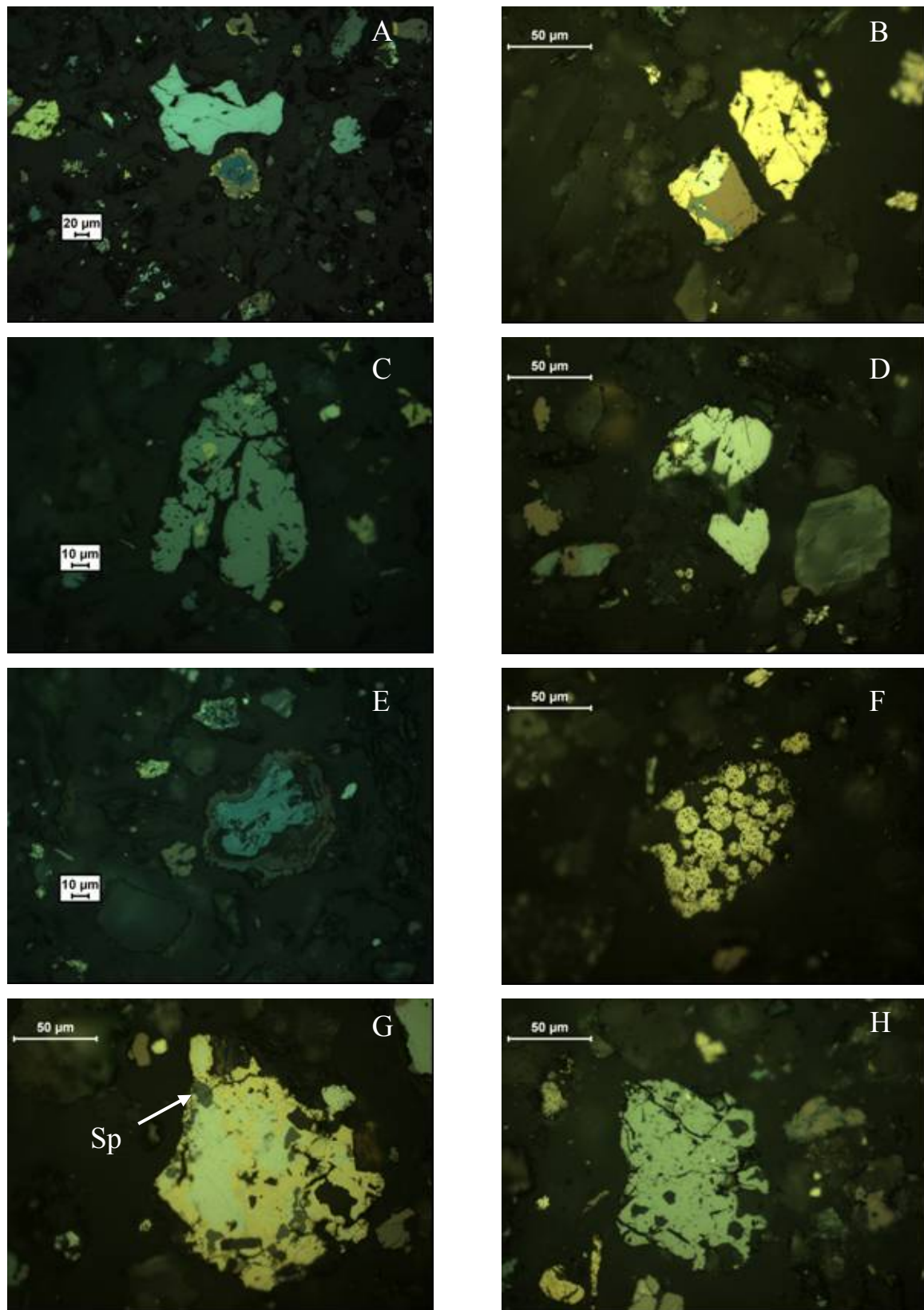
plus importante, et se compose de : 30,7% de bornite, 17,3% de chalcopyrite et 16% d'autres sulfures de ce type non distingués (idaïte, nukundamite,...)



**Figure III-19** : Résultats des quantifications de la fraction des sulfures pour LBS et LC (2005, 2006) fournis par KGHM-Cuprum en 2005. Le petit cercle montre la proportion massique des sulfures par rapport aux minéraux de gangue, le grand cercle donne la proportion de chaque sulfure de métaux de base recalculée à 100%.

Les middlings de Lubin (LM) contiennent environ 9% de  $C_{org.}$ , ainsi que tous les minéraux de gangue décrits auparavant dans LBS et LC (2005, 2006). La fraction de sulfures représente 14-15% de la masse totale de LM et se compose de bornite (26,1%), pyrite (17,1%), chalcocite/digénite (13%), chalcopyrite (13%), sphalérite (13%), galène (8,7%), covellite (4,3%) et tennantite (4,3%), avec des traces de cobalto-gersdorffite. La minéralogie des middlings est illustrée sur la Planche III-5.

Dans la globalité, la minéralogie des échantillons spécifiques reflète bien leur composition chimique. La majorité des métaux de base (Cu, Pb, Zn, Ni, Co,...) sont minéralisés principalement sous forme de sulfures. Seule une exception persiste, celle de Ag, pour lequel les minéraux d'argent ne sont pas très abondants, voire non identifiés. Ag apparaît principalement comme élément trace dans les autres sulfures, principalement ceux à Cu ou Cu-Fe. Les teneurs moyennes en Ag varient selon les échantillons de 530 ppm à 0,24% dans la chalcocite/digénite, 0,17 à 0,33% dans la covellite, 0,13 à 0,16% dans la bornite, 690 ppm à 0,12% dans la chalcopyrite, et, 270 ppm à 300 ppm dans la pyrite.



**Planche III-5 :** Photos des sulfures de l'échantillon LM prises en lumière réfléchie. A) Chalcocite (bleu clair) associée à un grain composite de covellite-bornite-chalcopyrite ; B) Grain composite de chalcopyrite-bornite-galène ; C) Tennantite avec des inclusions de chalcopyrite et galène ; D) Galène avec des arrachements triangulaires ; E) Covellite entourée par un oxyde complexe (Fe-Pb-Zn) ; F) Pyrites framboïdales ; G) Grain composite à chalcopyrite-galène-sphalérite-bornite ; H) Tennantite avec des petites inclusions de cobaltogersdorffite (points blancs).

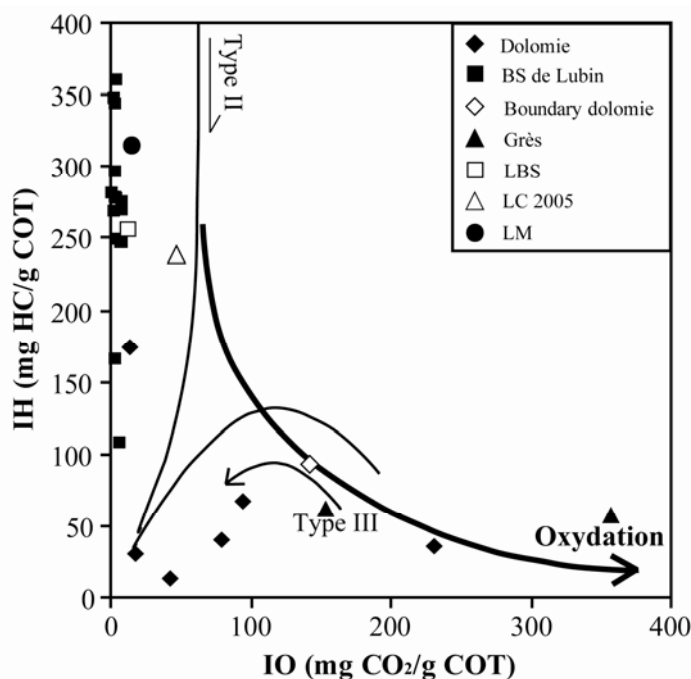
## III-2.2. Caractérisation de la MO

### III-2.2.1. La géochimie organique globale

La MO des échantillons LBS, LC et LM présente des caractéristiques Rock-Eval quasi similaires aux échantillons de black shales *in situ* décrits dans la partie III-1.2. Les valeurs de COT sont du même ordre de grandeur que le  $C_{org}$  mesuré en ICP-MS pour LBS (6,89%), LC 2006 (8,67%) et LM (9,19%<sup>9</sup>). En revanche, le COT est un peu sous-estimé pour LC 2005, dont la valeur est de 7,63%.

Les valeurs d'IH et d'IO replacées dans un diagramme IH – IO sont équivalentes à celles des échantillons du profil LUP2 (Figure III-20). A l'exception de LC 2005 dont l'IO atteint 47 mg CO<sub>2</sub>/g COT, traduisant une contribution plus importante de MO oxydées probablement par l'hydrothermalisme, ces valeurs impliquent une contribution marine de la MO.

Les valeurs de Tmax varient entre 428°C et 432°C, et sont légèrement inférieures à celles des échantillons *in situ* (Tmax = 436 à 440°C). Elles matérialisent une MO moins mature dans les échantillons spécifiques. Ceci dénote d'une variabilité latérale assez rapide au sein du Kupferschiefer, très probablement dépendante de la proximité du front d'oxydation ou de la présence d'une zone de fracturation dans laquelle les fluides hydrothermaux ont circulé.



**Figure III-20 :** Diagramme IH-IO pour la détermination de l'origine de la MO. Les flèches indiquent l'évolution génétique de chaque type de MO. D'après Espitalié *et al.* (1985).

<sup>9</sup> Cette valeur de COT est une moyenne de deux analyses, l'une indiquant 8,32% et l'autre 10,06%.



### III-2.2.2. La réflectance de la MO

La réflectance des particules de MO des échantillons LBS et LC 2005 montre des valeurs de  $R_r$  de 0,80% et 0,86% respectivement. Ces valeurs sont du même ordre que dans les échantillons de mine (0,80 à 0,86%), et sont typiques d'une MO peu mature qui est tout juste entrée dans la fenêtre à huile (Teichmüller et Durand, 1983). A l'inverse, le  $R_r$  mesuré dans LM est bien plus faible (0,73%) que dans LBS et LC 2005, montrant une contribution plus importante d'une MO très peu mature.

Le processus de flottation appliqué pour concentrer les métaux à partir des 3 faciès minéralisés semble réaliser une ségrégation, avec *a priori* un enrichissement en MO plus mature dans LC 2005 et en MO moins mature dans LM. Ces deux types de MO correspondent très probablement aux contributions des deux types de bituminites décrits par Koch (1997). LC 2005 semble être composé par plus de métabituminites présentant un  $R_r$  moyen de 0,70%, et les middlings par une bituminite dite « normale » qui possède un  $R_r$  de 0,51%.

### III-2.2.3. La caractérisation des hydrocarbures

Les quantités d'hydrocarbure extraites de LBS et LC 2005 sont élevées (37,90 et 38,07 mg d'extrait total/g de COT respectivement), probablement à cause de l'immaturation de la MO des échantillons spécifiques. La composition de leurs extraits d'hydrocarbures est similaire (Tableau III-13) : faibles proportions d'asphaltènes (13,7% pour LBS, 12,7% pour LC 2005) et résines (16,3% pour LBS, 14,7% pour LC 2005), et, fortes proportions d'HC saturés (37,5% pour LBS, 42% pour LC 2005) et aromatiques (32,5% pour LBS, 30,6% pour LC 2005).

A l'inverse, LM montre des quantités d'hydrocarbures extraites plus faibles (28,13 mg d'extrait total/g de COT), du même ordre de grandeur que les échantillons de black shales de la mine de Lubin, ainsi qu'une composition différente (Tableau III-13). Malgré des proportions d'asphaltènes équivalentes à LBS et LC (10,4%), les HC saturés sont prédominants (86,4%). La proportion de résines est très faible (3,2%) et les d'HC aromatiques absents, marquant un caractère immature plus marqué de la MO de LM par rapport à celle des autres échantillons.

Echantillons	COT %	mg extrait total / g COT	Saturés %	Aromatiques %	Résines %	Asphaltènes %
LBS	6,89	38,07	37,5	32,5	16,3	13,7
LC	7,63	37,90	42	30,6	14,7	12,7
LM	8,32	28,13	86,4	0	3,2	10,4

**Tableau III-13 :** Quantité d'extrait total et proportions de chaque famille d'HC des échantillons spécifiques LBS, LC 2005 et LM.

### III-2.2.4. Le palynofaciès

L'étude des palynofaciès n'a été effectuée que sur les échantillons LBS et LM, et révèle un contenu organique particulaire similaire à celui des échantillons de black shales du profil LUP2. Les MOAR, DG et DO composent l'ensemble des particules.

Les proportions de chaque classe de particules sont identiques dans les deux échantillons (Tableau III-14). Les MOAR sont majoritaires et représentent 69,8% et 67,8% respectivement dans LBS et LM, les DO sont relativement abondants (25,4% dans LBS et 27,5% dans LM), enfin, les DG forment la classe la moins importante avec une proportion de 4,8% dans les deux échantillons. La composition et la répartition du contenu palynologique montrent que la MO présente dans les middlings provient principalement de la fraction black shales du minerai. Les proportions des différentes particules, avec la prédominance des MOAR, laisse entrevoir une fois encore, la faible maturité de la MO qui compose ces échantillons.

Echantillons	MOAor	MOAR	DG	DO
LBS	0,0	69,8	4,8	25,4
LM	0,0	67,8	4,8	27,5

**Tableau III-14 :** Proportions des classes de MO particulaire identifiées dans LBS et LM.

### III-2.3. Relation entre la MO et les métaux

#### III-2.3.1. La MO et la minéralisation

LBS, LC et LM contiennent deux types de minéralisation : (i) une minéralisation « grossière » ( $> 10 \mu\text{m}$ ) constituée de sulfures bien individualisés ou associés à des carbonates, et (ii) une minéralisation naturellement fine ( $< 10 \mu\text{m}$ ) qui est en général intimement liée aux particules de MO.

Dans cette partie, nous nous intéresserons plus particulièrement à la minéralisation fine, qui se compose principalement de sulfures de cuivre (chalcocite, digénite, covellite), mixte Cu-Fe (bornite, chalcopyrite), pyrite et cobalto-gersdorffite. Dans les trois échantillons, les minéralisations sont très largement associées aux particules de bituminite ou métabituminite. Elles se présentent très souvent dans la bituminite sous forme framboïdale. Il s'agit de pyrite dans la majorité des cas, quelquefois remplacée par des sulfures contenant du cuivre : chalcocite, digénite, chalcopyrite le plus souvent (Planche III-6A), ou de la cobalto-gersdorffite. Lorsque le remplacement est incomplet, les sulfures de cuivre apparaissent sur

les bordures des grains automorphes de pyrite, avec la pyrite résiduelle primaire au cœur. Les minéralisations peuvent être également arrondies à subarrondies, constituées par des sulfures de Cu ou mixte Cu-Fe (Planche III-6B), qui apparaissent aussi comme des remplacements de pyrite. Lorsque celui-ci est total, les grains de pyrites épigénisés en sulfures de Cu sont parfois cimentés par ces mêmes sulfures pour donner cet aspect arrondi.

Les minéralisations associées à la métabituminite sont à chalcocite, digénite, covellite, bornite et chalcopyrite. Elles apparaissent en général comme des inclusions dans ces particules organiques (Planche III-6C et 6D), suggérant une formation contemporaine à la mise en place des pyrobitumes.

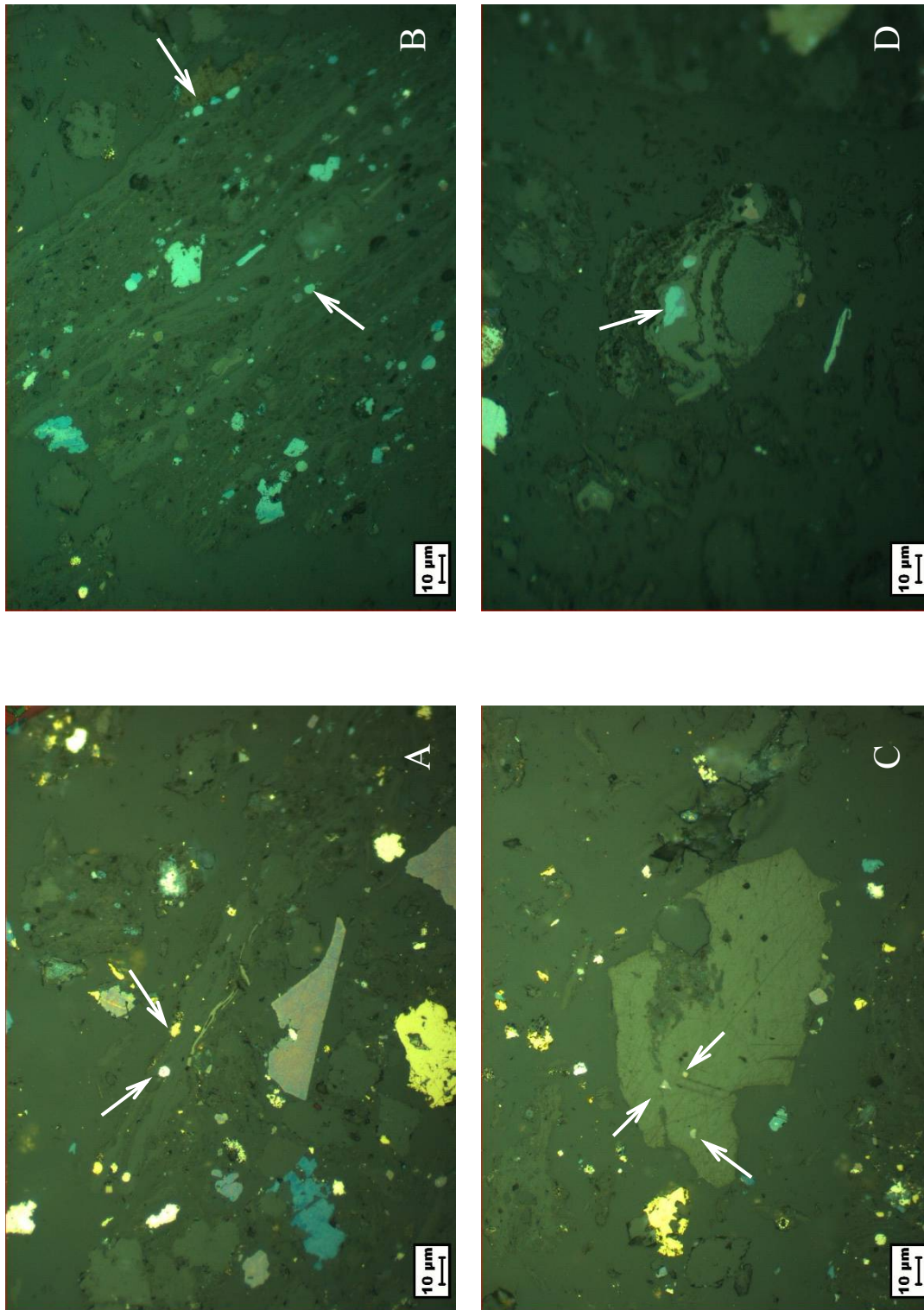
Les vitrinites et inertinites ne sont quasiment jamais intimement liées à des sulfures (Planche III-7A, 7B, 7C). Néanmoins, il est possible de voir par endroit, des sulfures de cuivre (chalcocite, digénite, bornite,...) précipiter dans la porosité de ces particules (Planche III-7D). Les vitrinites et inertinites dérivent majoritairement de plantes vasculaires terrestres (ICCP, 1998, ICCP, 2001 ; Durand, 2003), la porosité pourrait correspondre aux sections transversales des anciens vaisseaux conducteur de sève.

### **III-2.3.2. Les métaux présents dans la MO particulière**

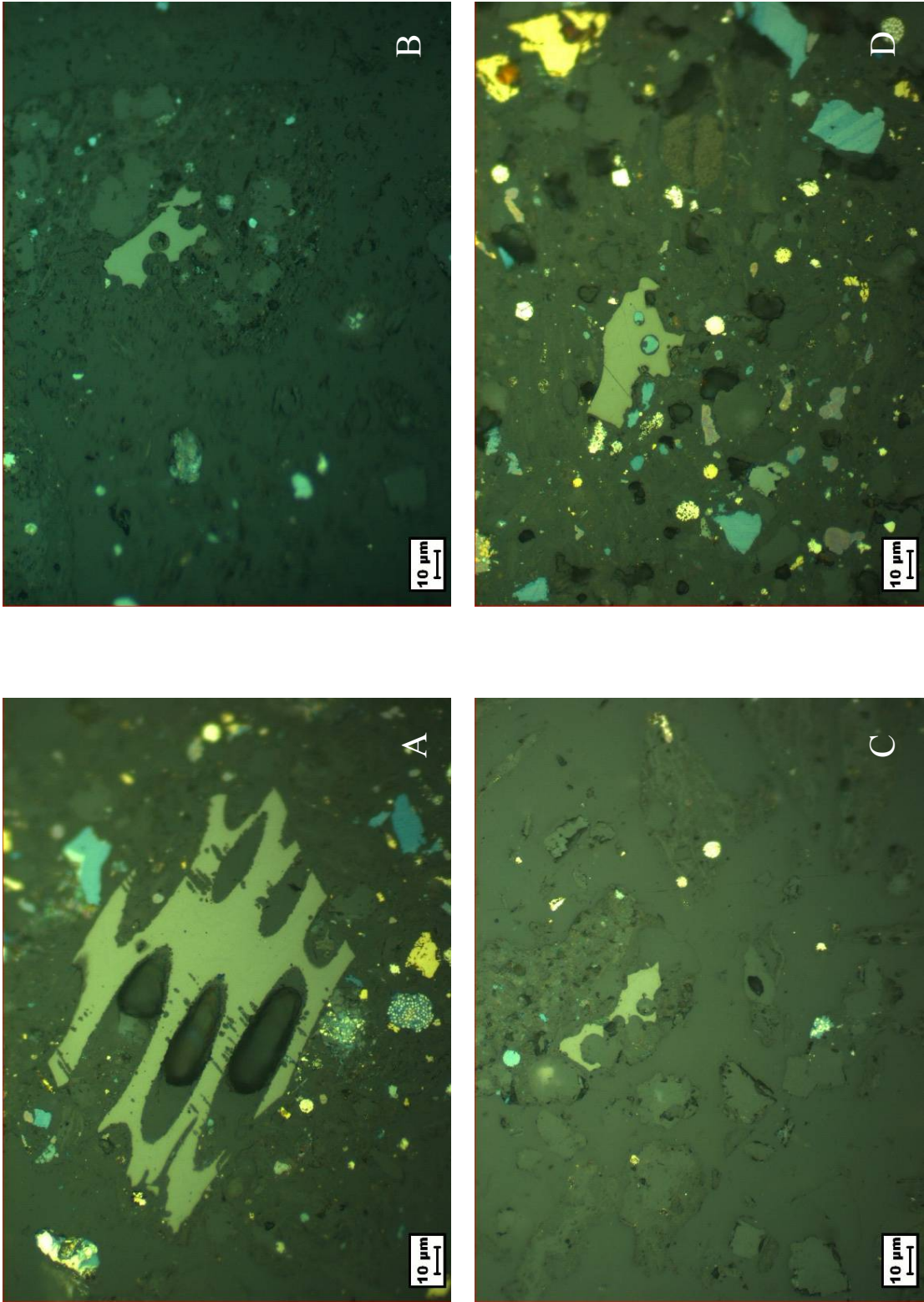
L'analyse de la MO particulière de l'échantillon LBS (Tableau III-15) montre que les bituminites ( $\approx 1,8\%$  en moyenne) sont plus riches en S que les vitrinites ( $\approx 0,7\%$  en moyenne). Les bituminites semblent plus riches que les vitrinites en Co et Ni (Tableau III-15), avec  $0,12\%$  Co (contre  $0,04\%$ ) et  $0,18\%$  Ni (contre  $0,07\%$ ). En revanche, Cu et Fe paraissent plus concentrés dans les vitrinites ( $0,29\%$  Cu et  $0,17\%$  Fe) que dans les bituminites ( $0,24\%$  Cu et  $0,14\%$  Fe). Zn et V ont été détectés ponctuellement dans des proportions significatives, et plus rarement Pb, Ag et Au.

L'analyse de la MO particulière de l'échantillon LC (Tableau III-16) montre que les bituminites ( $2,2\%$  en moyenne) sont encore une fois plus riches en S que les vitrinites ( $\approx 0,7\%$  en moyenne). Les bituminites sont plus riches en métaux que les vitrinites (Tableau III-16), avec  $0,33\%$  Cu (contre  $0,24\%$ ),  $0,15\%$  Fe (contre  $0,13\%$ ),  $0,08\%$  Co (contre  $0,02\%$ ),  $0,11\%$  Ni (contre  $0,05\%$ ), et  $0,1\%$  V. D'autres métaux sont ponctuellement détectés dans des proportions significatives, comme Zn, Pb et Au.





**Planche III-6 :** Photos de particules de bituminite prises au microscope en lumière réfléchie sous objectif à sec. A) Filament de bituminite associé à des framboïdes de pyrite et pyrite épigénisées en chalcopyrite (LC) ; B) Filament de bituminite associé à des grains de chalcocite/digénite (LM) ; C) Petits grains de bornite-chalcopyrite dans une metabituminite (LBS) ; D) Grains de digénite-bornite dans une metabituminite (LBS).



**Planche III-7 :** Photos de particules de vitrinite et inertinite, prises au microscope en lumière réfléchie sous objectif à sec, associées à aucune minéralisation : A) dans LC, B) dans LBS, C) dans LM ; D) Grains de digénite dans une vitrinite.



Dans les middlings avec environ 1,6% de S, la bituminite est à nouveau plus riche en cet élément que la vitrinite ( $\approx 0,9\%$ , Tableau III-17). Certains métaux comme Fe, Cu, Co, Ni, et V sont présents à hauteur de 0,1 à 0,2% dans la bituminite, leurs teneurs étant plus faibles ou inférieures à la limite de détection dans la vitrinite. D'autres métaux, comme Zn, Pb, Ag et Au, sont plus rarement exprimés en proportions significatives dans les particules de MO.

I.d.	% poids												% atomique													
	Zn	S	Fe	C	As	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	Au	V	TOTAL	Zn	S	Fe	C	As	Cu	Pb	Co	Ni	Ag	Au	V	
LM	<l.d.	2,64	0,15	86,87	<l.d.	0,13	<l.d.	0,14	0,13	<l.d.	<l.d.	0,13	90,19	<l.d.	1,12	0,04	98,71	<l.d.	0,03	<l.d.	0,03	0,03	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,03
	<l.d.	2,04	0,14	84,37	<l.d.	0,34	<l.d.	0,22	0,25	<l.d.	<l.d.	0,24	87,64	<l.d.	0,90	0,04	98,81	<l.d.	0,08	<l.d.	0,05	0,06	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,07
	<l.d.	1,20	0,02	88,85	<l.d.	0,24	<l.d.	0,05	0,25	<l.d.	<l.d.	0,11	90,78	<l.d.	0,50	0,01	99,34	<l.d.	0,05	<l.d.	0,01	0,06	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,03
	<l.d.	1,24	0,04	90,01	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,12	<l.d.	<l.d.	0,06	91,52	<l.d.	0,51	0,01	99,43	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,03	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,02
	<l.d.	1,19	0,23	87,96	<l.d.	0,06	<l.d.	0,08	0,15	<l.d.	<l.d.	0,05	89,76	<l.d.	0,50	0,06	99,36	<l.d.	0,01	<l.d.	0,02	0,03	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,01
	<l.d.	1,53	0,06	88,52	<l.d.	0,09	<l.d.	<l.d.	0,31	<l.d.	<l.d.	0,13	90,64	<l.d.	0,64	0,01	99,22	<l.d.	0,02	<l.d.	<l.d.	0,07	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,03
	<l.d.	1,47	0,01	88,50	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,31	0,03	<l.d.	0,12	90,44	<l.d.	0,62	0,00	99,27	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,07	0,00	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,03
	0,03	1,23	0,03	89,23	<l.d.	0,07	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,02	<l.d.	<l.d.	90,62	0,01	0,51	0,01	99,45	<l.d.	0,02	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,00	<l.d.	<l.d.	<l.d.
	<l.d.	0,76	0,02	92,93	<l.d.	<l.d.	0,11	0,33	<l.d.	0,22	0,05	94,42	<l.d.	0,30	0,01	99,57	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,03	0,07	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,01	0,01
	<l.d.	1,89	0,44	82,52	<l.d.	0,10	0,09	0,13	0,16	<l.d.	<l.d.	0,17	85,53	<l.d.	0,85	0,11	98,89	<l.d.	0,02	0,01	0,03	0,04	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,05
	0,05	2,37	0,25	85,56	<l.d.	0,12	<l.d.	0,07	0,19	<l.d.	<l.d.	0,20	88,82	0,01	1,02	0,06	98,76	<l.d.	0,03	<l.d.	0,02	0,04	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,06
Moyenne	0,04	1,60	0,13	87,76	<l.d.	0,15	0,09	0,11	0,22	0,03	0,22	0,13	90,46													
	<l.d.	1,13	0,11	93,45	<l.d.	0,03	<l.d.	<l.d.	0,06	0,04	<l.d.	0,06	94,91	<l.d.	0,45	0,03	99,49	<l.d.	0,01	<l.d.	<l.d.	0,01	0,01	<l.d.	<l.d.	0,02
	<l.d.	0,55	0,14	90,82	<l.d.	0,12	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,10	91,73	<l.d.	0,23	0,03	99,69	<l.d.	0,02	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,03
	<l.d.	0,79	0,11	94,44	<l.d.	0,13	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	95,51	<l.d.	0,31	0,03	99,64	<l.d.	0,03	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
	0,02	0,96	<l.d.	95,31	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	96,29	0,00	0,38	<l.d.	99,62	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Moyenne	0,02	0,85	0,12	93,51	<l.d.	0,09	<l.d.	<l.d.	0,06	0,04	<l.d.	0,08	94,77													

**Tableau III-17 :** Résultats du dosage des éléments traces à la microsonde électronique dans la MO particulaire de l'échantillon de middlings de Lubin.

La MO particulaire des trois échantillons spécifiques (LBS, LC, LM) a en général un teneur en soufre moyenne équivalente : 1,6% à 2,2% dans les particules de bituminite, et, 0,7% à 0,9% dans les particules de vitrinite. Du point de vue des teneurs en métaux, LBS montre des valeurs significatives en Fe, Cu et Ni pour la bituminite et la vitrinite, et en Co pour la bituminite. LC présente des teneurs significatives en Fe et Cu dans les bituminites et les vitrinites, et en Ni et V dans la bituminite. Enfin, LM dévoile des teneurs significatives en Fe et Cu dans la bituminite et la vitrinite, et en Ni et V ( $\pm$  Co) dans la bituminite.

La répartition des métaux observée dans la MO particulaire des échantillons spécifiques, pourrait s'expliquer par le phénomène de ségrégation évoqué plus tôt pendant les processus de flottation, les particules riches en Cu étant préférentiellement distribuées dans le concentré et les particules riches en Ni dans les middlings. Il est intéressant de noter la présence de V dans LC et LM, alors qu'on ne le retrouve pas de manière significative dans LBS. Ce constat suggérerait que la MO contenant le vanadium pourrait être issue des niveaux de dolomies et/ou de grès.

### III-2.4. Synthèse

Les échantillons spécifiques de la mine de Lubin sont caractérisés par des COT (6,5 à 9%) et IH (237 à 310 élevés mg HC/g COT) élevés, des IO (10 à 50 mg CO<sub>2</sub>/g COT) et Tmax



(428 à 432°C) faibles, donc par une MO peu mature de type II, mais avec une contribution de MO de type III marquée par la présence de vitrinites et inertinites. Les faibles valeurs de réflectance ( $\leq 0,86\%$ ) et les quantités d'extrait hydrocarboné élevées confirment le caractère peu mature de la MO.

Les métaux présents sont nombreux (Cu, Fe, Pb, Zn, Co, Ni, Ag, V, ...), tous très abondants dans le concentré. LM est plutôt enrichi en Fe, Pb, Zn, Co, alors que LBS est très riche en Cu et V. La plupart de ces métaux ont été détectés dans la MO, parfois dans des quantités significatives, notamment dans les particules de bituminite.

La minéralisation est globalement constituée de sulfures de Cu (chalcocite, digénite, covellite), mixte Cu-Fe (bornite, chalcopyrite), pyrite, cobalto-gersdorffite, tennantite, galène, avec de très rares minéraux argentifères non identifiés. LM et LC contenant la globalité des sulfures listés ci-avant, alors que LBS contient principalement chalcocite, digénite et bornite.

### III-3. Conclusions

Le minerai du Kupferschiefer est composé de trois faciès minéralisés : des grès, des black shales et des dolomies. Les grès et les dolomies sont caractérisés par une MO peu abondante, majoritairement de type II oxydé (marin), et des teneurs faibles en métaux. La minéralisation se présente sous forme de sulfures de cuivre et de fer principalement, associés à des sulfo-arséniures de type tennantite (grès, dolomies) et arsénopyrite (grès), mais sans minéraux d'argent. Les black shales présentent deux faciès distincts :

1. Le faciès réduit est riche en MO d'origine marine (type II) peu mature avec une faible contribution de MO de type III, et riche en métaux de base (Cu, Ag, Co, Ni). Les minéralisations sont abondantes, à sulfures de cuivre et fer dominants, avec une contribution de cobalto-gersdorffite et tennantite à la base, et de galène vers le toit. Aucun minéral d'argent n'a été identifié dans ce faciès.
2. Le faciès oxydé contient une MO peu abondante mais très mature. Les teneurs en Cu, Ag, Co, Ni sont faibles, celles en Pb-Zn sont plus élevées, comme les teneurs en Au, Se et terres rares. Les minéralisations sont faibles, toujours à sulfure de cuivre et fer, mais avec une contribution accrue de sulfo-arséniures (cobalto-gersdorffite, tennantite), galène, alliage Au-Ag (électrum), séléniure de plomb (clausthalite).

L'enrichissement en métaux du gisement s'est produit selon trois phases. Tout d'abord, une minéralisation synsédimentaire à diagénétique précoce, qui se caractérise principalement par la présence de pyrites framboïdales dans la MO des black shales de Lubin, formées par processus de sulfato-réduction bactérienne (BSR). Cette minéralisation est datée à 250-260 Ma (Menning, 1995 ; Bechtel *et al.*, 2000 ; Brauns *et al.*, 2003). Dans un second temps, une minéralisation diagénétique tardive à épigénétique datée à 240 Ma (Pasava *et al.*, 2007 ; Jowett, 1986) se met en place à Lubin, caractérisée par une minéralisation abondante à sulfures de cuivre et mixte Cu-Fe, en relation avec des circulations hydrothermales à 120-130°C. Enfin, une troisième phase de minéralisation à métaux précieux (Au, Se, ...) d'origine épigénétique, observée dans les black shales de Polkowice, se dépose en relation avec des circulations hydrothermales plus chaudes qu'à Lubin (150-160°C).

La MO intervient à tous les niveaux dans la mise en place du Kupferschiefer. Elle a « permis » la précipitation des sulfures, en créant un environnement réducteur favorable à la réduction des sulfates en H<sub>2</sub>S selon deux processus : la BSR, et la TSR durant laquelle les hydrocarbures produits pendant la diagenèse ont servi de donneurs d'électrons. Enfin, quelque soit son état de maturité, la MO a piégé des quantités importantes de soufre, et des quantités faibles mais significatives de métaux, tels que Cu, Fe, Ni, Co, V, au cours de son évolution diagénétique.

Les échantillons spécifiques LC et LM sont caractérisés par une MO quasi exclusivement issue du niveau de black shales. LBS montre les mêmes caractéristiques géochimiques (organique et élémentaire) que les black shales *in situ* que nous avons prélevés, la minéralisation identifiée étant à chalcocite, digénite, bornite. Dans LC et LM, les compositions géochimiques des éléments traces et minéralogiques suggèrent une origine multiple de la minéralisation. Les enrichissements importants en Pb-Zn et les proportions importantes de galène, sphalérite et tennantite supposent une contribution des grès et des dolomies.

La part des minéralisations argentifères est quasi inexistante dans nos échantillons. L'argent est observé en trace, parfois importantes, dans les sulfures de cuivre notamment. Cependant, KGHM Cuprum, compagnie minière exploitant le Kupferschiefer polonais qui nous a fourni ces échantillons, est pourtant le 3<sup>ième</sup> producteur mondial d'Ag ( $\approx$  1300t/an).

