



HAL
open science

L'analyse in-situ haute résolution par LA-ICP-MS et microsonde ionique en métallogénie

Julien Mercadier

► **To cite this version:**

Julien Mercadier. L'analyse in-situ haute résolution par LA-ICP-MS et microsonde ionique en métallogénie. Planète et Univers [physics]. Université de Lorraine; École doctorale SIReNa - Science et ingénierie des ressources naturelles (Lorraine), 2021. tel-03228625

HAL Id: tel-03228625

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03228625>

Submitted on 18 May 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



SIReNa



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention de
L'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

par

JULIEN MERCADIER

**L'analyse in-situ haute résolution par LA-ICP-MS et microsonde
ionique en métallogénie**

Présenté le 12 mars 2021, devant le jury d'examen composé de :

Delphine Bosch , DR CNRS, Geosciences Montpellier	Rapporteur
Marc Chaussidon , DR CNRS, IPG Paris	Rapporteur
Robert Moritz , Professeur, Université de Genève	Rapporteur
Anne-Magali Seydoux-Guillaume , CR CNRS, HDR, Lab. de Géologie, Lyon	Examineur
Etienne Deloule , DR CNRS, CRPG	Examineur
Stéphane Guillot , DR CNRS, IsTerre Grenoble	Examineur
Jean-Louis Paquette , DR CNRS, Laboratoire Magmas et Volcans	Examineur
Patrick Ledru , Chaire Orano-Université de Lorraine, HDR, GeoRessources	Examineur
Nicolas Flotté , Directeur Geosciences Orano	Invité

Table des matières

Curriculum Vitae et informations administratives	7
Formation et diplômes	9
Expériences professionnelles	9
Principaux axes de recherche	10
Activités d’administration et de pilotage	10
Enseignements et formation dispensés	10
Encadrement de la recherche – période 2013-2020	11
Direction de thèse	11
Encadrement de thèse	12
Direction de Post-doctorat	14
Encadrement de Stage de recherche en Master	15
<i>Master 2 GPRE (Geosciences : Planètes, Ressources et Environnements, Nancy) puis STPE (Sciences de la Terre et des Planètes Environnement, Nancy)</i>	15
<i>Master 1 GPRE (Geosciences : Planètes, Ressources et Environnements, Nancy) puis puis STPE (Sciences de la Terre et des Planètes Environnement, Nancy)</i>	16
Encadrement de Stage entrepreneurial - 5ième année de l’Institut Polytechnique Lassalle-Beauvais	17
Encadrement de Stage industriel - 3ième année de l’Ecole Nationale Supérieure de Géologie Nancy.....	17
Encadrement de Stage de recherche - 3ième année de l’Ecole Nationale Supérieure de Géologie Nancy.....	17
Projets scientifiques financés - période 2013-2020	18
Contrats industriels (* : projet dont j’ai été le porteur principal)	18
Contrats non industriels (* : projet dont j’ai été le porteur principal)	19
Soutien à la Plateforme LA-ICP-MS.....	22
Publications (* : étudiant ou post-doctorant en 1er auteur)	23
Introduction : objectifs de recherche, cadre de travail et de réalisation de mes travaux 29	
Mes cibles de recherche, mon cadre de travail et de réalisation de mes travaux	33
Les gisements hydrothermaux des bassins sédimentaires paléo- à mésoprotérozoïques	33
Les gisements de métaux rares (W-Sn-Nb-Ta)	35
Ma méthodologie d’étude : le travail à petite échelle	36
Mon cadre financier de travail	38
Encadrement d’étudiants et post-doctorants, collaborations scientifiques et accès aux objets d’étude	39
Synthèse des travaux	43
Thématique 1 : Bassins paléo- à mésoprotérozoïques et minéralisations associées	45
Problématique de recherche	45
Démarche scientifique appliquée à l’étude des bassins paléo- à mésoprotérozoïques et à leurs gisements	48
<i>Le socle de départ : les connaissances précédentes</i>	49

<i>Ma stratégie</i>	49
Principaux résultats de ma recherche	50
<i>Faire progresser la connaissance sur les gisements d'uranium de type discordance : l'atelier Cigar Lake</i>	50
Mes travaux antérieurs : Origine, propriétés physico-chimiques, teneurs en métaux des fluides minéralisateurs et conditions d'interaction saumures-socle dans les gisements U de type discordance	53
Atelier Cigar Lake : Architecture métamorphique des shear zones graphiteuses et mobilité du carbone	56
Mode de réactivation des shear zones graphiteuses et rôle pour la formation des fluides minéralisateurs et la localisation des minéralisations	57
Contrôle des réseaux de structures du socle et de leur activation sur le polyphasage des circulations fluides et leurs conséquences : altérations et minéralisations U. Exemple de la zone de Kiggavik.....	61
<i>Comparer des gisements de métaux entre les bassins paléo- à mésoprotérozoïques à l'échelle du supercontinent Columbia : Athabasca, Thelon, Otish (Canada) et McArthur (Australie)...</i>	68
Les gisements d'uranium	68
Comparaison des systèmes U-Pb-Zn-Cu dans le bassin de McArthur (Australie)	71
<i>Etude d'autres bassins paléo- à mésoprotérozoïques reliques : vers la vision megabassin</i>	75
La problématique de la datation des gisements d'uranium de type discordance.....	80
<i>Problématique</i>	80
<i>Bilan des actions « datation »</i>	82
Les argiles.....	82
Les oxydes d'uranium	83
Sulfures/arséniures.....	86
Phosphates/carbonates	87
<i>L'objectif : dater l'activité hydrothermale et la cyclicité des métaux dans les bassins paléo- à mésoprotérozoïques.</i>	90
Thématique 2 : Les gisements de métaux rares (W-Sn-Nb-Ta)	95
Problématiques scientifiques	95
Contexte de travail.....	98
Principaux résultats de ma recherche	100
<i>Les filons hydrothermaux W-Sn périgranitiques</i>	100
Etablissement d'une paragenèse détaillée pour les gisements du Massif Central Français et de la province de Nanling.....	100
Caractérisation de l'origine et de la composition des fluides	102
Source des métaux : analyse géochimique des wolframites	106
Conditions P-T et évolution des filons hydrothermaux W-Sn péri-granitiques: analyses des inclusions fluides et géothermomètres minéraux (rutile et chlorite).....	107
Phasage et durée de fonctionnement des filons hydrothermaux W-Sn péri-granitiques.....	108
<i>Les gisements Nb-Ta associés aux granites très fractionnés</i>	109
le granite de Beauvoir	109
Le complexe granitique de Huangshan.....	110
<i>Synthèse des avancées réalisées pendant la période 2013-2020 sur gisements à métaux rares W-Sn-Nb-Ta</i>	111

Thématique 3: développements analytiques appliqués aux instruments in-situ microsonde ionique et LA-ICP-MS	115
La quantification des éléments mineurs et traces par LA-ICP-MS : minéraux et inclusions fluides	115
<i>Applications aux minéraux.....</i>	<i>116</i>
<i>Applications aux inclusions fluides</i>	<i>116</i>
La datation isotopique par LA-ICP-MS et microsonde ionique.....	119
<i>Développement de standards de référence pour la datation des columbite-tantalites et applications par microsonde ionique</i>	<i>121</i>
<i>Datation U-Pb des wolframites par LA-ICP-MS</i>	<i>122</i>
<i>Datations K-Ca et Rb-Sr par LA-ICP-MS et microsonde ionique</i>	<i>124</i>
Perspectives.....	127
Développements analytiques appliqués aux instruments in-situ microsonde ionique et LA-ICP-MS.....	129
Thématique 1 : les bassins paléo- à mésoprotérozoïques et minéralisations associées.....	130
Caractérisation structurale et pétrophysique des circulations fluides à l'interface socle/couverture	131
Dépôt U : rôle du système C-Fe-S et cycle Fe-S-C et favorabilité des conducteurs	133
Datation des processus	136
Empreintes géochimiques des gisements d'uranium de type discordance	136
Modélisations THMC (Thermique-Hydraulique-mécanique-chimique) appliquées aux gisements d'uranium de type discordance.....	137
Thématique 2 : les gisements à métaux rares (W-Sn-Nb-Ta).....	139
Confirmer nos conclusions sur de nouvelles cibles.....	139
Intégrer les gisements dans un contexte plus global : le cas de la province varisque européenne	140
Développement des datations U-Pb haute précision des wolframites et cassitérites.....	141
Age et chronologie des systèmes magmatiques-hydrothermaux W±Sn.....	142
Rôle de la maturité et de l'architecture d'une province métallogénique sur la formation des minéralisations W±Sn	143
De nouvelles thématiques pour les prochaines années?	145
Références bibliographiques	147

Curriculum Vitae et informations administratives

MERCADIER Julien

Date de naissance : 23 mai 1982 à Metz (Moselle)
38 ans
Pacé, 2 enfants

Chargé de Recherche classe normale au CNRS, affecté au laboratoire GeoRessources

Adresse professionnelle:
laboratoire GeoRessources
Université de Lorraine
Faculté des Sciences et Technologies
Campus Aiguillettes
rue Jacques Callot
54506 Vandoeuvre-lès-Nancy

Courriel: julien.mercadier@univ-lorraine.fr
Téléphone professionnel : 03 72 74 55 59

Formation et diplômes

- **2008 : Diplôme de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL), spécialité Geosciences**

Conditions de genèse des gisements d'uranium associés aux discordances protérozoïques et localisés dans les socles. Exemple du socle du bassin d'Athabasca (Saskatchewan, Canada).
Directeur de thèse : Michel Cuney

- **2005 : Diplôme d'Etudes Approfondies (DEA) « Terres, Dynamique, Ressources, Environnements » de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL). Mention AB**

Conditions de formation des minéralisations uranifères associées à des albitisations. L'exemple du gisement de Zheltorechensk (Ukraine). *Direction : Michel Cuney*

- **2005 : Diplôme d'Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie (ENSG, Nancy), spécialité Matières Premières Minérales**

Expériences professionnelles

- *depuis 2018* : Chargé de recherche classe normale CNRS, au sein du laboratoire GeoRessources (Nancy, France)

- *2018* : Chargé de recherche 1^{ère} classe CNRS, au sein du laboratoire GeoRessources (Nancy, France)

- *Octobre 2014-2018* : Chargé de recherche 2^{ème} classe CNRS, au sein du laboratoire GeoRessources (Nancy, France)

- *Octobre 2013 – octobre 2014* : Chargé de recherche 2^{ème} classe stagiaire, au sein du laboratoire GeoRessources (Nancy, France)

- *Mai 2013 - septembre 2013* : Post-doctorat au sein du laboratoire GeoRessources –Projet de recherche : rôle des phases titanifères dans la mobilité de l'uranium et métaux accompagnateurs dans les gisements d'uranium de type roll-front. *Direction : Michel Cathelineau.*

- *Mai 2011 –juillet 2012* : Post-doctorat au sein du groupe « Trace Element and Microanalysis » laboratoire de Chimie Inorganique de l'ETH de Zürich (Suisse) – Projet de recherche : Comparaison des capacités des lasers nanoseconde et femtoseconde pour la datation U-Pb ponctuelle par LA-ICP-MS de minéraux d'intérêt géochronologique. *Direction : Pr. Detlef Günther*

- *Août - octobre 2010* : Post-doctorat à Geoscience Australia (Canberra, Australie) – Projet de recherche : Apport de nouvelles contraintes temporelles sur la mobilité de l'or et de l'uranium au Nord de l'Australie

au cours du Paléoprotozoïque par datation ponctuelle de monazites hydrothermales par microsonde ionique SHRIMP. *Direction : Roger Skirrow*

• *Janvier 2009 – juillet 2010 et octobre 2010 - avril 2011* : Post-doctorat au sein du laboratoire UMR G2R (Nancy, France) – Projet de recherche : Uranium et oxydo-réduction : signification des marqueurs minéralogiques des altérations liées au dépôt de l'uranium. *Direction : Michel Cathelineau, Marie-Christine Boiron et Michel Cuney*

• *Octobre 2005 - décembre 2008*: Contrat de doctorat au sein du laboratoire UMR G2R – *Direction : Michel Cuney*

Principaux axes de recherche

Depuis ma thèse, mes travaux de recherche sont centrés sur deux axes majeurs :

- **l'étude des gisements métallifères** par :

a) La compréhension des conditions de formation des gisements métallifères, axée en particulier sur les gisements d'uranium et de métaux rares

b) l'étude de l'origine, des conditions de circulations et de la composition des paléofluides à l'origine des gisements métallifères

- **l'application et le développement de nouvelles méthodologies et techniques analytiques à petite échelle** pour :

a) la datation de minéraux

b) la mesure des concentrations élémentaires et rapports isotopiques des minéraux et fluides géologiques piégés au sein des inclusions fluides

Activités d'administration et de pilotage

- Co-responsable du laboratoire LA-ICP-MS du laboratoire GeoRessources (*depuis 2013*)

- Membre du CLHSCT du laboratoire GeoRessources (*depuis 2015*)

- Membre du CRHSCT de la Délégation Nord-Est du CNRS (*depuis 2017*), représentant titulaire du syndicat SNCS.

- Membre du Comité scientifique de Connaissance et technologie du sous-sol pour son exploitation et usage durable (CESSUR) – action du programme National Tellus de l'Institut des Sciences de l'Univers (INSU) du CNRS (*depuis 2020*)

- Membre du groupe Sonde Ionique (Service National CNRS), CRPG-CNRS, Nancy, France (*depuis 2015*)

- Editeur associé du journal *American Mineralogist* (*2014-2019*), Editeur associé du journal *Mineralium Deposita* (*depuis 2020*)

Enseignements et formation dispensés

- Stage de terrain dans le Massif Central (France). Diplôme Master Geosciences : Planètes, Ressources et Environnements (GPRE), deuxième année, Université de Lorraine (Nancy). 30 heures

- CM et TD « Processus concentrateurs – gisements d'uranium ». Diplôme Master Geosciences : Planètes, Ressources et Environnements (GPRE), deuxième année, Université de Lorraine (Nancy). 6 heures

- CM et TD « Controverses concernant les gisements de métaux ». Diplôme Master Geosciences : Planètes, Ressources et Environnements (GPRE), deuxième année, Université de Lorraine (Nancy). 7 heures

- Module « Quantification laboratoire ». Niveau : Master 2. Cours dispensés à l'Université de Lorraine dans le cadre du master "Terres et Planètes". 4 heures (TP)

Encadrement de la recherche – période 2013-2020

Année	Direction de thèse				Encadrement de thèse				Post-doctorat				M2	M1	SI	3A ENSG			
2009-2010																			
2010-2011					PL														
2011-2012																			
2012-2013																			
2013-2014	PM				MH	CB	HL	AG	MD	SC	JG	PC	CB	KE	2				
2014-2015															3	1			
2015-2016		ZZ														6	7		
2016-2017																5			
2017-2018														2					
2018-2019														2					
2019-2020			YJ	MQ										3	1	2	1		
2020-2021																			

Tableau 1 : Tableau synthétique de l'encadrement d'étudiants et de post-doctorants sur la période 2009-2020. M2 : Master 2, M1 : Master 1, SI : Stage Industriel. PM : Pierre Martz, ZZ : Zeying Zhu, YJ : Yujin Jegal, MQ : Martin Quessandier, PL : Philippe Lach, MH : Matthieu Harlaux, CB : Christophe Ballouard, HL : Hélène Legros, AG : Alexis Grare, JG : Joséphine Gigon, MD : Maxime Dargent, SC : Stepan Chernonozhkin, PC : Patrick Carr, KE : Khalifa Eldursi. Les chiffres pour les colonnes M2, M1, SI et 3A ENSG correspondent au nombre d'étudiants encadrés pour l'année considérée

Direction de thèse

- **Pierre MARTZ (PM)**, 2013-2017, thèse soutenue en décembre 2017 au laboratoire GeoRessources, école doctorale RP2E (Nancy), direction : Cathelineau M. et Mercadier J.

Caractéristiques, chronologie et rôle des circulations fluides dans le bassin d'Athabasca et son socle : implications dans la formation et l'évolution du gisement d'uranium de Cigar Lake (Saskatchewan, Canada)

3 articles publiés en co-auteur :

Martz P., **Mercadier J.**, Cathelineau M., Boiron M-C., Quirt D., Doney A., Gerbeaud O., De Wally E., Ledru P. 2019. Formation of U-rich mineralizing fluids through basinal migration within basement-hosted shear zones : a large-scale study of the fluid chemistry around the unconformity-related Cigar Lake U deposit (Saskatchewan, Canada). *Chemical Geology*, 508, 116-143

Martz P., **Mercadier J.**, Perret J., Villeneuve J., Deloule E., Cathelineau M., Quirt D., Doney A., Ledru P., 2019 Post-crystallization alteration of natural uraninites : implications for dating, tracing, and nuclear forensics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 249, 138-159

Martz P., Cathelineau M., **Mercadier J.**, Boiron M-C., Jaguin J., Tarantola A., Demacon M., Gerbeaud O., Quirt D., Doney A., Ledru P., 2017. C-O-H-N fluids circulations and graphite precipitation in reactivated Hudsonian shear zones during basement uplift of the Wollaston-Mudjatik Transition Zone: example of the Cigar Lake U deposit. *Lithos*, 294-295, 222-245

Position actuelle : Manager projet Gouvernance Minière et environnement – SOFRECO (Paris)

- **Zeying ZHU (ZZ)**, 2015-2018, thèse soutenue en septembre 2018, thèse en co-tutelle entre l'Université de Lorraine et Nanjing University (Chine), direction : Lespinasse M., Wang R-C. et Mercadier J.

Etude minéralogique des granites à métaux rares en Chine méridionale : étude de cas des granites de Songshugang et de Huangshan, province de Jiangxi (Chine)

2 articles publiés en co-auteur :

Zhu Z., Wang R-C., Marignac C., Cuney M., **Mercadier J.**, Che X-D., Charles N., Lespinasse M-Y. 2019. Petrogenesis of Nb-(Ta) aplo-pegmatites and fine grained granites from the Early Cretaceous Huangshan rare-metal granite suite, northeast Jiangxi Province, southeast China. *Lithos*, 346-347, DOI: 10.1016/j.lithos.2019.105150

Zhu Z., Wang R., Marignac C., Cuney M., **Mercadier J.**, Che X., Lespinasse M-Y. 2018. A new style of rare metal granite with Nb-rich mica: the early Cretaceous Huangshan rare-metal granite suite; northeast Jiangxi Province, southeast China. *American Mineralogist*, 103, 1530-1544

Position actuelle : Assistant Professor, Tianjin University (Tianjin, Chine)

- **Yujin JEGAL (YJ)**, thèse en cours depuis mai 2019, co-réalisée entre les laboratoires CRPG et GeoRessources, direction : Deloule E. et Mercadier J.

Développement des mesures isotopiques in situ Rb-Sr et K-Ca par LA-ICP-MS et microsonde ionique pour la datation à petite échelle des processus géologiques hydrothermaux

- **Martin QUESSANDIER (MQ)**, thèse en cours depuis septembre 2019, réalisée au laboratoire GeoRessources, direction : Géraud Y., Ledru P., Mercadier J.

Caractérisation structurale des conditions de circulations fluides dans l'environnement des gisements de type discordance : exemple du gisement de Cigar Lake (Saskatchewan, Canada)

Encadrement de thèse

- **Philippe LACH (PL)**, 2009-2012. Laboratoire G2R (Nancy). Direction : Dubessy J. et Cuney M.

Signature géochimique des éléments des terres rares dans les oxydes d'uranium et minéraux associés dans les gisements d'uranium : analyse par ablation laser couplée à l'ICP-MS et étude géochronologique

1 article publié en co-auteur :

Lach P., **Mercadier J.**, Dubessy J., Boiron M-C., Cuney M., 2013. In situ quantitative measurement of rare earth elements in uranium oxides by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37, 277-296

Position actuelle : Ingénieur d'étude LA-ICP-MS au BRGM (Orléans)

- **Christophe BALLOUARD (CB)**, 2013-2016. Laboratoire Geosciences Rennes (Rennes). Direction : Poujol M., Jolivet M.

Origine, évolution et exhumation des leucogranites peralumineux de la chaîne hercynienne armoricaine : implication sur la métallogénie de l'uranium

2 articles publiés en co-auteur:

Ballouard C., Poujol M., **Mercadier J.**, Deloule E., Boulvais P., Baele J.M., Cuney M., Cathelineau M., 2018. Uranium metallogensis of the peraluminous leucogranite from the Pontivy-Rostrenen magmatic complex (French Armorican Variscan belt) : the result of long-term oxidized hydrothermal alteration during strike-slip deformation. *Mineralium Deposita*, 53, 601-628

Ballouard C., Poujol M., Boulvais P., **Mercadier J.**, Tartèse R., Venneman T., Deloule E., Jolivet M., Kéré I., Cathelineau M., Cuney M., 2017. Magmatic and hydrothermal behavior of uranium in syntectonic leucogranites: the uranium mineralization associated with the Hercynian Guérande granite (Armorican Massif, France). *Ore Geology Reviews*, 80, 309-331

Position actuelle: post-doctorat au laboratoire GeoRessources (Nancy)

- **Matthieu HARLAUX (MH)**, 2013-2016. Laboratoire GeoRessources (Nancy). Direction : Cuney M.

Les systèmes métallogéniques hydrothermaux à tungstène et métaux rares (Nb, Ta, Sn) dans le contexte orogénique finivarisque : exemple du Massif Central Français.

6 articles publiés en co-auteur :

- Harlaux M., **Mercadier J.**, Marignac C., Villeneuve J., Mouthier B., Cuney M., 2019. Origin of the atypical Puy-les-Vignes W breccia pipe (Massif Central, France) constrained by trace element and boron isotopic composition of tourmaline. *Ore Geology Reviews*, 114, 103132. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103132>
- Harlaux M., **Mercadier J.**, Marignac C., Peiffert C., Cloquet C., Cuney M., 2018. Tracing metal sources in peribatholithic hydrothermal W deposits based on the chemical composition of wolframite : the example of the Variscan French Massif Central. *Chemical Geology*, 479, 58-85
- Harlaux M., Romer R., **Mercadier J.**, Morlot C., Marignac C., Cuney M., 2017. 40 Ma years of hydrothermal mineralization during the Variscan orogenic evolution of the French Massif Central revealed by U-Pb dating of wolframite. *Mineralium Deposita*, 53, 21-51
- Harlaux M., **Mercadier J.**, Bonzi W. M-E., Kremer V., Marignac C., Cuney M., 2017. Geochemical signature of magmatic-hydrothermal fluids exsolved from the Beauvoir rare-metal granite (Massif Central, France): insights from LA-ICP-MS analysis of primary fluid inclusions. *Geofluids*. DOI: <https://doi.org/10.1155/2017/1925817>
- Harlaux M., Marignac C., Cuney M., Magott R., **Mercadier J.**, 2015. Nb-Ti-Y-HREE-W-U oxides with uncommon composition associated with the tungsten mineralization in the Puy-les-Vignes deposit (Massif Central, France): evidence for rare-metal mobilization by late hydrothermal fluids with a peralkaline signature. *Canadian Mineralogist*, 53, 653-672
- Harlaux M., Borovinskaya O., Frick D.A., Tabersky D., Gschwind S., Richard A., Günther D., **Mercadier J.**, 2015. Capabilities of sequential and quasi-simultaneous LA-ICPMS for the multi-element analysis of small quantity of liquids (pl to nl): insights from fluid inclusion analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30, 1945-1969

Position actuelle: assistant professor, Nevada Bureau of Mines and Geology and University of Nevada (Reno, EUA)

- **Hélène LEGROS (HL)**, 2014-2017. Laboratoire GeoRessources (Nancy). Direction : Lespinasse M.

Les systèmes métallogéniques hydrothermaux à tungstène et métaux rares (Nb-Ta-Li-Sn) de la période Jurassique-Crétacé au sud de la province de Jiangxi (Chine).

5 articles publiés en co-auteur :

- Legros H., Harlaux M., **Mercadier J.**, Romer R.L., Poujol M., Camacho A., Marcignac C., Cuney M., Wang R-C., Charles N., Lespinasse M-Y., 2020. The world-class Nanling metallogenic belt (Jiangxi, China) : W and Sn deposition at 160 Ma followed by 30 m.y. of hydrothermal metal redistribution. *Ore Geology Reviews*, 117, 103302
- Legros H., Richard A., Tarantola A., Kouzmanov K., **Mercadier J.**, Vennemann T., Marignac C., Cuney M., Wang R-C., Charles N., Bailly L., Lespinasse M-Y., 2019. Multiples fluids involved in granite-related W-Sn deposits from the world-class Jiangxi province (China). *Chemical Geology*, 508, 92-115
- Legros H., **Mercadier J.**, Villeneuve J., Romer R.L., Deloule E., Van Lichtervelde M., Deweale S., Lach P., Che X-D., Wang R-C., Zhu Z., Gloaguen E., Melleton J., 2019. U-Pb isotopic dating of columbite-tantalite minerals: development of reference materials and in-situ applications by ion microprobe. *Chemical Geology*, 512, 69-84 (0)
- Legros H., Marignac C., Tabary T., **Mercadier J.**, Richard A., Cuney M., Wang R., Charles N., Lespinasse M., 2018. The ore-forming magmatic-hydrothermal system of the Piaotang W-Sn deposit (Jiangxi, China) as seen from Li-mica geochemistry. *American Mineralogist*, 103, 39-54
- Legros H., Marignac C., **Mercadier J.**, Cuney M., Richard A., Wang R-C., Charles N., Lespinasse M., 2016. Detailed paragenesis and Li-mica compositions as recorders of the magmatic-hydrothermal evolution of the Maoping W-Sn deposit (Jiangxi, China). *Lithos*, 264, 108-124

Position actuelle : post-doctorat à l'université d'Edmonton (Canada)

- **Alexis GRARE (AG)**, 2015-2018. Institut des Sciences de la Terre de Paris (ISTeP, Paris). Direction : Lacombe O., Benedicto A., Trave A.

Tectono-metallogenic model of the Kiggavik uranium deposits, Nunavut, Canada

2 articles publiés en co-auteur :

Grare A., Benedicto A., **Mercadier J.**, Lacombe O., Trave A., Guilcher M., Richard A., Ledru P., Blain M., Robbins J., Lach P., 2020. Structural controls and metallogenic model of polyphaser uranium mineralization in the Kiggavik area (Nunavut, Canada). *Mineralium Deposita*, accepted. DOI : <https://doi.org/10.1007/s00126-020-00957-x>

Grare A., Lacombe O., **Mercadier J.**, Benedicto A., Guilcher M., Trave A., Ledru P., Robbins J., 2018 Fault zone evolution and hydrological barrier: the quartz breccia in the Kiggavik area (Nunavut, Canada) and its control on uranium mineralization. *Minerals*, 8, 319. DOI: 10.3390/min8080319

Position actuelle : Géologue d'exploration chez RSC Mining & Mineral Exploration (Perth, Australie)
- **Joséphine GIGON (JG)**, 2016-2019. Laboratoire GeoRessources (Nancy). Direction Annesley, I.R., Richard A.

Dynamique du système diagénétique/hydrothermal du bassin de McArthur (Australie) : nature des fluides, datations et contraintes sur la distribution des ressources métalliques (U, Cu, Pb-Zn).

3 articles publiés en co-auteur

Gigon J., **Mercadier J.**, Annesley, I.R., Richard A., Wygralak A.S., Skirrow R.G., Mernagh T.P., IPTM. Uranium mobility and deposition over 1.3 Ga in the Westmorland area (McArthur Basin, Australia). *Mineralium deposita*, DOI: 10.1007/s00126-020-01031-2

Gigon J., Deloule E., **Mercadier J.**, Huston D.L., Richard A., Annesley I.R., Wygralak A.S., Skirrow R.G., Mernagh T.P., Masterman K., 2020. Tracing metal source for the giant McArthur River Zn-Pb deposit (Australia) using lead isotopes. *Geology*, 48, 478-482

Gigon J., Skirrow R.G., Harlaux M., Richard A., **Mercadier J.**, Annesley I.R., Villeneuve J., 2019. Insights into Mg-B-Metasomatism at the Ranger U deposit (NT, Australia) and comparison with Canadian unconformity-related U deposits. *Minerals*, 9, DOI: 10.3390/min9070432

Position actuelle : ingénieur chez Beta Analytic

Direction de Post-doctorat

- **Maxime DARGENT (MD)**, 2016-2018. Graphite et le système C-H-O-(Fe-S) dans les gisements d'uranium de type discordance. Post-doctorat de 24 mois au laboratoire GeoRessources. Direction: Cathelineau M., Mercadier J.

Position actuelle : en reconversion professionnelle

- **Pierre MARTZ**, 2018. Développement d'une base de données scientifiques sur les gisements d'uranium de type discordance. Post-doctorat de 6 mois au laboratoire GeoRessources. Direction : Cathelineau M., Mercadier J

Position actuelle : Manager projet Gouvernance Minière et environnement – SOFRECO (Paris)

- **Stepan CHERNONOZHKIN (SP)**, 2017-2019 Datation des gisements d'uranium: reconsidération des méthodes actuellement appliquées aux oxydes d'uranium et développement de nouvelles approches isotopiques. Post-doctorat de 18 mois au laboratoire GeoRessources. Direction : Mercadier J.

1 article publié en co-auteur :

Chernonozhkin S., **Mercadier J.**, Reisberg L., Luais B., Zimmermann C., Morlot C., Salsi L., Lecomte A., Rouer O., Brouand M., Doney A., Ledru P., 2020. Evolution of rammelsbergite (NiAs₂) as a novel mineral for ¹⁸⁷Re-¹⁸⁷Os dating and implications for unconformity-related U deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 280, 85-101

Position actuelle : post-doctorat à l'Université de Gand (Belgique)

- **Patrick CARR (PC)**, 2020-2022. Multi-datations appliquées aux gisements W-Sn. Direction : Mercadier J.

- **Khalifa ELDURSI (KE)**, 2020-2021. Modélisation des processus thermo-hydro-mécaniques (THM) à l'origine des gisements structurellement à l'interface bassin-socle : application aux gisements de type discordance. Direction : Golfier F., Scholtès L., Conin M., Collon P., Ledru P., Mercadier J.

- **Christophe BALLOUARD**, 2020-2021. Transfert et minéralisation en lithium au sein de la lithosphère. Direction : Eglinger A. et Mercadier J.

Encadrement de Stage de recherche en Master

Master 2 GPRE (Geosciences : Planètes, Ressources et Environnements, Nancy) puis STPE (Sciences de la Terre et des Planètes Environnement, Nancy)

- Maruschenko O (OM). 2019-2020. Détection et datation U-Pb des phases hydrothermales accessoires dans les gisements d'uranium de type discordance du bassin d'Athabasca (Saskatchewan, Canada). Encadrement : Mercadier J.

- Rojat C (CR). 2019-2020. Empreinte géochimique des gisements d'uranium de type discordance : valorisation des bases de données géochimiques du projet d'exploration de Waterbury-Cigar Lake. Encadrement : Mercadier J., Ledru P.

- Ladjaj A (AL). 2019-2020. Géochronologie U-Pb et caractérisation géochimique des oxydes d'uranium du gisement de type discordance de Midwest, bassin d'Athabasca, Saskatchewan, Canada. Encadrement : Mercadier J.

- Morgano M (MM). 2018-2019. Traçage et datation des évaporites par LA-ICP-MS. Encadrement : Mercadier J.

- Amghar Y (YA). 2018-2019. Détection des phases hydrothermales accessoires des gisements uranifères de type discordance du bassin d'Athabasca par micro-fluorescence X et microscopie électronique à balayage (MEB) : avantages et limites. Encadrement : Mercadier J.

- Bou E (EB). 2017-2018. Evaluation du potentiel uranifère du bassin sédimentaire de Thulé (Groenland) et comparaison avec le bassin paléo- à mésoprotérozoïque d'Athabasca (Canada). Encadrement : Richard A, Mercadier J.

- Hector S (SH). 2017-2018. Ages et conditions de formation des minéralisations uranifères dans les gisements de type discordance du bassin d'Athabasca (Canada). Encadrement : Mercadier J.

- Perret J (JP). 2016-2017. Datation U-Pb, traçage isotopique ($\delta^{18}\text{O}$) et élémentaire (traces) des oxydes d'uranium du gisement de Cigar Lake, Nord Saskatchewan, Canada. Encadrement : Martz P., Cathelineau M., Mercadier J.

- Guilcher M (MG). 2016-2017. Etude des types et conditions de circulations fluides dans l'environnement des gisements d'uranium de Contact et 85W, zone de Kiggavik (Nunavut, Canada). Encadrement : Richard A., Martz P., Mercadier J.

- Locatelli A (AL). 2016-2017. Caractérisation des fluides et des inclusions magmatiques du granite à métaux rares de Songshugang dans la province de Jiangxi (Chine) et comparaison avec le granite à métaux rares de Beauvoir (France). Encadrement : Zhu Z., Legros H., Maignac C., Mercadier J.

- de Wailly E (EW). 2016-2017. Traçage et étude de la variabilité spatiale de la chimie des fluides de bassin au cours de la circulation dans les structures graphiteuses associées aux gisements d'uranium. Cas du gisement de Cigar lake, Athabasca, Canada. Encadrement : Martz P., Mercadier J.

- Quessandier M (MQ). 2016-2017. Etude de la diagenèse et des processus hydrothermaux ayant affecté les bassins de Elu, Horny Bay et Thelon (Canada). Encadrement : Richard A., Mercadier J.

- Mulot R (RM). 2015-2016. La transition magmatique-hydrothermale dans le gisement péri-granitique à W(Sn) de Songshugang (Jiangxi, Chine). Encadrement : Legros H., Maignac C., Mercadier J.

- Josselin T (TB). 2015-2016. Rôle des phases fluides dans la distribution spatiale des ressources métalliques dans les bassins sédimentaires Paléoprotérozoïques australiens. Encadrement: Richard A., Mercadier J.

- Jeanvoine A (AJ). 2015-2016. Mesure de la composition isotopique du calcium dans les minéraux potassiques et développement de la méthode de datation K-Ca in-situ. Encadrement: Deloule E., Mercadier J.
- Galzin V (VG). 2015-2016. Etude multi-instrumentale des conditions de formation de la minéralisation Sn-Ta-Nb-Li-Be de l'aplite de Tréguennec (Finistère). Encadrement: Cuney M., Marignac M., Mercadier J.
- Coltat R (RC). 2015-2016. Evolution des propriétés pétrophysiques des roches durant l'altération hydrothermale, Gisement d'uranium de Cigar Lake, Saskatchewan, Canada. Encadrement: Martz P., Cathelineau M., Geraud Y., Mercadier J.
- Kremer V (VK). 2015-2016. Caractérisation de la signature en éléments traces des fluides magmatiques du granite à métaux rares de Beauvoir. Encadrement : Harlaux M., Marignac C., Cuney M., Boiron M-C., Mercadier J.
- Bonzi V (VB). 2014-2015. Caractérisation de la signature en éléments traces des fluides magmatiques du granite à métaux rares de Beauvoir. Encadrement : Harlaux M., Marignac C., Boiron M-C., Mercadier J.
- Olivier M (MO). 2014-2015. Etude expérimentale du fractionnement des éléments de terres rares entre fluide et oxyde d'uranium par précipitation contrôlée d'uraninite en conditions hydrothermales. Encadrement : Truche L., Dargent M., Mercadier J.
- Mathieu M (MM). 2014-2015. Les altérations argileuses au voisinage de la discordance dans les pegmatoïdes du socle (gisement de Cigar lake). Encadrement : Martz P., Cathelineau M., Mercadier J.
- Legros H (HL). 2013-2014. Activité hydrothermale et minéralisations à W-Sn peri-granitiques: cas du gisement de Maoping (Jiangxi, Chine). Encadrement: Cuney M., Marignac C., Mercadier J.
- Waltersperger Q (QW). 2013-2014. Etude des inclusions fluides associées aux gisements d'uranium du bassin du Thelon (Canada). Encadrement : Boiron M-C., Mercadier J.

Master 1 GPRE (Geosciences : Planètes, Ressources et Environnements, Nancy) puis puis STPE (Sciences de la Terre et des Planètes Environnement, Nancy)

- Jérôme V. 2019-2020. Etude comparative des signatures géochimiques des wolframites et granites de deux provinces métallogéniques à tungstène : la chaîne varisque européenne et la province du Nanling Range (Chine). Encadrement : Mercadier J., Harlaux M (University of Nevada), Legros H (University of Alberta)
- Argoud P., 2015-2016. Etude des phases d'altération des roches volcaniques dans le bassin de McArthur, Australie. Encadrement : Richard A., Mercadier J.
- Blu F., 2015-2016. Etude des circulations des fluides et potentiel en minéralisation uranifère dans le bassin protérozoïque d'Elu (Canada). Encadrement : Richard A., Mercadier J.
- Dejean M., 2015-2016. Circulations de fluide et minéralisation à Mountain Lake Deposit dans le bassin d'Hornby Bay (Canada). Encadrement : Richard A., Mercadier J.
- Le Berre Q., 2015-2016. Circulations de fluides et minéralisations dans le bassin d'Hornby Bay, Canada. Encadrement : Richard A., Mercadier J.
- Le Gaffric D., 2015-2016. Caractérisation pétrographique du prospect Zn-Pb de Myrtle (Territoire du Nord, Australie). Encadrement : Richard A., Mercadier J.
- Quessandier M., 2015-2016. Circulations fluides et potentiel en minéralisations dans le bassin du Thelon, Nunavut, Canada. Encadrement : Richard A., Mercadier J.
- Souaré, I., 2015-2016. Etude des minéralisations de Pb-Zn de la mine de HYC, bassin de McArthur, Australie. Encadrement : Richard A., Mercadier J.
- Grasser L. 2014-2015. Etude des granites et pegmatites minéralisés en uranium de la ceinture de Barberton (Afrique du Sud). Encadrement : Cuney M., Mercadier J.

Encadrement de Stage entrepreneurial - 5ième année de l'Institut Polytechnique Lassalle-Beauvais

- Legros H. janvier 2014 - juillet 2014. Activité hydrothermale et minéralisations à W-Sn perigranitiques : cas du gisement de Maoping (Jiangxi, Chine). Encadrement : Mercadier J., Cuney M.

Encadrement de Stage industriel - 3ième année de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie Nancy

- Rojat C., février 2020 – septembre 2020. Valorisation des bases de données géochimiques majeurs et traces pour la définition des signatures géochimiques des lithologies, altérations, structures et minéralisations (Waterbury-Cigar, Saskatchewan, Canada). Travail réalisé en binôme avec L. Perez. Encadrement : Mercadier J. Ledru P., Chemillac R. (Orano Canada), Mamane M. (Orano Canada)

- Perez L. (LP) Mai 2020 – octobre 2020. Valorisation des bases de données géochimiques majeurs et traces pour la définition des signatures géochimiques des lithologies, altérations, structures et minéralisations (Waterbury-Cigar, Saskatchewan, Canada). Travail réalisé en binôme avec C. Rojat. Encadrement : Mercadier J., Ledru P., Chemillac R. (Orano Canada), Mamane M. (Orano Canada)

Encadrement de Stage de recherche - 3ième année de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie Nancy

- Perez L. 2020. Etude des propriétés pétrophysiques des zones de failles hudsoniennes réactivées dans l'environnement des gisements de type discordance : exemple du conducteur de Cigar Main, Saskatchewan, Canada. Encadrement : Quessandier M., Géraud Y., Mercadier J.

Projets scientifiques financés - période 2013-2020

Projets dont je suis porteur ou co-porteur

Source	Industriel	Autres							
	CREGU	CD Ministériel	LABEXR21	INSU CESSUR	NEEDS	CARNOT	Otelo	Région	Autres
2013	54400							20000	
2014	298000			10000	14000			12000	
2015						140000			
2016				6000			6000		
2017	267500			6000					
2018	43000 (2)			6000			7000		
2019	342600 (2)	91045	40000			27000			
2020	5175		76000		13000	33700			110000
Sous-total	625075	91045	116000	28000	27000	200700	13000	32000	110000
Total	1242820 euros								

Tableau 2 : Tableau synthétique présentant les financements reçus pour la période 2013-2020 pour les projets dont j'ai été porteur ou co-porteur. Les différentes sources de financements sont indiquées, séparées entre financeurs industriels et autres

Projets dont je suis partenaire

Source	Industriel	Autres							
	CREGU	CD Ministériel	LABEXR21	INSU CESSUR	NEEDS	CARNOT	Otelo	Région	Autres
2013									
2014									
2015				7000			10000		
2016									
2017									
2018				5000					277560
2019				6000			9000		
2020	40800		97500 (2)			65000			
Sous-total	40800	0	0	18000	0	65000	19000	0	277560
Total	420360 euros								

Tableau 3 : Tableau synthétique présentant les financements reçus pour la période 2013-2020 pour les projets dont j'ai été partenaire. Les différentes sources de financements sont indiquées, séparées entre financeurs industriels et autres

Contrats industriels (* : projet dont j'ai été le porteur principal)

- *2013-2014 : Développement de la mesure simultanée et à petite échelle (<30 µm) des âges U-Pb et des éléments de terres rares dans les oxydes d'uranium par LA-ICP-MS. Durée : 12 mois. Partenaire: Areva. Objectif: développer une méthodologie analytique par LA-ICP-MS afin de pouvoir apporter de nouvelles contraintes temporelles et géochimiques à petite échelle pour les oxydes d'uranium. Montant: 54400 €

- *2014-2017 : Evolution spatio-temporelle des migrations des fluides et minéralisations uranifères dans le gisement d'uranium de Cigar Lake (Saskatchewan, Canada) et son environnement proche. Durée: 36 mois. Partenaire: Areva. *Objectif: apporter de nouvelles contraintes sur la circulation des fluides dans l'environnement du gisement de type discordance de Cigar Lake (Saskatchewan, Canada) afin de mieux contraindre leur rôle dans la formation de ce gisement.* [Support financier à la thèse de P. Martz.](#) Montant: 298000 €
- *2017-2019: Datation des gisements d'uranium: reconsidération des méthodes actuellement appliquées aux oxydes d'uranium et développement de nouvelles approches isotopiques. Durée: 36 mois. Partenaire: Areva. *Objectif: améliorer la datation isotopique des oxydes d'uranium.* [Support financier au post-doctorat de S. Chernozhkin.](#) Montant: 267500€
- *2018 : Gestion des données scientifiques acquises dans le cadre de la collaboration AREVA / CREGU et valorisation des travaux de thèse de P. Martz. *Objectif : mettre en place un modèle de gestion des données scientifiques produites par le CREGU et valorisation des travaux de thèse de P. Martz.* [Support financier pour le post-doctorat de P. Martz.](#) Montant : 19000 €
- *2018-2019 : Traçage isotopique et datation Rb/Sr des évaporites par LA-ICP-MS. Partenaire : Total. *Objectif : tester l'applicabilité de la datation Rb/Sr in-situ sur des évaporites.* Montant : 24000 €
- *2019-2020 : Support scientifique et analytique aux travaux de thèse de M. Abdelrazek (Université Paris-Saclay) et de Master2 de A. Ladjadj. Durée : 6 mois. Partenaire : Orano. *Objectif : apporter de nouvelles contraintes géochronologiques et géochimiques sur la formation du gisement de Midwest (Canada).* Montant : 47200 €
- *2019- 2021 : Caractérisations structurales et des conditions de circulations fluides dans l'environnement des gisements de type discordance: exemple du gisement de Cigar Lake (Saskatchewan, Canada). Durée : 36 mois. Partenaire : Orano. *Objectif : comprendre les dynamiques de circulations des fluides dans les gisements d'uranium de type discordance.* [Support financier à la thèse de M. Quessandier.](#) Montant : 295400 €
- *2020 : Valorisation des bases de données géochimiques majeurs et traces pour la définition des signatures géochimiques des lithologies, altérations, structures et minéralisations (Waterbury-Cigar, Saskatchewan, Canada). Durée : 6 mois. Partenaire : Orano. [Supports financiers aux stages de recherche et industriel de C. Rojat et L. Perez.](#) Partenaire : Orano. Montant : 5175 €
- 2020 : Modélisation des processus thermo-hydro-mécaniques (THM) à l'origine des gisements structurellement à l'interface bassin-socle : application aux gisements de type discordance. Durée : 6 mois. Partenaire : Orano. *Objectif : modéliser les processus géologiques à l'origine des gisements de type discordance.* [Support financier au post-doctorat de K. Eldursi.](#) Rôle : co-porteur du projet. Montant : 40800 €

Contrats non industriels (* : projet dont j'ai été le porteur principal)

- *2020-2022 : Financement LABEX Ressources21 « Multi-datations appliquées aux gisements W-Sn ». Porteur : Julien Mercadier. Partenaires : GeoRessources (Michel Cathelineau, Michel Cuney, Christian Marignac, Jean Cauzid, Patrick Carr), University of Nevada (Matthieu Harlaux), University of Alberta (Hélène Legros), ETH Zurich (Cyril Chelle-Michou), GFZ Potsdam (Rolf Romer), Nanjing University (Rucheng Wang). *Objectif : apporter les contraintes temporelles les plus précises sur la formation des gisements W-Sn via une stratégie de multi-datation des phases minérales.* [Support financier pour le post-doctorat de P. Carr.](#) Montant : 76000 €
- 2020-2021 : Financement LABEX Ressources21 « modélisation des processus thermo-hydro-mécaniques (THM) à l'origine des gisements structurellement à l'interface bassin-socle : application aux gisements de type discordance ». Porteur : Fabrice Golfier. Partenaire : GeoRessources (Julien Mercadier, Luc Scholtès, Marianne Conin, Pauline Collon, Patrick Ledru). *Objectif : modéliser les processus thermo-hydro-mécaniques à l'origine des gisements structurellement à l'interface bassin-socle.* [Support financier au post-doctorat de K. Eldursi.](#) Montant : 47500 €
- *2020-2021 : Financement NEEDS (Nucléaire : Energie, Environnement, Déchets, Société) « SYNTHEXU : étude expérimentale du fractionnement des éléments accompagnateurs entre fluide et oxyde d'uranium par précipitation contrôlée en condition hydrothermale ». Porteur : Julien Mercadier.

Partenaires : GeoRessources (Chantal Peiffert, Aurélien Randi, Jérôme Marin), ISTERre (Laurent Truche), Laboratoire de Géologie de Lyon (Anne-Magalie Seydoux-Guillaume). *Objectif* : quantifier les coefficients de partage entre fluide et oxydes d'uranium en conditions hydrothermales pour une gamme d'éléments mineurs et traces. Montant : 13000 €

- *2020-2021: Financement Filières Carnot Extra&Co « Datation isotopique et traçage géochimique des minéraux par LA-ICP-MS ». Porteur : Julien Mercadier. *Objectif* : tester les capacités de la plateforme LA-ICP-MS pour la datation isotopique U-Pb et le traçage géochimique des minéraux. [Support financier pour le post-doctorat de P. Carr.](#) Montant : 33700 €

- 2020-2021 : Financement Institut Carnot ICEEL + Institut Carnot BRGM + Filières Carnot Extra&Co « GOSST : Gold and Sulfur Standard ». Porteur: Aurélien Eglinger (GeoRessources) et Philippe Lach (BRGM). Partenaires : GeoRessources (Julien Mercadier), CRPG (Christophe Cloquet, Laurie Reisberg), BRGM (Blandine Gourcerol). *Objectif*: développer des standards de matrices sulfurés dopés en éléments d'intérêt pour l'analyse des sulfures naturels par LA-ICP-MS. Montant : 65000 €

- 2020-2021 : Financement LABEX Ressources21 « Origine et évolution des pegmatites lithinifères vu à travers une approche élémentaire et multi-isotopique : application à la ceinture pegmatitique de la rivière Orange (Afrique du Sud) ». Porteur : Christophe Ballouard. Partenaires : GeoRessources (Julien Mercadier, Aurélien Eglinger), CRPG (Etienne Deloule, François Faure, Karine Devineau), GET (Marieke Van Lichtervelde), University of Johannesburg (Elburg Marlina, Sebastian Tappe), Council of Geosciences of South Africa (Paul Macey). *Objectif* : comprendre la formation des pegmatites à lithium par une étude couplant géochimie et isotopie. [Support financier pour le post-doctorat de C. Ballouard.](#) Montant : 50000 €

-* 2019-2022 : Financement Contrat Doctoral Université de Lorraine «Développement des mesures isotopiques in situ Rb-Sr et K-Ca par LA-ICP-MS et microsonde ionique pour la datation à petite échelle des processus géologiques hydrothermaux ». Porteur : Julien Mercadier et Etienne Deloule. Partenaires : GeoRessources (Chantal Peiffert), CRPG (Catherine Zimmerman, Laurie Reisberg), University of Ghent (Frank Vanhaecke, Eduardo Bolea-Fernandez, Stepan Chernozhkin), University of Gotheborg (Thomas Zack, Johan Hogmalm). *Objectif*: développer les datations K-Ca et Rb-Sr in-situ par LA-ICP-MS et microsonde ionique. [Support financier pour la thèse de Y. Jegal.](#) Montant : 91045 €

- *2019-2021- Financement LABEX Ressources21 « In-situ K-Ca and Rb-Sr datings and tracing by SIMS and LA-ICP-MS ». Porteurs: Julien Mercadier et Etienne Deloule. Partenaires: GeoRessources (Chantal Peiffert, Yujin Jegal), CRPG (Catherine Zimmerman, Laurie Reisberg), University of Ghent (Frank Vanhaecke, Eduardo Bolea-Fernandez, Stepan Chernozhkin), University of Gotheborg (Thomas Zack, Johan Hogmalm). *Objectif*: développer les datations K-Ca et Rb-Sr in-situ par LA-ICP-MS et microsonde ionique. [Support analytique pour la thèse de Y. Jegal.](#) Montant : 40000 €

- 2019-2020 : Financement OSU Otelo (CNRS-Université de Lorraine) « Distribution des éléments traces dans les chondres – implications pour les conditions redox et thermiques de ces objets et de leurs précurseurs ». Porteurs : Yves Marrocchi (CRPG). Partenaires : GeoRessources (Julien Mercadier, Chantal Peiffert) et CRPG (Yves Marrocchi, Johan Villeneuve, Camille Cartier). *Objectif* : mesures les éléments traces dans les chondres par LA-ICP-MS pour déterminer leurs conditions de formation. Montant : 9000 €.

- 2019-2020 : Financement CNRS-INSU-CESSUR « EMU-Fault traçage isotopique de migrations massives de métaux le long d'une faille d'échelle crustale (Emu Fault, bassin de McArthur, Australie) ». Porteur : Antonin Richard. Partenaires : GeoRessources (Antonin Richard, Julien Mercadier, Irvine Annesley, Joséphine Gigon), CRPG (Etienne Deloule), Geoscience Australia (Roger Skirrow, David Huston). *Objectif* : comprendre les migrations des fluides et métaux le long des structures d'échelle crustale associées au bassin de McArthur. [Support analytique pour la thèse de J. Gigon.](#) Montant : 6000 €.

-2018-2022 : Financement Européen ERAMIN « LIGHTS : Lightweight Integrated Ground and Airborne Hyperspectral Topological Solution ». Porteur: Jean Cauzid (GeoRessources). Partenaires: GeoRessources (Cécile Fabre, Julien Mercadier), Université de Porto (Alexandre Lima, Ana Teodoro), Université de Lyon (Pascal Allemand), GFZ Potsdam, Beak Consultant (Allemagne). *Objectif* : développer de nouvelles méthodes et outils pour l'exploration du lithium. Financement total : 1547140 €, financement GeoRessources : 277560 €.

- *2018-2019 : Financement OSU Otelu (CNRS-Université de Lorraine) « Conditions de transport des métaux dans les mégabassins protérozoïques ». Porteur : Julien Mercadier. Partenaires : GeoRessources (Julien Mercadier, Antonin Richard), CRPG (Etienne Deloule, Johan Villeneuve), Service Géologique du Canada (Robert Rainbird). *Objectif : comprendre les conditions de circulations des fluides minéralisateurs dans les bassins sédimentaires protérozoïques et la mise en place des gisements de métaux associés.* [Support analytique pour la thèse de J. Gigon](#). Montant : 7000 €.
- 2018-2019 : €. Financement CNRS-INSU-CESSUR « TRACKS traçage des saumures métallifères dans le bassin de McArthur (Australie) ». Porteur : Antonin Richard. Partenaires : GeoRessources (Antonin Richard, Julien Mercadier, Irvine Annesley, Joséphine Gigon), Geoscience Australia (Roger Skirrow), Australian National University (Mark Kendrick) : *Objectif : déterminer les liens génétiques potentiels entre les gisements U, Pb-Zn et Cu du bassin de McArthur via l'analyse des fluides.* [Support analytique pour la thèse de J. Gigon](#). Montant : 5000 €.
- *2018-2019 : Financement CNRS-INSU-CESSUR « développement du traçage géochimique et de la datation U-Th-Pb in-situ des colombo-tantalites, cassitérites et wolframites par couplage LA-ICP-MS et SIMS ». Porteur : Julien Mercadier. Partenaires : GeoRessources (Julien Mercadier), CRPG (Etienne Deloule, Johan Villeneuve), GFZ Potsdam (Rolf Romer), BRGM (Philippe Lach), Université de Gand (Stijn Deweale), GET (Mariele Van Lichtervelde), Université de Nanjing (Che Xudong). Montant 6000 €.
- *2017-2018 : Financement CNRS-INSU-CESSUR « PALEOMET : Transfert des fluides et métaux dans les megabassins paléoprotérozoïques ». Porteur : Julien Mercadier. Partenaires : GeoRessources (Julien Mercadier, Antonin Richard, Joséphine Gigon, Irvine Annesley), Service Géologique du Canada (Robert Rainbird, Charlie Jefferson), Geoscience Australia (Roger Skirrow), Service Géologique Northern Territories (Andrew Wygralak). *Objectif : apporter des éléments clés pour la compréhension de la formation des gisements de métaux dans les bassins paléo- à mésoprotérozoïques.* [Support analytique pour la thèse de J. Gigon](#). Montant : 6000 €.
- *2016: Financement OSU Otelu (CNRS-Université de Lorraine) « Développement du traçage géochimique et de la datation U-Th-Pb in-situ des colombo-tantalites, cassitérites et wolframites par couplage LA-ICP-MS et SIMS ». Porteur: J. Mercadier. Partenaires: GeoRessources (Julien Mercadier, Hélène Legros, Zeying Zhu, Lev Filippov) et CRPG (Johan Villeneuve, Christophe Cloquet, Etienne Deloule). *Objectif: développer la datation isotopiques U-Pb des colombo-tantalites, cassitérites et wolframites par SIMS et LA-ICP-MS, qui sont les principaux minéraux porteurs de W, Sn, Ta et Nb dans les gisements de métaux.* [Support analytique pour la thèse de H. Legros](#). Montant: 6000 €.
- *2016: Financement CNRS-INSU CESSUR « Transferts des fluides et métaux dans les mega-bassins paléoprotérozoïques ». Porteur: J. Mercadier. Partenaires: GeoRessources (Julien Mercadier, Antonin Richard, Irvine Annesley, Joséphine Gigon, Martin Quessandier), Service Geologique du Canada (Robert Rainbird, Charles Jefferson), Geoscience Australia (Roger Skirrow), Service Géologique du Territoire du Nord (Australie, Andrew Wygralak). *Objectif: contraindre la nature et le(s) moment(s) de circulations des fluides dans les bassins sédimentaires paléo- à mésoprotérozoïques et définir leur lien avec la formation des gisements de métaux.* [Support analytique pour la thèse de J. Gigon](#). Montant: 6000 €.
- 2015: Financement OSU Otelu (CNRS-Université de Lorraine) « Contraintes isotopiques sur le métasomatisme magnésien minéralisateur en uranium du bassin d'Athabasca (Canada) ». Porteur: A. Richard (GeoRessources-CNRS-Université de Lorraine-CREGU). Partenaires: GeoRessources (Antonin Richard, Julien Mercadier) et CRPG (Albert Galy). *Objectif: déterminer l'origine du magnésium et les processus à l'origine des enrichissements en magnésium dans les halos d'altération des gisements d'U de type discordance.* Montant: 10000 €.
- 2015 : Financement CNRS-INSU CESSUR « MinAge : datation radiochronologique des circulations de fluides minéralisateurs ». Porteur: E. Deloule (CRPG- CNRS-Université de Lorraine). Partenaires: CPRG (Etienne Deloule, Johan Villeneuve, Noridne Bouden) et GeoRessources (Julien Mercadier). *Objectif: développement de la datation K-Ca des phases riches en K par microsonde ionique.* Montant: 7000 €.
- *2014: Financement Inter-Carnot ICEEL (Nancy)-BRGM (Orléans) « granites et métallogenèse W, Ta, Nb, Li, Sn, du SE de la Chine et comparaison avec la chaîne varisque française ». Porteur: J. Mercadier.

Partenaires: GeoRessources (Julien Mercadier, Marc Lespinasse, Michel Cuney, Christian Marignac, Antonin Richard) et BRGM (Nicolas Charles, Laurent Bailly, Eric Gloaguen). *Objectif: déterminer les processus à l'origine de la formation des gisements hydrothermaux peri-granitiques à W et métaux associés dans le Sud Est de la Chine, et déterminer leur lien avec les complexes granitiques multiples auxquels ils sont associés spatialement.* [Financement de la thèse d'H. Legros](#). Montant: 140000 euros.

- *2014 : Financement CNRS-NEEDS « Etude des éléments mineurs et traces dans les oxydes d'uranium naturels : approches analytique et expérimentale ». Porteur: J. Mercadier. Partenaires: GeoRessources (Julien Mercadier, Laurent Truche, Michel Cuney, Maxime Dargent), GET (Anne-Magali Seydoux-Guillaume) et CEA (Anne-Laure Fauré, Anne-Claire Pottin, Fabien Pointurier). *Objectif: comprendre les processus géologiques et physico-chimiques contrôlant l'intégration des éléments mineurs et traces dans les oxydes d'uranium naturels, par des approches analytiques et expérimentales.* Montant: 14000 €.

- 2014 : Financement Région Lorraine-Projet de recherche d'intérêt régional « Géochronologie in situ à haute résolution de masse ». Porteur: E. Deloule. Partenaires: CRPG (Etienne Deloule) et GeoRessources (Julien Mercadier). *Objectif: développement de la datation K-Ca des phases riches en K par microsonde ionique.* Montant: 12000 €.

- *2014 : Financement CNRS-INSU CESSUR « Analyses multi-élémentaires et isotopiques des inclusions fluides par TOF-ICPMS et SF-ICPMS ». Porteur: J. Mercadier. Partenaires: GeoRessources (Julien Mercadier, Antonin Richard, Marie-Christine Boiron, Matthieu Harlaux), GET (Luc Siebenaller) et ETH Zurich (Detlef Gunther, Olga Borovinskaya et Daniel Frick). *Objectif: comparer les capacités analytiques de trois types d'ICP-MS pour l'analyse des inclusions fluides par LA-ICP-MS.* [Support analytique pour la thèse de M. Harlaux](#). Montant: 10000 €.

- *2013-2017 : Financement Région Lorraine-Projet de recherche d'intérêt régional-FEDER « Rôle des phases fluides dans la distribution spatiale des ressources métalliques dans les bassins sédimentaires Paléoprotozoïques ». Porteur: J Mercadier. Partenaires: GeoRessources (Julien Mercadier, Antonin Richard, Marie-Camille Caumon), Geoscience Australia (Roger Skirrow), Service Géologique du Territoire du Nord (Australie, Andrew Wygralak) et ANU (Australian National University, Mark A. Kendrick). *Objectif: contraindre la nature et le(s) moment(s) de circulations des fluides dans les bassins sédimentaires paléo- à mésoprotozoïques et définir leur lien avec la formation des gisements de métaux.* Montant: 20000 €.

[Soutien à la Plateforme LA-ICP-MS](#)

- 2020-2021 : Financement LABEX Ressources21 - CPER Grand Est 2015-2020 «jouvence de l'équipement ICP-MS quadrupolaire à GeoRessources : analyse et cartographie des éléments traces dans les sulfures associés aux minéralisations aurifères ». Porteurs : M-C Boiron et J Mercadier. Partenaires : GeoRessources (Chantal Peiffert, Emeline Moreira). Montant : 110000 €

- 2019-2020 : Financement Carnot ICEEL (Nancy) « Développement de l'analyse des inclusions fluides par LA-ICP-MS ». Porteurs : M-C Boiron et J. Mercadier. Partenaires : GeoRessources (Chantal Peiffert). [Financement du contrat CDD d'ingénieur d'étude d'E. Moreira](#). Montant : 27000€

Publications (* : étudiant ou post-doctorant en 1er auteur)

Nombre de publications de rang A : **55** (janvier 2021)

Nombre de citations : **1080** (Web of Science, janvier 2021)

H Index : **19** (Web of Science, janvier 2021)

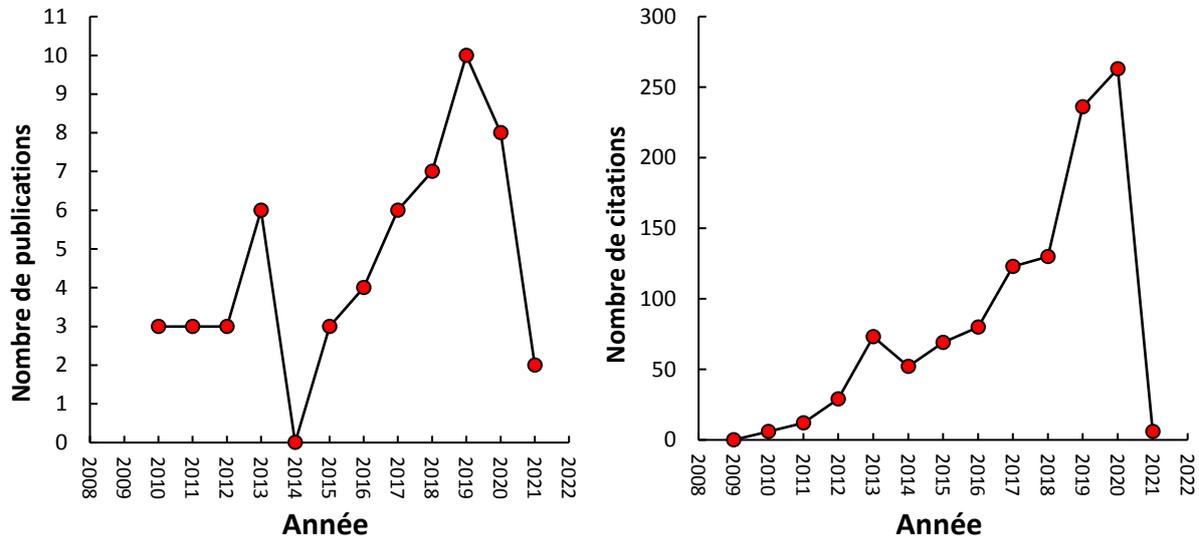


Figure 1 : nombre de publications de rang A et nombre de citations depuis 2010

2021

- 55- Bonnetti C., Liu X., **Mercadier J.**, Cuney M., Wu B., Li G., 2021. Genesis of the volcanic-related Be-U-Mo Baiyanghe deposit, West Junnar (NW China), constrained by mineralogical, trace element and U-Pb isotope signatures of the primary U mineralisation. *Ore Geology Reviews*, DOI: 10.1016/j.oregeorev.2020.103921
- 54*- Gigon J., **Mercadier J.**, Annesley, I.R., Richard A., Wygralak A.S., Skirrow R.G., Mernagh T.P., IPTM., 2021. Uranium mobility and deposition over 1.3 Ga in the Westmorland area (McArthur Basin, Australia). *Mineralium Deposita*, DOI: 10.1007/s00126-020-01031-2

2020

- 53- Bonnetti C., Liu X., Cuney M., **Mercadier J.**, Riegler T., Yu C., 2020. Evolution of the uranium mineralisation in the Zoujiashan deposit, Xiangshan ore field : implications for the genesis of volcanic-related hydrothermal U deposits in South China. *Ore Geology Reviews*, 122, DOI: 101016/j.oregeorev.2020.103514
- 52*- Chernonozhkin S., **Mercadier J.**, Reisberg L., Luais B., Zimmermann C., Morlot C., Salsi L., Lecomte A., Rouer O., Brouand M., Doney A., Ledru P., 2020. Evaluation of rammelsbergite (NiAs₂) as a novel mineral for ¹⁸⁷Re-¹⁸⁷Os dating and implications for unconformity-related U deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 280, 85-101
- 51- Decrée S., Savolainen M., **Mercadier J.**, Debaille V., Höhn S., Frimmel H., Baele J-M., 2020. Geochemical and spectroscopic investigation of apatite in the Siilinjärvi carbonatite complex : keys to understanding apatite forming processes and assessing potential for rare earth elements. *Applied Geochemistry*, 123, 104778. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2020.104778
- 50- Decrée S., Cawthorn G., Deloule E., **Mercadier J.**, Frimmel H., Baele J-M., 2020. Unravelling the processes controlling apatite formation in the Phalaborwa complex (South Africa) based on combined cathodoluminescence, LA-ICP-MS and in-situ O and Sr isotope analyses. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 175, DOI : <https://doi.org/10.1007/s00410-020-1671-6>

- 49- Turuani M., Choulet F., Eglinger A., Goncalves P., Machault J., **Mercadier J.** et al., 2020. Geochemical fingerprints of brannerite (UTi₂O₆): an integrated study. *Mineralogical Magazine*, 84, 313-334
- 48*- Gigon J., Deloule E., **Mercadier J.**, Huston D.L., Richard A., Annesley I.R., Wygralak A.S., Skirrow R.G., Mernagh T.P., Masterman K., 2020. Tracing metal source for the giant McArthur River Zn-Pb deposit (Australia) using lead isotopes. *Geology*, 48, 478-482
- 47*- Grare A., Benedicto A., **Mercadier J.**, Lacombe O., Trave A., Guilcher M., Richard A., Ledru P., Blain M., Robbins J., Lach P., 2020. Structural controls and metallogenic model of polyphase uranium mineralization in the Kiggavik area (Nunavut, Canada). *Mineralium Deposita*, DOI : <https://doi.org/10.1007/s00126-020-00957-x>
- 46*- Legros H., Harlaux M., **Mercadier J.**, Romer R.L., Poujol M., Camacho A., Marcignac C., Cuney M., Wang R-C., Charles N., Lespinasse M-Y., 2020. The world-class Nanling metallogenic belt (Jiangxi, China) : W and Sn deposition at 160 Ma followed by 30 m.y. of hydrothermal metal redistribution. *Ore Geology Reviews*, 117, 103302
- 2019
- 45- Syverson D.D., Etschmann B., Liu W., Ram R., Mei Y., Lanzirrotti T., **Mercadier J.**, Brugger J., 2019. Oxidation state and coordination environment of Pb in U-bearing minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 265, 109-131
- 44*- Harlaux M., **Mercadier J.**, Marignac C., Villeneuve J., Mouthier B., Cuney M., 2019. Origin of the atypical Puy-les-Vignes W breccia pipe (Massif Central, France) constrained by trace element and boron isotopic composition of tourmaline. *Ore Geology Reviews*, 114, 103132. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103132>
- 43*- Martz P., **Mercadier J.**, Cathelineau M., Boiron M-C., Quirt D., Doney A., Gerbeaud O., De Wally E., Ledru P., 2019. Formation of U-rich mineralizing fluids through basinal migration within basement-hosted shear zones : a large-scale study of the fluid chemistry around the unconformity-related Cigar Lake U deposit (Saskatchewan, Canada). *Chemical Geology*, 508, 116-143
- 42*- Legros H., Richard A., Tarantola A., Kouzmanov K., **Mercadier J.**, Vennemann T., Marignac C., Cuney M., Wang R-C., Charles N., Bailly L., Lespinasse M-Y., 2019. Multiples fluids involved in granite-related W-Sn deposits from the world-class Jiangxi province (China). *Chemical Geology*, 508, 92-115
- 41*- Martz P., **Mercadier J.**, Perret J., Villeneuve J., Deloule E., Cathelineau M., Quirt D., Doney A., Ledru P., 2019. Post-crystallization alteration of natural uraninites : implications for dating, tracing, and nuclear forensics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 249, 138-159
- 40*- Legros H., **Mercadier J.**, Villeneuve J., Romer R.L., Deloule E., Van Lichtervelde M., Deweale S., Lach P., Che X-D., Wang R-C., Zhu Z., Gloaguen E., Melleton J., 2019. U-Pb isotopic dating of columbite-tantalite minerals: development of reference materials and in-situ applications by ion microprobe. *Chemical Geology*, 512, 69-84
- 39- Mesbah A., Szenknect S., Clavier N., Lin H., Baron F., Beaufort D., Batonneau Y., **Mercadier J.** et al., 2019. Direct synthesis of pure brannerite UTi₂O₆. *Journal of Nuclear Materials*, 515, 401-406 (0)
- 38- Skirrow R.G., Cross A.J., Lecomte A., **Mercadier J.**, 2019. A shear-hosted Au-Cu-Bi metallogenic event at ~ 1660 Ma in the Tennant Creek goldfield (northern Australia) defined by in-situ U-Pb-Th dating. *Precambrian Research*, 332, DOI: [10.1010/j.precamres.2019.105402](https://doi.org/10.1010/j.precamres.2019.105402)
- 37*- Zhu Z., Wang R-C., Marignac C., Cuney M., **Mercadier J.**, Che X-D., Charles N., Lespinasse M-Y., 2019. Petrogenesis of Nb-(Ta) aplo-pegmatites and fine grained granites from the Early Cretaceous Huangshan rare-metal granite suite, northeast Jiangxi Province, southeast China. *Lithos*, 346-347, DOI: [10.1016/j.lithos.2019.105150](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.105150)
- 36*- Gigon J., Skirrow R.G., Harlaux M., Richard A., **Mercadier J.**, Annesley I.R., Villeneuve J., 2019. Insights into Mg-B-Metasomatism at the Ranger U deposit (NT, Australia) and comparison with Canadian unconformity-related U deposits. *Minerals*, 9, DOI: [10.3390/min9070432](https://doi.org/10.3390/min9070432)

- 35*- Zhu Z., Wang R., Marignac C., Cuney M., **Mercadier J.**, Che X., Lespinasse M.-Y., 2018. A new style of rare metal granite with Nb-rich mica: the early Cretaceous Huangshan rare-metal granite suite; northeast Jiangxi Province, southeast China. *American Mineralogist*, 103, 1530-1544
- 34*- Grare A., Lacombe O., **Mercadier J.**, Benedicto A., Guilcher M., Trave A., Ledru P., Robbins J., 2018. Fault zone evolution and hydrological barrier: the quartz breccia in the Kiggavik area (Nunavut, Canada) and its control on uranium mineralization. *Minerals*, 8, 319. DOI: 10.3390/min8080319
- 33-Bonnetti C., Liu X., Mercadier J., Cuney M., Deloule E., Villeneuve J., Liu W., 2018. The genesis of granite-related hydrothermal uranium deposits in the Xiazhuang and Zhuguang ore fields, North Guangdong Province, SE China : insights from mineralogical trace elements and U-Pb isotopes signatures of the U mineralisation. *Ore Geology Reviews*, 92, 588-612
- 32- Decrée S., Herwartz D., **Mercadier J.**, Miján I., de Buffrénil V., Leduc T., Lambert O., 2018. The post-mortem history of a bone revealed by its trace element signature: the case of a fossil whale rostrum. *Chemical Geology*, 477, 137-150
- 31*- Harlaux M., **Mercadier J.**, Marignac C., Peiffert C., Cloquet C., Cuney M., 2018. Tracing metal sources in peribatholithic hydrothermal W deposits based on the chemical composition of wolframite : the example of the Variscan French Massif Central. *Chemical Geology*, 479, 58-85
- 30*- Legros H., Marignac C., Tabary T., **Mercadier J.**, Richard A., Cuney M., Wang R., Charles N., Lespinasse M., 2018. The ore-forming magmatic-hydrothermal system of the Piaotang W-Sn deposit (Jiangxi, China) as seen from Li-mica geochemistry. *American Mineralogist*, 103, 39-54
- 29*- Ballouard C., Poujol M., **Mercadier J.**, Deloule E., Boulvais P., Baele J.M., Cuney M., Cathelineau M., 2018. Uranium metallogenesis of the peraluminous leucogranite from the Pontivy-Rostrenen magmatic complex (French Armorican Variscan belt): the result of long-term oxidized hydrothermal alteration during strike-slip deformation. *Mineralium Deposita*, 53, 601-628
- 28*- Harlaux M., Romer R., **Mercadier J.**, Morlot C., Marignac C., Cuney M., 2018. 40 Ma years of hydrothermal mineralization during the Variscan orogenic evolution of the French Massif Central revealed by U-Pb dating of wolframite. *Mineralium Deposita*, 53, 21-51

2017

- 27*- Ballouard C., Poujol M., Boulvais P., **Mercadier J.**, Tartèse R., Venneman T., Deloule E., Jolivet M., Kéré I., Cathelineau M., Cuney M., 2017. Magmatic and hydrothermal behavior of uranium in syntectonic leucogranites: the uranium mineralization associated with the Hercynian Guérande granite (Armorican Massif, France). *Ore Geology Reviews*, 80, 309-331
- 26- Bonnetti C., Liu X., Zhaobin Y., Cuney M., Michels R., Malartre F., **Mercadier J.**, Cai J., 2017. Coupled uranium mineralisation and bacterial sulphate reduction for the genesis of the Baxingtu sandstone-hosted U deposit, SW Songliao Basin, NE China. *Ore Geology Reviews*, 82, 108-129
- 25*- Harlaux M., **Mercadier J.**, Bonzi W. M.-E., Kremer V., Marignac C., Cuney M., 2017. Geochemical signature of magmatic-hydrothermal fluids exsolved from the Beauvoir rare-metal granite (Massif Central, France): insights from LA-ICP-MS analysis of primary fluid inclusions. *Geofluids*. DOI: <https://doi.org/10.1155/2017/1925817>
- 24- Lebros-Piat-Desvial M., Beaudoin G., **Mercadier J.**, Creaser R., 2017. Age and origin of uranium mineralization in the Camie River Deposit (Otish Basin, Québec, Canada). *Ore Geology Reviews*, 91, 196-215
- 23*- Martz P., Cathelineau M., **Mercadier J.**, Boiron M.-C., Jaguin J., Tarantola A., Demacon M., Gerbeaud O., Quirt D., Doney A., Ledru P., 2017. C-O-H-N fluids circulations and graphite precipitation in reactivated Hudsonian shear zones during basement uplift of the Wollaston-Mudjatik Transition Zone: example of the Cigar Lake U deposit. *Lithos*, 294-295, 222-245

2016

- 22*- Legros H., Marignac C., **Mercadier J.**, Cuney M., Richard A., Wang R.-C., Charles N., Lespinasse M., 2016. Detailed paragenesis and Li-mica compositions as recorders of the magmatic-hydrothermal evolution of the Maoping W-Sn deposit (Jiangxi, China). *Lithos*, 264, 108-124
- 21- Richard A., Cathelineau M., Boiron M.-C., **Mercadier J.**, Banks D.A., Cuney M., 2016. Metal-rich fluid inclusions provide new insights into unconformity-related U deposits (Athabasca Basin and Basement, Canada). *Mineralium Deposita*, 51, 249-270

- 20- Skirrow R.G., **Mercadier J.**, Armstrong R., Kuskle T., Deloule E., 2016. The Ranger uranium deposit, northern Australia: Timing constraints, regional and ore-related alteration, and genetic implications for unconformity-related mineralisation. *Ore Geology Reviews*, 76, 463-503
- 19- Turlin F., Eglinger A., Vanderhaeghe O., André-Mayer A-S., Poujol M., **Mercadier J.**, Bartlett R., 2016. Synmetamorphic Cu remobilization during the Pan-African orogeny: Microstructural, petrological and geochronological data on the kyanite-micaschists hosting the Cu(-U) Lumwana deposit in the Western Zambian Copperbelt of the Lufilian belt. *Ore Geology Reviews*, 75, 52-75

2015

- 18*- Harlaux M., Marignac C., Cuney M., Magott R., **Mercadier J.**, 2015. Nb-Ti-Y-HREE-W-U oxides with uncommon composition associated with the tungsten mineralization in the Puy-les-Vignes deposit (Massif Central, France): evidence for rare-metal mobilization by late hydrothermal fluids with a peralkaline signature. *Canadian Mineralogist*, 53, 653-672
- 17*- Harlaux M., Borovinskaya O., Frick D.A., Tabersky D., Gschwind S., Richard A., Günther D., **Mercadier J.**, 2015. Capabilities of sequential and quasi-simultaneous LA-ICPMS for the multi-element analysis of small quantity of liquids (pl to nl): insights from fluid inclusion analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30, 1945-1969
- 16- Clauer N., **Mercadier J.**, Patrier P., Laverret E., Bruneton P., 2015. Relating unconformity-type uranium mineralization of the Alligator Rivers Uranium Field (Northern Territory, Australia) to the regional proterozoic tectono-thermal activity: an illite K-Ar dating approach. *Precambrian Research*, 269, 107-121

2013

- 15- Eglinger A., André-Mayer A-S., Vanderhaeghe O., **Mercadier J.**, Cuney M., Decrée S., Feybesse J- L., Milesi J-P., 2013. Geochemical signatures of uranium oxides in the Lufilian belt: from unconformity-related to syn-metamorphic uranium deposits during the Panafrican orogenic cycle. *Ore Geology Reviews*, 54, 197-213
- 14*- Lach P., **Mercadier J.**, Dubessy J., Boiron M-C., Cuney, M., 2013. In situ quantitative measurement of rare earth elements in uranium oxides by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37, 277-296
- 13- **Mercadier J.**, Annesley I.R., McKenchie C.L., Bogdan T.S., Creighton S. M., 2013. Magmatic and metamorphic uraninite mineralization in the western margin of the Trans-Hudson Orogen (Saskatchewan, Canada): a uranium source for unconformity-related uranium deposits? *Economic Geology*, 108, 1037-1065
- 12- **Mercadier J.**, Skirrow R.S., Cross A.J., 2013. Uranium and gold deposits in the Pine Creek Orogen (North Australian Craton): a link at 1.8 Ga? *Precambrian Research*, 238, 111-119
- 11- Richard A., Boulvais P., **Mercadier J.**, Cathelineau M., Boiron M-C., Cuney M., France-Lanord C., 2013. From evaporated seawater to uranium-mineralizing brines : Isotopic (O, H, C, Sr, Nd) and trace element study of quartz-dolomite veins and fluid inclusions in the Athabasca system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 113, 38-59
- 10- Richard A., Cauzid J., Cathelineau M., Boiron M-C., **Mercadier J.**, Cuney M., 2013. Synchrotron-XRF and XANES investigation of uranium speciation and element distribution in fluid inclusions from unconformity-related uranium deposits. *Geofluids*, 13, 101-111

2012

- 9- Cuney M., Emetz A., **Mercadier J.**, Mykchaylov V., Shunko V., Yuslenko V., 2012. Uranium deposits associated with Na-metasomatism from central Ukraine: a review of some of the major deposits and genetic constraints. *Ore Geology Reviews*, 44, 82-106
- 8- Richard A., Rozsypal C., **Mercadier J.**, Banks D.A., Cuney M., Boiron M-C., Cathelineau M., 2012. Giant uranium deposits formed from exceptionally uranium-rich acidic brines. *Nature Geoscience*, 5, 142-146
- 7- **Mercadier J.**, Richard A., Cathelineau M., 2012. Boron- and magnesium-rich marine brines at the origin of giant unconformity-related uranium deposits: $\delta^{11}\text{B}$ evidence from Mg-tourmalines. *Geology*, 40, 231-234

2011

- 6- **Mercadier J.**, Cuney M., Lach P., Boiron M-C., Bonhoure J., Richard A., Leisen M., Kister P., 2011. Origin of uranium deposits revealed by their rare earth element signature. *Terra Nova*, 23, 264-269
- 5- **Mercadier J.**, Cuney M., Cathelineau M., Lacorde M., 2011. U redox fronts and kaolinisation in basement-hosted unconformity-related U ores of the Athabasca Basin (Canada): late U remobilisation by meteoric fluids. *Mineralium Deposita*, 46, 105-135
- 4- Richard A., Banks, D.A., **Mercadier, J.**, Boiron, M-C, Cuney, M., Cathelineau, M., 2011. An evaporated seawater origin for the ore-forming brines in unconformity-related uranium deposits (Athabasca Basin, Canada): Cl/Br and $\delta^{37}\text{Cl}$ analysis of fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 2792-2810

2010

- 3- **Mercadier J.**, Richard A., Boiron M-C., Cathelineau M., Cuney M., 2010. Migration of brines in the basement rocks of the Athabasca Basin through microfracture networks (P-Patch U deposit, Canada). *Lithos*, 115, 121-136
- 2- Laverret E., Clauer N., Fallick A., **Mercadier J.**, Patrier P., Beaufort D., Bruneton P., 2010. K-Ar dating and $\delta^{18}\text{O}$ - δD tracing of illitization within and outside the Shea Creek uranium prospect, Athabasca Basin, Canada. *Applied Geochemistry*, 25, 856-871
- 1- Richard A., Pettke T., Cathelineau M., Boiron M-C., **Mercadier J.**, Cuney M., Derome D., 2010. Brine-rock interaction in the Athabasca basement (McArthur River U deposit, Canada): Consequences for fluid chemistry and uranium uptake. *Terra Nova*, 22, 303-308

**Introduction : objectifs de recherche,
cadre de travail et de réalisation de mes
travaux**

Préambule

Avant de postuler à tout diplôme, il est d'intérêt pour le candidat de se pencher sur la signification de ce dernier et les pré-requis attendus pour son obtention. L'Arrêté du 23 novembre 1988 relatif à l'Habilitation à Diriger des Recherches (<https://www.legifrance.gouv.fr/loda/id/JORFTEXT000000298904/2021-01-13/>) stipule ainsi dans son article 1 que l'habilitation à diriger des recherches (HDR) « sanctionne la reconnaissance du haut niveau scientifique du candidat, du caractère original de sa démarche dans un domaine de la science, de son aptitude à maîtriser une stratégie de recherche dans un domaine scientifique ou technologique suffisamment large et de sa capacité à encadrer de jeunes chercheurs » et dans son article 4 que « Le dossier de candidature comprend soit un ou plusieurs ouvrages publiés ou dactylographiés, soit un dossier de travaux, accompagnés d'une synthèse de l'activité scientifique du candidat permettant de faire apparaître son expérience dans l'animation d'une recherche»

C'est donc avec ces informations en tête que j'ai décidé de me lancer dans l'écriture de ce mémoire. J'ai bien sûr feuilleté plusieurs manuscrits d'HDR de mes collègues nancéiens ou d'autres universités pour avoir une idée de ce qui m'attendait, et je me suis rapidement aperçu que chaque candidat avait eu sa propre approche de l'exercice sans que cela ne lui ait été préjudiciable, puisque tous ont été diplômés. Je me suis donc questionné sur la forme que je voulais donner à ce manuscrit, pour que, tout en présentant mes travaux de recherche de façon impartiale et sincère, j'indique aux lecteurs les questionnements scientifiques, les environnements scientifique et professionnel ainsi que les réflexions personnelles qui ont sous-tendu les directions que j'ai jusqu'ici prises. C'est à quoi les prochaines pages de ce mémoire sont en particulier dédiées. J'y ai par exemple indiqué les localisations géographiques des cibles géologiques étudiées par les étudiants et post-doctorants avec qui j'ai travaillé, ou mon cadre d'accès aux microsondes ioniques et LA-ICP-MS.

La partie suivante (intitulée Synthèse des travaux) présente ma stratégie de recherche et les résultats jusqu'ici obtenus. J'y ai présenté mes travaux sous la forme de trois thématiques : les bassins sédimentaires paléo- à mésoprotérozoïques et minéralisations associées, les gisements à métaux rares W-Sn-Nb-Ta et les développements analytiques appliqués aux instruments in-situ microsondes ioniques et LA-ICP-MS. Le lecteur s'apercevra rapidement que les deux premières thématiques sont en partie tributaires de la troisième. J'ai souhaité étayer mon propos avec des figures de synthèse (telles que les Figures 12, 14, 37, 51) qui m'ont demandé un certain effort de réflexion et d'organisation. J'espère qu'elles seront utiles aux lecteurs, leur construction a été en tout cas pour moi un exercice fort à propos. J'ai fait le choix de surtout présenter les résultats de mes travaux depuis ma prise de poste au CNRS en 2013, puisque c'est surtout pendant cette période que j'ai pu développer une stratégie de recherche propre et encadrer de jeunes chercheurs qui sont les prérequis pour postuler à l'HDR selon l'article 1 sus-cité. Quelques travaux réalisés pendant ma thèse et mes post-doctorats sont néanmoins cités car socle de certaines des thématiques de recherche qui m'ont occupé ces dernières années.

La dernière partie (intitulée Perspectives) présente mes réflexions, pistes et/ou idées pour les cinq prochaines années. J'ai fait cet exercice en ayant en tête le projet que j'avais soumis au CNRS pour mon embauche sept ans auparavant : qu'avais-je proposé à cette époque et qu'ai-je réalisé pendant le temps écoulé ? J'ai donc tenté de proposer des objectifs raisonnablement atteignables dans cette durée temporelle même si la relecture indique une certaine ambition. Nous verrons bien à terme ce qui aura pu être fait, je compte sur l'aide d'étudiants et post-doctorants pour y arriver. Pour cet exercice, je me suis principalement focalisé sur les trois thématiques pré-citées, mais ai aussi indiqué à la fin un axe de recherche qui pourrait m'occuper quelque peu ces prochains temps : le lithium.

Pour conclure, j'ai choisi un format de présentation de mes résultats qui s'appuie sur l'utilisation de figures d'articles que je considère comme clé pour soutenir mon propos. Ces figures proviennent

directement de mes articles ou sont des modifications de figures publiées dans mes articles. D'autres stratégies auraient été possibles avec le choix d'articles comme colonne vertébrale du mémoire et l'écriture d'un « liant » de quelques pages entre chacun de ces articles. Ce choix m'aurait probablement simplifié l'édition et donc raccourci le temps passé à faire ce mémoire mais j'ai préféré choisir une forme hybride. L'accès à mes articles est possible via ResearchGate (Julien Mercadier) ou via le lien suivant (<https://bul.univ-lorraine.fr/index.php/s/263FPtqkGeic7wr>).

J'espère donc que la lecture de ce mémoire sera scientifiquement enrichissante pour le lecteur tout en lui étant agréable.

Mes cibles de recherche, mon cadre de travail et de réalisation de mes travaux

Les gisements de métaux sont des manifestations exacerbées des transferts de matière dans la lithosphère entre les grands réservoirs géochimiques terrestres (manteau, croûte continentale/océanique, hydrosphère, biosphère). Ils sont directement liés aux interactions dans la lithosphère entre les magmas, les fluides au sens large et les minéraux, depuis les conditions profondes sub-magmatiques (600-800°C) jusqu'à des conditions de sub-surface en lien avec les fluides météoriques (Cathles, 1990 ; Yardley, 2009). Ces transferts de matière sont exceptionnels au niveau terrestre car ils permettent l'enrichissement des métaux à des teneurs de plusieurs centaines à plusieurs dizaines de milliers de fois leurs concentrations moyennes dans la lithosphère. **Les gisements sont donc des anomalies géochimiques dans la croûte terrestre, formées par l'exacerbation à un endroit et à un moment donné des processus géologiques communs ayant affecté la Terre.** En plus de leur intérêt économique, les gisements de métaux sont donc des objets de choix pour l'amélioration des connaissances globales sur les transferts de matière dans la lithosphère et à plus grande échelle sur le fonctionnement du système Terre. **Mes thématiques de recherche s'inscrivent dans la compréhension de ces transferts de matière à l'origine des gisements de métaux, et je cherche à comprendre comment, quand et pourquoi ces gisements se sont formés au sein de la croûte terrestre au cours des temps géologiques, et cela depuis la formation de la Terre il y a 4,6 milliard d'années.**

J'ai débuté mes travaux de recherche en 2005 à Nancy en commençant ma thèse au laboratoire G2R sous la direction de Michel Cuney. J'ai pu ensuite les poursuivre à Nancy et en Australie de 2009 à 2011, avant de travailler en Suisse (voir Curriculum Vitae et informations administratives). J'ai été recruté au CNRS en 2013 pour débiter ma carrière de chercheur titulaire dans le nouveau laboratoire nancéien dédié à l'étude des ressources : GeoRessources. Depuis ma titularisation, j'ai choisi de travailler sur deux types de gisements: les gisements hydrothermaux des bassins sédimentaires paléo- à mésoprotérozoïques et les gisements de métaux rares W-Sn-Nb-Ta. Ce choix est lié à l'intérêt scientifique que j'y porte, ainsi qu'au contexte local de travail et à différentes opportunités et facteurs, qui sont explicités ci-dessous pour chaque type de gisement:

Les gisements hydrothermaux des bassins sédimentaires paléo- à mésoprotérozoïques

Nancy est un centre de réputation internationale sur l'étude des gisements d'uranium, grâce en particulier à l'existence depuis 1979 du CREGU. Initialement appelé Centre de Recherche sur la Géologie de l'Uranium, les activités de ce centre de recherche privé étaient au départ totalement tournées vers l'étude de l'uranium suivant les activités historiques de recherche sur l'uranium lancées à Nancy après guerre par Marcel Roubault. Les thématiques de recherche du CREGU ont évolué avec un poids important pris par l'étude des ressources carbonées (aujourd'hui financé par Total), mais l'uranium est resté une thématique de recherche phare tout au long de son fonctionnement. Au fil des années, les activités de recherche sur l'uranium ont été conduites par de nombreux chercheurs (employés du CREGU, agents du CNRS ou universitaires) en lien direct avec les actionnaires successifs (aujourd'hui Orano) travaillant sur l'uranium et finançant ces travaux. Ces plus de quarante années d'activité au CREGU ont permis la formation par la recherche de plus de 130 doctorants, dont je fais partie, et la publication de dizaines d'articles scientifiques qui font aujourd'hui la réputation de ce centre et de Nancy dans le domaine de la métallogénie. Je suis donc redevable aux personnes qui ont permis au CREGU de fonctionner ces dernières années, Pierre Schumacher et Nathalie Foucal qui se sont succédés en tant que gérant, et Patrick Lagrange, Marc Brouand (maintenant à Orano) et Laurence Moine.

Parmi les différents gisements d'uranium étudiés au CREGU depuis 1979, les gisements d'uranium de type discordance font partie des priorités de recherche historique, du fait de la haute teneur des minéralisations uranifères qu'ils contiennent. Ces gisements sont appelés de type discordance car

l'uranium est localisé à la discordance entre le socle cristallin sous-jacent et un bassin sédimentaire d'âge paléo- à mésoprotérozoïque (Figure 2).

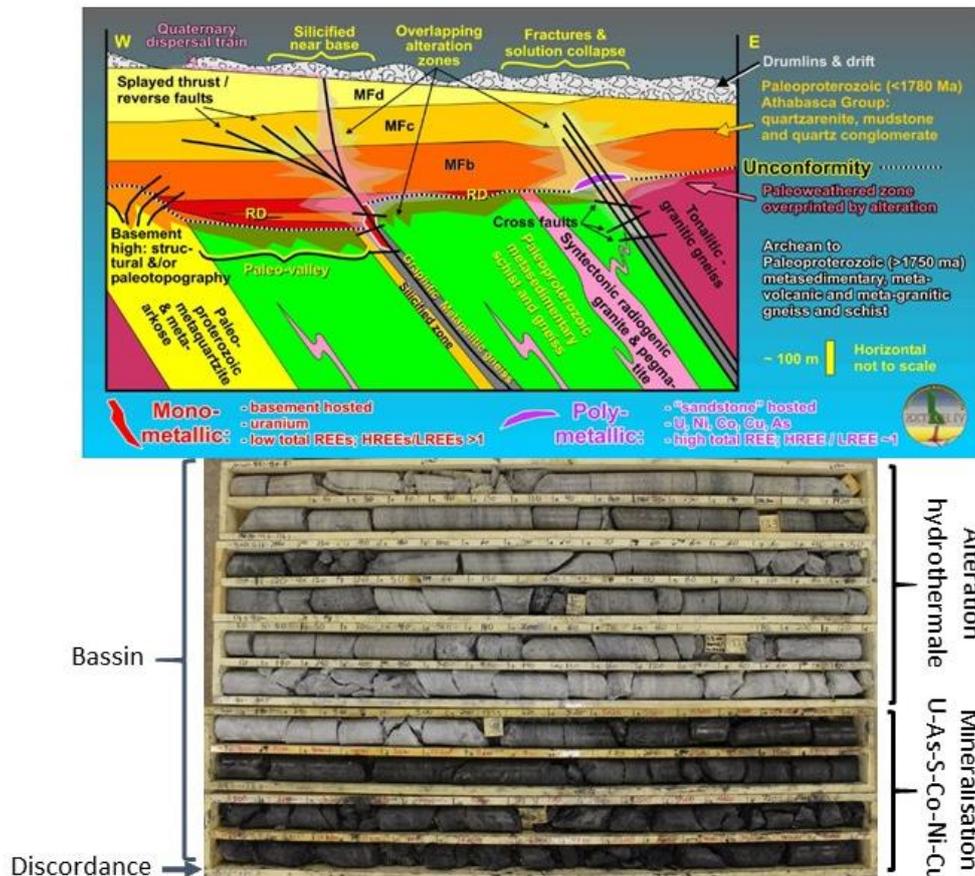


Figure 2 : Haut : caractères géologiques principaux des gisements d'uranium de type discordance du bassin d'Athabasca au Canada, avec séparation des deux sous-types identifiés : gisement monométallique (en rouge à gauche) où U est seulement présent et gisement polymétallique (en violet à droite) où l'uranium est accompagné d'autres métaux (Ni, Co, Cu, As, S ; Jefferson et al., 2007). L'uranium est localisé à la discordance (marquée par des tirets blancs et noirs) entre le bassin sédimentaire paléo-à mésoprotérozoïque formé de différentes formations conglomératiques à gréseuses (Mfb, Mfc, Mfd ici représentées) et un socle cristallin sous-jacent composite formé de roches archéennes (rose foncé), de métasédiments (vert et jaune) et granites/pegmatites (rose clair) paléoprotérozoïques. L'uranium est spatialement associé à un niveau métasédimentaire particulier : les gneiss graphiteux (graphitic metapelitic gneiss). Les gisements sont structurellement contrôlés par des zones de failles enracinées dans ces gneiss graphiteux, les shear zones graphiteuses et leur zone d'endommagement, qui ont été réactivées après le dépôt du bassin avec des prolongements dans les formations sédimentaires (Splayed thrust/reverse faults). D'autres structures secondaires recoupent ces shear zones dans le socle (Cross faults). Ces structures sont réactivées lors d'épisodes tectoniques favorisant le drainage des saumures de bassin à l'interface bassin/socle. Ce processus est le moteur d'interaction fluide/roche de forte intensité à l'origine de la formation des fluides minéralisateurs et d'une enveloppe argileuse dans le socle et le bassin (overlapping alteration zones). Bas : photographie de la minéralisation polymétallique du gisement de Midwest (Est Athabasca). La minéralisation de haute teneur est localisée autour de la discordance, sur une épaisseur totale d'environ 10 m. Elle est entourée d'une altération hydrothermale verte-blanche de plusieurs mètres d'épaisseur.

Ces gisements sont principalement connus dans deux de ces bassins : le bassin d'Athabasca au Canada et le Bassin de McArthur en Australie. Plusieurs programmes de recherche sur ces objets ont donc été réalisés au CREGU, dont ma thèse de doctorat grâce à laquelle j'ai commencé mes travaux sur ces gisements exceptionnels du bassin d'Athabasca. Ce travail au G2R grâce au CREGU m'a offert des cadres financiers, intellectuels et scientifiques de première qualité. Vouloir poursuivre mes travaux sur ces gisements, je suis parti en Australie où j'ai pu étudier à Geoscience Australia les gisements d'uranium de type discordance australiens. Après ma titularisation au CNRS, c'est tout naturellement que j'ai décidé de continuer mes recherches à GeoRessources sur les bassins paléo- à

Sur cette base, des programmes de recherche sur ces métaux critiques ont été lancés depuis quelques années, que ce soit aux niveaux étatique ou européen. Ces programmes ont une visée à large spectre, ciblant l'ensemble de la chaîne de valeur de ces métaux (depuis l'exploration jusqu'au recyclage et prenant en compte les effets sur l'environnement et les populations). Les laboratoires nancéiens ont répondu à ces programmes et Nancy a par exemple été labélisée nationalement en 2010 au programme « laboratoires d'excellence » avec le financement du Labex « Ressources21 ». Ce programme pluri-annuel a pour objectif la connaissance et la gestion des métaux stratégiques du 21^{ème} siècle (ressources21.univ-lorraine.fr). D'autres programmes de recherche accompagnent cette démarche européenne de renouveau d'étude sur les métaux dits critiques (comme Era-Min, Horizon 2020 ou maintenant Horizon Europe).

Parmi les métaux considérés comme critiques par la Commission Européenne, les équipes nancéiennes ont ciblé plusieurs métaux ou groupes de métaux d'intérêt pour lesquels des programmes de recherche ont été lancés depuis 2011 à travers le Labex Ressources21. Au vue de l'historique nancéen, le tungstène et l'étain ont fait partie des premiers métaux cibles avec une proposition de Michel Cuney et Christian Marignac portant sur le financement d'une thèse sur le tungstène dans le Massif Central Français. Matthieu Harlaux a débuté son doctorat à GeoRessources à l'automne 2013 au moment où je débutais mon travail de chargé de recherche. Michel et Christian m'ont amicalement proposé de constituer un groupe de recherche centré sur le tungstène et étain (ces deux métaux étant souvent associés dans les mêmes gisements), qui est actif depuis lors et a pu fonctionner grâce à des projets financés par le Labex mais aussi d'autres sources de financement dont une collaboration avec le BRGM (appel inter-Carnots Nancy-Orléans pour la thèse d'Hélène Legros, voir Curriculum Vitae et informations administratives). Nous avons développé depuis 2013 des projets de recherche communs avec deux laboratoires de recherche chinois dédiés à l'étude de la formation des gisements de tungstène (UCIT à Nanchang et State Key Laboratory for Mineral Research à Nanjing), qui nous ont permis l'accès à certains gisements de tungstène et étain chinois. Cette collaboration est particulièrement d'intérêt puisqu'elle permet de comparer les deux zones géographiques (France et Chine) avec pour objectif de comprendre pourquoi les ressources en tungstène sont beaucoup plus importantes en Chine qu'en France (les résultats sont décrits plus loin dans ce mémoire). En sus de ces travaux sur le tungstène et l'étain, j'ai eu l'opportunité de pouvoir travailler sur un autre métal critique, le niobium, avec l'étude de gisements de niobium-tantale en Chine grâce à l'encadrement de Zeying Zhu, doctorante en co-tutelle avec le State Key Laboratory for Mineral Research à Nanjing. Nous verrons plus loin que ces quatre métaux peuvent avoir une histoire commune dans les gisements de tungstène et que l'étude des gisements de niobium-tantale a été utile à leur compréhension.

Ma méthodologie d'étude : le travail aux échelles cm à μm

Mon angle d'approche pour étudier ces cibles géologiques est la caractérisation et l'analyse des paléofluides et des minéraux grâce à des techniques applicables dans les gammes d'échelle du centimètre au micromètre qui me permettent d'étudier la formation et l'évolution de systèmes complexes que sont les gisements de métaux. Ces systèmes sont par nature géochimiquement anormaux, et ces anomalies sont souvent dues à des superpositions spatiales de processus actifs à plusieurs reprises au cours des temps géologiques. Il est ainsi très rare qu'un gisement comme nous le connaissons actuellement se soit formé en un endroit et un moment donnés par un seul événement géologique. C'est la récurrence de processus géologiques concentrateurs pour le métal d'intérêt qui ont permis d'atteindre les concentrations actuellement économiques. **Comprendre la formation d'un gisement, la base de mon travail, demande donc la déconvolution de ces différents processus clés, qui s'expriment par des inclusions fluides, des surcroissances minérales ou des altérations souvent restreintes en taille** (Figure 4).

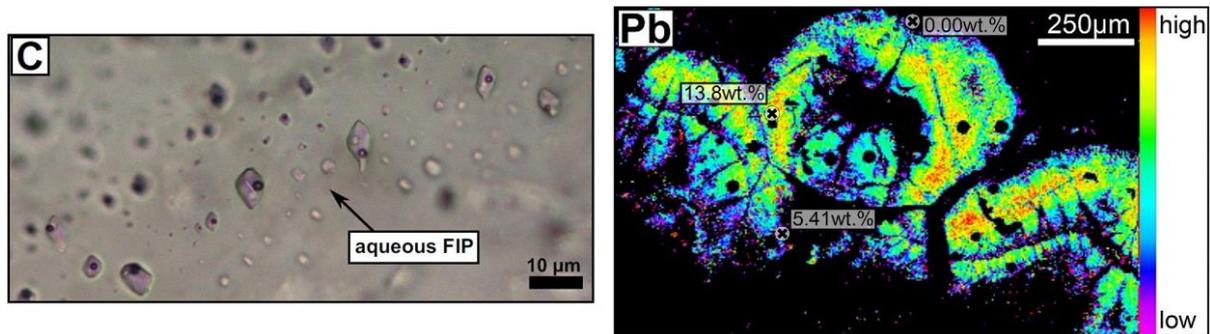


Figure 4: taille de mes objets d'étude. Gauche : plans d'inclusions fluides dans des quartz du gisement d'uranium de Cigar Lake (Bassin d'Athabasca, Canada ; Martz, Mercadier et al., 2019, *Chemical Geology*, 508,116-143). L'analyse individuelle de ces inclusions pour identifier les processus de mélange de fluides dans ces systèmes minéralisés nécessite des techniques applicables à l'échelle de quelques micromètres. Droite : cartographie de répartition du plomb par microsonde électronique dans un oxyde d'uranium du gisement de Cigar Lake (Martz, Mercadier et al., 2019, *Geochimica et Cosmochimica acta*, 249, 138-159). Les différents épisodes de circulations fluides qui se sont succédés dans le gisement après la cristallisation de cet oxyde d'uranium ont fortement modifié ses compositions chimiques et isotopiques en plomb. Calculer son âge de cristallisation avec le géochronomètre U-Pb nécessite d'analyser les zones les plus préservées, c'est-à-dire les zones les plus riches en plomb (en rouge), dont la taille n'est que de quelques dizaines de micromètres carrés.

Pour réaliser mes études, j'ai la chance de disposer à Nancy d'un des parcs analytiques les plus importants de France pour les travaux en géosciences, avec deux laboratoires analytiquement complémentaires : le CRPG et GeoRessources. L'ensemble des outils de caractérisation et d'analyse aux échelles d'intérêt sont disponibles sur place, à l'exception d'un synchrotron (mais qui sait...). Le développement de l'Institut Jean Lamour, fer de lance de l'étude des matériaux, ouvre aussi des perspectives nouvelles à Nancy pour l'étude et la caractérisation à petite échelle des minéraux (comme par exemple l'arrivée probable d'une sonde atomique d'ici peu). J'ai pu collaborer dès ma thèse avec les chercheurs, ingénieurs et techniciens du CRPG pour utiliser la microsonde ionique Cameca 3f pour dater les oxydes d'uranium ou mesurer leurs teneurs en terres rares. Cet environnement de travail exceptionnel est dû à l'implication de mes prédécesseurs nancéiens qui ont amélioré nos capacités analytiques, ainsi qu'à l'ouverture d'esprit et la bienveillance de mes collègues actuels qui collabore avec moi pour me donner accès à des instruments hautement performants. Parmi tous les instruments que j'ai la chance d'utiliser à Nancy, deux instruments sont fondamentaux pour mes travaux : la microsonde ionique et l'ablation laser couplé à un spectromètre de masse à couplage inductif (acronymisé LA-ICP-MS ; Figure 5).

Le service national des sondes ioniques du CRPG : Le CRPG héberge le Service National de sonde ionique du CNRS, avec les deux seules microsondes ioniques à aimant à grand rayon de courbure de France : l'IMS 1270 et l'IMS 1280-HR2. Le développement de ce service national depuis de nombreuses années a permis au CRPG d'être un des laboratoires mondiaux leader de cette technique, avec une équipe dédiée avec laquelle j'ai la chance de travailler pour développer de nouvelles approches analytiques.

Le laboratoire LA-ICP-MS de GeoRessources : l'implantation du laboratoire LA-ICP-MS à GeoRessources date de 2008, sous l'impulsion de Marie-Christine Boiron et Jean Dubessy. L'objectif initial était de pouvoir analyser les compositions chimiques des inclusions fluides, à la suite des avancées réalisées dans ce domaine à l'ETH Zurich, et pour prendre la relève des développements faits dans cette perspective sur la LIBS à G2R. L'analyse chimique des minéraux était aussi ciblée, pour compléter les capacités déjà disponibles par microsonde électronique par exemple. Deux doctorants ont initialement travaillé avec Marie-Christine et Jean pour lancer le laboratoire : Mathieu Leisen et Philippe Lach. J'ai pu utiliser cette instrumentation avant de partir à l'ETH Zurich en 2011 pour rejoindre le groupe « Trace element and micro analysis » de Detlef Günther. Grâce à l'expertise reconnu de ce groupe en LA-ICP-MS et à une équipe de chercheurs et doctorants dynamique, J'ai pu y développer les connaissances et compétences en LA-ICP-MS sur lesquelles j'ai construit une part importante mon projet de candidature au CNRS. De retour à Nancy, le financement du Labex « Ressources21 » couplé à l'appui du CPER, a permis à Marie-Christine Boiron et moi-même d'agrandir le laboratoire LA-ICP-MS entre 2016 et 2019.

Cet objectif n'a pas été sans difficulté, que ce soit aux niveaux du choix des équipements, de la réalisation des travaux et de l'implantation des machines, mais le laboratoire est actuellement fonctionnel avec 2 lasers Excimer 193 nm et trois ICP-MS de technologies différentes : un ICP-MS quadrupolaire Agilent 7900, un ICP-MS triple quadrupole Agilent 8900 et un ICP-MS à secteur magnétique Nu Atom. Ce laboratoire et ces capacités m'ont permis de développer de nouvelles approches analytiques à GeoRessources, que ce soit pour l'analyse des compositions chimiques des minéraux et des inclusions mais aussi pour la datation comme décrit dans la suite de ce mémoire. Nous avons la chance de pouvoir compter sur la présence de Chantal Peiffert, l'ingénieur en charge du laboratoire, pour assurer son fonctionnement et l'acquisition de nombreuses données. Nous avons aussi pu embaucher pendant un an un ingénieur, Emeline Moreira, pour aider à l'installation et à la prise en main de l'ICP à secteur magnétique. Plusieurs étudiants et post-doctorants y travaillent pour développer l'application de ces outils à mes cibles géologiques.

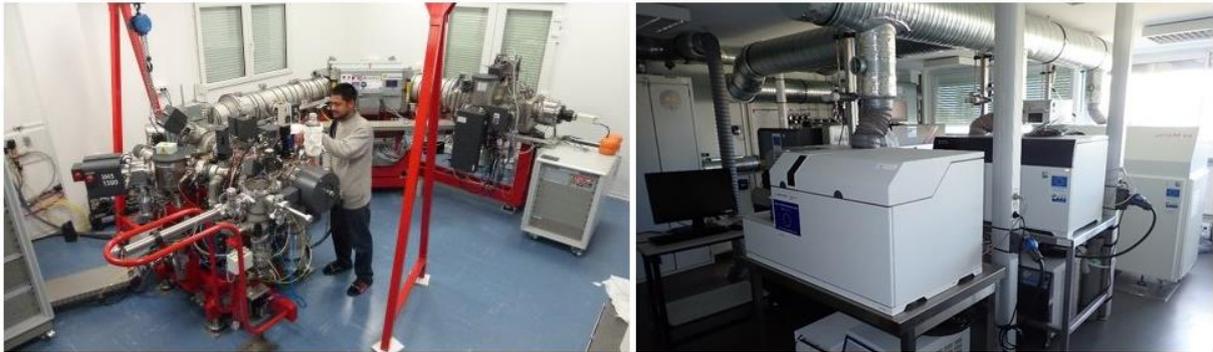


Figure 5: Gauche : microsonde ionique Cameca IMS1280-HR2 du CRPG. Le service national CNRS des sondes ioniques est équipé de deux microsondes ioniques à aimant à grand rayon de courbure. Droite : Laboratoire LA-ICP-MS de GeoRessources, équipé de deux lasers et trois ICP-MS

Mon cadre financier de travail

Depuis 2013, j'ai pu effectuer mes travaux de recherche grâce à plusieurs financements (Tableau 2 et Tableau 3). Le contributeur le plus important est Orano, via sa filiale CREGU, avec environ 625000 euros de financements pour des projets sur l'uranium dont j'ai été le porteur. J'ai pu travailler sur les deux autres thématiques de recherche présentées dans ce mémoire, l'étude des gisements à métaux rares W-Sn-Nb-Ta et les développements analytiques appliqués aux microsondes ioniques et LA-ICP-MS en géosciences, grâce à d'autres sources de financement, dont des contributions importantes du Labex Ressources21 et du Carnot Icéel. Ces financements sont de différents types et montants avec un total d'environ 600000 euros pour les projets dont je suis le porteur. Additionnant les projets dont je suis partenaire, le montant total des financements s'élève à près de 1660000 euros. Ce budget m'a permis la réalisation d'un nombre important de projets grâce à l'embauche de plusieurs étudiants en thèse et master, ainsi que de post-doctorants, et est à l'origine de la majorité des 55 publications scientifiques que j'ai cosignées.

En complément de ces projets, j'ai participé au montage de plusieurs projets ANR collaboratif, dont un pour lequel j'ai été le porteur. J'ai aussi soumis un projet ANR JCJC jeune chercheur et un projet ERC Starting Grant lors de ma dernière année dans cette catégorie d'âge. Tous ces projets n'ont pas été financés. Malgré ces efforts et bien que les relecteurs considèrent ces projets ANR JCJC et ERC Starting Grant comme de « très bonne qualité » et le candidat comme « de très bon niveau », je fais partie de ces nombreux chercheurs français qui ne semblent pas être considérés comme au niveau d'excellence requis pour obtenir des fonds publics pour leur recherche. Masi contrairement à de nombreux autres collègues, j'ai la possibilité de bénéficier de financements d'industriels qui semblent eux considérer ma recherche comme de qualité, et me permettent d'avancer dans mes travaux.

Encadrement d'étudiants et post-doctorants, collaborations scientifiques et accès aux objets d'étude

Au cours des dix dernières années, j'ai eu la chance de pouvoir co-diriger ou co-encadrer 10 doctorants et 6 post-doctorants, ainsi que 23 étudiants en stage de Master2. L'ensemble des informations concernant les projets réalisés par ces étudiants et post-doctorants sont indiquées dans la partie Curriculum Vitae et informations administratives au début de ce mémoire, et les résultats de leurs travaux seront présentés dans la suite de celui-ci. Les Figure 6 et Figure 7 présentent les cibles scientifiques et les sujets sur lesquels ils ont travaillé ou travaillent encore. J'aime encadrer des étudiants et post-doctorants, qui me permettent de faire avancer mes travaux scientifiques tout en m'obligeant à être pédagogue et réactif. Ils me poussent aussi à être imaginatif et leur curiosité scientifique fait souvent merveille pour venir à bout d'objectifs de recherche audacieux et aboutir à de nouvelles thématiques de recherche. J'ai aussi choisi de participer à l'enseignement des Master2 avec une cinquantaine d'heures dispensées au cours de camp de terrain et de cours à l'Université de Lorraine. La majorité des publications auxquelles je suis associé ces dernières années découle des travaux et des efforts des étudiants, et il est en ce sens normal qu'ils en soient les premiers auteurs. Même si ce n'est pas l'unique raison pour laquelle je n'ai pas publié d'articles en premier auteur depuis 2013, la relecture et la correction de leurs travaux est une occupation chronophage.

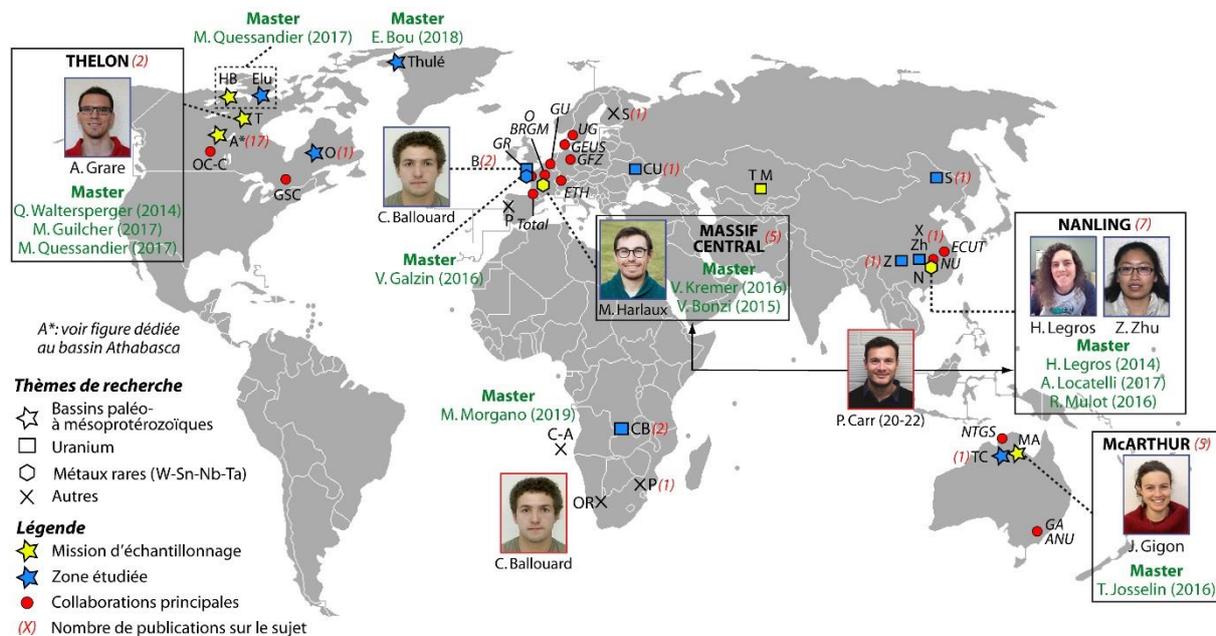


Figure 6: carte synthétique des sites sur lesquels j'ai travaillé ces dernières années, avec indication des thèmes de recherche pour chaque site (forme) et des étudiants et post-doctorants qui ont participé aux travaux. Bleu : site d'étude. Jaune : site que j'ai échantillonné. Les données sur le bassin d'Athabasca sont présentées sur la Figure 6. Cadre bleu : doctorant, cadre rouge : post-doctorant, vert: master. Le nombre de publications associées à ces travaux est indiqué en rouge entre parenthèses. Collaborations: GU : Ghent University, UG : Gothenburg University, NU : Nanjing University, NTGS : Northern Territory Geological Survey, GSC : Geological Survey of Canada, GEUS : Geological Survey of Denmark, O: Orano, OC: Orano Canada, C: Cameco. Sites étudiés: TC: Tennant Creek, MA: McArthur River, S: Siilinjärvi, O: Otish, P: Phalaborwa, OR: Orange River, CU: Central Ukraine, T-M: Tortkuduk-Muyunkum, CB: Copper Belt, S: Songliao, X-Zh: Xiazhuang-Zhuguang, Z: Zoujiashan, C-A: Congo-Angola, P: Portugal

J'ai établi des collaborations scientifiques fructueuses avec de nombreux chercheurs français ou étrangers, dont les principales sont indiquées sur la Figure 6. Ces collaborations sont souvent localisées dans les pays où j'ai pu travailler, comme le Canada, la Chine ou l'Australie. Ces collaborateurs sont des chercheurs académiques, mais aussi des géologues de services géologiques provinciaux et nationaux (Geological Survey of Canada, Geoscience Australia, Northern Territory Geological Survey et GEUS

au Danemark par exemple) et des industriels (Orano, Orano Canada, Total et Cameco pour les plus importants d'entre eux). Certains de mes collaborations académiques ont eu une importance prépondérante : Roger Skirrow à Geoscience Australia, Rob Rainbird, Charlie Jefferson et Bill Davis à GSC, Rolf Romer à Potsdam, Detlef Günther à l'ETH, Rucheng Wang à Nanjing, Xiaodong Liu et Christophe Bonnetti à Nanchang, Marc Poujol et Philippe Boulvais à Rennes. Ces collaborations ont eu un rôle central dans la réalisation de nombre de mes projets de recherche, que ce soit pour l'étude des cibles géologiques ou les parties plus instrumentales. Parmi toutes les collaborations, celles de plus long termes sont bien sûr celles établies avec des chercheuses et chercheurs de GeoRessources et du CRPG. La liste est là aussi longue, mais je tiens à nommer ici certains d'entre-eux : Michel Cuney, Marie-Christine Boiron, Michel Cathelineau, Etienne Deloule, Antonin Richard et maintenant Patrick Ledru.

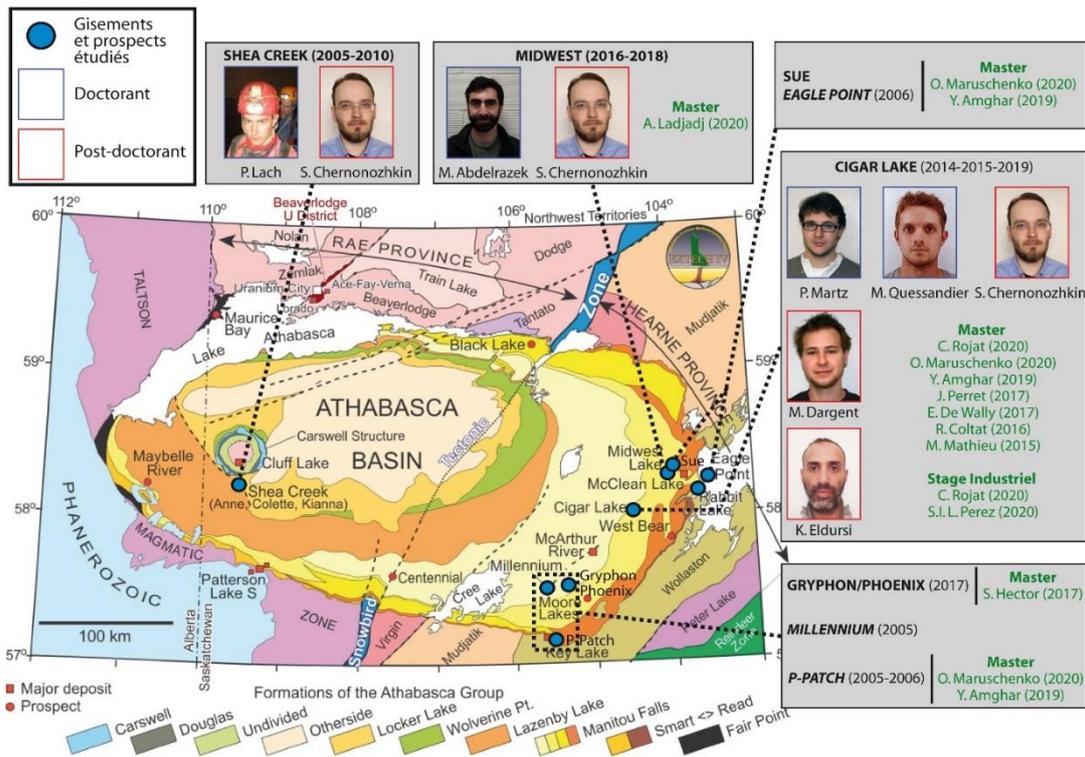


Figure 7 : carte des sites du bassin d'Athabasca sur lesquels j'ai travaillé depuis 2005, avec indication des années d'échantillonnage (en noir entre parenthèse), des étudiants et post-doctorants qui ont participé aux travaux. Cadre bleu : docteurant, cadre rouge : post-doctorant, vert : master

L'accès à mes différentes cibles d'étude est fortement dépendant des compagnies minières, que ce soit pour des sites miniers ou en exploration. Les accords d'accès peuvent passer directement par des discussions bi-partites que j'engage, mais aussi souvent grâce à l'intervention de chercheurs étrangers localisés dans les pays où sont situées ces cibles. Le site fil rouge de mes travaux est le bassin d'Athabasca puisque j'y travaille depuis 15 ans (Figure 7). Je dois cette opportunité en premier lieu à Orano qui m'a financé et permis l'accès à plusieurs de ses sites pendant cette période, dont en particulier Shea Creek, P-Patch, Cigar Lake et Midwest. Orano m'a aussi donné accès aux gisements de la zone de Kiggavik grâce au co-encadrement de la thèse d'A. Grare. Un second acteur d'importance est Cameco qui m'a permis de travailler sur plusieurs de ces sites : Millennium, Eagle Point et Cigar Lake. J'ai sollicité d'autres acteurs miniers actifs sur le bassin pour accéder à d'autres sites comme les gisements de Wheeler River (Phoenix et Gryphon) grâce à l'accord de Denison Mine. Concernant le bassin de McArthur en Australie, plusieurs compagnies nous ont donné accès aux sites miniers et d'exploration du bassin de McArthur en Australie : Glencore pour le gisement de McArthur River, Teck pour le site de Myrtle, Laramide Resources pour le site de Westmorland et Aeon Metals pour le site de Walford Creek. Ces échantillons ont été complétés par un échantillonnage dans la carothèque du NTGS à Darwin.

J'ai aussi bénéficié d'échantillons collectés précédemment sur les bassins d'Athabasca et de McArthur par d'autres chercheurs nancéiens, dont en particulier Bernard Poty et Michel Cuney. La collection d'échantillons historiques du CREGU couvrent beaucoup d'autres sites associés à l'uranium, dont de nombreux aujourd'hui non accessibles. Je l'ai utilisée pour plusieurs de mes projets de recherche et je dois cette chance là aussi aux travaux de mes prédécesseurs. Orano m'a aussi donné l'opportunité d'accéder à sa lithothèque de Bessines-sur-Gartempe où existe l'une des collections les plus importantes au niveau mondial sur les gisements d'uranium.

J'ai donc réussi durant ces dernières années à me créer un cadre de travail de qualité, dans lequel j'arrive à développer des thématiques de recherche qui m'intéresse et à en publier les résultats. Ces thématiques intéressent mes interlocuteurs industriels et académiques. J'ai pu aller échantillonner plusieurs des sites que je souhaitais investiguer, dans des conditions souvent exceptionnelles (Figure 8), ainsi qu'avoir accès à des instrumentations à la pointe technologique pour faire avancer les connaissances avec des étudiants, des chercheurs et des industriels motivés. Une partie importante des résultats de mes travaux a pu être publiée, avec 55 articles co-signés dans des revues scientifiques à comité de lecture. Une synthèse de ces résultats va être présentée dans les prochaines pages de ce mémoire, classée selon mes trois thématiques principales de recherche : les bassins paléo- à mésoprotérozoïques et minéralisations associées, les gisements à métaux rares W-Sn-Nb-Ta et les développements analytiques appliqués aux microsonde ionique et LA-ICP-MS.



Figure 8 : quelques exemples de missions d'échantillonnage que j'ai réalisées ces dernières années pour mes projets de recherche. A : visite de la mine de Shongshugang pour la thèse de Z. Zhu et H. Legros (Chine, 2016). B : visite de la mine Pb-Zn de McArthur River dans le bassin de McArthur, pour préparer la thèse de J. Gigon (Australie, 2015). C : mission organisée par le Service Géologique du Canada sur le bassin d'Hornby Bay (Canada, 2017). D : visite de la mine de Piaotang pour la thèse d'H. Legros (Chine, 2016). E : mission internationale sur le site de la carrière de Bajoca (Portugal), dans le cadre du projet européen LIGHTS dédié au lithium (mai 2019). F : échantillonnage de la carrière de Beauvoir pour la thèse de M. Harlaux (2014). G : échantillonnage de la carothèque du camp d'exploration de Cigar Lake pour la thèse de M. Quessandier (bassin d'Athabasca, Canada, 2019). H : échantillonnage hivernal de la carothèque du camp d'exploration de Wheeler River (bassin d'Athabasca, Canada, 2017)

Synthèse des travaux

Thématique 1 : Bassins paléo- à mésoprotérozoïques et minéralisations associées

Problématique de recherche

La fin de l'ère Protérozoïque (2,1-1,7 Ga) a été marquée à l'échelle mondiale par l'assemblage du supercontinent Columbia en lien avec une orogénèse d'échelle continentale, l'orogène Trans-Hudson. Cet épisode a été suivi par une érosion massive des chaînes de montagne nouvellement créées, dominée par une altération mécanique très forte (absence de plantes terrestres) et la formation de très grands systèmes de rivières en tresses. Suivant ces conditions, le supercontinent Columbia aurait pu être totalement pénéplané il y a 1,5 milliard d'années et couvert par d'épais bassins sédimentaires intracratoniques gréseux puis carbonatés, une situation favorisée par une quiescence tectonique générale jusqu'à au moins 1 milliard d'années. Cette configuration de stabilité prolongée sur plus de 700 millions d'années (de 1,7 à 1 Ga), surnommée le « boring billion », contraste avec les ères géologiques précédentes et suivantes. Ce « boring billion » succède en effet à l'enrichissement en oxygène de l'atmosphère grâce au Grand Évènement d'Oxydation (2.4-2.2 Ga) et est caractérisé par le taux de croissance crustale le plus faible depuis le démarrage de la tectonique des plaques à la fin de l'Archéen (Roberts, 2013 ; Cawood et Hawkersworth, 2014). Cette situation peut apparaître à première ordre comme défavorable pour la formation de gisements de métaux, qui sont des anomalies géochimiques formés par des déplacements de matières (fluides ou magmas) de grande ampleur dus à des événements tectono-thermiques majeurs. La période du « boring billion » est cependant caractérisée par la formation de parmi les plus grosses réserves mondiales connues pour le cuivre, le zinc, le plomb et l'uranium, et ceux dans ces bassins sédimentaires d'âges paléo- à mésoprotérozoïques (Figure 9).

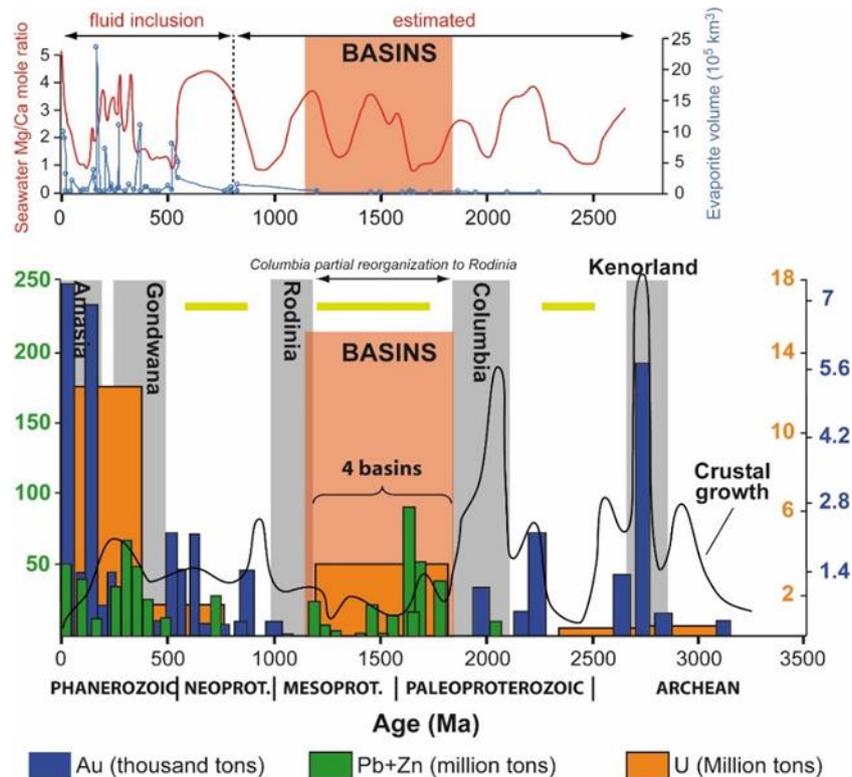


Figure 9 : en haut : proposition d'évolution temporelle de la chimie de l'eau de mer (rouge) et du volume d'évaporites (bleu) au cours des temps géologiques. En bas : variations des tonnages des gisements de Au, Pb, Zn and U au cours du temps. La distribution de la formation de gisements est hétérogène dans le temps et dans l'espace et variable selon les métaux, en fonction de leurs modes de concentration. L'or est préférentiellement concentré pendant les périodes de convergence marquées par une forte croissance crustale (ligne noire « Crustal Growth »). La période 1,7-1,0 Ga correspond à une pause tectonique/magmatique suite à la formation du supercontinent Columbia. Cette période est marquée par la formation de méga-bassins sédimentaires suite à l'érosion des chaînes

de montagne créées lors de la formation du supercontinent Columbia. On retrouve dans quatre reliques de ces méga-bassins (Athabasca, Thelon, McArthur, Mount Isa) parmi les plus importantes ressources mondiales en U, Pb-Zn et Cu (dans une moindre mesure, non illustré ici) formées grâce à la circulation à grande échelle de saumures évaporitiques. Les évaporites à l'origine de ces saumures ne sont qu'exceptionnellement préservées dans ces bassins à l'heure actuelle et de nombreuses questions se posent quant au volume potentiel de ces évaporites au moment de la formation de ces bassins ainsi qu'à la chimie de l'eau de mer à cette époque. Rectangles gris: formation des supercontinents ; lignes jaunes: pause dans l'activité tectonique/magmatique globale ; BASINS: formation des méga-bassins paléo- à mésoprotérozoïques.

Le bassin d'Athabasca dans la province de Saskatchewan au Canada abrite ainsi les gisements d'uranium les plus riches au monde (les gisements de McArthur River ou de Cigar Lake avec plus de 20% de teneur moyenne en uranium), et le bassin de McArthur au Nord de l'Australie est une province de classe mondiale pour les gisements de plomb-zinc (avec par exemple le gisement de McArthur River et ses 172 millions de tonnes à 9,9% de zinc et 4,6% de plomb (NTGS, 2019)). Ces bassins sont aussi fortement prospectifs pour les métaux dits critiques pour la transition énergétique. Au vu de ce potentiel, les bassins paléo- à mésoprotérozoïques sont parmi les cibles les plus explorées à l'heure actuelle par les compagnies minières, parce que comparé aux autres gisements de plomb de zinc ou d'uranium, ils combinent de fortes teneurs avec de gros tonnages qui leur donnent une valeur économique exceptionnelle. **Des gisements hydrothermaux géants se sont donc formés dans des bassins grâce à la circulation de saumures au milieu d'une longue période de stabilité géologique. Comprendre ce paradoxe est au cœur de mon activité de recherche depuis près de 15 ans.**

Columbia (1.8 - 1.2 (?) Ga): a sandstone-evaporite Earth?

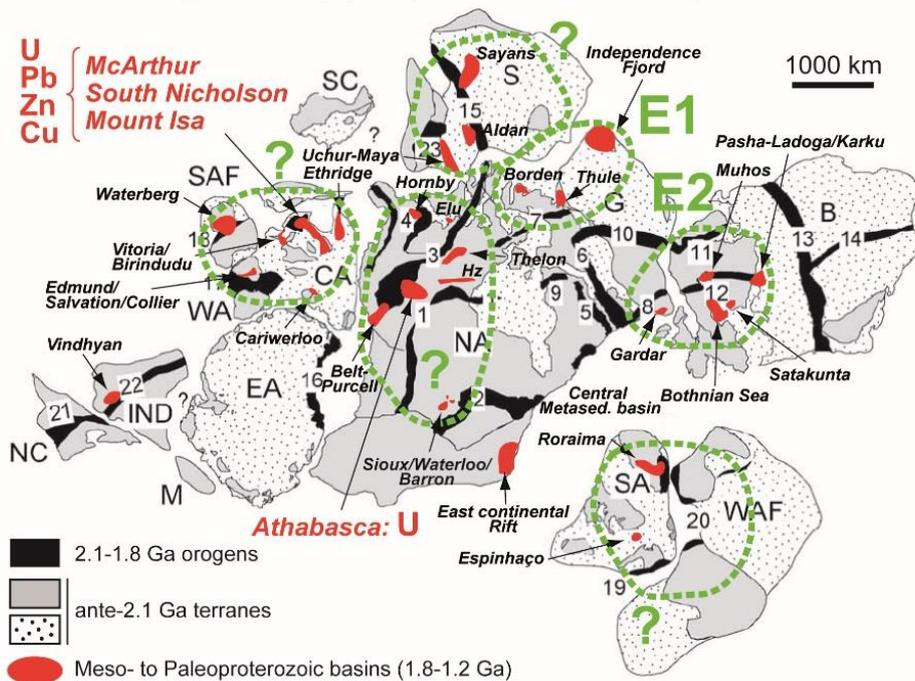


Figure 10 : Reconstruction du supercontinent Columbia montrant la localisation des bassins paléo- à mésoprotérozoïques (rouge, 1,75 à 1,2 Ga pour la sédimentation) avec leur extension actuelle. Ces bassins proviennent du démantèlement de chaînes de montagne géantes formées au niveau mondial entre 2,1 et 1,8 Ga (noir). Les bassins d'Athabasca, de McArthur, de South Nicholson et de Mount Isa abritent parmi les plus gros gisements en U, Pb, Zn et Cu connus au niveau mondial. Ces différents bassins auraient pu être connectés pour former des bassins intracratoniques de taille continentale, que j'ai représentés hypothétiquement par des lignes hachurées vertes, source de la production massive et à grande échelle de saumures évaporitiques à l'origine des gisements de métaux. NA : North America, WA : western Australia, CA : central Australia, G : Groenland. Pour les autres acronymes, voir Zhao et al., (2004)

La période suivant la formation du supercontinent Columbia s'est donc caractérisée par une érosion massive des chaînes de montagnes développées sur des milliers de kilomètres pendant la formation de

ce supercontinent, et par la formation de bassins intracratoniques à l'échelle mondiale, d'épaisseur probablement plurikilométrique et dans lesquels des dépôts d'évaporites de très grande envergure génératrices de saumures minéralisatrices ont pu avoir lieu (Figure 10). Même si ces évaporites n'ont pas été préservées jusqu'à l'actuel, leur existence est attestée par les saumures d'origine évaporitiques trouvées de façon ubiquiste dans les gisements de tous ces bassins. Des vestiges de ces bassins Paleo- à Mesoprotérozoïques existent sur tous les continents actuels et couvrent environ 10% de leur surface émergée.

Quatre de ces bassins au Canada et en Australie (Athabasca, Thelon, McArthur, Mont Isa) abritent des gisements de plomb, zinc, cuivre et uranium de classe mondiale, localisés dans les sédiments, à la discordance bassin/socle ou jusqu'à plusieurs centaines de mètres dans le socle. Les reconstructions récentes, basées sur les comparaisons des piles sédimentaires de ces bassins vestiges, proposent que ces différents bassins appartiennent à un même mégabassin sédimentaire unique qui couvrait les actuels Canada et Australie et une partie de la Chine (Figure 11). Cet exemple montre que, à une échelle plus globale, les épaisseurs et les extensions latérales des bassins paléo- à mesoprotérozoïques au moment de la formation des gisements auraient pu être beaucoup plus importantes qu'aujourd'hui, impliquant possiblement l'existence de systèmes hydrothermaux minéralisés à l'échelle de tout le supercontinent Columbia. **Cette hypothèse ouvre des perspectives de découverte de nouvelles ressources en métaux dans tous les vestiges sédimentaires paléo- à mesoprotérozoïques (Figure 10), ainsi que dans l'ensemble du socle précédemment couvert par ces super-bassins. Ce sont là des surfaces potentielles de plusieurs dizaines de milliers de km² ouvertes à l'exploration.**

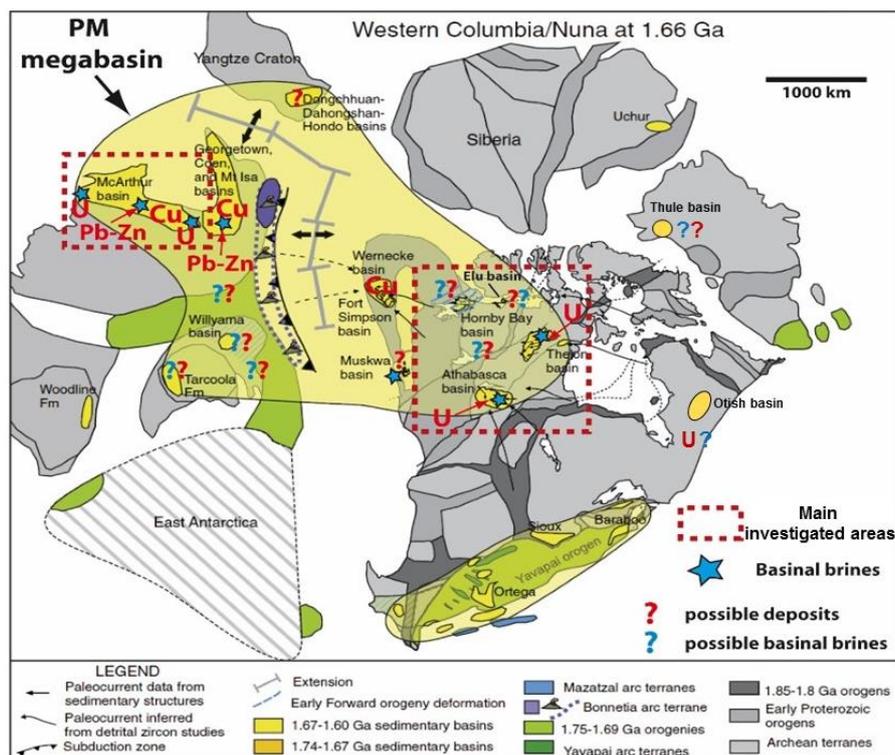


Figure 11 : reconstitution possible du mégabassin paléo- à mésoprotérozoïque formé sur le proto-Canada, proto-Australie et proto-Chine il y a 1,66 milliard d'années (modifié de Furlanetto et al., 2016). Il inclut plusieurs bassins actuels minéralisés en U, Cu, Pb et Zn au Canada et en Australie (indiqués avec leur extension actuelle). Les districts minéralisés sont indiqués en fonction des métaux présents. Des observations directes des saumures de bassins (inclusions fluides) sont indiquées par des étoiles bleues. Un tel mégabassin pourrait contenir des gisements liés à ces saumures sur l'ensemble de son extension passée, qui pouvait aller jusqu'au bassin du Thulé au Groenland. Les rectangles rouges en pointillés sont mes zones d'étude principales, avec un objectif de travail multi-échelle : du gisement au supercontinent (Figure 12)

Dans ce contexte, sur quels critères s'appuyer pour sélectionner les zones à explorer ? **Existent-ils des marqueurs géologiques spécifiques (minéralogiques, fluides, d'âges, structuraux,...) associés aux**

gisements de métaux ? Si oui, est-ce que ces marqueurs sont identiques à l'échelle du supercontinent ou varient-ils géographiquement ? Quels ont été les processus clés ayant permis la formation de ces gisements ? Quelles différences de mécanismes pour former dans un même bassin des gisements d'uranium, de plomb ou de zinc ? C'est à toutes ces questions que je tente de répondre via une démarche scientifique détaillée ci-dessous.

Démarche scientifique appliquée à l'étude des bassins paléo- à mésoprotérozoïques et à leurs gisements

J'ai choisi de développer une démarche couplant plusieurs approches et intégrant différentes échelles, du gisement au super continent, dans un cadre collaboratif le plus pertinent et le plus efficace possible. Ce cadre inclut partenaires industriels et académiques (en particulier via le CREGU), comme cela s'est souvent fait avec succès à Nancy, et avec une double approche d'étude des cibles géologiques et de développement de nouvelles méthodes. La philosophie du travail réalisé jusqu'à maintenant, qui s'appuie sur beaucoup d'étudiants et post-doctorants et qui a débouché sur la publication de 25 articles depuis 2010, ainsi que les futures pistes de travail sur ces objets (qui seront présentées dans la partie Perspectives de ce mémoire) sont présentées dans la Figure 12 et explicitées ci-après.

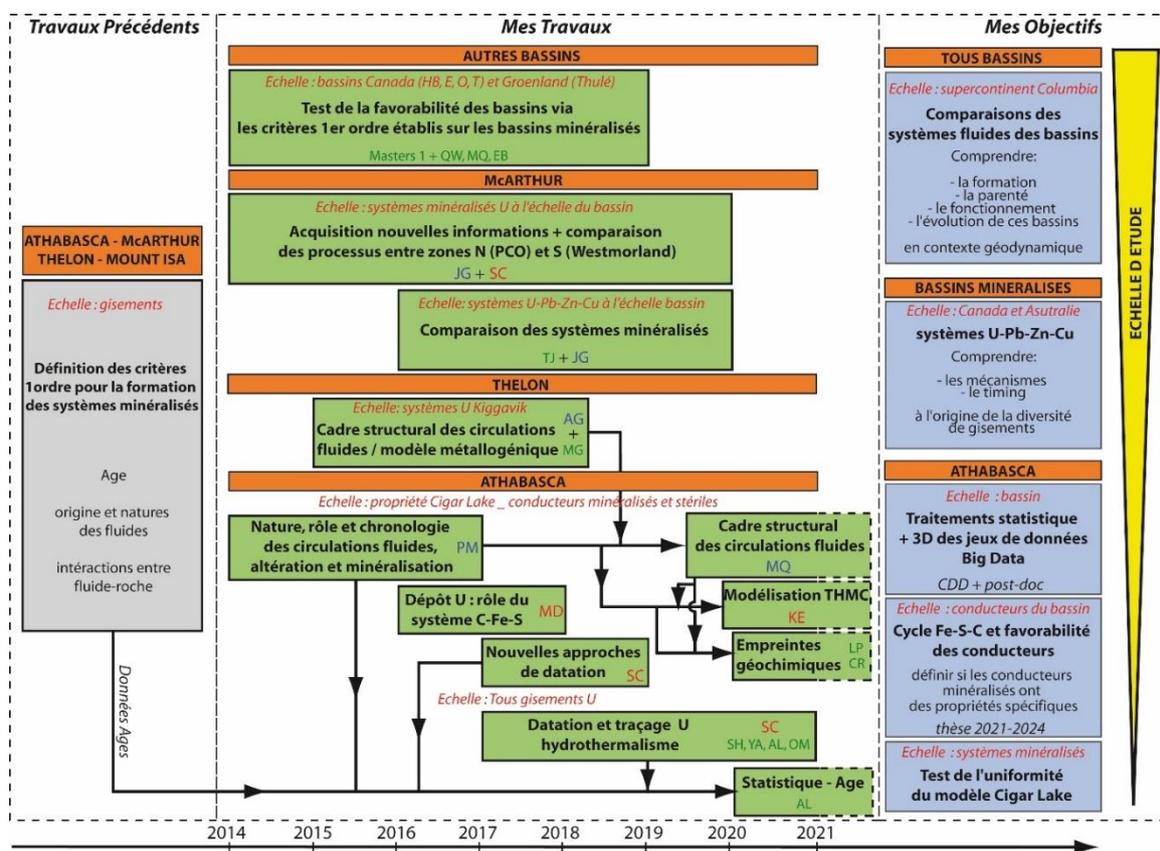


Figure 12 : Présentation de ma stratégie de recherche pour l'étude des bassins paléo- à mésoprotérozoïques et des minéralisations associées. Cette stratégie s'appuie sur différentes échelles d'étude (du gisement au supercontinent : échelles indiquées dans les cadres oranges et à deuxième ordre en italique rouge) avec un atelier principal qui est la propriété de Cigar Lake (bassin d'Athabasca). Le bloc « Travaux Précédents » inclut l'ensemble des travaux publiés par d'autres chercheurs ainsi que mes travaux avant 2013. Le bloc « Mes Travaux » regroupe les travaux depuis ma titularisation jusqu'à 2020 (incluant ceux encore en cours [partie droite en pointillé]). L'association des thématiques de recherche (flèches entre rectangles verts) va permettre la construction d'un modèle global pour les gisements d'uranium à partir du gisement de Cigar Lake (Voir Figure 14), qui sera ensuite confronté aux données des autres bassins et gisements. Le bloc « Mes Objectifs » regroupent les pistes de recherche que je veux développer à partir de 2021. Les initiales dans les différents thèmes de recherche correspondent aux étudiants et post-doctorants impliqués (voir Curriculum Vitae et informatoins administratives, bleu : doctorant, rouge : post-doctorant, vert : master)

Le socle de départ : les connaissances précédentes.

Pour synthétiser de façon rapide et probablement simpliste, les travaux scientifiques antérieurs se sont principalement focalisés sur quatre bassins paléo- à mésoprotérozoïques principaux, Athabasca, McArthur, Mount Isa et Thelon, car ces bassins sont minéralisés. Ces travaux ont été surtout centrés sur les gisements. Cette échelle d'étude a permis l'obtention nécessaire de contraintes de premier ordre sur la formation des gisements et de premières comparaisons entre gisements d'un même bassin ou de gisements de bassins paléo- à mésoprotérozoïques différents (Kyser et al., 2000 ; Alexandre et al., 2009 ; Kyser et Cuney, 2015). Des comparaisons ont aussi été faites entre gisements de bassins paléo- à mésoprotérozoïques et gisements dans des bassins d'âges différents (Leach et al., 2010). Des premiers modèles métallogéniques ont été établis tentant d'expliquer la formation des gisements ainsi que les différences vues sur le terrain (minéralisations avec différentes localisations par rapport à la discordance entre le bassin et le socle par exemple, Figure 2). Ces travaux ont suivi trois directions d'étude principales : i) âge des systèmes, ii) origine et nature des fluides dans ces systèmes et iii) conditions des interactions fluide-roche. Pour ce faire, différents outils ont été employés (minéralogie, inclusions fluides, géochimie, isotopie, datation isotopiques pour citer les plus importants) dans un cadre d'échantillonnages hétéroclites où les notions de continuité ou de progression des processus ont souvent été absentes, et pour lequel le contexte structural permettant la circulation des fluides minéralisateurs n'a que très peu été considéré. Du fait de la nécessité d'apporter en premier lieu des contraintes sur le mode de formation des gisements, les travaux de comparaison entre gisements et entre bassins, ainsi que de la possible connection spatiale des bassins paléo- à mésoprotérozoïques au cours de l'évolution géodynamique n'ont eux aussi que très peu été abordés, bien qu'indispensables à une compréhension globale.

Ma stratégie

M'appuyant sur ce socle de départ, ma stratégie de recherche s'appuie sur le couplage de différentes méthodes et échelles. Mon échelle de départ reste les gisements dans les bassins « matures » des points de vue exploration et recherche académique (Athabasca, McArthur, Thelon. NB : je ne travaille pas sur le bassin de Mount Isa pour deux raisons i) ce bassin a été métamorphisé lors de l'orogène Mount Isa [1,6-1,5 Ga] ce qui impacté les gisements et modifié les marqueurs des processus initiaux ; ii) absence d'opportunité d'accès et d'échantillonnage) après 50 années de travaux pour certains d'entre-eux. J'intègre à ce premier niveau d'étude des échelles plus larges (de la propriété minière, au bassin puis au supercontinent) pour lesquelles les connaissances scientifiques sont faibles à nulles. **Mon ambition est de connecter toutes ces informations pour proposer un nouveau cadre de compréhension de ces bassins et de leurs minéralisations. Mon cadre de recherche est ainsi pluri-annuels et pluri-axes de recherche, multi-sites, multi-disciplinaires et multi-échelles** (Figure 12).

-Echelle du gisement : mes travaux se sont d'abord appuyés ces dernières années sur un atelier : la propriété de Cigar Lake dans le bassin d'Athabasca (Figure 7). Le bassin d'Athabasca est mon site « bassin » de référence car c'est un bassin paléo- à mésoprotérozoïque avec des sites miniers actifs (plus d'activité minière U pour le bassin de McArthur, aucune mine sur le Thelon) et des activités d'exploration encore importante (pas le cas du Thelon) avec beaucoup de forages échantillonnables facilement (accès routier depuis Saskatoon et sites logistiquement actifs). C'est aussi une zone d'ancrage historique pour Orano qui me permet l'accès à des financements et à des bases de données géologiques, géophysiques et géochimiques de grande ampleur. Tous ces facteurs cumulés m'ont permis des recherches scientifiques pérennes avec plusieurs étudiants et post-doctorants financés par Orano (Figure 7). Parmi les différents sites, je travaille depuis plusieurs années sur la propriété de Cigar Lake. Ce site a été choisi en 2013 avec Patrick Ledru, Vice-Président exploration Canada pour Orano à cette époque car c'est le seul site abritant une mine en activité et plusieurs secteurs explorés ou en cours d'exploration avec de nombreuses données disponibles (géophysique, géochimie, pétrophysique) et des centaines de mètres de forages échantillonnables. **J'applique à l'échelle de cette propriété une structuration novatrice des thèmes de recherche permettant d'intégrer pour la première fois les cadres spatiaux et temporels pour comprendre de façon globale la formation d'un gisement d'uranium de classe mondiale dans son environnement proche.**

- *Echelle des systèmes minéralisés des différents bassins* : De l'étude sur Cigar Lake, je veux établir un modèle métallogénique fondé sur différents critères qui sera ensuite testé sur les autres sites. La première étape est l'étude comparative des gisements d'uranium des trois bassins d'Athabasca, du Thelon et de McArthur afin de tester l'unicité du modèle Cigar Lake sur d'autres gisements, et de déterminer les possibles liens et variabilités des systèmes métallogéniques U entre ces bassins (l'uranium est le seul des 4 métaux U-Pb-Zn-Cu présent dans plusieurs bassins) mais aussi à l'intérieur d'un même bassin (Zone Sud et Nord du bassin de McArthur ou parties Est et Ouest du bassin d'Athabasca par exemple) . Pour cela, j'ai pu avoir accès à d'autres sites du bassin d'Athabasca, et compléter ce nouvel échantillonnage avec des échantillons historiques du CREGU et d'Orano. J'ai pu collaborer sur l'étude de plusieurs gisements d'uranium du bassin du Thelon (système U de Kiggavik) et avoir accès aux gisements d'uranium des zones Nord et Sud du bassin de McArthur par l'organisation de missions de terrain sur place (2010, 2014, 2015) en accord avec les entreprises minières, et via des collaborations avec Geoscience Australia et le NTGS. L'étape suivante est l'ouverture vers les gisements Pb-Zn-Cu du bassin de McArthur pour étudier les variabilités des processus minéralisateurs au sein de ce bassin expliquant des enrichissements différents en quatre métaux. Cet axe de recherche est une nouveauté à Nancy puisque ces gisements n'ont jamais été étudiés et j'ai pu le développer là aussi grâce à ces missions de terrain en Australie et la création d'un nouveau réseau de recherche regroupant industriels et services géologiques.

- *Echelle du potentiel megabassin* : l'étude des trois bassins minéralisés de l'Athabasca, du Thelon et de McArthur grâce aux deux échelles précédentes permet de définir des marqueurs spécifiques des gisements et leur extension/variabilité à distance des minéralisations ciblées. J'utilise ces connaissances pour rechercher sur les zones peu explorées de ces trois bassins mais aussi sur d'autres bassins paléo- à mésoprotérozoïques (Elu, Hornby Bay, Otish, Thulé) ces marqueurs avec la volonté de comprendre le fonctionnement des systèmes hydrothermaux à l'échelle du supercontinent Columbia. Ce possible megabassin ayant majoritairement disparu depuis sa formation, une approche nouvelle que je veux développer est l'étude de ces marqueurs dans les roches du socle séparant actuellement ces vestiges sédimentaires.

Principaux résultats de ma recherche

Faire progresser la connaissance sur les gisements d'uranium de type discordance : l'atelier Cigar Lake

Le premier niveau de travail est la propriété de Cigar Lake, qui abrite un gisement d'uranium de classe mondiale localisé sur un segment du conducteur graphiteux dénommé Cigar Main (Figure 13). Les très forts teneurs et tonnages en uranium présents à Cigar Lake font de ce site un gisement dont l'exploitation est aujourd'hui économiquement rentable malgré les problématiques d'exploitation (exploitation à 450 m de profondeur avec congélation et robotisation) et les prix faibles de l'uranium sur le marché international. Ce site diffère en cela de beaucoup de zones explorées dans le bassin d'Athabasca pour lesquelles des minéralisations uranifères ont été intersectées par forage, mais dont les caractéristiques (haute teneur mais faible extension, peu de tonnage, faible teneur avec minéralisations très disséminées ou très forte profondeur par exemple) excluent toute mise en exploitation. Le problème en Athabasca n'est en fait pas de trouver des minéralisations uranifères car de très nombreux conducteurs graphiteux sont minéralisés, mais de trouver des minéralisations dont la taille est assez importante. **L'objectif de mon travail sur Cigar Lake est donc de définir les processus géologiques clés à l'origine d'un « vrai » gisement, et de les comparer avec ceux des zones moins riches ou stériles pour définir un modèle métallogénique multi-critères (géochimie, minéralogie, isotopie, pétrophysique, structural,…) permettant de futures découvertes de gisement.** Dans cette perspective, la propriété de Cigar Lake est un parfait cas d'étude puisqu'elle abrite plusieurs conducteurs graphiteux qui ont été localisés dans cette propriété par géophysique (ces roches graphiteuses étant électriquement conductrices). Ces conducteurs graphiteux ont donné des réponses géophysiques similaires à celles données par Cigar Main (Figure 13) malgré le fait qu'ils soient soit stériles, soit faiblement minéralisés (Cigar North ou Tibia par exemple).

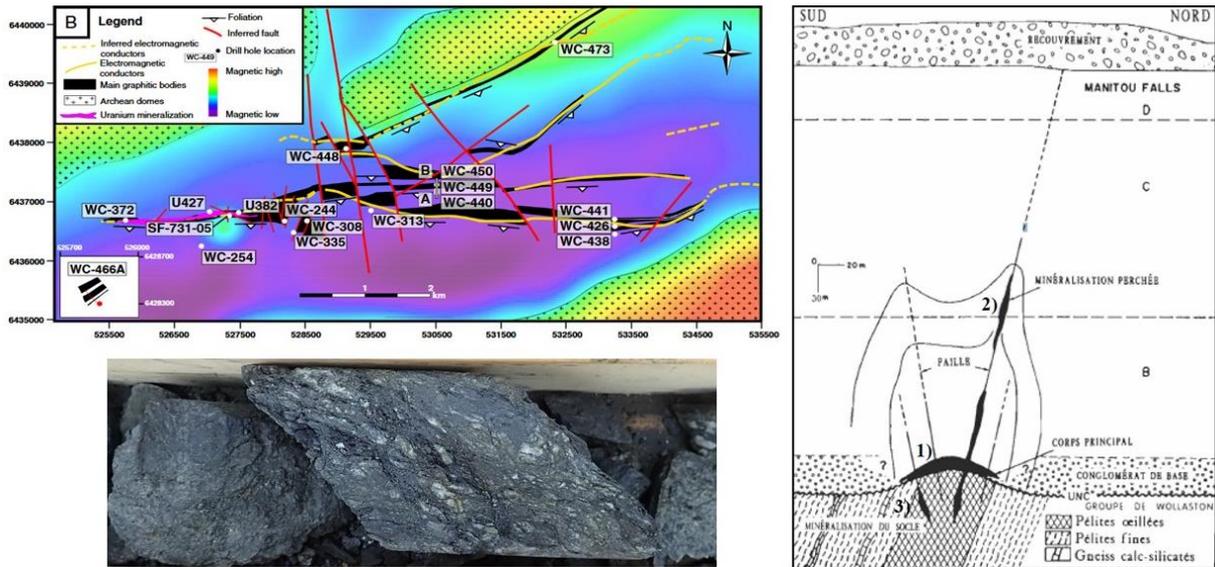


Figure 13 : Gauche, en haut : Combinaison des cartes géologique et aéromagnétique du socle de la propriété de Cigar Lake (bassin d’Athabasca, Canada ; Martz, Mercadier et al., 2019, Chemical Geology, 508, 116-143). Le bassin sédimentaire fait environ 450 m d’épaisseur à cet endroit. Le gisement de Cigar Lake (rose) est localisé à l’Ouest du conducteur graphiteux de Cigar Main orienté E-O (ligne jaune), et s’étend sur environ 2 des 8 kilomètres de ce conducteur. Plusieurs autres conducteurs graphiteux ont été identifiés par géophysique avec des orientations diverses, et ont été forés (certains de ces forages ont été échantillonnés pour nos travaux et sont représentés par des ronds blancs) sans que des minéralisations uranifères significatives y soient trouvées. Gauche, en bas : exemple d’un forage réalisé dans la shear zone graphiteuse du conducteur Cigar Main. Droite : coupe à travers le gisement de Cigar Lake. L’uranium est spécifiquement localisé à la discordance entre le bassin et le socle, au contact du conducteur graphiteux de Cigar Main composé de gneiss pélitique ocellé (Reyx et Ruhlmann, 1993)

Cette problématique est directement transférable à l’échelle du bassin, avec des centaines de kilomètres de conducteurs graphiteux qui ont été forés sous le bassin d’Athabasca par les compagnies minières depuis 50 ans mais des taux de succès de découverte de gisements par forage de moins de 1%. La question est donc : **pourquoi et comment fait-on un gisement à un endroit donné d’un conducteur graphiteux et pas ailleurs sur ce conducteur ou sur un autre conducteur ?** Pour y répondre, j’ai établi un plan de recherche présenté dans la figure ci-dessous.

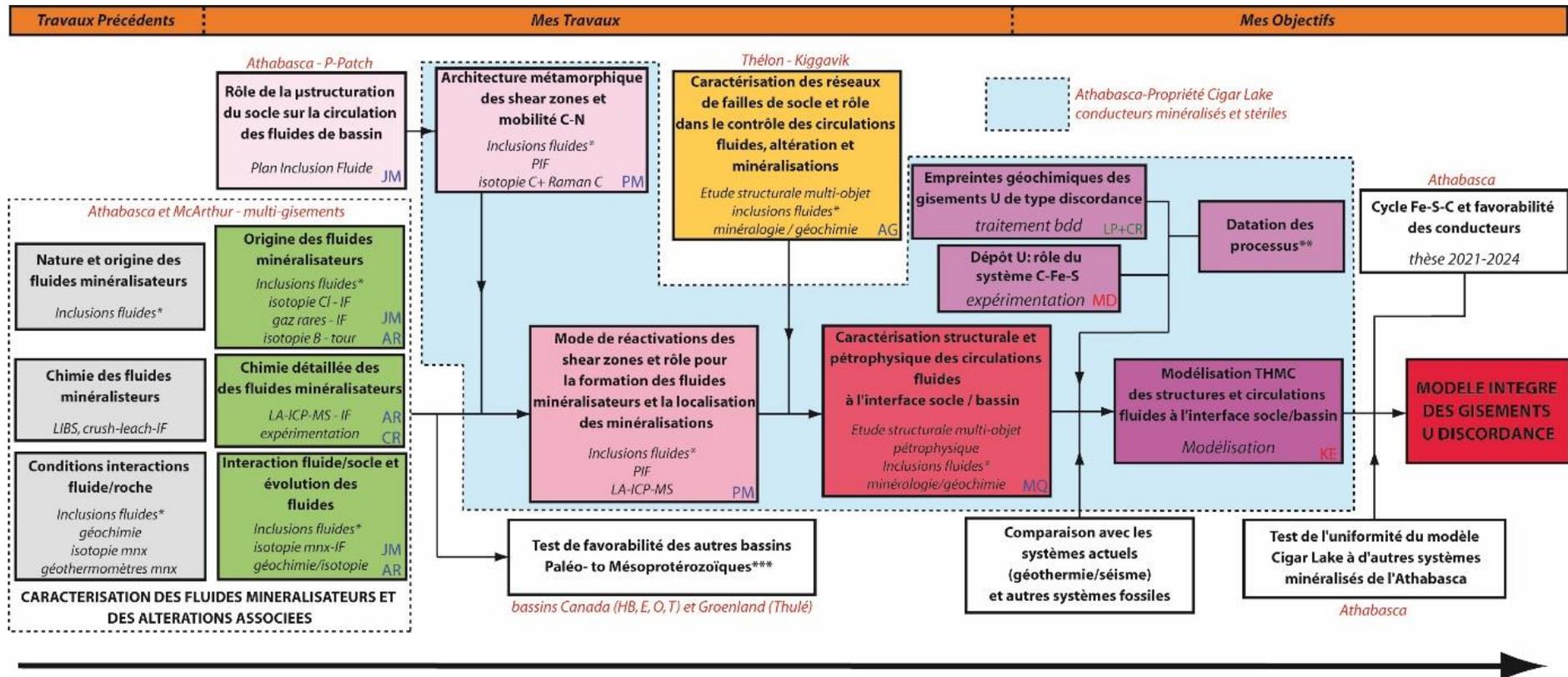


Figure 14 : Plan de recherche développé sur l'atelier Cigar Lake (bassin d'Athabasca, Canada), séparé entre travaux antérieurs à ma thèse (Travaux Précédents), travaux que j'ai réalisés depuis ma thèse sur Cigar Lake (Mes Travaux) et mes travaux en cours ou futurs objectifs de recherche (Mes Objectifs, présentés dans la partie Perspectives). Les échelles d'étude sont indiquées (rouge italique) ainsi que les méthodes employées pour chaque thématique scientifique (noir italique). Les travaux effectués sur l'atelier Cigar Lake sont inclus dans un cadre bleu clair. Le modèle structural établi pour la zone de Kiggavik (bassin du Thélon) est actuellement utilisé pour construire le cadre structural à Cigar Lake. L'incrémentement de ces différentes thématiques de recherche (marquée par le passage de rectangle rose clair à rouge) va permettre de construire un modèle intégré de ce gisement d'uranium de type discordance qui sera comparé aux autres gisements d'uranium des différents bassins paléo- à mésoproterozoïques. Les initiales correspondent aux étudiants et post-doctorants qui ont participé à ces travaux. * : le terme « Inclusions fluides » regroupe différentes méthodes couplées conventionnellement à GeoRessources et appliquées sur inclusions fluides individuelles ou population d'inclusions : microthermométrie, spectroscopie Raman et/ou crush-leach. ** : voir partie dédiée à la datation (p. 49), *** : voir partie dédiée (p. 75)

Mes travaux antérieurs : Origine, propriétés physico-chimiques, teneurs en métaux des fluides minéralisateurs et conditions d'interaction saumures-socle dans les gisements U de type discordance

Cadre de travail : avant de travailler sur l'atelier Cigar Lake, j'ai étudié les fluides minéralisateurs, les altérations et minéralisations associées pour plusieurs sites du bassin d'Athabasca dans le cadre de mes travaux de thèse et post-doctorat. Les gisements d'uranium de type discordance sont des gisements hydrothermaux liés à la circulation de saumures de bassin à l'interface bassin/socle. Avant ma thèse et celles d'Antonin Richard (2006-2009) et de Christophe Rozsypal (2006-2009), toutes réalisées au laboratoire G2R, beaucoup d'informations étaient déjà disponibles sur la nature, l'origine et la chimie de ces saumures, ainsi que sur les conditions d'interaction fluide-roche. Nous nous sommes appuyés sur ces données pour apporter de nouvelles informations sur ces problématiques avec des voies méthodologiques et analytiques différentes. Cela a été permis par la volonté d'Areva de financer ces actions de recherche combinée via le CREGU et par un groupe de recherche actif sur le sujet au laboratoire G2R dirigé par Michel Cuney, Michel Cathelineau et Marie-Christine Boiron.

Résultats : L'analyse des halogènes et des rapports isotopiques du chlore dans les inclusions fluides des quartz hydrothermaux (Richard, Banks, Mercadier et al., 2011, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 2792-2810), ainsi que l'analyse des isotopies du bore des tourmalines hydrothermales (Mercadier et al., 2012, *Geology*, 40, 231-234) ont permis de définir que les fluides minéralisateurs présents dans tous les gisements d'uranium du bassin d'Athabasca sont originellement des saumures évaporitiques primaires provenant de l'évaporation en surface d'une eau de mer paléoprotérozoïque (Figure 15). Même si la composition originelle de cette saumure est encore débattue, l'hypothèse que nous avons proposée à partir de l'analyse des inclusions fluides des quartz et carbonates hydrothermaux est que cette saumure est originellement de composition sodique (dominée par NaCl).

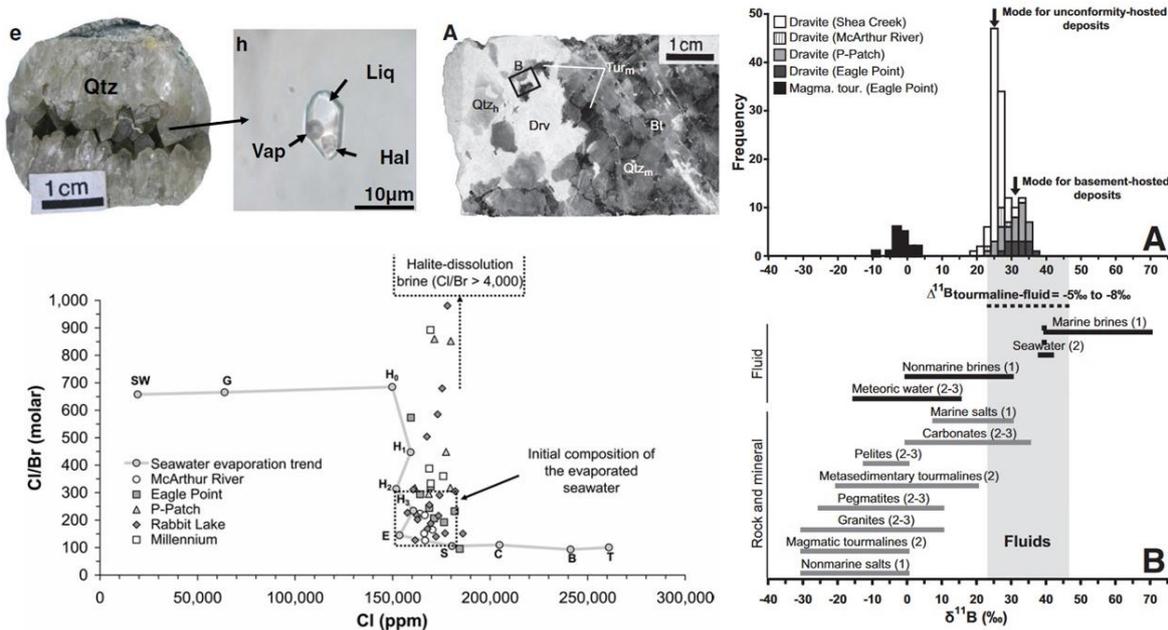


Figure 15 : Gauche haut: exemple de veine de quartz hydrothermaux des gisements de type discordance dont les quartz contiennent des inclusions fluides aqueuses (Liq) avec une petite phase vapeur (Vap) et un cristal de halite (Hal) typiques de saumures de bassin. Dans un diagramme des rapports Cl/Br comparés aux teneurs en chlore mesurés par crush-leach, les inclusions fluides de ces quartz hydrothermaux tombent dans un champ (rectangle en pointillé) indiquant que le fluide piégé est une eau de mer évaporée jusqu'à la précipitation de l'epsomite (E) ou de la sylvite (S ; Richard, Banks, Mercadier et al., 2011, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 2792-2810). Droite : rapports isotopiques $\delta^{11}\text{B}$ mesurés dans les tourmalines hydrothermales (Drv sur la photo associée) de différents sites du bassin d'Athabasca par microsonde ionique (Mercadier et al., 2012, *Geology*, 40, 231-234). Le fluide à l'origine de ces tourmalines a une signature $\delta^{11}\text{B}$ très élevée typique d'une eau de mer ou d'une saumure en provenance d'une eau de mer

Ces travaux ont donc premièrement permis d'apporter des informations sur une question scientifique importante, à savoir la composition de l'eau de mer à cette époque, pour laquelle très peu à pas de données sont disponibles (Figure 9). Cette saumure sodique initiale change de chimie suite aux interactions avec les roches encaissants les gisements pour former une saumure de composition calcique (dominée par CaCl_2) plus salée qui se mélange avec la saumure sodique dans les gisements pour permettre leur formation (Derome et al., 2005 ; Richard, Boulvais, Mercadier et al., 2013, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 113, 38-59 ; Figure 16). Ce processus d'interaction saumure-roche est à l'origine de la formation des halos d'altération entourant les minéralisations uranifères. Les conditions P-T de formation des gisements sont identiques dans tout le bassin d'Athabasca, avec la présence de ces deux types de saumures de haute salinité qui se mélangent dans des gammes de températures et de pressions très fluctuantes (100-230°C et 600-800 bars) à la transition lithostatique-hydrostatique (Richard, Cathelineau, Boiron, Mercadier et al., 2016, *Mineralium Deposita*, 51, 249-270). Ces conditions P-T sont très différentes de celle de résidence des saumures sodiques initiales en fond de bassin (Richard, Cathelineau, Boiron, Mercadier et al., 2016, *Mineralium Deposita*, 51, 249-270) et marquent des mécanismes particuliers de circulations pour l'épisode minéralisateur, en lien avec une réactivation tectonique des structures du socle.

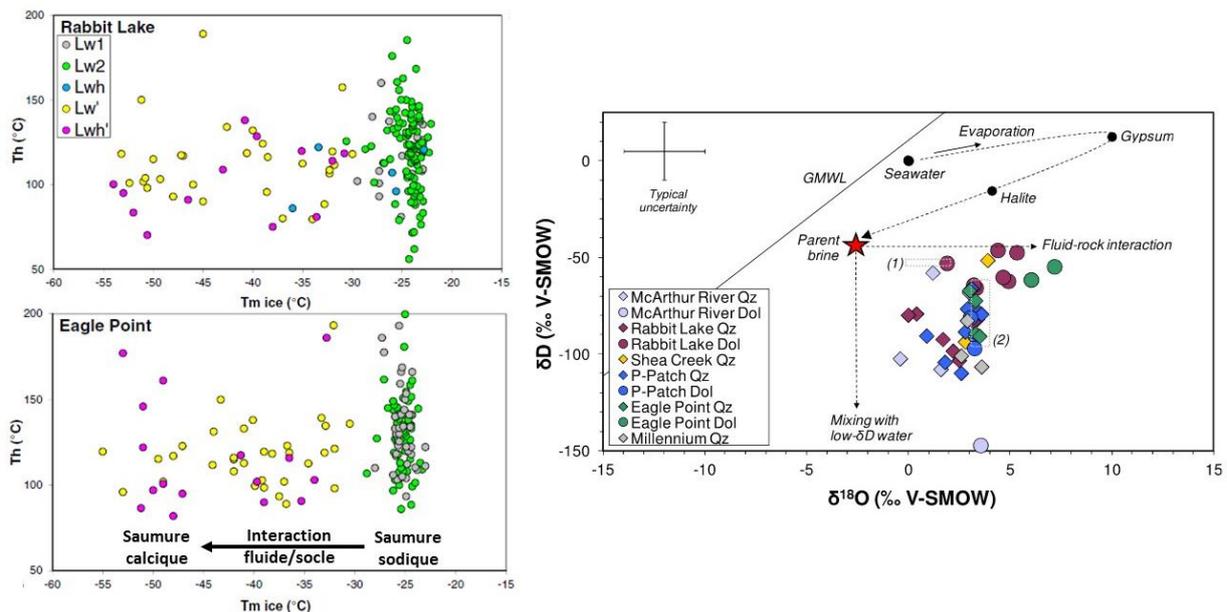


Figure 16 : Gauche : diagrammes température d'homogénéisation – température de fusion de la glace pour les inclusions fluides de quartz hydrothermaux des gisements de Rabbit Lake (haut) et d'Eagle Point (bas). La saumure calcique est formée par l'interaction de la saumure sodique avec les roches du socle, ce qui favorise une augmentation de la salinité (diminution de la température de fusion de la glace) par précipitation de minéraux d'altération riches en eau (Modifié de Richard, Cathelineau, Boiron, Mercadier et al., 2016, *Mineralium Deposita*, 51, 249-270). Droite : rapports isotopiques $\delta\text{D} - \delta^{18}\text{O}$ mesurés pour l'eau des populations d'inclusions fluides des quartz et carbonates hydrothermaux de plusieurs gisements du bassin d'Athabasca (Richard, Boulvais, Mercadier et al., 2013, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 113, 38-59). Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ sont supérieures à celles de la saumure initiale (Parent brine) indiquant que les saumures minéralisatrices ont significativement interagité avec les roches du socle

L'analyse par LA-ICP-MS et par synchrotron des inclusions fluides individuelles nous ont permis pour la première de mesurer la chimie détaillée des deux types de saumures et de démontrer que les teneurs en métaux (Mn, Ni, Cu, Zn, Pb, éléments de terres rares et U) étaient très importantes (ppm à centaines de ppm) dans ces fluides, beaucoup plus élevées que des fluides de bassin sédimentaire (Figure 17). En ce sens, ces saumures calciques du bassin d'Athabasca sont tout à fait équivalentes chimiquement aux fluides minéralisateurs des gisements de Pb, Zn ou Cu des bassins sédimentaires connus au niveau mondial (Wilkinson et al., 2009 ; Boiron et al., 2010 ; Wilkinson, 2010 ; Fusswinkel et al., 2013). Ces métaux sont significativement enrichis dans la saumure calcique (Richard, Pettke, Cathelineau, Boiron, Mercadier et al., 2010, *Terra Nova*, 22, 303-308 ; Richard, Cathelineau, Boiron, Mercadier et al., 2016,

Mineralium Deposita, 51, 249-270) et l'uranium y est particulièrement très concentré, ce qui en font les fluides les plus riches en uranium connus (Richard, Rozsypal, Mercadier et al., 2012, Nature Geoscience, 5, 142-146). Ces teneurs extrêmes en métaux sont directement liées aux propriétés physico-chimiques particulières de ces saumures : très forte chlorinité facilitant la formation de complexes métalliques chlorurés, température importante (150-250°C), pH bas (entre 2,5 et 5) et nature oxydante (Richard, Rozsypal, Mercadier et al., 2012, Nature Geoscience, 5, 142-146). **Les concentrations fortes en uranium dans ces saumures sont un des facteurs expliquant les teneurs extrêmes de ces gisements. Ces teneurs extrêmes dans les saumures ont pu aussi être atteintes car les roches du socle sous ces gisements sont spécifiquement enrichies en uranium facilement mobilisable** (car piégé dans des oxydes d'uranium magmatiques et métamorphiques) lors de la percolation des saumures au sein de ces lithologies (Mercadier et al., 2013, Economic Geology, 108, 1037-1065). Ceci est due à l'origine et à la nature des métasédiments et granites/pegmatites anatectiques formant le socle sous la partie Est du bassin qui a permis la formation d'oxydes d'uranium métamorphiques et magmatiques facilement lessivables par les saumures de bassin.

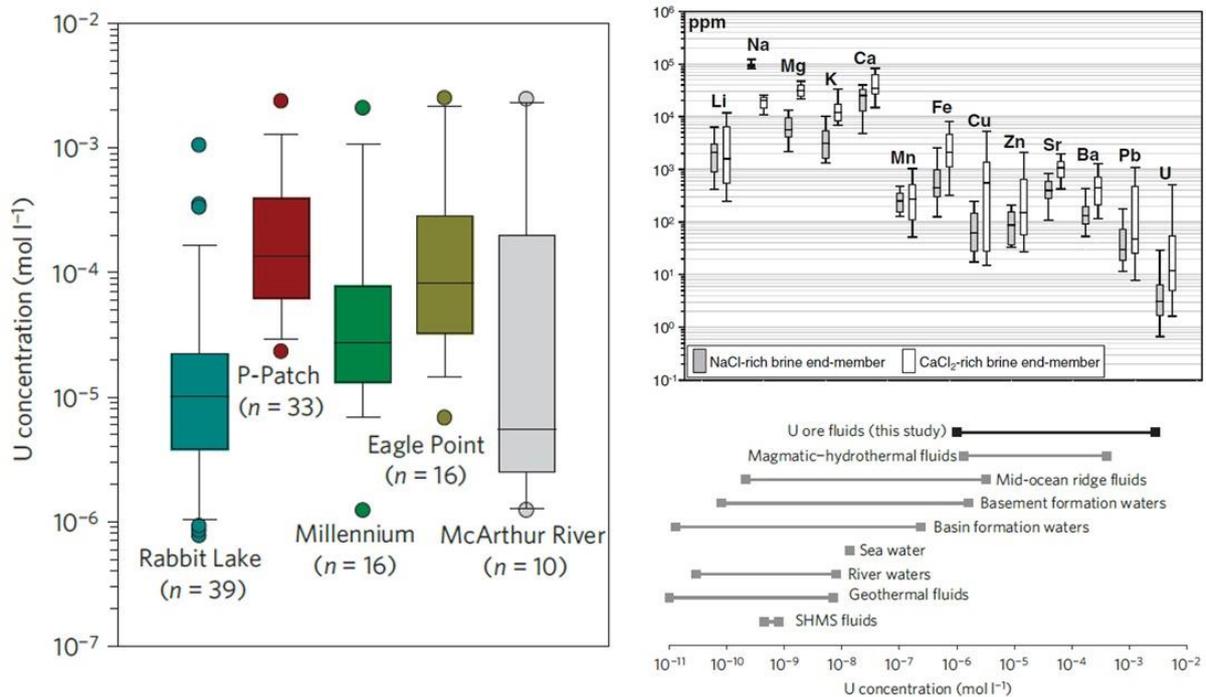


Figure 17 : Gauche : concentrations en uranium mesurées par LA-ICP-MS dans les inclusions fluides de quartz hydrothermaux des gisements du bassin d'Athabasca (Richard, Rozsypal, Mercadier et al., 2012, Nature Geoscience, 5, 142-146). Droite, en haut : concentrations moyennes en éléments majeurs et métaux mesurées pour les saumures calciques et sodiques de quartz hydrothermaux des gisements du bassin d'Athabasca (Richard, Cathelineau, Boiron, Mercadier et al., 2016, Mineralium Deposita, 51, 249-270). La saumure calcique, en plus d'être plus salée, est spécifiquement plus riche en métaux, dont U du fait de sa formation par interaction de la saumure sodique avec les roches du socle. Droite, en bas : les saumures du bassin d'Athabasca sont les fluides géologiques les plus riches en uranium connus sur Terre (Richard, Rozsypal, Mercadier et al., 2012, Nature Geoscience, 5, 142-146), ce qui est un des facteurs expliquant les teneurs exceptionnelles en uranium des gisements de type discordance.

Par une approche nouvelle d'étude des plans d'inclusions fluides dans les quartz magmatiques du socle, nous avons pu démontrer à P-Patch que les saumures de bassin percolent à très grande échelle dans le socle puisqu'elles sont trouvées dans tous les échantillons étudiés, des roches optiquement fraîches à fortement altérées (Mercadier et al., 2010, Lithos, 115, 121-136 ; Figure 18). Les saumures ont percolé dans le socle durant un événement tectonique permettant l'ouverture de plans de circulation au sein des quartz du socle, et selon un champ de contrainte identique à celui ayant favorisé la circulation des fluides retrométamorphiques environ 200 millions d'années plus tôt, pendant l'exhumation de ce socle et avant le dépôt du bassin sédimentaire. Il existe une corrélation directe entre densité de plans d'inclusions fluides de saumures dans les quartz, degré d'altération de la roche et modification chimique de la

sauumure sodique originelle vers une saumure calcique, démontrant comme pour les quartz et carbonates hydrothermaux (Richard, Boulvais, Mercadier et al., 2013, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 113, 38-59 ; Richard, Pettke, Cathelineau, Boiron, Mercadier et al., 2010, *Terra Nova*, 22, 303-308 ; Richard, Cathelineau, Boiron, Mercadier et al., 2016, *Mineralium Deposita*, 51, 249-270), que **les interactions saumures-socle en contexte de réactivation tectonique contrôlent la formation des saumures minéralisatrices, des altérations hydrothermales et donc des gisements.**

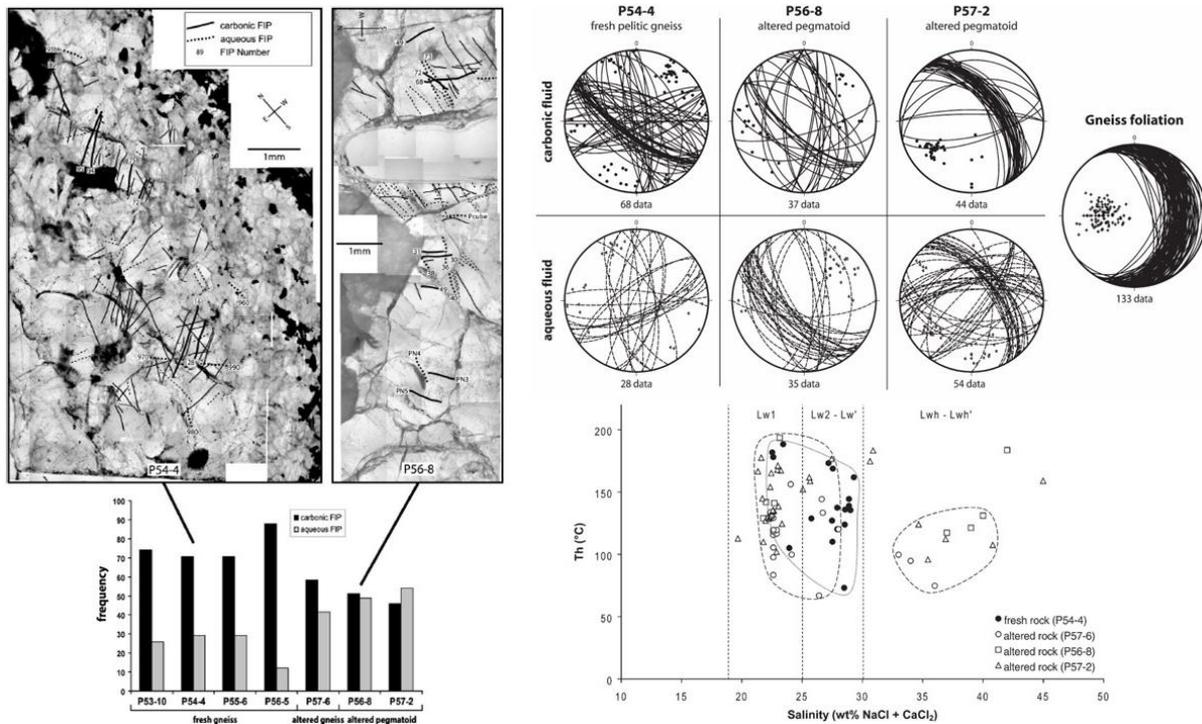


Figure 18 : Gauche : quartz magmatiques dans deux échantillons (P54-4 et P56-8) du socle de la zone de P-Patch (bassin d’Athabasca ; Mercadier et al., 2010, *Lithos*, 115, 121-136). Ces quartz magmatiques contiennent deux types de plans d’inclusions fluides (FIP) : fluide carbonique correspondant à un fluide métamorphique circulant à la fin du métamorphisme de ce socle (1800-1750 Ma, traits noirs) et fluide aqueux correspondant à des saumures de bassins circulant après le dépôt du bassin d’Athabasca, lors de la formation des gisements d’uranium (1590-1380 Ma, pointillé). Le degré d’altération hydrothermale des échantillons est directement corrélé avec la densité de plans d’inclusions fluides aqueux. Droite, en haut : orientation des plans d’inclusions fluides carboniques et aqueux pour plusieurs échantillons du socle de la zone de P-Patch. Les deux types de plans ont les mêmes orientations, permettant de conclure que les champs de contraintes pour la circulation des deux types de fluide étaient identiques à plus de 200 Ma d’écart. Droite, en bas : diagramme salinité –température d’homogénéisation mesurées pour les inclusions fluides des plans aqueux. Le degré d’altération hydrothermale des échantillons est directement corrélé avec une augmentation de la salinité de la saumure, indiquant que le développement de l’altération et la formation de la saumure calcique sont des processus liés.

Atelier Cigar Lake : Architecture métamorphique des shear zones graphiteuses et mobilité du carbone

Cadre de travail : mes travaux précédents ont permis de caractériser l’origine des fluides dans les gisements de type discordance du bassin d’Athabasca, ainsi que l’importance déterminante du rôle de l’interaction entre une saumure de bassin initialement sodique et le socle pour la formation des saumures minéralisatrices riches en métaux. Ces interactions se font par réactivation tectonique dans des conditions P-T fluctuantes. Ces travaux ont permis de définir les processus sans néanmoins en comprendre les mécanismes. Ces premiers travaux ont en effet été réalisés sur plusieurs sites par l’échantillonnage de matériaux ciblés (des quartz et carbonates hydrothermaux de différents forages), sans considération spatiale par rapport aux minéralisations ou aux structures, et hors des conducteurs graphiteux qui portent les gisements. Ces conducteurs graphiteux, correspondant géologiquement à des gneiss pélitiques à psammo-pélitiques riches en graphite, sont pourtant la lithologie qui contrôle

spatialement à premier ordre la distribution des gisements d'uranium : tous les gisements connus ont été trouvés associés avec elle (Jefferson et al., 2007 ; Kyser et Cuney, 2015; Figure 2), mais la majorité des conducteurs graphiteux forés ne porte pas de gisements : **pourquoi ? Y-a-t-il conducteur graphiteux et conducteur graphiteux ? Est-ce que les conducteurs minéralisés ont des propriétés spécifiques découlant par exemple de leur histoire métamorphique? Comment les fluides de bassin circulent à l'intérieur des conducteurs minéralisés et quels sont les phénomènes à l'œuvre?** Toutes ces questions nous ont conduit à travailler sur l'atelier Cigar Lake. Comme indiqué précédemment, cette zone comporte plusieurs conducteurs graphiteux identifiés par géophysique, avec des signatures similaires. Pourtant, l'un de ces conducteurs (Cigar Main) porte l'un des plus gros gisements en uranium du monde (Cigar Lake), deux autres ont des minéralisations mais non économiques (Cigar North et Tibia) et les autres sont stériles (Figure 13). Tous ces conducteurs ont été forés et nous disposons donc d'un échantillonnage représentatif des conducteurs graphiteux de cette propriété, ainsi que de leur variabilité latérale, pour identifier les mécanismes spécifiques ayant débouché sur la formation du gisement de Cigar Lake pour une zone spécifique d'un conducteur graphiteux spécifique.

Résultats : L'étude des plans d'inclusions fluides des quartz magmatiques et métamorphiques a permis d'identifier dans toutes ces conducteurs graphiteux des fluides métamorphiques de composition C-H-O-N piégés lors du métamorphisme prograde puis rétrograde de la zone de transition Wollaston-Mudjatik (Martz, Cathelineau, Mercadier et al., 2017, Lithos, 294-295, 222-245). Ces fluides sont identiques à ceux déterminés à P-Patch (Mercadier et al., 2010, Lithos, 115, 121-136). Cet épisode, daté entre 1805 et 1720 Ma, est marqué par un gradient thermique élevé (60-90°C/km) avec la formation d'un graphite de haute cristallinité disséminé dans toutes ces shears zones dans des conditions P-T d'environ 500 à 800°C et 150 à 300 MPa (Figure 19). C'est ce graphite qui donne sa signature géophysique aux conducteurs graphiteux et qui permet donc de les localiser. Une réactivation tardive à la fin du chemin rétrograde a favorisé la formation d'un graphite hydrothermal de basse cristallinité à des températures d'environ 450°C et à une pression de 25-50 MPa. Plusieurs sources sont possibles pour le carbone formant ce graphite. Cette réactivation a été surtout active pour certains segments du conducteur portant le gisement de Cigar Lake (Cigar Main) et a fortement augmentée la paléoporosité et la fragilité de ces segments. Ces zones, définies comme des shears zones graphiteuses, ont ensuite été préférentiellement réactivées après le dépôt du bassin d'Athabasca lors de l'activation du champ de contraintes, réactivation qui a permis la circulation des saumures de bassin, leur interaction avec les roches du socle et la formation des gisements. Cette relation de cause à effet explique les liens spatiaux entre les gisements d'uranium et ces shear zones graphiteuses réactivées. **Les conducteurs graphiteux minéralisés ont bien eu une histoire métamorphique tardive particulière avec la précipitation d'un graphite spécifique.**

Mode de réactivation des shear zones graphiteuses et rôle pour la formation des fluides minéralisateurs et la localisation des minéralisations

Cadre de travail : Dans ces mêmes conducteurs graphiteux distribués dans la propriété de Cigar Lake, nous avons étudié les saumures de bassin dans les quartz magmatiques et métamorphiques via une méthodologie multi-technique proche de celle proposée dans Mercadier et al., 2010, Lithos, 115, 121-136 couplant étude de l'orientation des plans d'inclusions fluides et caractérisation des inclusions fluides (microthermométrie, Raman, LA-ICP-MS). Comparativement aux résultats que nous avons publiés sur P-Patch (Mercadier et al., 2010, Lithos, 115, 121-136), ce travail est innovant car il s'appuie sur un cadre 3D encore jamais investigué. L'objectif était d'étudier la variabilité spatiale des propriétés physico-chimiques des saumures à l'échelle des différents conducteurs graphiteux de la propriété de Cigar Lake et en particulier des shears zones graphiteuses, comme fait pour les fluides métamorphiques (Martz, Cathelineau, Mercadier et al., 2017, Lithos, 294-295, 222-245 ; lire plus haut)

Résultats : Comme observé à P-Patch lors de ma première étude sur les plans d'inclusions fluides à saumure dans les quartz du socle (Mercadier et al., 2010, Lithos, 115, 121-136), les saumures sodiques en provenance du bassin ont percolé de façon généralisée au sein des shear zones graphiteuses du socle, mais aussi à plus large échelle dans toutes les roches les encaissants (Martz, Mercadier et al., 2019, Chemical Geology, 508, 116-143). Leur circulation dans le socle a été favorisée par le réseau de

microfractures hérité du métamorphisme et réactivé à ce stade post-bassin 200 Ma après leur formation, les deux épisodes fluides ayant les mêmes orientations. Les segments de conducteur graphiteux n'ayant pas de graphite hydrothermal ont les plus faibles densités de plans d'inclusions fluides de saumures, indiquant qu'elles ont été un drain de circulation mineur pour les saumures. Ce n'est pas le cas pour les shear zones graphiteuses riches en graphite hydrothermal où les densités de plan d'inclusions fluides sont très fortes et où les saumures sont trouvées préférentiellement dans les zones endommagées (Figure 20).

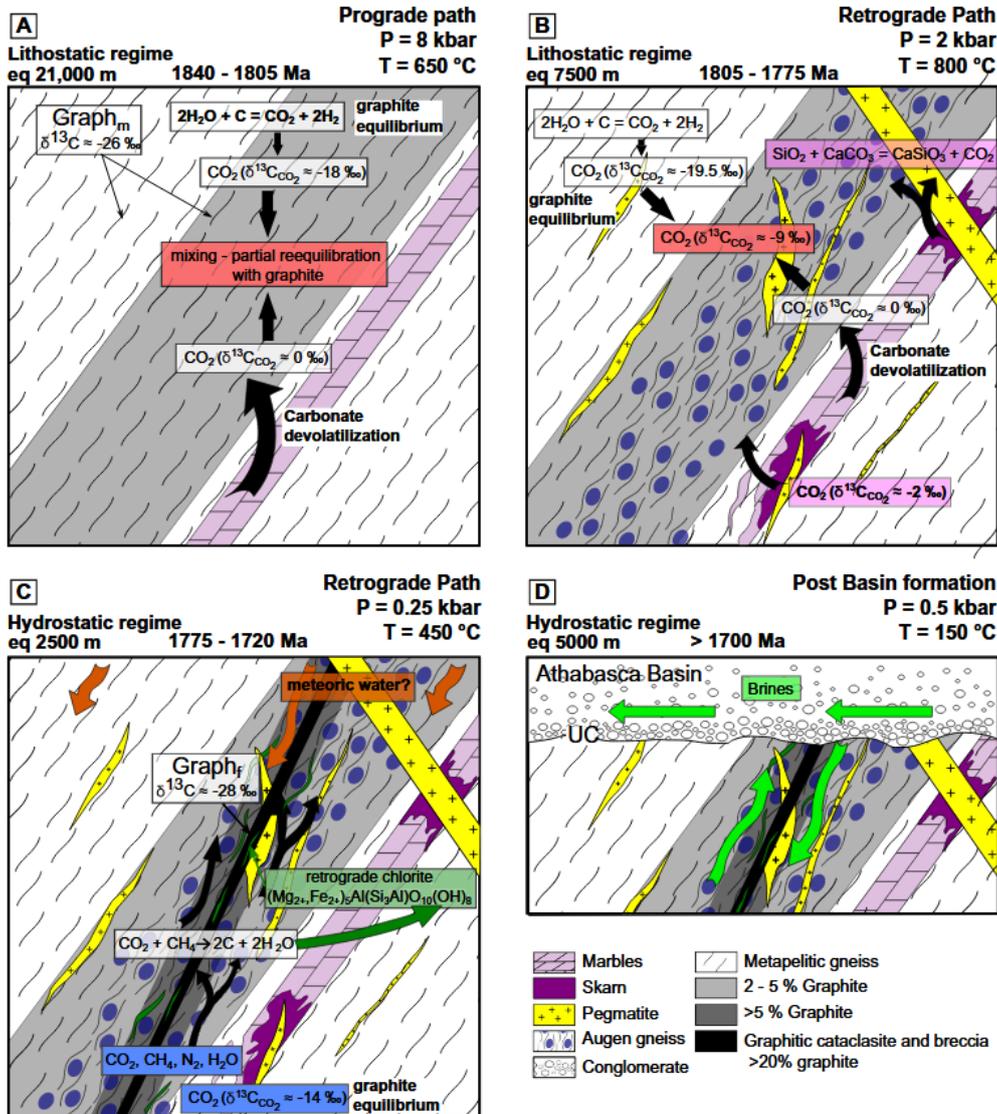


Figure 19 : Représentation schématique des migrations de fluides dans un conducteur graphiteux minéralisé du socle sous le bassin d'Athabasca (Canada) durant le métamorphisme du socle, son exhumation puis après le dépôt du bassin sédimentaire (de 1840 Ma à 1400 Ma ; Martz, Cathelineau, Mercadier et al., 2017, Lithos, 294-295, 222-245). A : précipitation de graphite biogénique et infiltration de CO₂ de deux sources possibles : réaction eau-graphite et devolatilisation des carbonates. Cette étape marque la formation du graphite de haute cristallinité en condition de métamorphisme prograde lors de l'orogénèse Trans-Hudson. B) Début de la déformation ductile, de l'emplacement de pegmatites avec poursuite de la précipitation de graphite. C : Réactivation cassante localisée du conducteur graphiteux, associée à une circulation intense de fluides C-H-O-N et de précipitation d'un graphite hydrothermal de basse cristallinité, en conditions de métamorphique rétrograde à la fin de l'exhumation du socle. Ces zones sont les shear zones graphiteuses associées aux gisements. D : probable conditions de circulation des saumures de bassin dans cette shear zone après érosion du socle et dépôt du bassin d'Athabasca. Voir Martz, Cathelineau, Mercadier et al., 2017, Lithos, 294-295, 222-245 pour plus de détails.

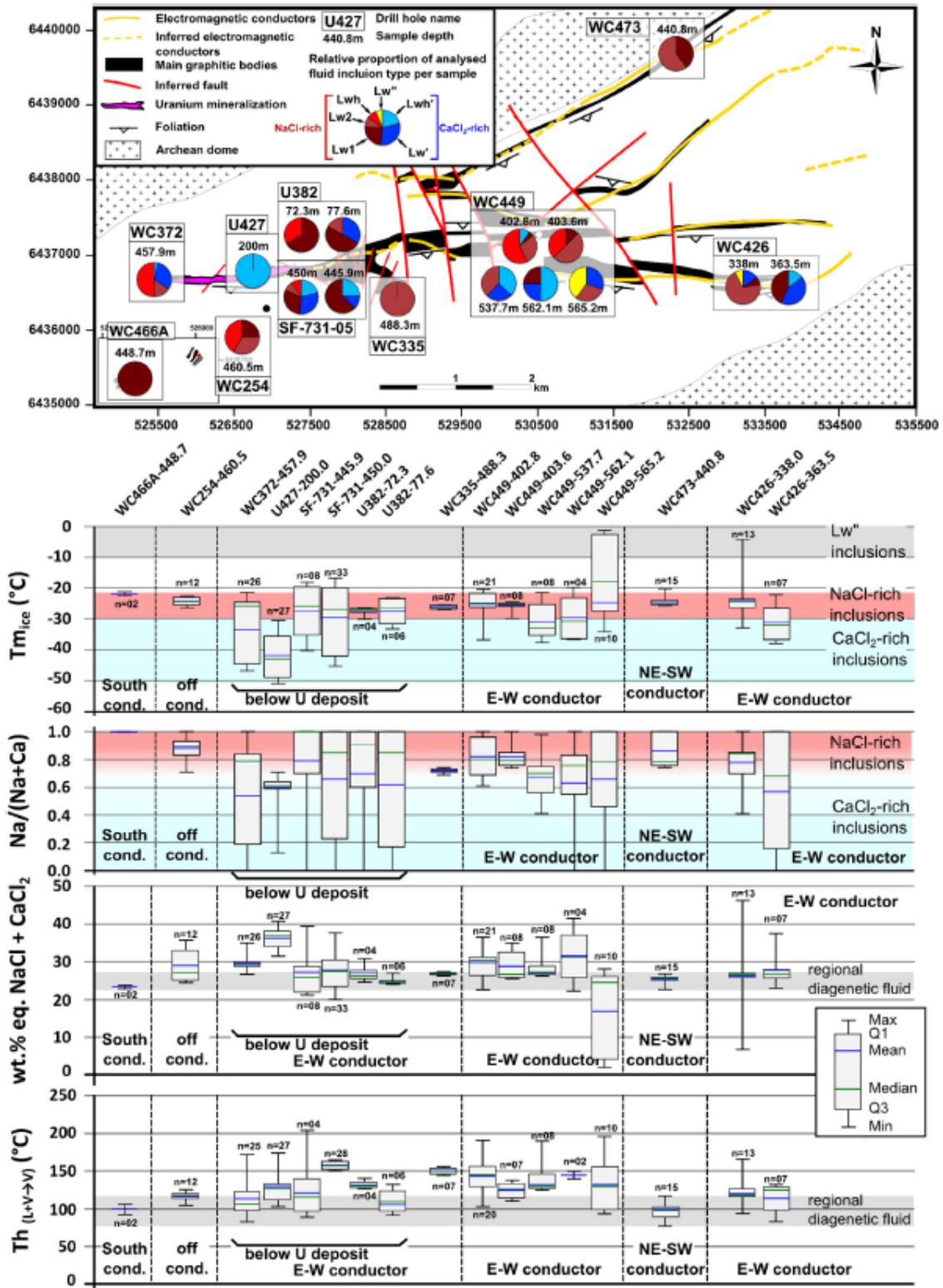


Figure 20 : distribution spatiale des types d'inclusions fluides et des paramètres microthermométriques analysés pour ces inclusions fluides dans les plans d'inclusions fluides piégés dans les quartz magmatiques de différents conducteurs graphiteux de la propriété de Cigar Lake (Martz, Mercadier et al., 2019, Chemical Geology, 508, 116-143). Le conducteur graphiteux de Cigar Main (ici appelé E-W conductor) est le seul où des saumures calciques sont présentes, saumures qui se sont formées par interactions de la saumure sodique initiale avec les roches du socle. Ces interactions ont été les plus fortes sous le gisement (indiqué en violet)

Ces segments de shear zones réactivées, observés principalement pour Cigar Main, ont été le lieu préférentiel de circulations de saumures de bassin dans le socle et de leur interaction avec les roches environnantes. Ces interactions sont marquées par la formation d'une altération hydrothermale à illite-chlorite typique des gisements d'uranium de type discordance associée à la modification des propriétés physico-chimiques de la saumure sodique initiale débouchant sur la formation de la saumure calcique. Ce mécanisme est identique à celui que nous avons défini à partir de l'étude des inclusions fluides d'autres sites (voir plus haut). Cette saumure calcique est plus salée et enrichie en métaux, dont U, par rapport à la saumure sodique piégée dans le bassin ou dans les conducteurs graphiteux sans graphite hydrothermal. Le degré de circulations des saumures et d'interaction saumure-socle augmente dans la shear zone de Cigar Main en se rapprochant du gisement de Cigar Lake. **La saumure calcique au niveau du gisement est ainsi la plus évoluée (Figure 21), avec en particulier la concentration en métaux la plus forte, indiquant que c'est à cet endroit que les interactions saumure-socle ont été les plus importantes.**

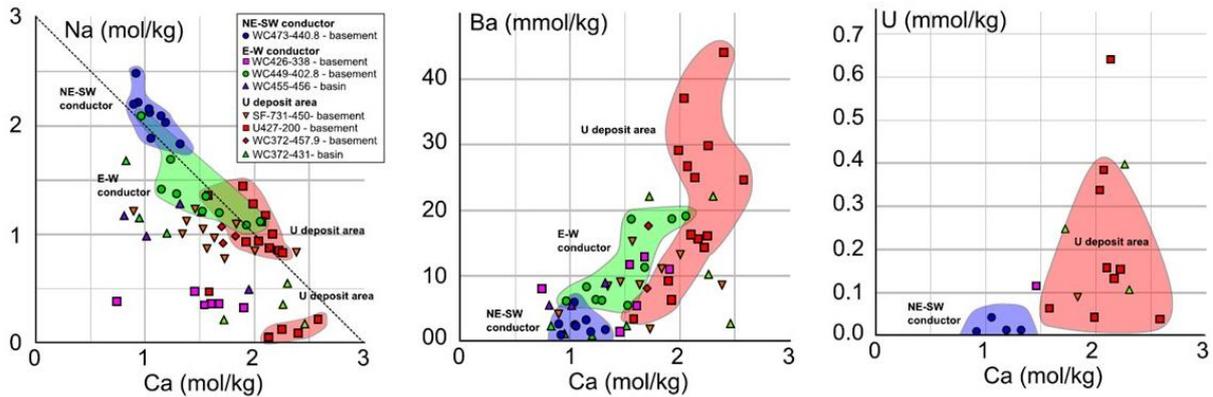


Figure 21 : compositions Na-Ca (gauche), Ba-Ca (milieu) et U-Ca (droite) des saumures piégées dans les plans d'inclusions fluides aqueux recoupant les quartz magmatiques de différents conducteurs graphiteux de la propriété de Cigar Lake (mesure LA-ICP-MS, Martz, Mercadier et al., 2019, Chemical Geology, 508, 116-143). Les saumures du conducteur Cigar Main (appelé E-W conductor), en particulier sous le gisement, sont plus calciques du fait d'une interaction saumure-socle plus forte (marquée par les fortes teneurs en Ba qui est un traceur de ce type d'interaction) par rapport à un conducteur non minéralisé (NE-SW conductor). Ces saumures calciques sont aussi enrichies en uranium.

Le gisement est le lieu de mélange entre cette saumure modifiée et la saumure sodique initiale, processus que nous avons démontré être un marqueur de formation de tous les gisements de type discordance (lire plus haut). Les conditions P-T de circulation des saumures dans la shear zone réactivée de Cigar Lake sont très différentes et beaucoup plus variables que celles mesurées pour les saumures sodiques dans le bassin ou dans les conducteurs graphiteux sans graphite hydrothermal (Figure 22). **Ceci démontre des conditions P-T spécifiques découlant d'un cadre structural et de perméabilité particulier pour le conducteur graphiteux de Cigar Main, et exacerbé au niveau du gisement dans les shears zones graphiteuses.** Ce travail démontre l'importance du socle et de sa structuration retrométamorphique pour le contrôle du lieu et du degré de circulations des saumures de bassin à l'origine des saumures minéralisatrices et des gisements d'uranium de type discordance. Les gisements se forment sur des conducteurs graphiteux particuliers.

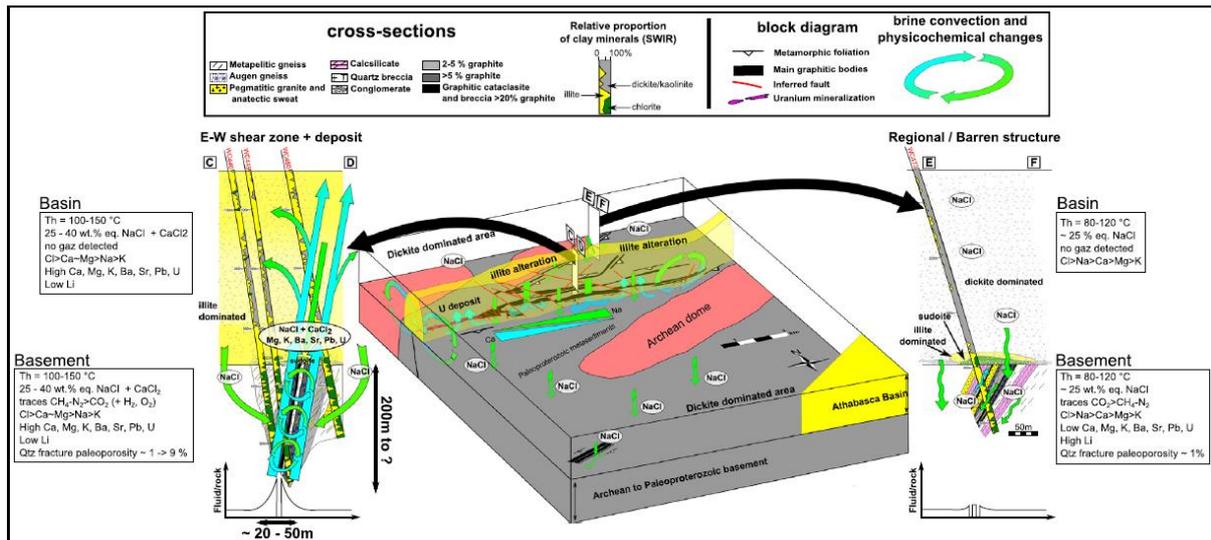


Figure 22 : Bloc 3D des circulations des saumures de bassin dans les 10 km² entourant le gisement de Cigar Lake au moment de la formation du gisement (Martz, Mercadier et al., 2019, Chemical Geology, 508, 116-143), et changements physico-chimiques de ces saumures induits par leurs interactions avec les shear zones graphiteuses du socle. Sur la droite sont représentées les conditions de circulations des saumures dans un conducteur graphiteux stérile, marquée par des caractéristiques régionales : grès avec présence diffuse d'argiles diagenétiques riche en dickite et de saumures sodiques qui ont faiblement percolé dans le conducteur peu perméable. Pas de changements physico-chimiques, en particulier pour la température ou la salinité, de cette saumure sodique entre bassin et socle. Sur la gauche sont représentées les conditions de circulations des saumures dans le conducteur graphiteux de Cigar Main, qui porte le gisement de Cigar Lake. Ce conducteur a été fortement réactivé dans des zones spécifiques (shear zones) au moment de la formation du gisement grâce à la présence du graphite hydrothermal. La saumure sodique a fortement percolé dans cette zone très perméable avec des ratios fluide/roche importants, conduisant à la formation d'une saumure calcique enrichie en métaux, dont U, et une enveloppe d'altération hydrothermale dominée par l'illite. Cette nouvelle saumure s'est mélangée avec la saumure initiale dans et au-dessus de ces shear zones graphiteuses du fait de convections fluides dans le plan de failles et perpendiculaires à lui.

Contrôle des réseaux de structures du socle et de leur activation sur le polyphasage des circulations fluides et leurs conséquences : altérations et minéralisations U. Exemple de la zone de Kiggavik

Cadre de travail : Les travaux de la thèse de P. Martz ont montré que la formation d'un gisement comme Cigar Lake est directement dépendante de la réactivation tectonique de conducteurs graphiteux particuliers. Les observations structurales faites par Cameco dans la mine de Cigar Lake démontrent aussi que le gisement s'est formé à l'intersection entre les shears zones graphiteuses de ce conducteur et d'autres structures du socle de natures et d'orientations distinctes. Les contrôles structuraux pour la formation des minéralisations sont donc complexes, comme cela est proposé de façon générale pour les gisements de type discordance (Lorilleux et al., 2002 ; Cui et al., 2012 ; Juhojuntti et al., 2012 ; Figure 2). **Comprendre la formation, l'évolution et le rôle de ces différentes structures est donc un point majeur pour l'établissement d'un modèle métallogénique d'un gisement de type discordance.** Il est néanmoins difficile de faire ce travail pour le bassin d'Athabasca du fait de la présence du bassin sédimentaire qui empêche une vision directe et d'ensemble des structures de socle, dont l'interprétation est uniquement possible grâce aux données géophysiques et aux forages. Pour dépasser cette problématique, la stratégie qui a été proposée pour la thèse d'A. Grare (réalisée à IStEP, Paris, financée par Areva et encadrée par O. Lacombe, A. Benedicto et A. Travé) a été de travailler sur la zone de Kiggavik, dans le Nunavut. Cette zone minéralisée en uranium est localisée dans le socle, en bordure directe du bassin paléo- à mésoprotérozoïque du Thelon, qui est un analogue du bassin d'Athabasca (Figure 10). L'absence de formations sédimentaires permet d'avoir un accès direct à la structuration du socle (Figure 23), qui a été couplé à des données géophysiques ainsi qu'à la réalisation de forages intersectant les différentes structures définies sur le terrain et par géophysique. Les différentes générations et types (minéralisées ou non) de structures ont été mesurées dans ces forages puis échantillonnées. Elles ont ensuite été étudiées au laboratoire à différentes échelles et des analyses isotopiques et géochimiques ont été faites à partir des lames minces. L'objectif de cette étude était

double : i) confirmer que ces minéralisations uranifères sont de type discordance, et ii) définir le cadre structural et son fonctionnement.

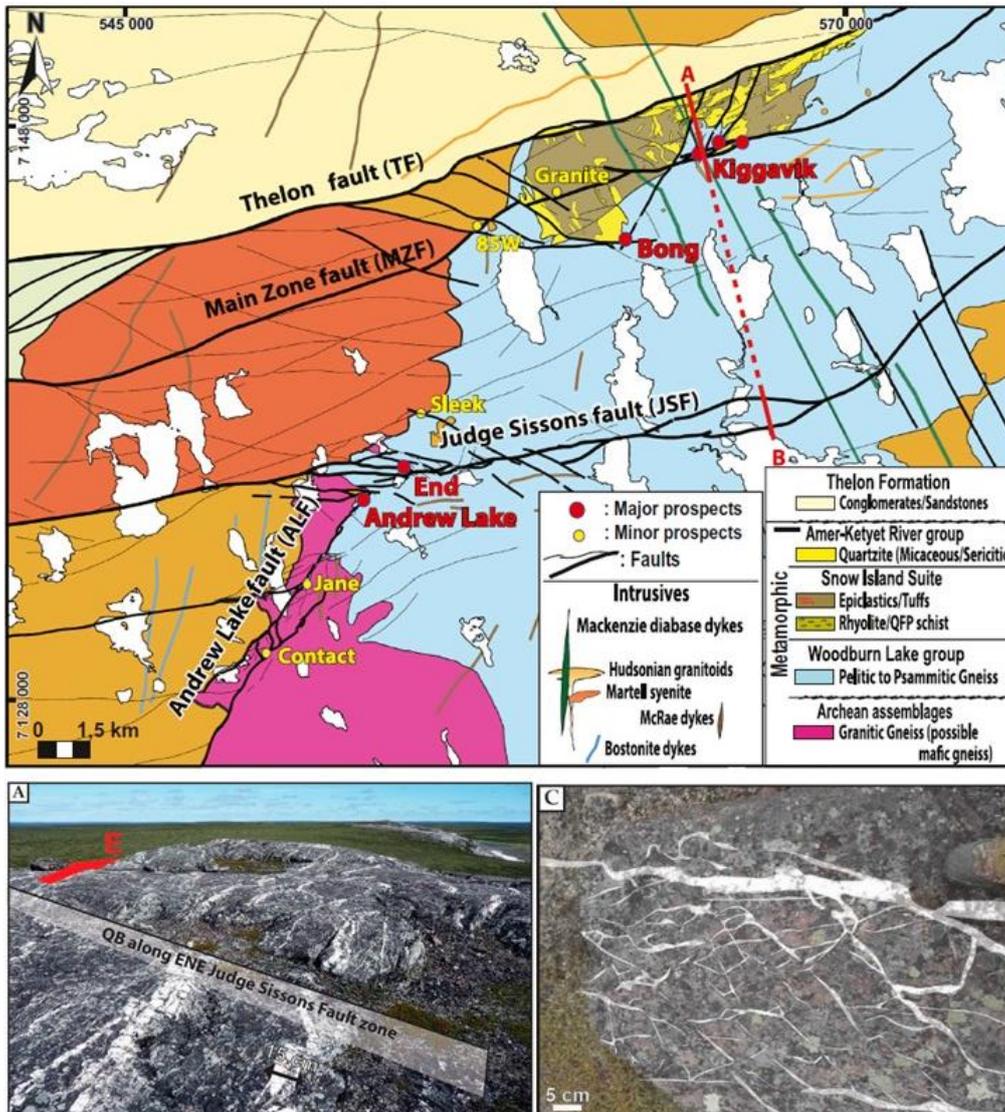


Figure 23 : Haut : carte géologique simplifiée de la zone de Kiggavik (Nunavut, Canada) où sont localisés plusieurs gisements et prospects à uranium. Cette zone est située en bordure sud du bassin paléo- à mésoprotérozoïque du Thelon. Les minéralisations uranifères sont contrôlées par des structures (en noir sur la figure) qu'il est possible d'observer directement sur le terrain, contrairement aux gisements du bassin d'Athabasca. Bas : Affleurements sur la faille du Judge Sisson à proximité des gisements d'End et Andrew Lake. L'absence du bassin sédimentaire du Thelon permet une caractérisation directe du cadre structural accompagnant ces gisements. Droite : réseau de fractures silicifiées marquant l'intrusion de la suite ignée de Kivalliq vers 1750 Ma. Modifié de Grare, Lacombe, Mercadier et al., 2018, Minerals et Grare, Benedicto, Mercadier et al., 2020, Mineralium Deposita.

Résultats : L'application des traceurs géochimiques et isotopiques développés sur les gisements du bassin d'Athabasca (voir encart spécifique p. 92) aux oxydes d'uranium, aux minéraux d'altération et aux inclusions fluides de Kiggavik nous ont permis de confirmer que les gisements d'uranium de cette zone sont des gisements de type discordance, en tout point similaires pour ces critères à ceux des bassins d'Athabasca au Canada et de McArthur en Australie (Grare, Benedicto, Mercadier et al., 2020, Mineralium Deposita). Ces gisements se sont ainsi initialement formés à l'interface entre le bassin du Thelon et le socle grâce à la circulation de saumures de bassin en tout point identiques à celles identifiées en Athabasca (Hiatt et al., 2007 ; Renac et al., 2002). 10 phases de fracturation dans le socle ont été définies à partir de l'étude structurale multi-échelle et multi-objet proposée (affleurement, carotte de

forage et lame mince), et les études géochimique, minéralogique et des fluides pour chacune de ces phases ont permis d'en déconvoluer la signification (Figure 24).

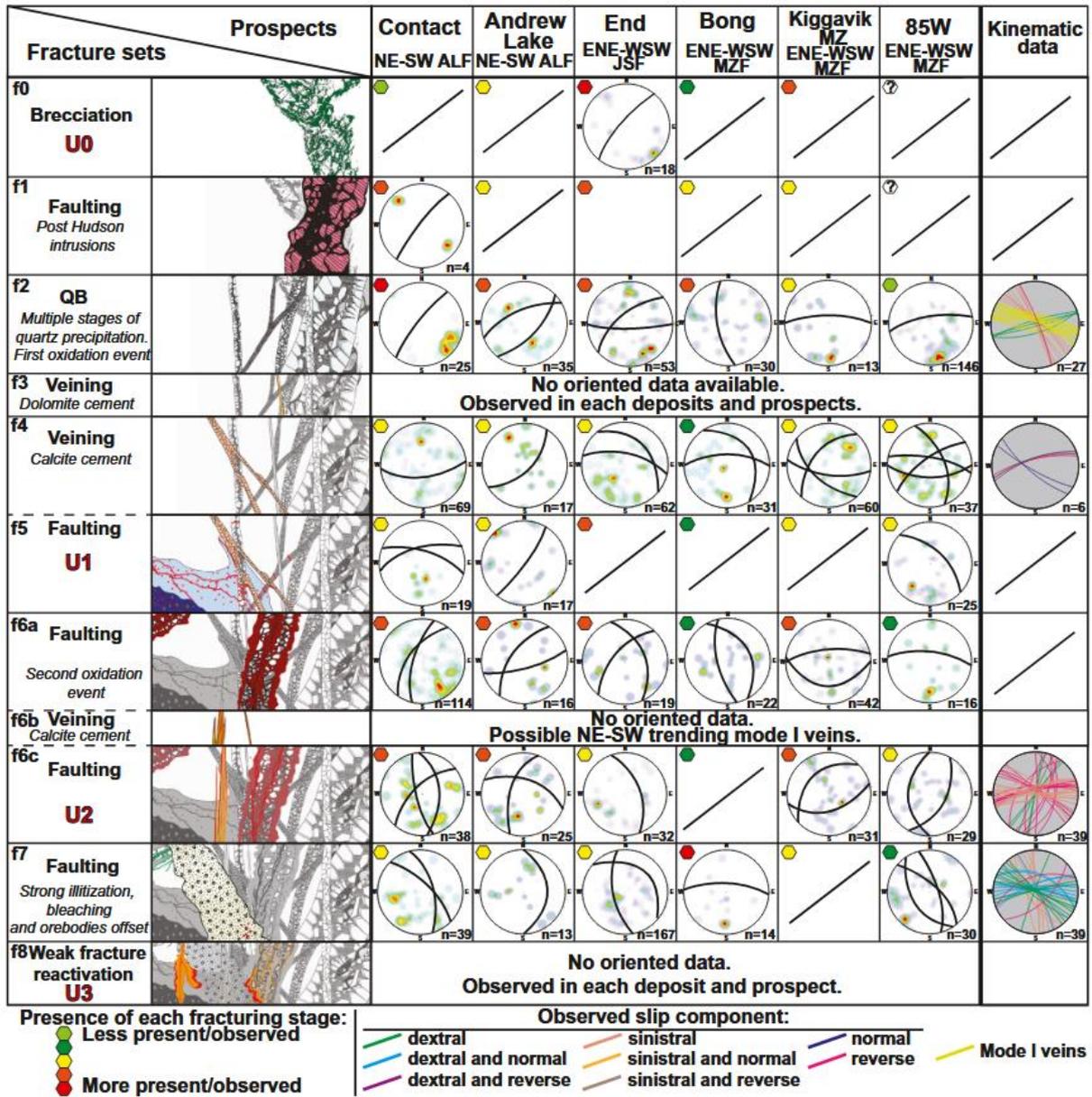


Figure 24 : Modèle d'évolution structurale pour différents gisements et prospects de la zone de Kiggavik (Grare, Benedicto, Mercadier et al., 2020, Mineralium Deposita). Chaque épisode de fracturation est détaillé, avec son orientation et son importance relative dans le schéma structural (couleur de vert à rouge).

Le réseau de failles et de fractures à Kiggavik est polyphasé, avec une architecture métamorphique initiale développée durant les orogènes Thelon et Trans-Hudson (vers 1900-1800 Ma). Ce réseau a été ensuite minéralisé en uranium à 4 reprises, avec une première minéralisation de haute température avant le dépôt du bassin (U0). Le second épisode de fracturation (f2) est associé au développement d'une silicification massive vers 1750 Ma (QB) qui a eu un rôle majeur sur la perméabilité des structures du socle et la formation postérieure de minéralisations uranifères hydrothermales de type discordance après que le bassin se soit déposé (Grare, Lacombe, Mercadier et al., 2018, Minerals, 8, 319). Cette silicification, connue dans la région et liée à la mise en place de la suite ignée de Kivalliq vers 1750 Ma (Turner et al., 2001 ; Peterson et al., 2015; Figure 23), est en effet marquée par la formation de brèches à quartz qui ont joué comme des barrières mécaniques et hydrauliques localisant ensuite les fracturations post-bassin f5 et f6 et la circulation des saumures à l'origine des deuxième (U2) et troisième (U3)

évènements minéralisateurs de « type discordance » (Grare, Benedicto, Mercadier et al., 2020, Mineralium Deposita ; Figure 25).

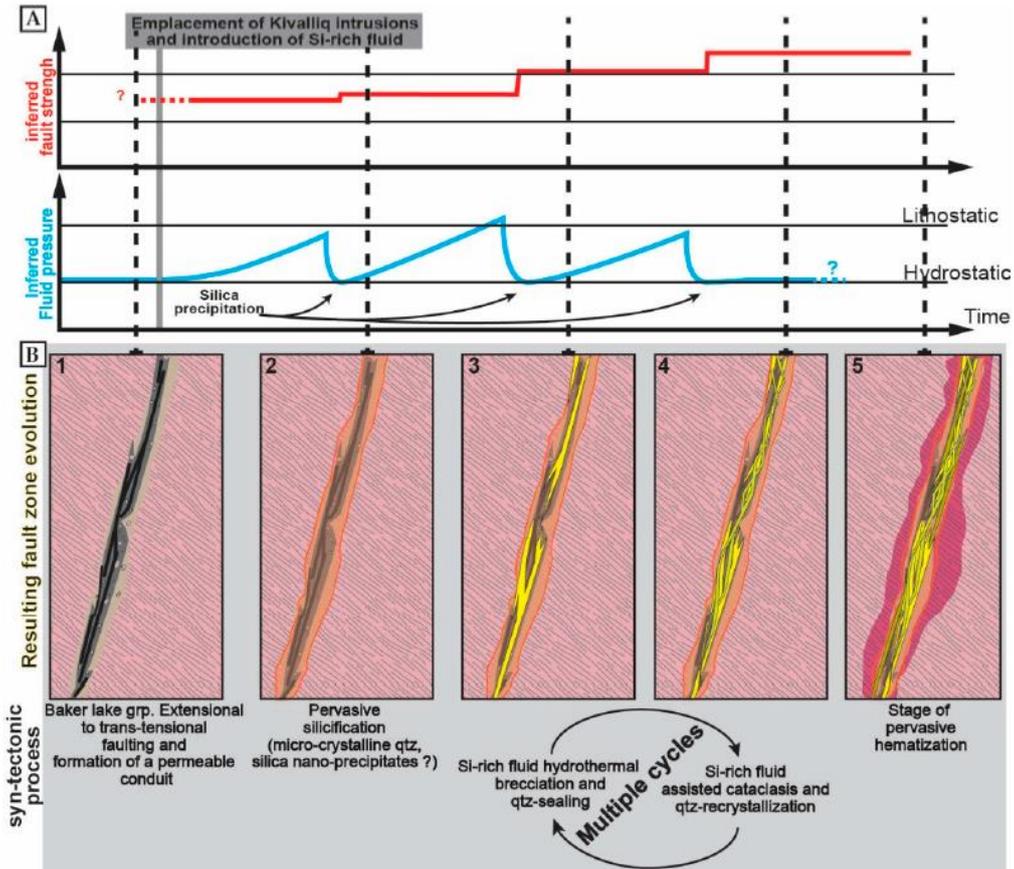


Figure 25 : Modèle de formation et de fonctionnement proposé pour les brèches à quartz (QB) à Kiggavik (Nunavut, Canada) Ces brèches se forment avant le dépôt du bassin du Thelon et leurs propriétés mécaniques et pétrophysiques spécifiques vont contrôler la circulation des saumures de bassin et localisation des minéralisations uranifères. A : Evolution du comportement mécanique de cette brèche en réponse à la pression fluide, avec cyclicité fracturation-précipitation de silice. B : succession des évènements qui ont conduit à la formation de la brèche à quartz vers 1750 Ma (Grare, Lacombe, Mercadier et al., 2018, Minerals, 8, 319)

Ces minéralisations formées à 1500 et 1330 Ma sont liées à des décrochements régionaux d'orientations différentes qui ont réactivés les structures et augmentés leur perméabilité, entraînant à ces deux épisodes la percolation des saumures de bassin dans le socle, les interactions fluide/roche et la formation des minéralisations uranifères pendant cet intervalle (Grare, Benedicto, Mercadier et al., 2020, Mineralium Deposita ; **Figure 26** et **Figure 27**). La réouverture de la microfracturation retrométamorphique dans les zones de dommage des fractures contrôle à premier ordre la percolation des saumures dans le socle et les interactions fluide-roche qui en découlent, identiquement à ce qui a été observé à Cigar Lake (Martz, Mercadier et al., 2019, Chemical geology, 508, 116-143). Une saumure calcique se forme à partir de ce processus, dont les propriétés physico-chimiques et la composition (teneurs en métaux par exemple) sont identiques à celles définies dans le bassin d'Athabasca pour le fluide minéralisateur (Richard, Pettke, Cathelineau, Boiron, Mercadier et al., 2010, Terra Nova, 22, 303-308 ; Richard, Cathelineau, Boiron, Mercadier et al. 2016, Mineralium Deposita, 51, 249-270 ; Martz, Mercadier et al., 2019, Chemical Geology, 508, 116-143). Le dernier évènement minéralisateur identifié (U3) est la remobilisation des oxydes d'uranium des stades antérieurs par des fluides météoriques de basse température le long de front d'oxydation suivant les structures. Nous avons daté cet épisode entre 550 et 350 Ma, qui est en tout point similaire ce que j'ai décrit dans le bassin d'Athabasca (Mercadier et al., 2011, Mineralium Deposita, 46, 105-135), et en particulier à Cigar Lake (Martz, 2016).

Cette nouvelle philosophie de travail appliquée aux gisements d'uranium de type discordance nous a clairement permis de démontrer que la structuration du socle et le polyphasage d'activation tectonique a été clé pour la formation des gisements d'uranium de type discordance. Les gisements tels qu'on les observe aujourd'hui découlent aussi d'une histoire structurale complexe sur une période de plusieurs centaines de millions d'années, avant et après le dépôt du bassin sédimentaire. Ce polyphasage tectonique et l'activation et/ou la réactivation des structures qui en découle est directement lié à des modifications du champ régional de contraintes, et donc à l'évolution des conditions géodynamiques globales dont les moteurs sont maintenant à étudier.

Mon objectif actuel est d'appliquer la démarche structurale développée sur la zone de Kiggavik à l'atelier Cigar Lake, avec pour ambition de caractériser avec le même degré de précision le cadre structural et pétrophysique (perméabilité, porosité,...) ayant permis la formation du gisement. **Le but recherché est toujours de comprendre les processus clé pour la formation du gisement de Cigar Lake à l'échelle de la propriété de Cigar Lake**, comme explicité plus haut dans ce mémoire. Cette démarche doit donc s'effectuer pour les différents conducteurs précédemment étudiés pour définir par exemple si une phase de fracturation s'exprime spécifiquement au niveau du gisement de Cigar Lake du fait par exemple des propriétés particulières des shears zones graphiteuses qui y sont présentes (voir plus haut). Je réalise ce travail avec Martin Quessandier, doctorant à GeoRessources dont les travaux seront présentés dans la partie Projet. Ce travail fait partie des différents axes de recherche que je vais tester à l'échelle de l'atelier Cigar Lake dans les prochaines années et qui sont présentés dans la Figure 14.

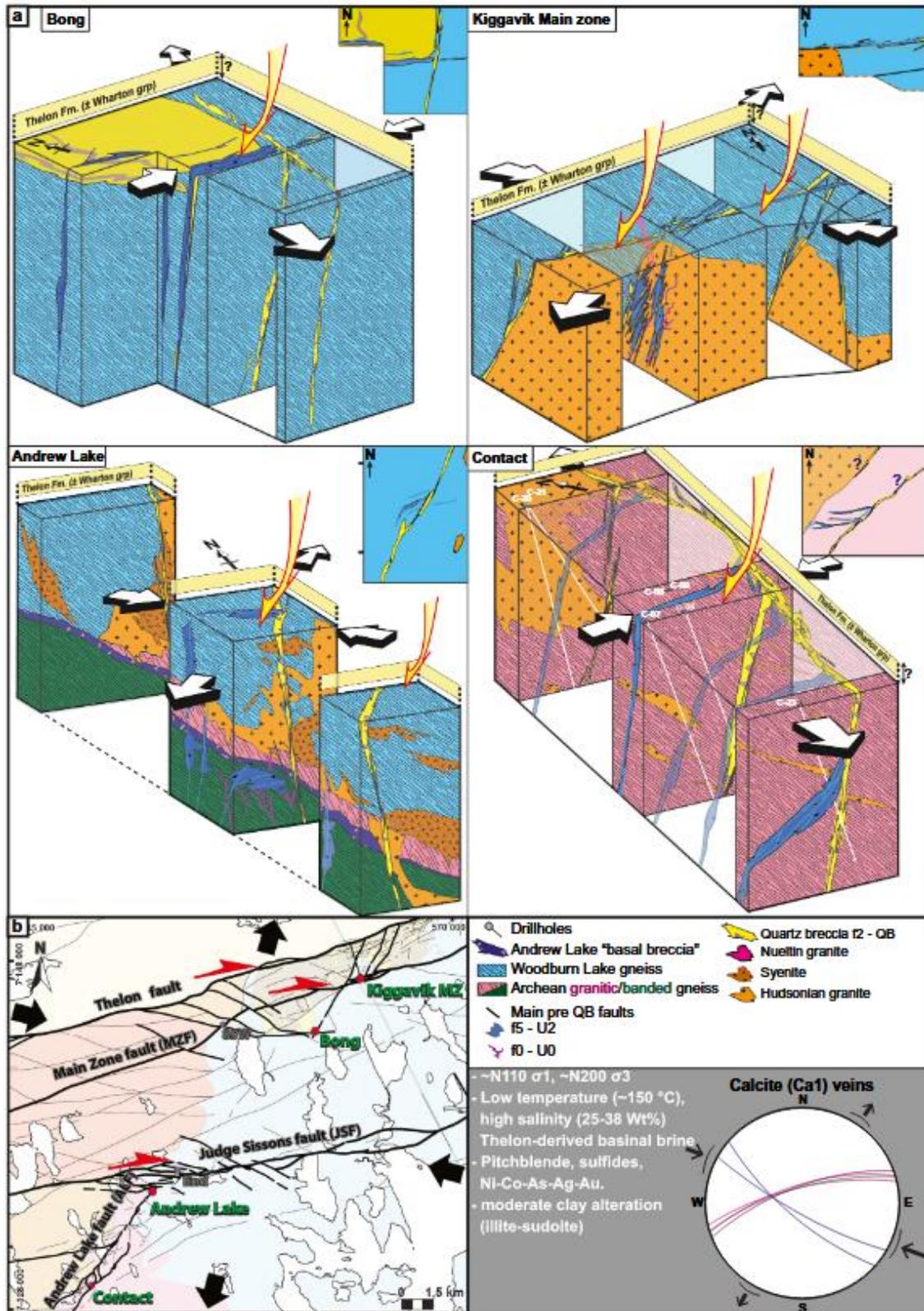


Figure 26 : description de l'épisode de fracturation f5 (en bleu) pour 4 gisements et prospects de la zone de Kiggavik (Grare, Benedicto, Mercadier et al., 2020, Mineralium Deposita). Cet épisode contrôle la circulation de saumures de bassin en provenance du bassin du Thelon (flèche jaune) et la formation des minéralisations U1 vers 1500 Ma. Le champ de contrainte régional associé à cet épisode est représenté par les flèches noires en bas à droite et les mouvements des structures par les flèches rouges.

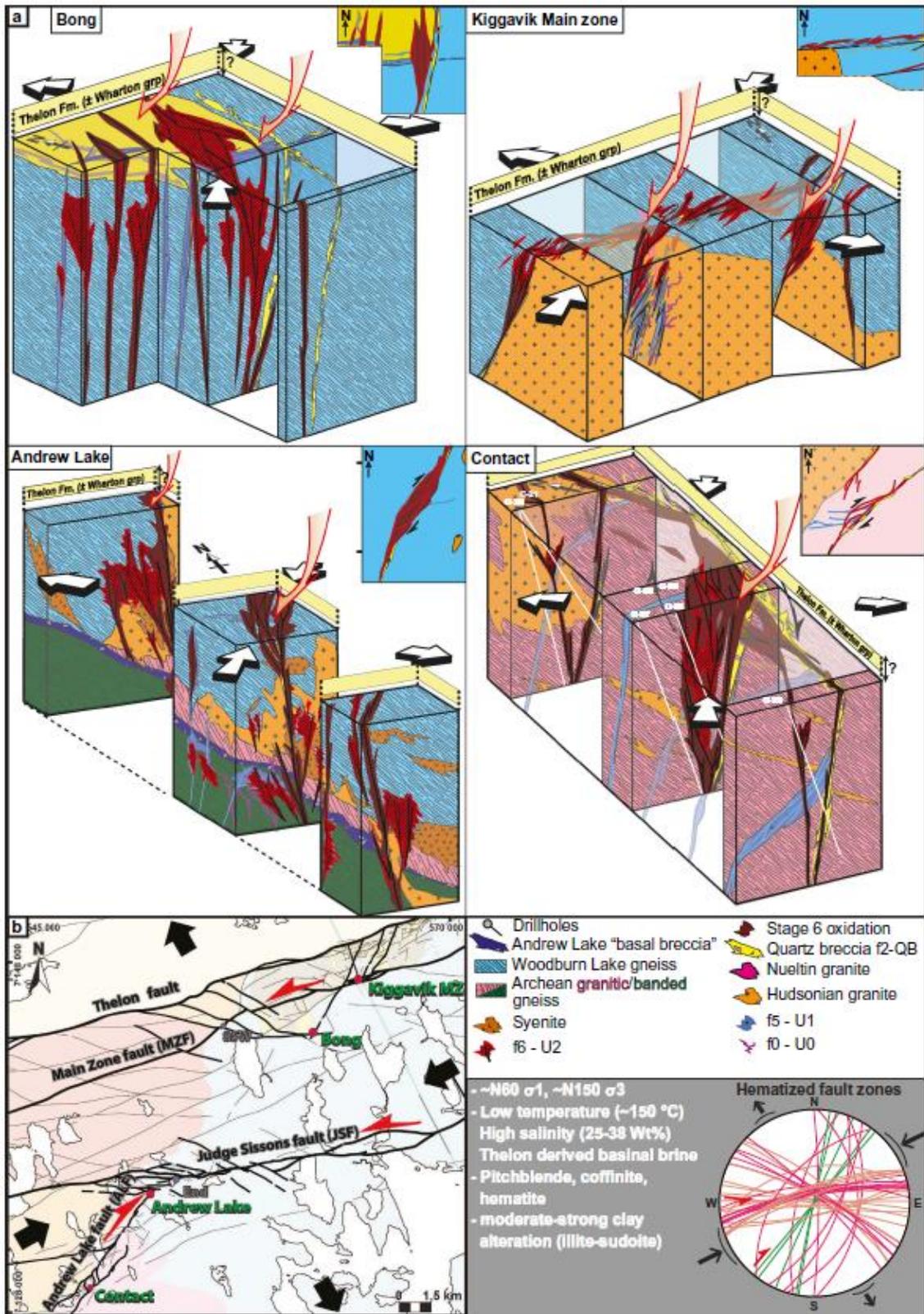


Figure 27 : description de l'épisode de fracturation f6 (en rouge) pour 4 gisements et prospectes de la zone de Kiggavik (Grare, Benedicto, Mercadier et al., 2020). Cet épisode contrôle la circulation de saumures de bassin en provenance du bassin du Thelon (flèche jaune) et la formation des minéralisations U2 vers 1330 Ma. Le champ de contrainte régional associé à cet épisode est représenté par les flèches noires en bas à droite et les mouvements des structures par les flèches rouges.

Comparer des gisements de métaux entre les bassins paléo- à mésoprotérozoïques à l'échelle du supercontinent Columbia : Athabasca, Thelon, Otish (Canada) et McArthur (Australie)

Parallèlement aux travaux sur l'atelier Cigar Lake dont l'objectif est de définir un modèle métallogénique intégré pour ce gisement d'uranium de classe mondiale du bassin d'Athabasca, je travaille depuis la fin de ma thèse à obtenir de nouvelles données sur les gisements de métaux dans les autres bassins paléo- à mésoprotérozoïques. Un des objectifs est d'acquies sur les bassins de McArthur, du Thelon et des Otish des données comparables à celles déjà obtenues pour le bassin d'Athabasca, ce bassin étant celui pour lequel les connaissances sont les plus avancées, pour ensuite les comparer. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec d'autres équipes de recherche et souvent avec la participation importante d'étudiants en doctorat et en master, comme présenté juste avant avec les travaux d'A. Grare sur la zone de Kiggavik. Ils ont porté sur l'étude des gisements d'uranium, mais aussi sur d'autres métaux (Pb-Zn-Cu) lorsque ceux-ci étaient présents dans ces bassins (cas du bassin de McArthur en Australie par exemple) afin de tester l'unicité des processus formant des gisements de métaux dans ces bassins.

Les gisements d'uranium

L'histoire de long terme et pluriphasée des gisements de type discordance définie à Kiggavik grâce aux travaux de A. Grare est en tout point similaire à ce que j'ai pu définir pour les gisements du bassin d'Athabasca et pour ceux localisés dans la partie Nord du bassin de McArthur (Figure 11), zone sur laquelle je travaille depuis 2010 et mon post-doctorat en Australie (Mercadier et al., 2013, *Precambrian Research*, 238, 111-119 ; Clauer, Mercadier et al., 2015, *Precambrian Research*, 269, 107-121 ; Skirrow, Mercadier et al., 2016, *Ore Geology Reviews*, 76, 463-503 ; Skirrow, Cross, Lecomte, Mercadier, 2019, *Precambrian Research*). Les gisements d'uranium de ces trois bassins ont en effet été formés par l'implication initiale de saumures évaporitiques sodiques (Pagel, 1975 ; Derome et al., 2005 ; 2007 ; Richard, Cathelineau, Boiron, Mercadier et al., 2016, *Mineralium Deposita*, 51, 249-270, Kotzer et Kyser, 1995 ; Polito et al., 2004 ; 2005 ; Chi et al., 2017 ; Renac et al., 2002 ; Hiatt et al., 2003 ; 2007) à l'origine d'une saumure calcique par interaction avec le socle et de la formation de premières minéralisations uranifères. Ces minéralisations se forment dans une fourchette temporelle mal contrainte mais comprise entre 1680 et 1500 Ma pour ces trois bassins (voir partie datation des gisements d'uranium de type discordance p. 80). La réactivation tectonique de structures et microstructures de socle formées avant le dépôt du bassin est un des contrôles principaux de la circulation de ces saumures à l'interface bassin-socle et de leur interaction avec le socle (Skirrow, Mercadier et al., 2016, *Ore Geology Reviews*, 76, 463-503 , Martz, Mercadier et al., 2019, *Chemical Geology*, 508, 116-143 ; Grare, Benedicto, Mercadier et al., 2020, *Mineralium Deposita* ; Figure 28) conduisant à la formation synchrone d'un métasomatisme K-Mg-B à illite, chlorite et tourmaline magnésienne (Mercadier et al., 2012, *Geology*, 40, 231-234 ; Gigon, Skirrow, Harlaux, Richard, Mercadier et al., 2018, *Minerals*, 9, 432 ; Figure 28) et de saumures calciques minéralisatrices. Les conditions physico-chimiques (P et T en particulier) ainsi que les compositions de ces saumures sodiques et calciques sont identiques pour ces trois bassins (Derome et al., 2005 ; 2007 ; Martz, Mercadier et al., 2019, *Chemical Geology*, 508, 116-143, Grare, Benedicto, Mercadier et al., 2020, *Mineralium Deposita* ; Richard, Cathelineau, Boiron, Mercadier et al., 2016, *Mineralium Deposita*, 51, 249-270 ; Gigon, 2019). Des réactivations tectoniques sont successivement actives sur près de 200 Ma après la formation des premières minéralisations de type discordance pour les trois bassins, et entraînent plusieurs épisodes de circulation de ces saumures visibles sur les géchronomètres U-Pb et Ar (voir partie datation des gisements d'uranium de type discordance p. 80), mais dont le rôle sur l'accroissement des quantités d'uranium initialement présentes ainsi que sur le développement des enveloppes d'altération est encore à définir. Les saumures sont remplacées par des fluides météoriques à partir de 550 Ma, moment où l'érosion du bassin a été suffisamment importante pour que ces fluides puissent atteindre ces gisements. Ils sont à l'origine d'une redistribution importante de l'uranium précipité dans les conditions dites de type discordance, avec la formation de minéralisations uranifères diffuses sous forme de front d'oxydation (Mercadier et al., 2011, *Mineralium Deposita*, 46, 105-135 ; Grare, Benedicto, Mercadier et al., *Mineralium Deposita*, 2020). Ces processus sont encore actifs de nos jours pour ces trois bassins. **Mes travaux sur ces bassins**

permettent donc de proposer l'hypothèse d'un modèle unique pour ces 3 bassins paléo- à mésoptérozoïques, et d'avancer vers l'établissement d'un modèle métallogénique contraint dans le temps et l'espace pour les gisements de type discordance.

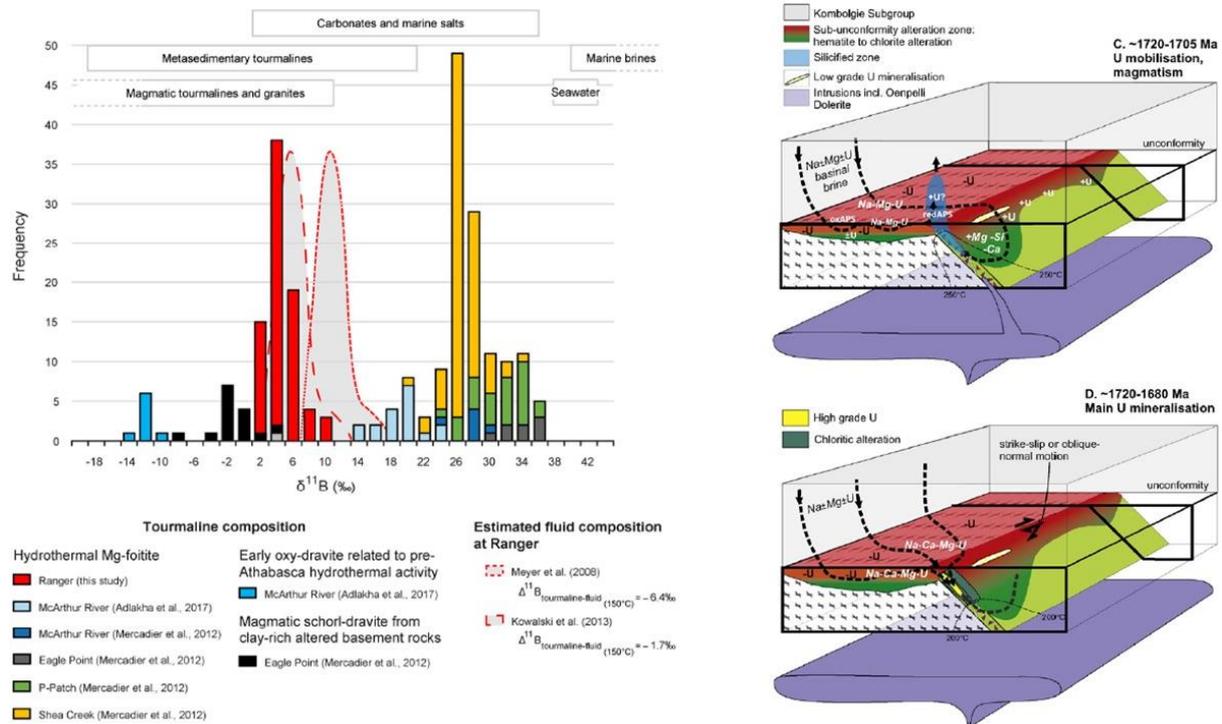


Figure 28 : Gauche : histogramme des compositions isotopiques du bore des tourmalines hydrothermales (Mg-foitite) associées aux minéralisations uranifères dans le gisement de type discordance de Ranger, localisé au Nord du bassin paléo- à mésoptérozoïque de McArthur en Australie (Gigon, Skirrow, Harlaux, Richard, Mercadier et al., 2018, Minerals). Ces données (rouge) sont comparées aux Mg-foitites des gisements de type discordance du bassin d'Athabasca. Les valeurs isotopiques permettent de proposer le modèle suivant : les saumures sodi-calciques évaporitiques initialement riches en Mg et B avec une signature $\delta^{11}\text{B}$ très positive lessive du bore du socle (signature $\delta^{11}\text{B} \sim 0\text{‰}$), ce qui explique les valeurs intermédiaires mesurées dans les tourmalines et qui corrobore le modèle que nous avons proposé pour la formation du gisement de Ranger (Skirrow, Mercadier et al., 2016, Ore Geology Reviews, 76, 463-503). B : Modèle proposé pour le gisement de Ranger (Skirrow, Mercadier et al., 2016, Ore Geology Reviews, 76, 463-503), avec focalisation sur les processus post-bassin (voir Skirrow, Mercadier et al., 2016, Ore Geology Reviews, 76, 463-503 pour l'histoire pré-bassin). Les minéralisations de type discordance se forment entre 1720 et 1680 Ma par circulation de saumures évaporitiques à l'interface bassin/socle et dans les structures du socle. Ces circulations sont contrôlées par une réactivation tectonique probablement associée à un magmatisme régional et à des silicifications. La récurrence de ces épisodes de réactivation des structures au cours du temps permettant les interactions saumures/socle à l'origine de la formation des minéralisations.

Outre les zones précédemment étudiées des bassins d'Athabasca, du Thelon et de McArthur, des minéralisations en uranium sont connues dans le bassin des Otish au Canada ainsi que dans la partie Sud du bassin de McArthur (zone de Westmorland). Un résultat important de nos travaux sur ces minéralisations a été de démontrer que **certaines des minéralisations d'uranium des bassins paléo- à mésoptérozoïques ne sont pas de type discordance**. Des variations des systèmes hydrothermaux minéralisateurs existent ainsi au sein de ces bassins, comme entre les zones nord et sud du bassin de McArthur (Gigon, Mercadier et al., 2021, Mineralium Deposita). Les fluides minéralisateurs dans la zone de Westmorland sont là aussi des saumures évaporitiques mais la minéralogie et les compositions chimiques des oxydes d'uranium indiquent des conditions physico-chimiques différentes de celles actives au Nord du bassin, avec en particulier l'absence du metasomatisme Mg-B typique des gisements de type discordance, et des températures plus élevées (Figure 29). Même si les premières minéralisations sont contemporaines dans les deux zones du bassin (1680 Ma, Polito et al., 2004 ; 2005a, 2005b), les contrôles sont différents avec un gradient géothermique régional plus élevé au Sud dû à un épisode volcanique dont les dykes dans le bassin ont contrôlé les pièges structuraux et chimiques pour la

précipitation des premières minéralisations. Les données géochimiques et isotopiques mesurées sur les différentes générations d'oxydes d'uranium indiquent **une histoire polyphasée, avec une mobilité de l'uranium sur plus de 1,3 milliard d'années suivant des conditions physico-chimiques différentes et avec l'implication de différents fluides** (Gigon, Mercadier et al., 2021, Mineralium Deposita).

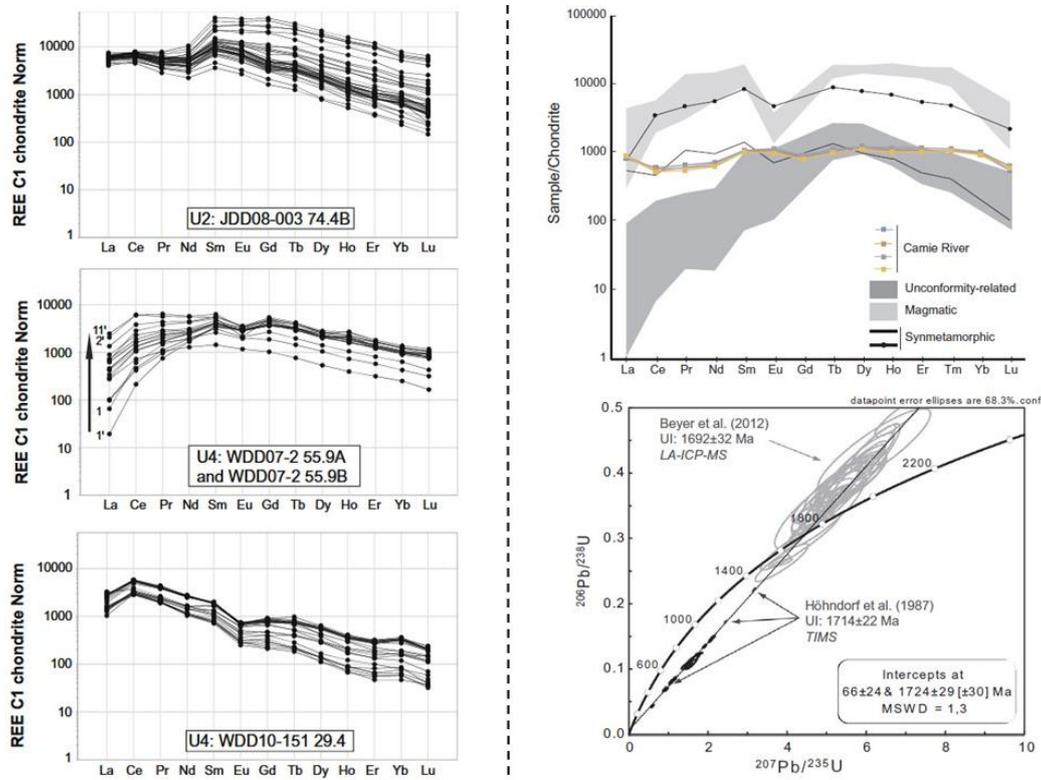


Figure 29 : Gauche : spectres de terres rares de trois types différents d'oxydes d'uranium de la zone de Westmorland (Sud bassin de McArthur, Australie) datés respectivement à 1035 ± 57 Ma, 738 ± 44 Ma et 725 ± 23 Ma. Ces spectres sont différents de ceux des oxydes d'uranium des gisements de type discordance, indiquant des conditions de formation différentes (modifié de Gigon, Mercadier et al., 2021, Mineralium Deposita). Droite : spectres de terres rares et datation U-Pb des d'oxydes d'uranium du gisement de Camie River (bassin des Otish, Canada). Les spectres de terres rares sont différents de ceux des oxydes d'uranium des gisements de type discordance (gris foncé), indiquant des conditions de formation différentes, corroboré par un âge de formation (1724 ± 29 Ma) plus vieux que ceux connus pour les oxydes d'uranium des gisements de type discordance des bassins d'Athabasca, du Thelon et de McArthur (Lesbros-Piat-Desvial, Beaudoin, Mercadier et al., 2017, Ore Geology Reviews, 91, 196-215). Voir « couplage datation isotopique et traçage géochimique » pour plus de détails

Les nouvelles données acquises sur le gisement de Camie River dans le bassin des Otish au Québec, en particulier par datation U-Pb et traçage géochimique in-situ, ont aussi clairement permis de démontrer que ces minéralisations se forment avant et dans des conditions différentes (T plus élevée) de celles des gisements de type discordance (Lesbros-Piat-Desvial, Beaudoin, Mercadier et al., 2017, Ore Geology Reviews, 91, 196-215 ; Figure 29). Cette différence est en partie liée au fait que ce bassin protérozoïque est plus ancien (sédimentation débutant avant 2,1 Ga, Milidragovic et al., 2016) que les bassins paléo- à mésoprotérozoïques dans lesquels les gisements de type discordance se sont formés. Comme dans le cas de la zone de Westmorland, l'implication d'un épisode volcanisme est suspectée. Aucune preuve directe de saumures évaporitiques n'a pu être observée.

Contrairement à ce qui avait été proposé précédemment (Kyser et al., 2000 ; Polito et al., 2005a ; Polito et al., 2011 ; Beyer et al., 2012), nos travaux sur ces deux zones ont permis de démontrer que tous les bassins paléo- à mésoprotérozoïques n'ont pas le même potentiel pour abriter des gisements d'uranium de type discordance. **La formation des gisements d'uranium de type discordance semble se limiter à un seul type de bassins paléo- à mésoprotérozoïques, ceux formés à partir du démantèlement des chaînes de montagne de l'orogène Trans-Hudson, et possiblement seulement dans certaines zones spécifiques de ces bassins.**

Comparaison des systèmes U-Pb-Zn-Cu dans le bassin de McArthur (Australie)

Le bassin paléo-à mésoprotérozoïque de McArthur abrite des minéralisations à uranium dont je viens de parler mais aussi des minéralisations à plomb, zinc et cuivre dans différents gisements, et répartis dans différentes zones géographiques du bassin (Figure 30). Ces minéralisations ont une importance économique de premier ordre avec des gisements de classe mondiale comme le gisement Pb-Zn de McArthur River.

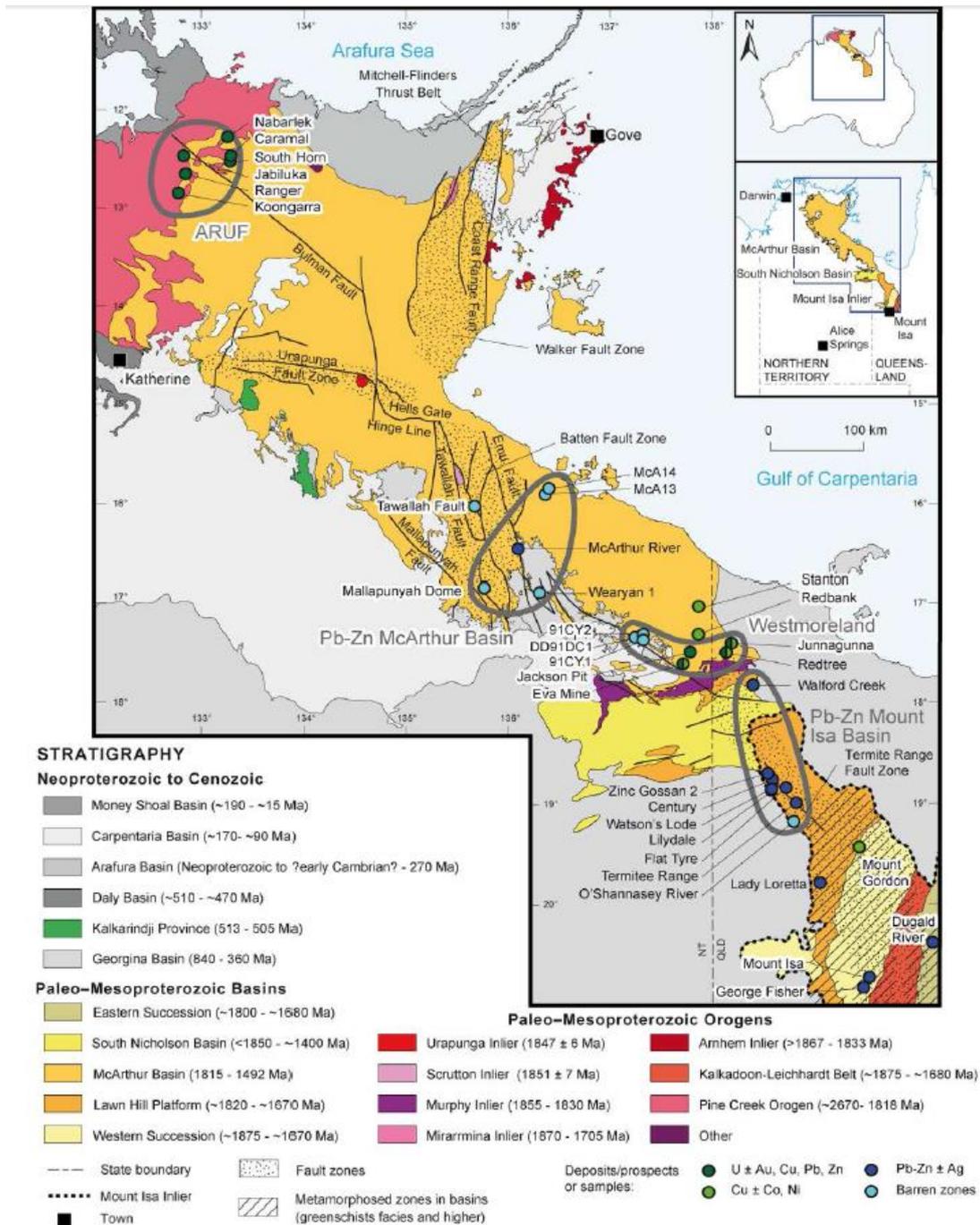


Figure 30 : Carte géologique simplifiée du bassin paléo- à mésoprotérozoïque de McArthur, situé dans la province de Northern Territory en Australie, avec localisation des principaux gisements et prospects (Gigon, 2019). Ce bassin est marqué par la présence de différents types de gisements de métaux : uranium au nord (ARUF) et au sud (Westmorland), plomb-zinc au centre (Pb-Zn McArthur Basin) et cuivre au sud (Stanton et Redbank). Nous avons aussi travaillé sur Walfrod Creek dans le bassin de South Nicholson, qui a l'avantage (comme le bassin de McArthur) de ne pas avoir été métamorphisé contrairement au bassin du Mount Isa (hachuré)

L'objectif de la thèse de J. Gigon était de comparer ces différents systèmes minéralisés pour déterminer les processus géologiques ayant permis la co-existence de ces différents métaux dans ce bassin. **L'un des buts était de définir pourquoi cette co-existence n'est visible que dans ce bassin paléo- à mésoprotérozoïque : pourquoi ne trouve-t-on pas de minéralisations Pb-Zn-Cu dans les bassins d'Athabasca et du Thelon par exemple ?** Ce travail a été effectué en lien avec les services géologiques nationaux (Geoscience Australia) et provinciaux (Northern Territory Geological Survey) australiens avec qui je travaille depuis 2010. J'ai pu organiser deux missions de terrain préparatoire en 2014 et 2015, complétés de deux missions effectués par J. Gigon au cours de sa thèse. Nous avons eu accès à différents sites miniers et d'exploration pour le plomb-zinc, ainsi qu'à la zone minéralisée en uranium de Westmorland dans le Sud du bassin. Des problématiques d'accès aux sites, d'activités des entreprises minières, d'archivage des échantillons de forages historiques et d'acheminement d'échantillons n'ont pu permettre de travailler sur le système cuivre de Redbank. Nous avons pu par contre échantillonner la zone de Walford Creek dans le bassin de South Nicholson plus au Sud, sur laquelle les travaux sont à poursuivre. Les résultats obtenus sur les gisements d'uranium de la zone de Westmorland ont été présentés dans la partie précédente. Concernant les gisements Pb-Zn, l'objectif prioritaire de cette thèse était de mieux comprendre le fonctionnement du système fluide, en particulier de définir le type de fluides minéralisateurs (saumures identiques à celles des gisements d'uranium ?), les conditions P-T et physico-chimiques de formation ainsi que d'apporter des contraintes d'âge sur ce système pour définir si les événements à l'origine des gisements Pb-Zn sont temporellement connectés à ceux formant les minéralisations uranifères et s'ils ont eu une histoire polyphasée telle que définie pour les gisements d'uranium.

Les premières observations sur le terrain et au laboratoire à partir des échantillons ont montré que l'analyse directe des inclusions fluides est beaucoup plus complexe que supposé du fait de l'absence de minéraux propices. La datation directe est elle aussi difficile, même in-situ, du fait de l'absence ou très petite taille de phases datables par U-Pb par exemple (de ce point vue, cet objectif de datation est à reprendre dans le contexte des dernières avancées que nous avons réalisées à ce sujet (voir partie datation des gisements d'uranium de type discordance p. 80)). Nous avons donc décidé d'orienter nos travaux sur l'analyse in-situ des porteurs de métaux (galène et sphalérite) pour mesurer les rapports isotopiques du plomb et les compositions chimiques (éléments mineurs et traces) au sein des gisements mais aussi entre différents sites minéralisés grâce à nos capacités in-situ microsonde ionique et LA-ICP-MS. Pour ce faire, différentes cibles de la zone de Batten Fault ont été choisies avec des teneurs et tonnages en plomb et zinc très différents : le gisement géant de McArthur River, le gisement de Myrtle et le prospect faiblement minéralisé de Caranbirini sur la faille de Emu, structure principale de cette zone (Gigon, 2019). **Le but était de définir si des signatures géochimiques et/ou isotopiques différentes expliquent les variations des teneurs et tonnages en métaux trouvées des ces zones.**

Gisement de McArthur River: grâce à l'utilisation de la microsonde ionique Cameca 1280-HR2 au CRPG équipée de la nouvelle source ionique radio fréquence, nous avons mesuré pour la première fois à haute précision les rapports isotopiques du plomb à l'échelle des galènes individuelles dans le gisement de McArthur River (Gigon, Deloule, Mercadier et al., 2020, *Geology*, 48, 478-482). Contrairement aux analyses bulk par TIMS précédemment réalisées, l'analyse des différents horizons minéralisés de la mine de McArthur River montre que deux sources de métaux étaient impliquées dans la formation de ce gisement vers 1640 Ma (Figure 31). Les modélisations des fractionnements isotopiques du plomb entre réservoirs du manteau et de la croûte démontrent que les roches felsiques du socle et le bassin sédimentaire ont été les principales sources lessivées par les fluides minéralisateurs. **La conclusion de notre travail est que le lessivage des métaux de plusieurs sources pourrait être une clé pour l'accumulation de tonnages exceptionnels dans ce gisement** (Gigon, Deloule, Mercadier et al., 2020, *Geology*, 48, 478-482).

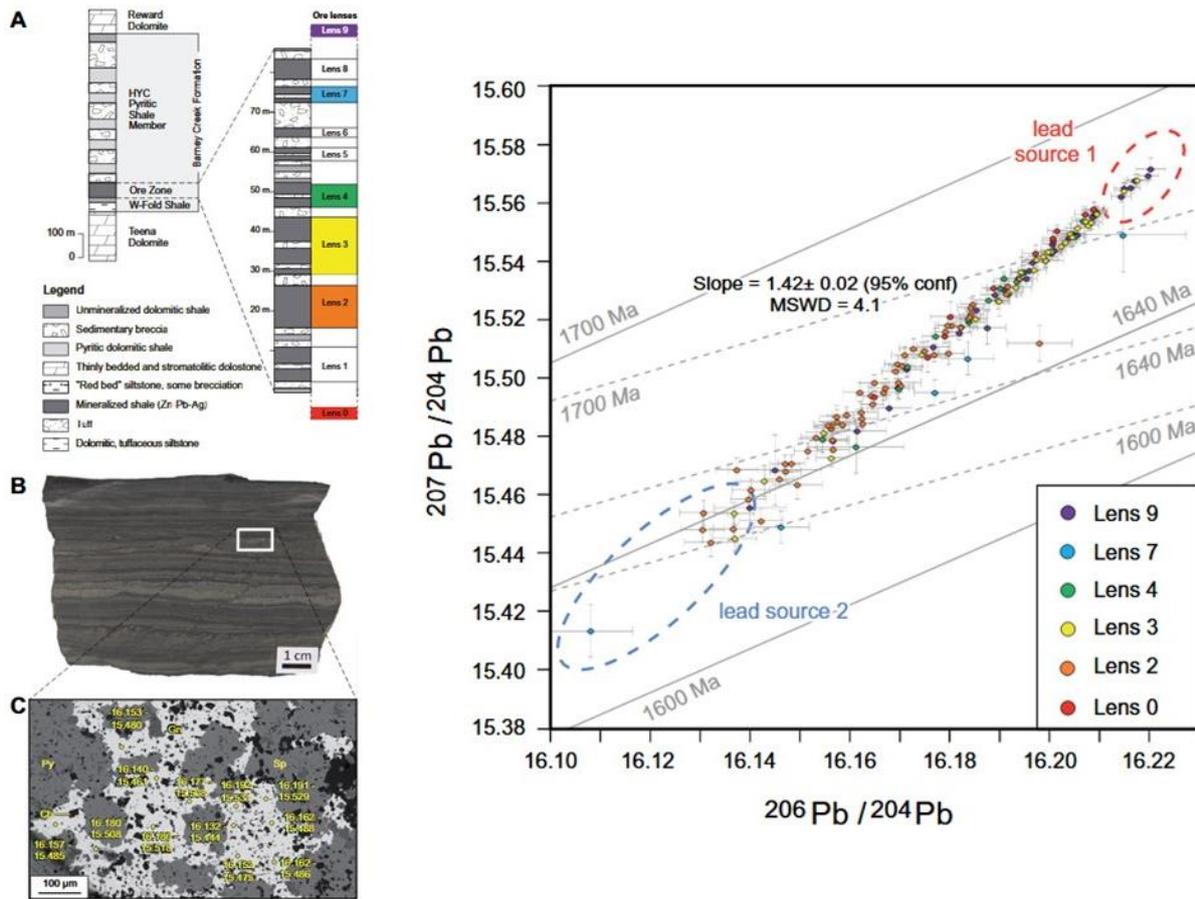


Figure 31 : Gauche : colonne stratigraphique pour le gisement Pb-Zn de McArthur River (A) et exemple de minéralisation (B). Les galènes et sphalérites formant cette minéralisation sont très finement cristallisées, nécessitant l'utilisation d'un instrument de type microsonde ionique pour leur analyse individuelle avec un diamètre de 20 μm (C). Droite : composition isotopique en plomb pour les galènes des différentes lentilles minéralisées du gisement de McArthur River. Toutes les données s'alignent sur une droite dont les extrémités correspondent aux deux sources de plomb impliquées (lead source 1 et 2 ; Gigon, Deloule, Mercadier et al., 2020, *Geology*, 48, 478-482)

Etude multi-sites : Nous avons appliqué une stratégie similaire aux autres zones minéralisées en Pb-Zn, en y ajoutant l'analyse des éléments mineurs et traces par LA-ICP-MS dans les galènes et sphalérites. Les résultats de ce travail sont présentés dans la thèse de J. Gigon et font l'objet d'un manuscrit en finalisation. Les résultats montrent qu'au moins cinq sources de plomb de trois âges différents ont été lessivées entre 1640 et 1300 Ma pour former les minéralisations présentes (Figure 32). Ces gisements de McArthur River et Myrtle se forment ensemble à 1640 Ma à partir des deux mêmes sources de plomb et dans des gammes de températures similaires (225-150°C) pour les premiers stades de minéralisations. Les zones de Caranbirini et de Walford Creek sont marquées par des histoires différentes et plus complexes, avec des remobilisations (dont à 1300 Ma), des sources de plomb multiples et des températures de cristallisation des galènes plus faibles (Figure 32). Cette différence est potentiellement un marqueur des réactivations multiples qui ont affecté les failles majeures localisées à proximité (faille d'Emu pour Caranbirini par exemple) pendant cette période et qui ont entraîné de multiples circulations fluides.

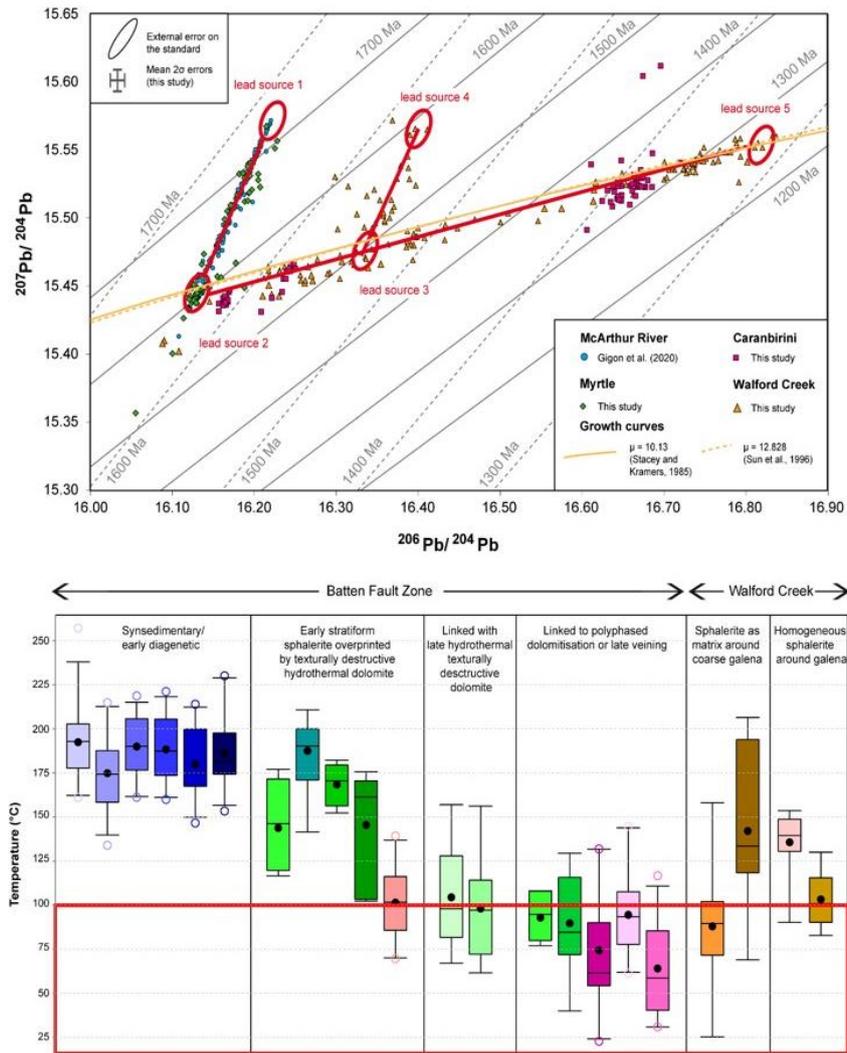


Figure 32 : Haut : rapports isotopiques du plomb mesurés dans les galènes de McArthur River, Myrthe, Caranbirini et Walford Creek (bassins de McArthur et South Nicholson, Australie). Les signatures isotopiques sont différentes entre sites, avec des mélanges d’au moins cinq sources de plomb différentes d’âges différents. Bas : températures estimées pour la cristallisation des sphalérites de McArthur River (bleu), Myrtle (vert), Caranbirini (rose) et Walford Creek (brun), calculées à partir de l’équation de Frenzel et al. (2016). Les températures sous la courbe de calibration de l’équation sont incluses dans le rectangle rouge. Les températures sont différentes entre sites mais aussi entre les différentes générations de sphalérite d’un même site, indiquant que les conditions physico-chimiques de précipitation des galènes ont varié au sein de la zone d’étude.

Nos données montrent que les systèmes minéralisés Pb-Zn du bassin de McArthur et de South Nicholson ont eu une histoire pluri-phasée sur plus de 250 Ma et avec des conditions physico-chimiques variables. Un tel comportement les rapproche en ce sens des gisements d’uranium des zones Nord et Sud du bassin de McArthur qui sont eux aussi marqués par une histoire pluri-phasée, mais sur des durées plus longues (voir plus haut). Un point de convergence majeur est que ces gisements Pb-Zn et U se forment pendant la même période comprise entre 1680 et 1640 Ma (Skirrow, Mercadier et al., 2016, *Ore Geology Reviews*, 76, 463-50 ; Clauer, Mercadier et al., 2015, *Precambrian Research*, 269, 107-121 ; Polito et al., 2004 ; 2005a ; 2005b ; Leach et al., 2005), bien que les difficultés actuelles à dater précisément ces systèmes ne permettent de dire si leur formation est synchrone (voir partie datation des gisements d’uranium de type discordance p. 80). Les données de salinité et de température d’homogénéisation des inclusions fluides de ces deux systèmes sont identiques, avec la présence d’un fluide de haute salinité de type saumures et d’un fluide non salé qui se mélange dans des conditions anisothermes (Figure 33).

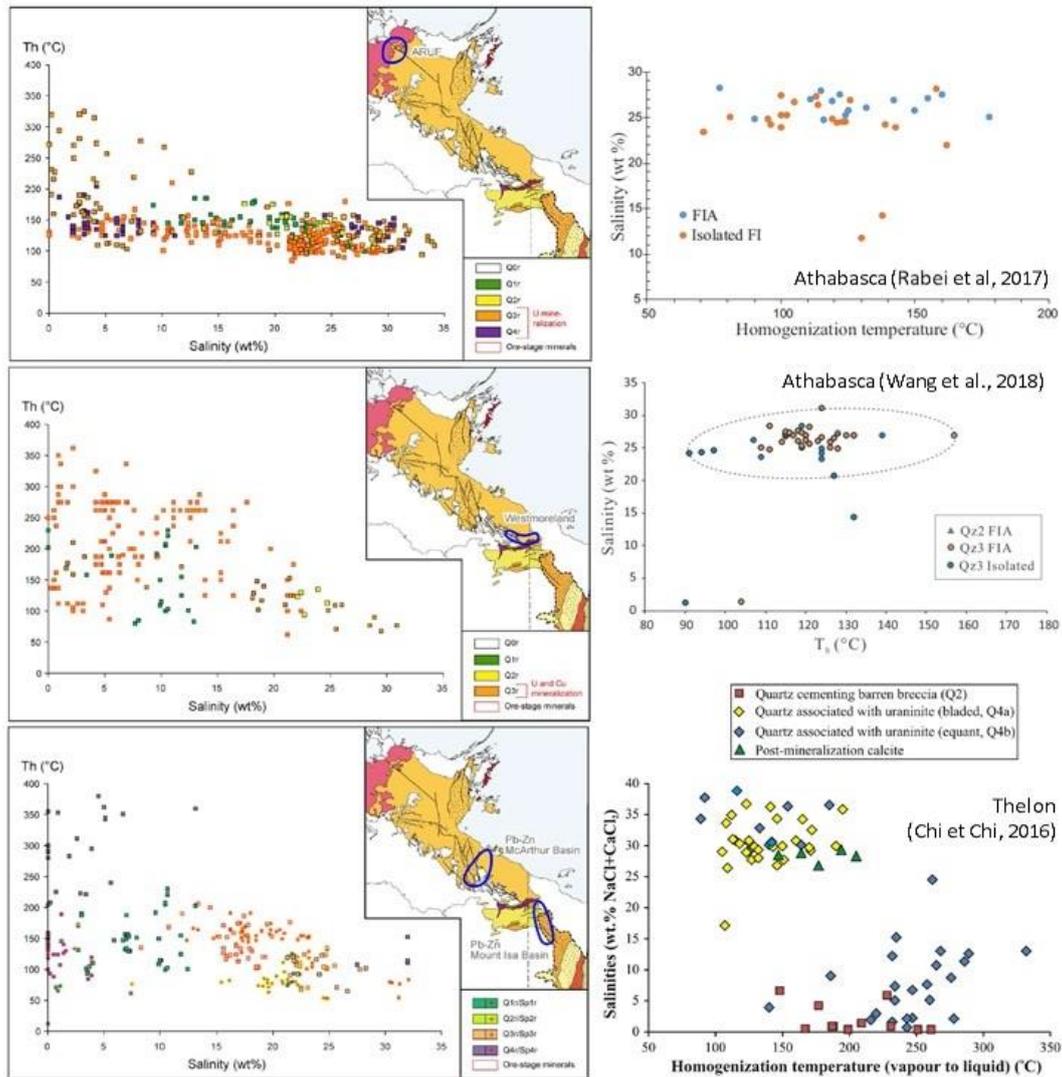


Figure 33 : Gauche : Compilation des données salinité – température d’homogénéisation mesurées pour les inclusions fluides piégées dans les minéraux hydrothermaux des gisements de plomb-zinc (en bas) et des gisements d’uranium du Nord (ARUF, en haut) et du Sud (Westmorland, milieu) du bassin de McArthur (données de littérature compilées dans Gigon (2019)). Les données sont identiques pour ces deux types de gisements et pour ces trois zones, avec en particulier l’implication de saumures de bassin. Droite : données salinité- température d’homogénéisation mesurées pour les inclusions fluides piégées dans les minéraux hydrothermaux de la Maw Zone (bassin d’Athabasca, en haut) et du gisement de Phoenix (bassin d’Athabasca, milieu), ainsi que pour le gisement de Bong (bas, bassin du Thélon)

Les mêmes types de fluides, dont une saumure de bassin, forment tous ces gisements U-Pb-Zn-Cu du bassin de McArthur, dans une fourchette temporelle encore à affiner comprise entre 1680 et 1640 Ma. Dans l’état actuel des connaissances, il peut être proposé que cette saumure soit du même type que celles définies dans les gisements d’uranium de type discordance des bassins d’Athabasca et du Thélon. Aucun fluide peu salé n’a été observé dans le bassin d’Athabasca, alors que c’est le cas dans le bassin du Thélon (Figure 33) mais son implication dans le bassin de McArthur expliquerait la précipitation de Pb et Zn à partir de la saumure par destabilisation des complexes chlorurés (Huston et al., 2006 ; Southgate et al., 2006).

Etude d’autres bassins paléo- à mésoprotérozoïques reliques : vers la vision megabassin

Comme indiqué précédemment, l’un des objectifs de mes travaux est d’étudier les bassins paléo- à mésoprotérozoïques à l’échelle du supercontinent Columbia pour comprendre la dynamique globale de ces systèmes. Une des hypothèses avancées est que les différents bassins aujourd’hui visibles, tels que

les bassins d'Athabasca, de Thelon ou de McArthur, faisaient partie d'un megabassin sédimentaire couvrant une grande partie de ce supercontinent Columbia (Furlanetto et al., 2016 ; Figure 11). **Dans cette configuration, des systèmes hydrothermaux de grande ampleur auraient pu fonctionner dans ce megabassin et former des minéralisations U-Pb-Zn-Cu comme aujourd'hui observées dans les bassins reliques**, mais aussi dans beaucoup d'autres endroits couverts à cette époque par ce mégabassin. Mes travaux des dernières années confirment que des systèmes hydrothermaux du même type ont été actifs dans trois possibles vestiges de ce mégabassin : bassin d'Athabasca et du Thelon au Canada et de McArthur en Australie. Ces gisements se sont formés grâce à la présence d'une même saumure de bassin sodique formée initialement par évaporation en surface d'une eau de mer paléoprotérozoïque et l'initiation de ces systèmes est liée à des réactivations tectoniques de structures du socle en contexte post-bassin. En ce sens, l'hypothèse d'un même megabassin est plausible. La fenêtre temporelle pour la formation de ces gisements est pour l'instant mal contrainte (âge distribués entre 1680 et 1500 Ma pour les premières minéralisations), et il n'est pas possible de définir une quelconque synchronicité à l'échelle du mégabassin. Ces zones sont affectées de multiples réactivations tectoniques sur plusieurs centaines de millions d'années, remettant en circulation les saumures et remobilisant en partie les métaux. Les gisements d'uranium de type discordance se forment dans des conditions P-T et d'interactions fluide-roche similaires (à l'exception du Sud du bassin de McArthur ; Gigon, Mercadier et al., 2021, Mineralium Deposita). Les données P-T entre gisements Pb-Zn et U sont proches mais significativement différentes, indiquant des conditions de précipitation diverses entre les zones étudiées possiblement dues à des épaisseurs sédimentaires différentes pour ces zones du possible mégabassin. Des épisodes volcaniques localisés pourraient expliquer les températures élevées mesurées dans certaines zones (Westmorland) et indiqueraient des conditions géodynamiques spécifiques. Les minéraux accompagnateurs des métaux sont différents à cause des conditions P-T variables et de nature des roches avec lesquelles les saumures interagissent.

Les échelles travaillées pour cette comparaison ont majoritairement été celles des gisements, et peu de données sont disponibles quant aux âges et conditions de fonctionnement de possibles systèmes hydrothermaux à saumures hors des minéralisations connues, bien que ces informations permettraient d'avancer sur la problématique mégabassin. **A partir de ce constat, j'ai lancé depuis 2013 un programme de recherche visant à étudier à plus large échelle cette hypothèse megabassin en collaboration avec le service géologique du Canada**, et en particulier Rob Rainbird (sédimentologue spécialiste des bassins anciens), Charlie Jefferson (métallogéniste) et William Davis (géochronologue). L'objectif est d'étudier des échantillons en provenance de différents bassins reliques canadiens hors de toutes zones minéralisées: Thelon (nos données proviennent des zones minéralisées de Kiggavik qui sont localisées au sud du bassin, voir plus haut), Hornby Bay et Elu (Figure 11), et d'y chercher des marqueurs possibles de systèmes hydrothermaux minéralisateurs à partir de l'analyse de la minéralogie ou des inclusions fluides potentiellement piégées. J'ai échantillonné les collections historiques du service géologique du Canada qui ont été étudiées en 2015 et 2016 par plusieurs étudiants en Master1 à l'Université de Lorraine (voir Curriculum Vitae et informations administratives). A partir d'une sélection d'échantillons représentant la plus grande diversité spatiale possible, nous avons établi les séquences paragenétiques et les premières observations de phases diagénétiques et/ou hydrothermales (quartz, carbonates ou apatite par exemple) dans lesquels des inclusions fluides ont été recherchées. Afin de compléter cet échantillonnage, j'ai participé à une mission d'échantillonnage sur le bassin de Hornby Bay avec le Service Géologique du Canada en juillet 2017 (Figure 8), me permettant d'échantillonner différents niveaux stratigraphiques et différentes localisations spatiales.

Parmi l'ensemble des échantillons étudiés, des échantillons situés à la discordance bassin/socle de certaines zones de ces trois bassins ont des marqueurs de processus diagénétiques à hydrothermaux (Figure 34), avec en particulier des minéraux argileux type illite mais aussi des phosphates (APS) qui sont des marqueurs minéraux typiques des gisements de type discordance (Gaborreau et al., 2005 ; 2007). Les quartz détritiques sont entourés de surcroissances dans lesquelles des inclusions fluides abritant potentiellement des saumures sont présentes. **Ces premiers travaux montrent donc que les bassins de Hornby Bay, de Elu et du Thelon présentent des signatures diagénétiques/hydrothermales qui pour certaines zones sont tout à fait similaires à celles associées aux gisements d'uranium de type discordance d'Athabasca, de McArthur ou du Thelon.**

Ces données préliminaires indiquent donc que ces bassins ont pu être le lieu de circulations de saumures de bassin et potentiellement, si les ingrédients étaient présents, du développement de systèmes hydrothermaux débouchant sur la formation de gisements de métaux.

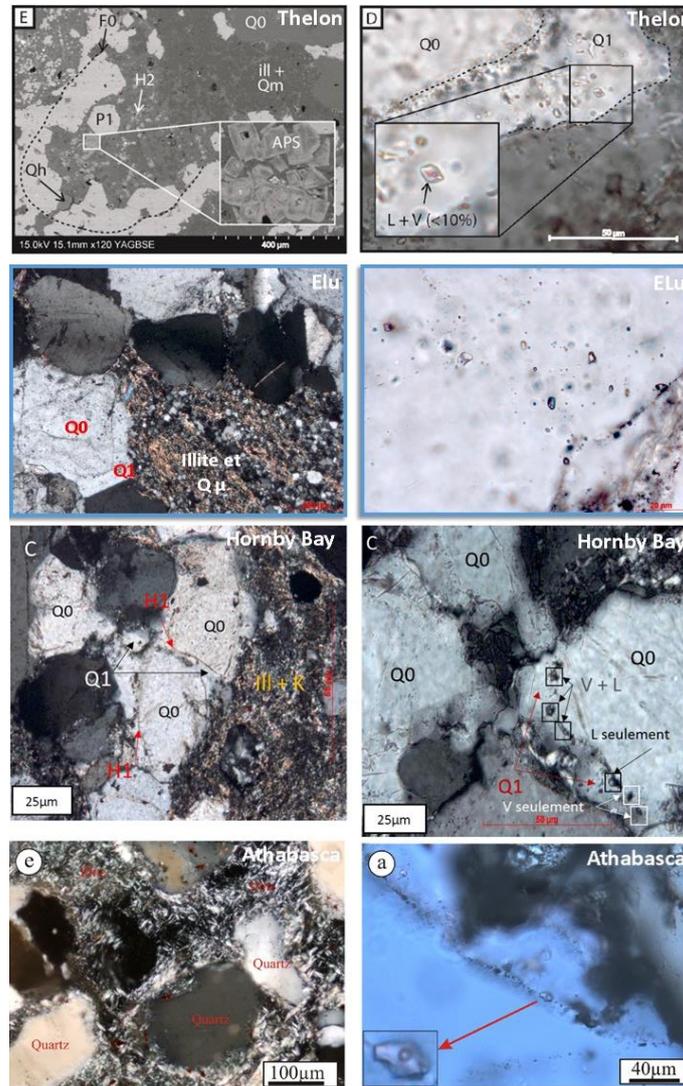


Figure 34 : observations microscopiques pour les échantillons du bassin du Thelon (1^{ère} ligne) et d'Elu (2^{ème} ligne) et d'Hornby Bay (3^{ème} ligne), tous les trois situés au Canada, et comparaison avec le bassin d'Athabasca (bas, hors zones minéralisées). Les échantillons présentent différents marqueurs diagénétiques/hydrothermaux tels que des minéraux argileux (illite) ou phosphatés (APS) et des surcroissances de quartz (Q1) contenant des inclusions fluides avec des rapports vapeur/liquide variables s'apparentant à des saumures de bassin. La minéralogie et les inclusions fluides pour ces trois bassins sont très similaires à celles observées dans le bassin d'Athabasca hors de toute minéralisation

Malgré l'intérêt de ces résultats préliminaires, les travaux sur ces trois bassins se sont rapidement arrêtés pour cause d'absence de financements. Une étude sur le bassin de Hornby Bay a néanmoins pu être faite par un master 2 en 2017 (M. Quessandier). Nous avons décidé en outre avec Orano et le Service Géologique du Danemark de travailler sur le bassin de Thulé au Groenland. Des travaux de reconnaissance ont été réalisés sur ce bassin au cours de mission de terrain par le Service Géologique du Danemark dans les années 80 et 90, et nous laissent penser que ce bassin peut être une relique d'un bassin paléo- à mésoprotérozoïque. L'appartenance de ce bassin au même mégabassin abritant les bassins d'Athabasca, du Thelon et de McArthur est peu probable vu sa localisation géographique, mais il aurait pu appartenir à un autre mégabassin incluant d'autres bassins sédimentaires au Groenland et au Nord du Canada (Figure 8). J'ai sélectionné les échantillons au Danemark en ciblant en priorité les niveaux sédimentaires au contact avec le socle cristallin. Ce travail a été réalisé par une étudiante en

Master 2 (E. Bou). La méthodologie d'étude de ces deux bassins a été similaire, se basant sur celle proposée pour l'étude initiale des bassins d'Elu, Hornby Bay et McArthur. Ce socle méthodologique a été complété par des analyses chimiques des minéraux diagénétiques/hydrothermaux par microsonde électronique, des mesures de l'isotopie oxygène des quartz hydrothermaux par microsonde ionique et l'analyse des inclusions fluides par microthermométrie et spectroscopie Raman.

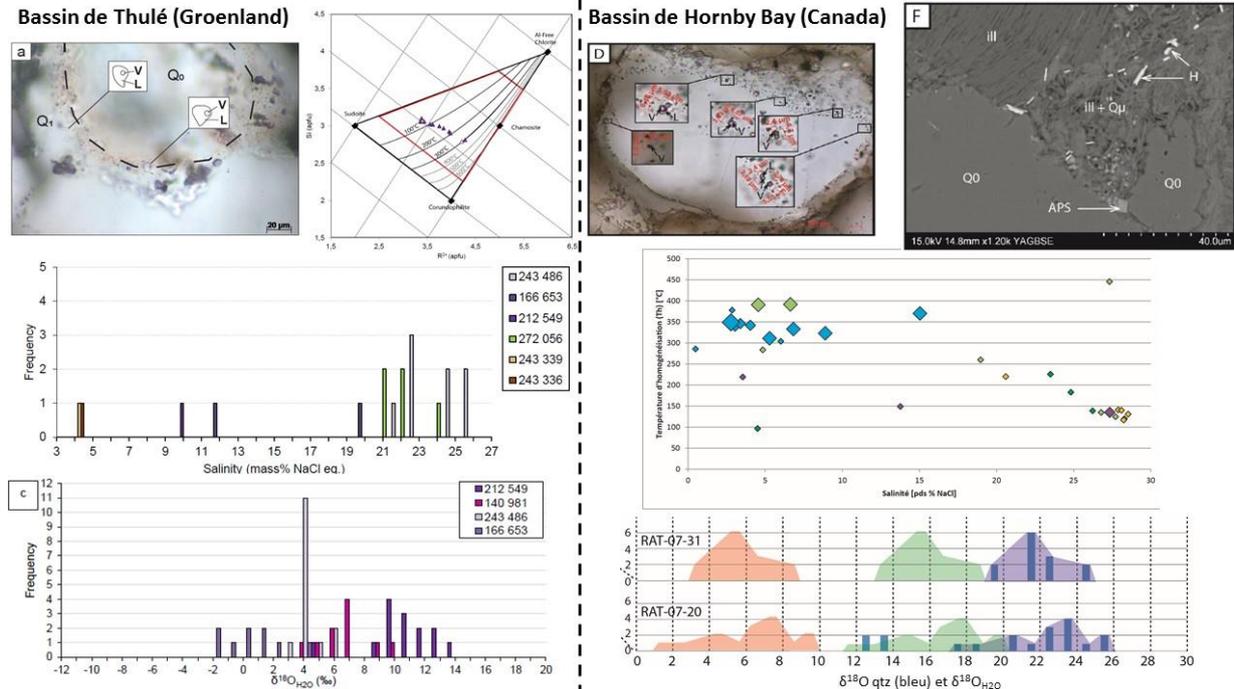


Figure 35 : Résultats des travaux sur l'étude des formations sédimentaires au contact avec le socle pour les bassins de Thulé (Groenland, gauche) et de Hornby Bay (Canada, droite). Gauche : Certains échantillons de Thulé ont des quartz détritiques (Q0) entourés de quartz diagénétiques/hydrothermaux (Q1) dans lesquels des inclusions fluides sont piégées (haut gauche). Des minéraux hydrothermaux type chlorite ont été détectés, pour lesquels les géothermomètres indiquent des températures de cristallisation entre 100 et 200°C (haut droite). Les inclusions fluides ont des salinités variables mais avec une proportion dominante de salinité élevée (>20 pds. % NaCl ; au centre) typique de saumure. Les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau en équilibre avec les quartz hydrothermaux s'étalent sur une bande large comprise entre -2 et 14‰ (en bas, températures des chlorites et d'homogénéisation des inclusions fluides utilisées). Droite : la majorité des échantillons de Hornby Bay est marquée par des surcroissances de quartz diagénétiques/hydrothermaux entourant les quartz détritiques (haut gauche). Ces surcroissances sont accompagnées dans certains échantillons d'autres minéraux diagénétiques/hydrothermaux de type illite, hématite ou APS (haut droite). Les données microthermométriques sur inclusions fluides indiquent la présence de deux types de fluides se mélangeant : une saumure de haute salinité et température d'homogénéisation vers 150°C, et un fluide peu salé avec une température d'homogénéisation vers 350°C (milieu). Les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau en équilibre avec les quartz hydrothermaux (valeurs entre 12 et 26‰, barres bleues) s'étalent sur une bande large comprise entre 1 et 10‰ (température de 150°C, rose) ou entre 12 et 20‰ (température de 350°C, vert).

Ces deux études ont donc permis d'identifier des secteurs de ces bassins avec des indices de circulation de saumures de bassin (Figure 35). Ces indices sont la présence d'inclusions fluides de forte salinité dans des surcroissances de quartz, ainsi que des minéraux diagénétiques et/ou hydrothermaux de type argile (illite, chlorite), hématite ou phosphates. Un fluide peu salé marqué par des températures plus élevées est présent dans la majorité des échantillons, comme aussi observé pour les bassins de McArthur ou du Thélon par exemple (Figure 33). Les températures de circulation de ces saumures sont comprises entre 100 et 220 °C pour Thulé et vers 150°C pour Hornby Bay, assez similaires à celles définies pour les gisements d'uranium de type discordance pour les bassins d'Athabasca, du Thélon et de McArthur. Les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ des fluides en équilibre avec les saumures s'étalent entre -2 et 14 ‰ pour Thulé et entre 1 et 10‰ pour Hornby Bay, ce qui n'est pas très contraignant mais en accord avec des fluides de type saumures de bassin. Ces travaux exploratoires sur des bassins encore non étudiés ont donc apporté des premières contraintes quant au fonctionnement de ces bassins. Les saumures définies dans les bassins de Hornby Bay et de Thulé ont des caractéristiques

physico-chimiques identiques aux saumures sodiques des bassins d'Athabasca et du Thelon hors des zones minéralisées (Figure 36). Ce résultat indique que les bassins de Thulé et de Hornby Bay ont abrité au cours de leur évolution des saumures de bassin en tout point similaire (sur la base des données jusqu'ici acquises) aux saumures sodiques des bassins d'Athabasca, du Thelon et de McArthur, saumures qui ont été à l'origine de fluides minéralisateurs. Considérant ce seul critère, les bassins du Thulé et de Hornby Bay pourraient abriter des gisements de métaux. Certains marqueurs minéraux corroborent cette hypothèse.

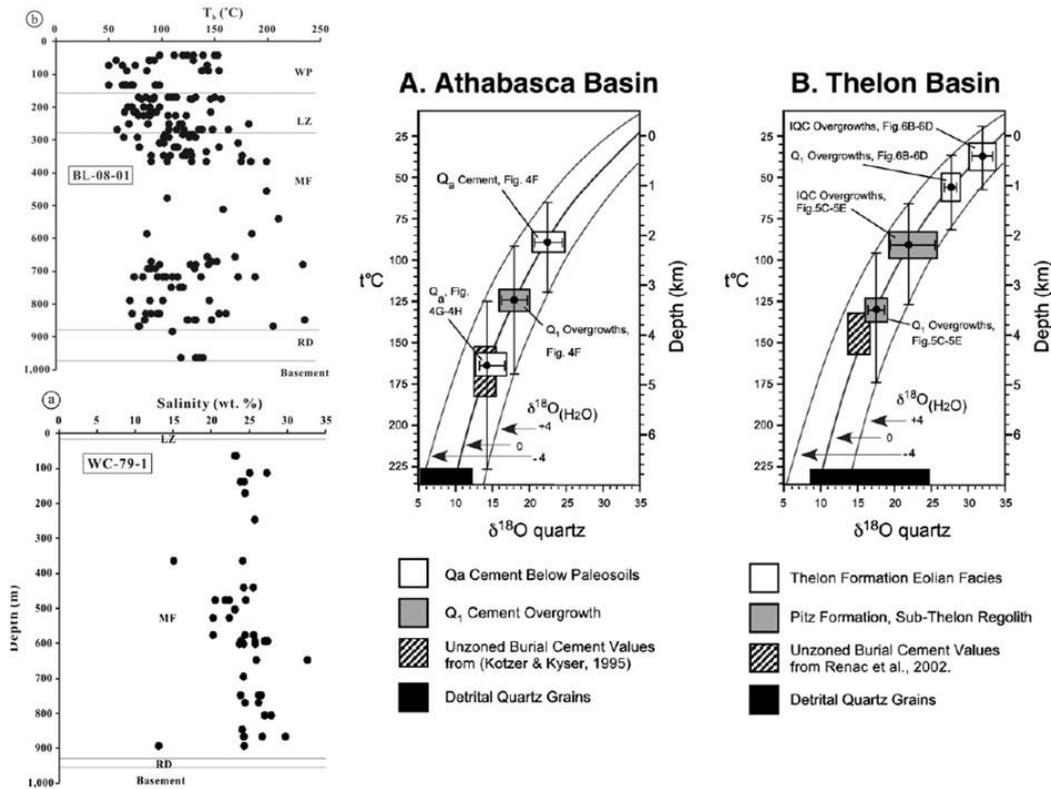


Figure 36 : données mesurées pour les saumures sodiques et les quartz diagénétiques/hydrothermaux des bassins d'Athabasca et du Thelon, hors de toute zone minéralisée. Gauche : températures d'homogénéisation (haut) et salinités (bas) mesurées pour des inclusions fluides piégées dans des surcroissances de quartz le long d'un forage recoupant les différentes formations sédimentaires du bassin d'Athabasca hors de toute minéralisation (Chu et Chi, 2016). Droite : valeurs $\delta^{18}O$ pour les différentes générations de quartz des bassins d'Athabasca et du Thelon, hors de toutes zones minéralisées (Hiatt et al., 2007)

Les résultats obtenus sur ces différents bassins canadiens et du Groenland sont prometteurs mais préliminaires, du fait de l'étude d'un nombre d'échantillons limité, de la représentativité spatiale limitée (en particulier l'absence de forage) et d'analyses à conforter. A défaut d'un étudiant en thèse sur le sujet (pour lequel je n'ai pas encore pu trouver un financement), ce travail pourrait être poursuivi par un étudiant en Master2, avec un objectif d'identification des phases possiblement datables et d'analyse des inclusions fluides par d'autres méthodes (LA-ICP-MS pour mesurer la chimie détaillée des fluides par exemple, dont les concentrations en métaux).

Une perspective d'intérêt pour continuer à pister l'extension possible des mégabassins et de leurs systèmes hydrothermaux est l'étude du socle affleurant entre les vestiges des bassins encore existant à l'actuel. Si des bassins sédimentaires paléo- à mésoprotérozoïques existaient au-dessus de ces roches de socle et que des systèmes hydrothermaux se soient développés à l'interface bassin-socle, des traces de circulations de saumures de bassin dans le socle doivent être encore visibles à l'actuel. Ces traces sont probablement surtout présentes dans les structures, sous forme par exemple de plans d'inclusions fluides à saumures, d'altération hydrothermale typique (illite et chlorite) ou de propriétés pétrophysiques spécifiques (perméabilité ou porosité). Ces structures peuvent être localisées à première

ordre par géophysique aéroportée ou de terrain. L'étude des marqueurs de circulation de saumures nécessitera par contre des échantillonnages possiblement spécifiques par forage puisque les conditions d'affleurement et les moraines et tillites recouvrant le socle limite les travaux sur affleurements. Nous réfléchissons actuellement avec Orano et le Service Géologique Canadien pour déterminer des zones tests.

La problématique de la datation des gisements d'uranium de type discordance

Problématique

J'ai voulu inclure dans cette thématique une partie terminale sur la problématique de la datation des gisements d'uranium de type discordance et des pistes méthodologiques que j'ai testées ces dernières années ou que je souhaite tester dans le futur pour progresser sur ce point. La datation est un axe majeur de recherche sur les gisements de métaux, car permettant de définir le cadre temporel et la durée des processus à l'origine des minéralisations. C'est donc naturellement que les approches de datation ont été appliquées aux bassins paléo- à mésoprotérozoïques et aux gisements qu'ils abritent, avec historiquement pour les gisements d'uranium deux méthodes principales : la datation U-Pb des oxydes d'uranium et la datation des argiles via les méthodes basées sur l'argon (K-Ar et Ar-Ar). L'utilisation de ces méthodes en roche totale (dissolution de la phase d'intérêt avant mesure isotopique) a initialement permis de définir un cadre temporel de premier ordre pour ces systèmes hydrothermaux anciens et de proposer l'intervention de plusieurs épisodes de circulations fluides au sein de ces bassins depuis leur dépôt jusqu'à l'actuel (Clauer et al., 1985 ; Bray et al., 1987 ; Carl et al., 1992 ; Philippe et al., 1993 ; Kotzer et al., 1993 ; Fayek et al., 1997). **L'utilisation des systèmes isotopiques basés sur le plomb et l'argon est néanmoins problématique dans ces contextes car ils sont facilement perturbables dans des gisements marqués par de multiples épisodes de circulations fluides depuis le dépôt des premières minéralisations.** Du fait de cette problématique, les interprétations proposées des données U-Pb sur oxydes d'uranium, dans la majorité des cas discordantes à fortement discordantes, sont encore aujourd'hui débattues par les différentes équipes travaillant sur ces gisements et aucun consensus n'a pu jusqu'ici être atteint, que ce soit sur les possibles synchronicités de formation des gisements au sein d'un même bassin ou entre reliques sédimentaires d'un même potentiel mégabassin.

Les améliorations technologiques réalisées ces dernières années ont permis la diminution des volumes de matériel sur lesquels les géochronomètres isotopiques peuvent être appliqués, en particulier grâce à l'avènement du prélèvement in-situ par microsonde ionique et LA-ICP-MS (Holliger, 1988 ; Fayek et al., 2002a ; 2002b ; Chipley et al., 2007 ; Alexandre et al., 2009 ; Cloutier et al., 2011). Cette opportunité a ouvert de nouvelles possibilités pour des applications mieux contrôlées de la géochronologie sur minéraux zonés ou altérés, cas typiques des gisements hydrothermaux. Les avancées technologiques ont aussi favorisé une acquisition de données beaucoup plus rapide permettant d'augmenter le nombre de données acquises et d'y appliquer des filtres mathématiques pour statistiquement les traiter. En complément des géochronomètres U-Pb, Ar-Ar et K-Ar, des tentatives d'applications d'autres géochronomètres sur argiles et oxydes d'uranium ont été aussi réalisées (Sm-Nd et Rb-Sr ; Carl et al., 1992 ; Maas, 1989 ; Maas et McCulloch, 1990) sur des échantillons néanmoins peu caractérisés et avec des quantités nécessaires par analyse entraînant l'analyse de plusieurs générations d'oxydes d'uranium par exemple. Les âges proposés sont néanmoins dans la gamme de ceux basés sur le plomb ou l'argon, démontrant la pertinence de ces systèmes et leur applicabilité potentielle, mais avec des marges d'erreur tellement importantes du fait des limitations analytiques passées et de préparation que ces géochronomètres n'ont pas été réellement appliqués.

Considérant ces problématiques et l'importance cruciale de la donnée « temps » dans la compréhension des gisements, j'ai décidé depuis quelques années de tester de nouvelles approches pour améliorer la datation des gisements hydrothermaux des bassins paléo- à mésoprotérozoïques. Les notions d'âge et de durée sont en effet au cœur de ma réflexion de recherche et j'ai souhaité faire progresser ce champ de recherche en ciblant d'abord les gisements d'uranium de

type discordance. J'ai ciblé quatre groupes de minéraux hydrothermaux présents dans ces systèmes: argiles, oxydes d'uranium, sulfures/arséniures et phosphates/carbonates. Ma démarche est synthétisée dans la Figure 37. Elle s'appuie sur différents systèmes isotopiques et sur des analyses effectuées suite à dissolution de la phase d'intérêt ou par microprélèvement in-situ via microsonde ionique et/ou LA-ICP-MS. L'échantillonnage étant un point clé pour la datation, ma démarche s'appuie aussi sur la volonté de caractériser au préalable le plus précisément possible les phases d'intérêt grâce aux différents instruments disponibles au laboratoire GeoRessources : microscopes, microsonde électronique, micro-XRF et nanotomographe à rayons X. Le but est de pouvoir sélectionner avec le plus de pertinence et le plus rapidement possible les minéraux ou zones dans les minéraux porteurs d'une information temporelle unique et préservée, et pourquoi pas d'aller jusqu'à l'automatisation de ce processus.

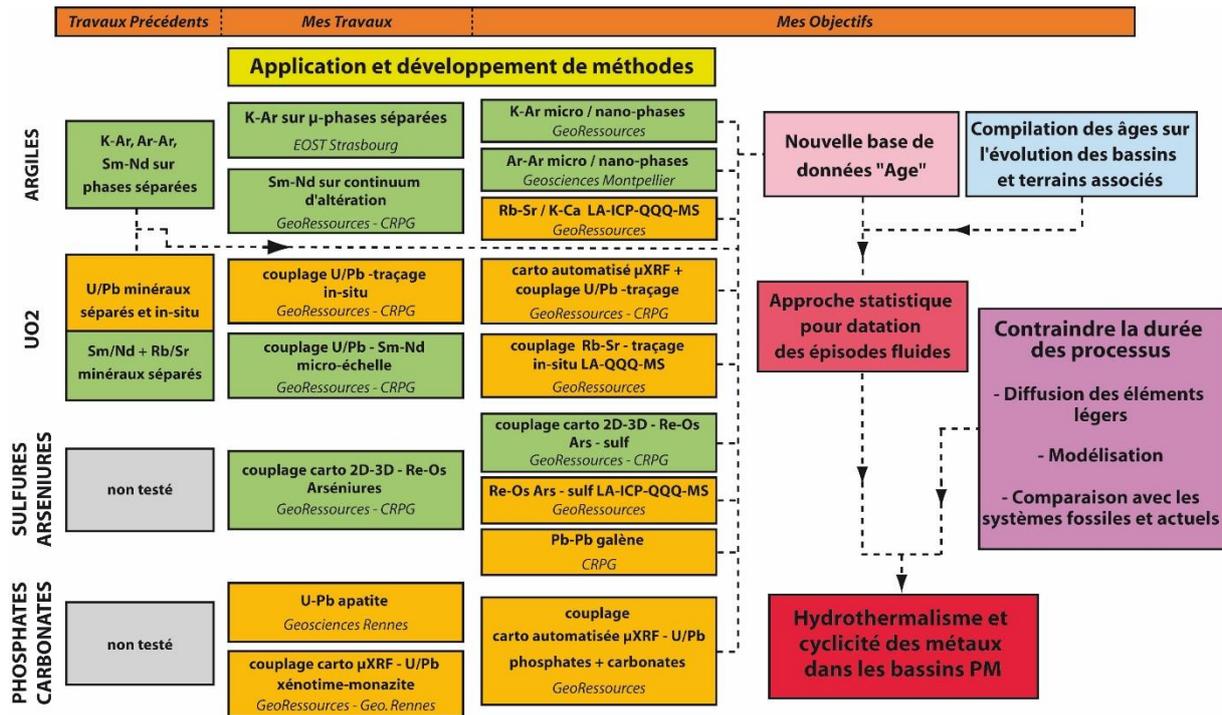


Figure 37 : démarche développée pour la datation des gisements d'uranium de type discordance des bassins paléo-à mésoprotérozoïques, basée sur quatre groupes de minéraux hydrothermaux (argiles, oxydes d'uranium, sulfures-arséniures, phosphates-carbonates). Une séparation est proposée entre les travaux antérieurs (Travaux Précédents), les tests que j'ai jusqu'ici réalisés (Mes Travaux) et mes objectifs (Mes Objectifs). La couleur des cadres est fonction de l'échelle d'application : vert pour mesure après dissolution de tout ou partie de la phase minérale d'intérêt, jaune pour des mesures in-situ par microsonde ionique ou LA-ICP-MS. Les laboratoires impliqués sont indiqués en italique dans chaque cadre.

Plusieurs étudiants et post-doctorants ont travaillé sur cette problématique depuis 2013, dont en particulier S. Chernozhkin entre 2017 et 2019 (voir Curriculum Vitae et informations administratives). Les mesures isotopiques ont été faites jusqu'à maintenant hors du laboratoire GeoRessources en collaboration avec différents chercheurs et ingénieurs dotés du savoir-faire et équipés des capacités analytiques nécessaires (CRPG à Nancy, Geosciences Rennes ou Unistra à Strasbourg par exemple), mais la montée en puissance des capacités analytiques de mon laboratoire (LA-ICP-MS, spectromètre Ar et outils de caractérisation) vont permettre de poursuivre ces travaux au sein de la communauté nancéienne (voir Perspectives). Beaucoup de ces données n'ont pas encore été publiées mais j'ai fait le choix d'en présenter certaines ici pour expliciter la démarche et les résultats jusqu'ici obtenus.

Bilan des actions « datation »

Les argiles

Nous avons d'abord testé l'application de la datation K-Ar sur différentes fractions granulométriques d'illite des bassins d'Athabasca et de McArthur (Laverret, Clauer, Fallick, Mercadier et al., 2010, *Applied Geochemistry*, 25, 856-871 ; Clauer, Mercadier et al., 2015, *Precambrian Research*, 269, 107-121). Nous avons choisi cette approche par rapport à la datation Ar-Ar car la taille nano- à micrométriques des illites dans ces gisements induit des pertes d'argon par effet de recul lors de l'irradiation qui sont très difficilement corrigéables avec les méthodologies appliquées (Clauer, 2013). Les données du bassin de McArthur ont permis d'établir que les illites ont cristallisé au cours de différents évènements tectono-thermiques actifs entre 1680 et 1300 Ma (Clauer, Mercadier et al., 2015, *Precambrian Research*, 269, 107-121). La comparaison avec les données géochronologiques précédemment obtenues permet de proposer que les épisodes tectono-thermiques entre 1680 et 1520 Ma ont induit une altération hydrothermale accompagnée d'un dépôt d'uranium, alors que les épisodes hydrothermaux de 1520 à 1300 Ma ont été marqués par des illitisations sans dépôt d'uranium. L'absence d'âge K-Ar plus jeunes que 1300 Ma indique que les âges U-Pb entre 1300 et 450 Ma mesurés sur oxydes d'uranium sont majoritairement dû à des perturbations du systèmes isotopiques U-Pb ou sont des minéralisations formées dans des conditions n'entraînant pas la cristallisation d'illite (type roll-front associé à des circulations de fluides météoriques comme observées pour les bassins d'Athabasca et du Thelon [Mercadier et al., 2011, *Mineralium Deposita*, 46, 105-135 ; Sharpe et al., 2015 ; Grare, Benedicto, Mercadier et al., 2020, *Mineralium Deposita*]). Ces données sont supportées par les âges isotopiques U-Pb que j'ai obtenus par microsonde ionique sur les générations d'oxydes d'uranium du gisement de Ranger (Skirrow, Mercadier et al., 2016, *Ore Geology Reviews*, 76, 463-503). L'histoire apparait différente pour le bassin d'Athabasca, avec trois épisodes de cristallisation vers 1450, 1330 et 1235 Ma pour le gisement de Shea Creek ((Laverret, Clauer, Fallick, Mercadier et al., 2010, *Applied Geochemistry*, 25, 856-871), contemporains de la cristallisation d'oxydes d'uranium (Fayek et al., 2002a, 2002b ; Lach, 2011). La base de données d'âges Ar est à augmenter, mais **la comparaison des données K-Ar sur illite des deux bassins indiquerait donc à premier ordre une déconnexion temporelle de plus de 200 Ma pour l'initiation des systèmes hydrothermaux dans les deux bassins (1680 M contre 1450 Ma), et semble donc être en contradiction avec un possible développement synchrone des systèmes hydrothermaux à l'échelle d'un megabassin potentiel. Ces données confirment aussi la multiplicité des épisodes de circulation de saumures dans ces bassins, sur une durée totale de plus de 200 à 350 Ma.**

Nous avons testé l'applicabilité du système isotopique Sm-Nd pour la datation d'un de ces épisodes de circulation de saumures, sur l'exemple du gisement de Jabiluka (bassin de McArthur, Australie ; travaux de post-doctorat de S. Chernozkhin). L'objectif était d'appliquer ce géochronomètre sur une série d'échantillons provenant d'un forage et pour lesquels les études précédentes au CREGU ont permis de définir que l'altération a été formée par un unique épisode hydrothermal. Cet échantillonnage correspond donc à un cas idéal pour tester l'applicabilité de la datation Sm-Nd à ces gisements, dans le but postérieur de le comparer au système K-Ar dans des zones où plusieurs épisodes fluides se sont potentiellement télescopés. Ce test se fonde sur le postulat que le système Sm/Nd serait moins perturbé que ceux basés sur l'argon. Avant dissolution, nous avons réalisé une étude minéralogique ciblée pour caractériser à petite échelle les porteurs de terres rares et établir le cycle de mobilité de ces éléments (Figure 38). Un âge isochrone peu contraint de 1579 ± 65 Ma a été obtenu, plus précis mais identique dans l'erreur aux précédents tests de datation Sm-Nd et Rb-Sr sur roche totale pour ce gisement (Maas, 1989 ; Maas et McCulloch, 1990) et plus jeune d'environ 100 Ma que le plus vieux âge Pb-Pb mesuré sur UO_2 pour ce même gisement (Polito et al., 2005b).

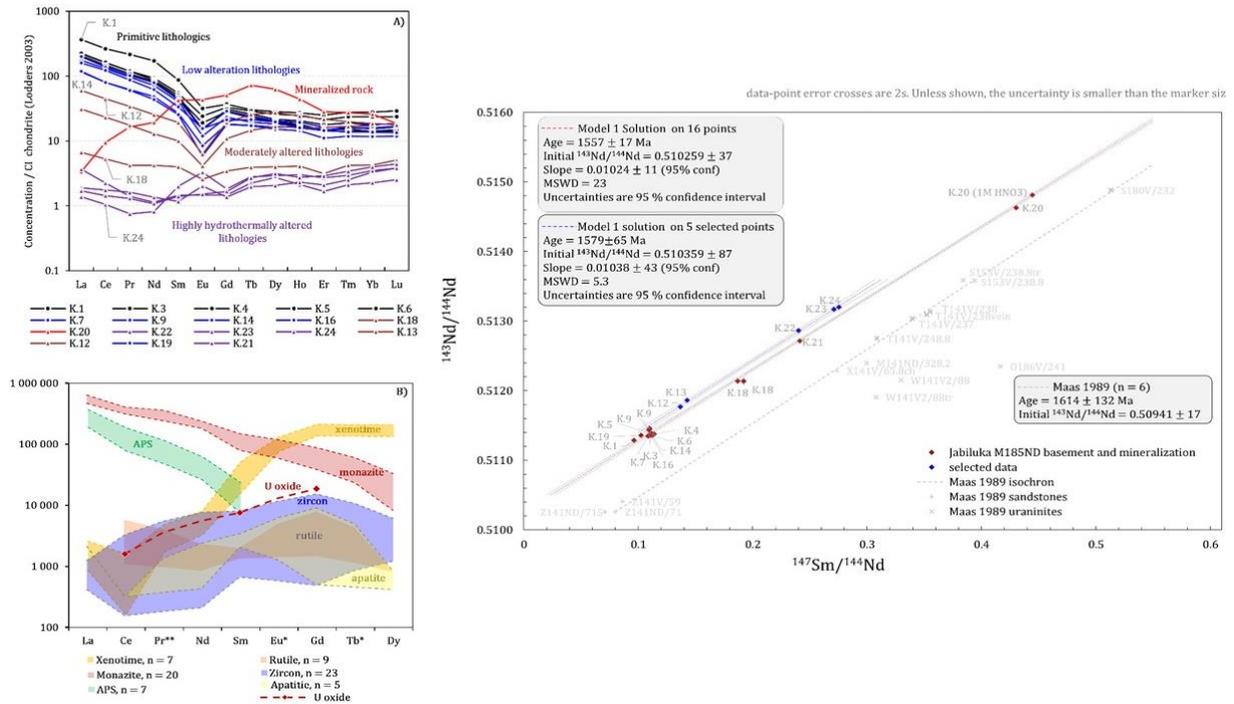


Figure 38 : test d'applicabilité de la datation Sm/Nd aux gisements de type discordance, sur l'exemple du gisement de Jabiluka (Australie). Gauche : spectres de terres roche totale normalisés aux chondrites des échantillons analysés pour cette étude. Ces échantillons proviennent initialement d'une même lithologie du socle (Formation Cahill, primitive lithologies) qui encaisse les minéralisations de type discordance australiennes. L'épisode d'altération hydrothermale entraîne une modification progressive importante des concentrations en terres rares (haut) liée à la destruction des porteurs métamorphiques et à la cristallisation de porteurs hydrothermaux ayant des spectres de terres rares différents (bas). Droite : valeurs isotopiques Nd/Nd et Sm/Nd mesurées pour les échantillons et isochrones définies à partir de ces données. Manuscrit en cours de finalisation

Cet âge correspond à un épisode de circulation fluide statistiquement défini par K-Ar et par U-Pb, et confirme donc que les gisements de type discordance sont des systèmes pluriphasés et actifs sur le long-terme. Cet âge est dans l'erreur du premier âge Sm/Nd défini pour ce gisement (1614 ± 132 Ma, Maas, 1989) mais avec une erreur beaucoup plus faible du fait du travail de sélection et de l'amélioration des capacités instrumentales. Ce résultat démontre aussi que malgré les progrès apportés quant à la méthodologie d'application et aux travaux préparatoires de sélection des échantillons, la méthode Sm-Nd sur roche totale sur ce cas idéal n'a pas apporté une meilleure contrainte temporelle sur le fonctionnement de l'épisode hydrothermal, avec un âge similaire à celui mesuré par K-Ar ou U-Pb mais une erreur plus importante.

Les oxydes d'uranium

j'ai poussé le développement de l'application couplée de la datation U/Pb et du traçage géochimique sur oxydes d'uranium par méthodes ponctuelles, à la suite des travaux précédemment réalisés à Nancy démontrant les variations à l'échelle micrométrique de la chimie des oxydes d'uranium, en particulier des éléments de terres rares, dues aux altérations post-cristallisation qui peuvent affecter ces minéraux (Bonhore et al., 2007). La composition chimique initiale des oxydes d'uranium est en effet modifiée lors d'épisodes fluides post-cristallisation, de la même manière que le système isotopique U-Pb. Ces modifications chimiques sont différentes en fonction des conditions physico-chimiques et permettent donc de distinguer deux épisodes fluides de natures différentes. **L'idée est donc que le couplage à l'échelle micrométrique des deux données (âge et composition chimique) peut permettre de déconvoluer l'histoire complexe qui a affecté ces systèmes hydrothermaux** (Figure 39). Pour permettre cette application, nous avons été les premiers à développer la quantification des éléments mineurs et traces dans les oxydes d'uranium par LA-ICP-MS (Lach, Mercadier et al., 2013, Geostandards and Geoanalytical Research, 37, 277-296) et à appliquer sur oxydes d'uranium le couplage

de la datation U/Pb par microsonde ionique et de la mesure de la composition chimique par LA-ICP-MS, suivant une cartographie minérale par MEB et microsonde électronique pour cibler les zones à analyser (Martz, Mercadier et al., 2019, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 249, 138-159). Le premier cas d'application a été le gisement de Cigar Lake, dans le cadre de l'atelier Cigar Lake. Les résultats obtenus sont présentés dans la thèse de P. Martz, à défaut d'avoir été publié jusqu'à maintenant, et démontrent que la configuration actuelle du gisement de Cigar Lake est liée à la succession de 5 épisodes de circulations fluides entre 1380 Ma et l'actuel. La superposition de ces événements et les mobilités élémentaires successives qui en découlent a entraîné une très grande variabilité des données isotopiques U-Pb qui ne peuvent s'interpréter directement comme des âges mais comme des mélanges (Martz, Mercadier et al., 2019, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 249, 138-159). La surinterprétation de ces données a conduit par le passé à la définition de plusieurs épisodes fluides qui n'ont aucune réalité géologique mais que notre méthodologie permet maintenant d'exclure. Sur la base des informations géochimiques, les saumures auraient été présentes dans le système Cigar Lake jusqu'à 900 Ma.

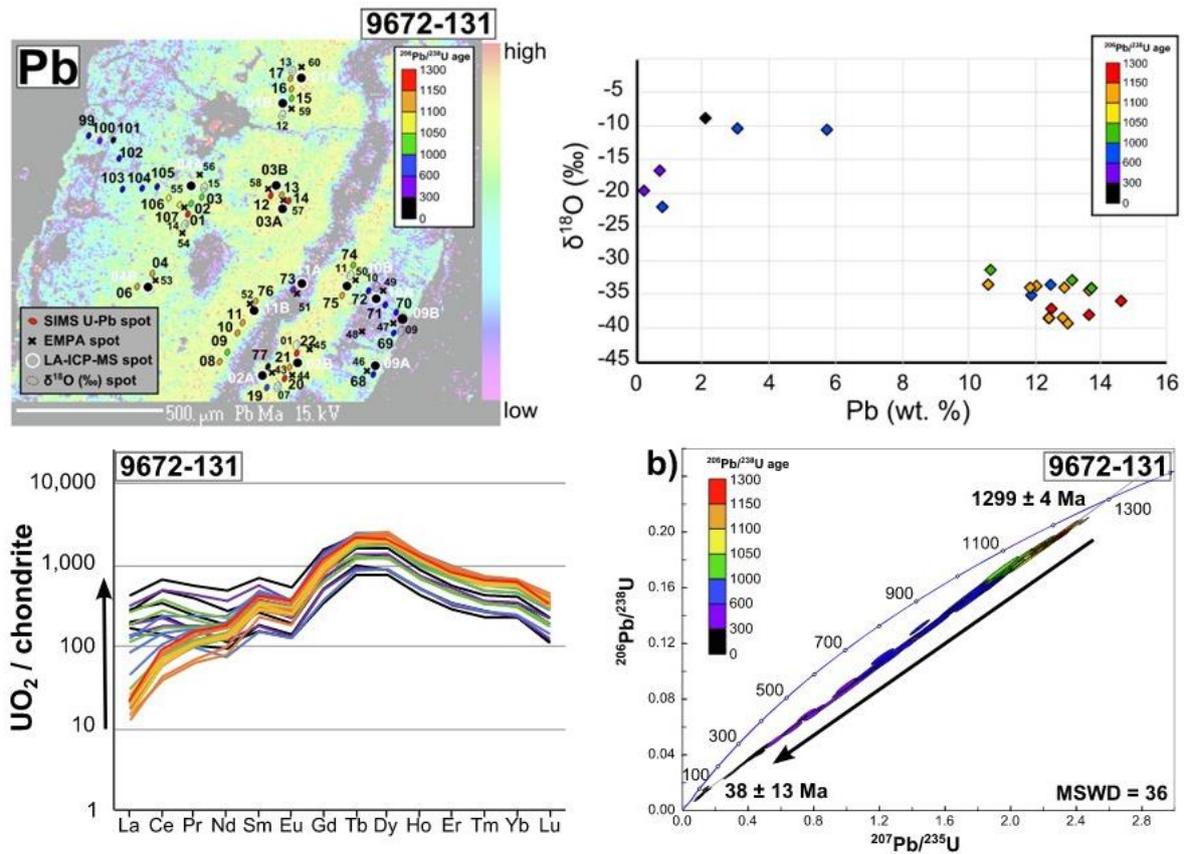


Figure 39 : méthodologie développée pour la datation et le traçage géochimique/isotopique in-situ des oxydes d'uranium, publiée sur l'exemple du gisement de Cigar Lake (Athabasca, Canada ; Martz, Mercadier et al. 2019, *Geochimica et Cosmichica Acta*, 249, 138-159). Les concentrations en plomb des oxydes d'uranium sont très variables et sont directement dues aux épisodes d'altération post-cristallisation qu'ils subissent. L'application d'un traçage et d'une datation isotopique à petite échelle à partir de cartographie chimique par microsonde électronique ou μ -XRF permet de déconvoluer cette histoire complexe. Dans l'exemple présenté, l'oxyde d'uranium a cristallisé à 1299 ± 4 Ma à partir de saumures de bassin et a été altéré par un fluide météorique à 38 ± 3 Ma. Cette altération a modifié la composition $\delta^{18}\text{O}$ et les concentrations en terres rares légères avec une augmentation des teneurs des terres rares légères. Cette méthodologie a été appliquée pour plusieurs gisements de type discordance présentant des cas plus complexes avec plusieurs circulations de fluides successives

Ayant observé pendant ces travaux que les éléments de terres rares sont moins mobiles que le plomb dans les oxydes d'uranium lors des premiers 500 Ma d'évolution des gisements (Martz, 2017), j'ai défini un programme de recherche couplant la mesure de la composition chimique par LA-ICP-MS et la datation U/Pb par microsonde ionique à la datation isotopique Sm/Nd par micro-prélèvement (post-

doctorat de S. Chernozkhin). Le but est de comparer les âges obtenus pour les géochronomètres U/Pb et Sm/Nd sur les zones les moins altérées et d'établir si l'application du géochronomètre Sm/Nd permet de définir des âges différents du géochronomètre U/Pb, et potentiellement plus vieux. L'objectif de cette approche est de répondre à une question majeure précédemment posée: **est-ce que toutes les minéralisations uranifères se sont initialement formées au même moment pour les différents bassins et/ou au sein d'un même bassin ?** La réponse n'est pas tranchée et deux âges initiaux différents ont jusqu'ici été proposés par exemple sur la base des données isotopiques U-Pb discordantes sur oxydes d'uranium pour les deux gisements géants de McArthur River et Cigar Lake : 1590 Ma pour le premier (Alexandre et al., 2009 ; 2012) et 1450 Ma pour le second (Fayek et al ; 2002a). Plusieurs chercheurs proposent néanmoins que tous les gisements d'uranium de l'Athabasca se seraient formés vers 1590 Ma (comme défini à McArthur River) et qui si les âges mesurés pour les autres gisements sont plus jeunes c'est que les oxydes d'uranium datés sont altérés ou que les échantillonnages faits ont râté les minéralisations anciennes. Je ne suis pas personnellement convaincu par cette hypothèse, la qualité et le nombre de données ayant servi à définir cet âge de 1590 Ma permettant d'avoir des doute sur sa validité.

J'ai décidé de tester cette hypothèse par une approche en deux étapes sur le gisement de Cigar Lake : i) l'application de la méthode datation U/Pb-traçage géochimique in situ sur l'échantillonnage le plus important jamais testé pour un gisement de type discordance, avec la sélection de 28 échantillons minéralisés provenant de plusieurs forages localisés sur deux coupes différentes dans le gisement puis ii) l'application de la datation Sm/Nd sur les échantillons les plus pertinents de cet échantillonnage. Les 900 couples d'analyses isotopiques et géochimiques sur oxydes d'uranium ont premièrement permis d'établir que l'âge de 1450 Ma est un artefact est que l'âge le plus ancien calculable à partir des oxydes d'uranium est 1380 Ma, corroborant les données K-Ar (Philippe et al., 1993) et indiquant que les premiers oxydes d'uranium à Cigar Lake ont cristallisé 200 Ma après ceux de McArthur River. Les gisements d'uranium du bassin d'Athabasca ne seraient donc pas contemporains. Les microprélèvements Sm/Nd ont été effectués via l'utilisation d'un Dremel équipé d'un microforet sur les zones les plus fraîches précédemment datées par U/Pb. La zone de prélèvement a un diamètre d'environ 1 mm (Figure 40).

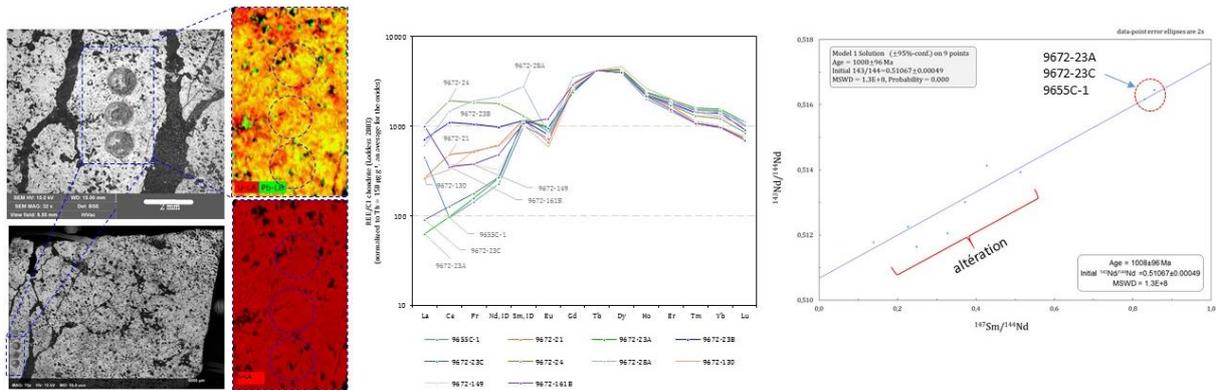


Figure 40 : Gauche : échantillonnage par microforation des zones les moins altérées des oxydes d'uranium de Cigar Lake pour datation Sm/Nd. Gauche : les microprélèvements ont été effectués après cartographie chimique XRF et analyses isotopiques U/Pb par microsonde ionique pour sélectionner les zones les plus fraîches. Centre : spectres de terres rares normalisés aux chondrites pour les différents microprélèvements. Malgré le travail de sélection, la majorité des spectres sont modifiés avec un gain en éléments légers qui provient d'une altération post-cristallisation (voir Figure 39). Droite : données isotopiques Sm/Nd et Nd/Nd pour les microprélèvements. Les zones affectées par l'altération ont des rapports plus faibles que les zones fraîches (rond rouge). L'âge de 1008 ± 96 Ma calculé de l'isochrone tracée à partir de toutes les données n'a pas de signification géologique.

Les résultats démontrent que l'applicabilité de la datation Sm/Nd sur oxydes d'uranium par microprélèvement est analytiquement possible et que les volumes prélevés peuvent au moins être divisés par deux. Mais malgré le protocole employé, la majorité des spectres de terres rares correspond à des zones de mélanges entre oxyde d'uranium frais et oxyde d'uranium altéré (augmentation des terres rares

légères, voir Figure 39). L'isochrone calculée à partir des données isotopiques Sm/Nd n'a donc pas de signification géologique. Trois analyses ont des signaux primaires mais ne permettent pas de calculer un âge. Les conclusions de ce travail sont donc en demi-teinte : l'applicabilité est possible mais la méthode de prélèvement par Dremel n'est pas adaptée. Une possibilité serait de tester l'utilisation d'un microdrill automatisé qui permet le prélèvement de volumes beaucoup plus petits et mieux sélectionnés.

Sulfures/arséniures

Certains gisements (dits polymétalliques) du bassin d'Athabasca sont marqués par la présence d'arséniures, sulfarséniures et sulfures dans les zones minéralisées (Figure 2). L'interprétation communément admise jusqu'à présent est que deux types de fluides interviennent dans ces gisements : les saumures de bassin qui apportent l'uranium et un fluide « de socle » réducteur porteur du soufre, de l'arsenic et des métaux associés (Ni, Co, Cu). Le mélange de ces deux types de fluide serait à l'origine de ces gisements polymétalliques, alors que les gisements monométalliques où l'uranium est uniquement présent se seraient formés par interaction des saumures avec les lithologies du socle (Kotzer et Kyser, 1995 ; Fayek et Kyser, 1997). Nous avons été les premiers à tester l'applicabilité du géochronomètre Re-Os sur ces arséniures, sulfarséniures et sulfures avec le post-doctorat de S. Chernonozhkin. Notre travail a montré que certains de ces minéraux étaient propices à l'application de la géochronométrie Re-Os, dont la rammelsbergite (NiAs_2). Afin de dater cette phase minérale, nous avons développé une approche innovante de sélection des fragments fondée sur l'utilisation de la nanotomographie 3D à rayon X (Chernonozhkin, Mercadier et al., 2020, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 280, 85-101). Cette approche nous a permis de spécifiquement sélectionner a priori les fragments de rammelsbergite sans inclusions minérales et non affectés par de l'altération (Figure 41).

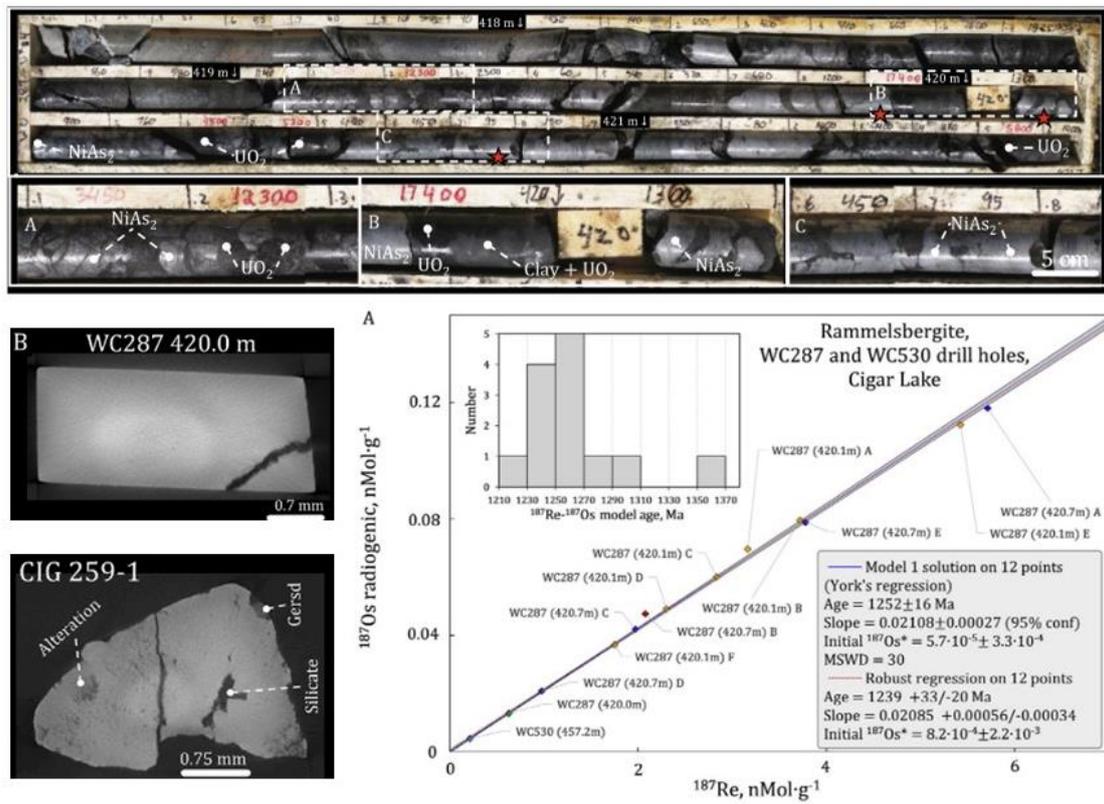


Figure 41 : haut : section d'un forage du gisement de Cigar Lake présentant une association entre oxydes d'uranium et rammelsbergite. Gauche bas : coupes 2D réalisées à partir de la cartographie 3D par nanotomographie à rayon X de fragments de rammelsbergite avant leur dissolution pour datation Re-Os. Le fragment du haut est frais alors que celui du bas a des traces d'altération et d'inclusions de silicates et a donc été exclu. Droit bas : données ^{187}Os - ^{187}Re mesurées pour les fragments de rammelsbergites de Cigar Lake et isochrone calculée de $1239 \text{ Ma} + 33/-20 \text{ Ma}$. Chernonozhkin, Mercadier et al., 2020, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 280, 85-101.

Nos données ont permis d'établir que la rammelsbergite concentre lors de sa cristallisation des quantités significatives de rhénium sans incorporer d'osmium commun, ce qui en fait un minéral idéal pour la datation Re-Os. L'âge obtenu sur les rammelsbergites du gisement de Cigar Lake est de $1239 \pm 33/-20$ Ma et a permis de conclure pour la première fois que les arséniures, sulfarséniures et sulfures des gisements polymétalliques cristallisent après les oxydes d'uranium (âge minimum de cristallisation à 1380 Ma, voir page précédente), en lien avec l'emplacement des dykes mafiques de McKenzie qui affectent tout le craton canadien vers 1270 Ma (LeCheminant et Heahman, 1989). **Ces données remettent donc en cause le modèle métallogénique jusqu'ici admis pour les gisements de type discordance polymétalliques puisque les arséniures, sulfarséniures et sulfures cristallisent à Cigar Lake après la première génération d'oxyde d'uranium.** Ces données permettent de plus de confirmer l'importance de l'évènement McKenzie sur la configuration actuelle de ces gisements, avec un nombre significatif d'âges U-Pb et Ar à 1270 Ma.

Phosphates/carbonates

Le phosphore est un élément facilement mobile dans les gisements d'uranium de type discordance (Fayek et Kyser, 1997 ; Cuney et Mathieu, 2000 ; Mathieu et al., 2001 ; Fisher et al., 2013), de même que le carbone puisque de nombreux carbonates hydrothermaux y sont présents (Kyser et al., 1989 ; Kotzer et Kyser, 1995 ; Richard, Boulvais, Mercadier et al., 2013, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 113, 38-59). Les phosphates et les carbonates sont des phases maintenant datables par U/Pb grâce aux nouvelles capacités analytiques in-situ des microsondes ioniques et des LA-ICP-MS (McNaughton et al., 1999; Rasmussen et al., 2001 ; Paquette et Tiepolo, 2007 ; Liu et al., 2011 ; Roberts et al., 2017), et l'applicabilité aux gisements de type discordance apparaît donc favorable du fait i) de l'âge de ces gisements et ii) de la potentielle meilleure stabilité de ces minéraux phosphatés et carbonatés aux perturbations post-cristallisation comparativement aux oxydes d'uranium et argiles. J'ai réalisé des premiers tests concluants en datant des monazites hydrothermales dans le gisement d'uranium de type discordance de Ranger par microsonde ionique lors de mon post-doctorat en Australie (Mercadier et al., 2013, *Precambrian Research*, 238, 111-119). Mon objectif a donc été de généraliser la datation de ces phases dans les gisements de type discordance pour mieux contraindre l'âge d'initiation de ces systèmes et les possibles différents épisodes de circulations fluides proposés à partir de l'interprétation des données isotopiques des argiles et des oxydes d'uranium. Comme observé pour mes travaux sur Ranger, la plus grosse limitation d'application est la difficulté de repérage de ces phases au sein des gisements de type discordance. Ces minéraux sont en effet présents sous forme de petits cristaux de quelques dizaines de micromètres distribués de façon hétérogène, et obtenir un âge utilisable demande de dater jusqu'à plusieurs dizaines de ces cristaux, considérant leur possible hétérogénéité chimique et leur faible teneur en plomb et uranium. Le repérage de ce genre de phase est très délicat par microscope optique et demande un temps significatif par MEB, ce qui a un coût économique important et limite le nombre d'échantillons étudiables. Nous avons testé avec Jean Cauzid (enseignant chercheur à GeoRessources) et des étudiants de Master2 (Y. Amghar et O. Maruschenko) une nouvelle approche de repérage basée sur la cartographie automatisée des échantillons et lames minces par micro-XRF. Ce travail a été réalisé avec l'équipe technique du SCMEM de GeoRessources et a permis de définir un protocole permettant de repérer des phosphates d'un diamètre jusqu'à 10 μm à partir d'une cartographie μXRF (Figure 42). L'enregistrement des coordonnées et la transférabilité des données entre μXRF , MEB et LA-ICP-MS a permis d'automatiser l'ensemble de la procédure depuis le repérage jusqu'à la datation réalisée avec Marc Pujol de Geosciences Rennes. Des échantillons de plusieurs sites du bassin d'Athabasca ont été testés et des premiers âges ont été acquis sur xénotimes (1390 ± 8 Ma) et monazites (1677 ± 6 Ma) hydrothermaux, démontrant la pertinence de cette approche. Différents âges de cristallisation ont été définis pour les différentes zones testées, avec des âges entre 1680 et 900 Ma, confirmant la pluralité des épisodes de circulation de saumures sur plusieurs centaines de millions d'années dans le bassin d'Athabasca, en lien avec des réactivités tectoniques multiples.

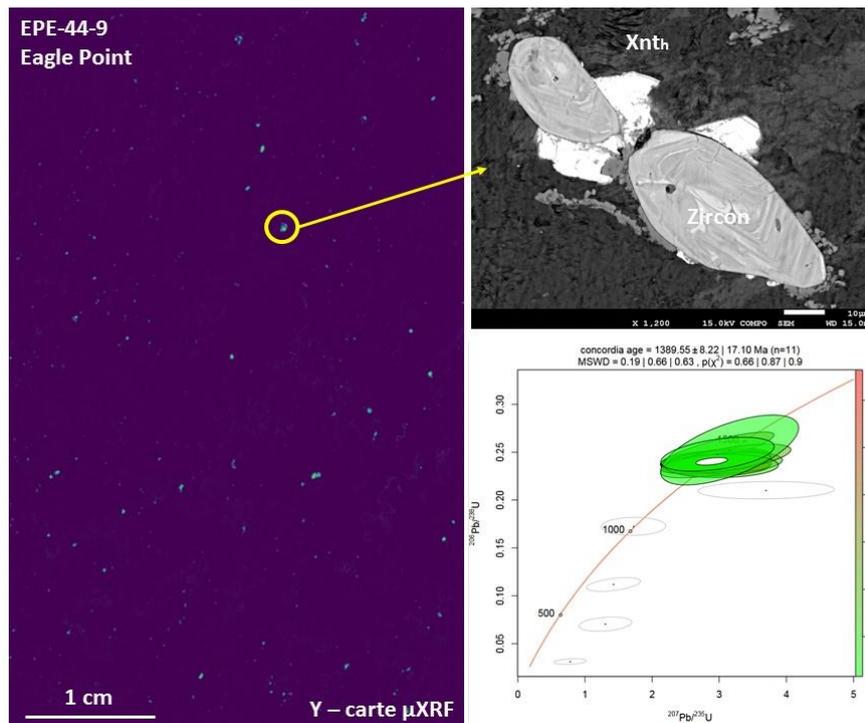


Figure 42 : méthodologie développée pour la datation U-Pb des phosphates hydrothermaux. Les lames minces sont cartographiées par μ -XRF afin de détecter la présence de phosphates grâce à leur composition chimique (cas de lame mince EPE44-9 du gisement d'Eagle Point dans le bassin d'Athabasca, carte de distribution de l'yttrium). Cette méthode nous permet de détecter des xénotimes jusqu'à des tailles d'une dizaine de microns. Les coordonnées des zones d'intérêt sont enregistrées puis transférées au MEB pour vérification et photographie (ici xénotimes hydrothermaux sur zircon). Les xénotimes ont été datés par LA-ICP-MS à 1390 ± 8 Ma, indiquant qu'un évènement hydrothermal a été actif dans ce gisement à cette période.

En parallèle, j'ai participé à un projet de datation des apatites du socle du bassin d'Athabasca mené par Philippe Boulvais de Geosciences Rennes. Ce projet a permis de montrer que les apatites magmatiques et métamorphiques des zones altérées du socle sont affectées d'altération dont la datation permet de définir l'âge des circulations hydrothermales les ayant causées. Les premiers résultats démontrent que les circulations hydrothermales ont affecté le socle sous le bassin d'Athabasca dès 1635 ± 40 Ma (Figure 43). Ces données sont corroborées par les âges U/Pb calculés pour les monazites hydrothermales dans le même échantillon (1677 ± 6 Ma, paragraphe précédent).

La datation des phosphates relance le débat sur un possible fonctionnement synchrone des bassins paléo- à mésoprotérozoïques canadiens et australiens, avec la datation d'un évènement diagénetique-hydrothermal commun sur la période 1680-1660 Ma pour les phosphates des bassins d'Athabasca, du Thelon et de McArthur (Rainbird et al., 2003 ; Davis et al., 2011, Gigon, Mercadier et al, 2021, Mineralium Deposita). Des travaux sont à poursuivre pour définir la nature du fluide formant cette altération, mais il est raisonnable de penser que celui-ci puisse être des saumures de bassin considérant que cet épisode hydrothermal est probablement celui à l'origine des premières minéralisations uranifères vers 1680 Ma dans le bassin de McArthur. **Il peut donc être proposé sur la base des âges similaires mesurés sur les phosphates qu'un épisode à saumures de bassin ait affecté les trois bassins d'Athabasca, du Thelon et de McArthur vers 1680-1660 Ma.** Il faut maintenant déterminer si cet épisode a minéralisé en U les deux premiers bassins, et si ce n'est pas le cas la raison de cette différence. De façon intéressante, les phosphates datés à Cigar Lake, qu'ils soient hydrothermaux ou primaires avec des bordures d'altération, n'ont pour l'instant jamais donnés d'âge supérieur à 1380 Ma. Cette donnée ne remet donc pas en cause notre interprétation des âges les plus anciens U-Pb des oxydes d'uranium (1380 Ma) et exclut pour l'instant une formation de Cigar Lake synchrone avec McArthur River à 1590 Ma.

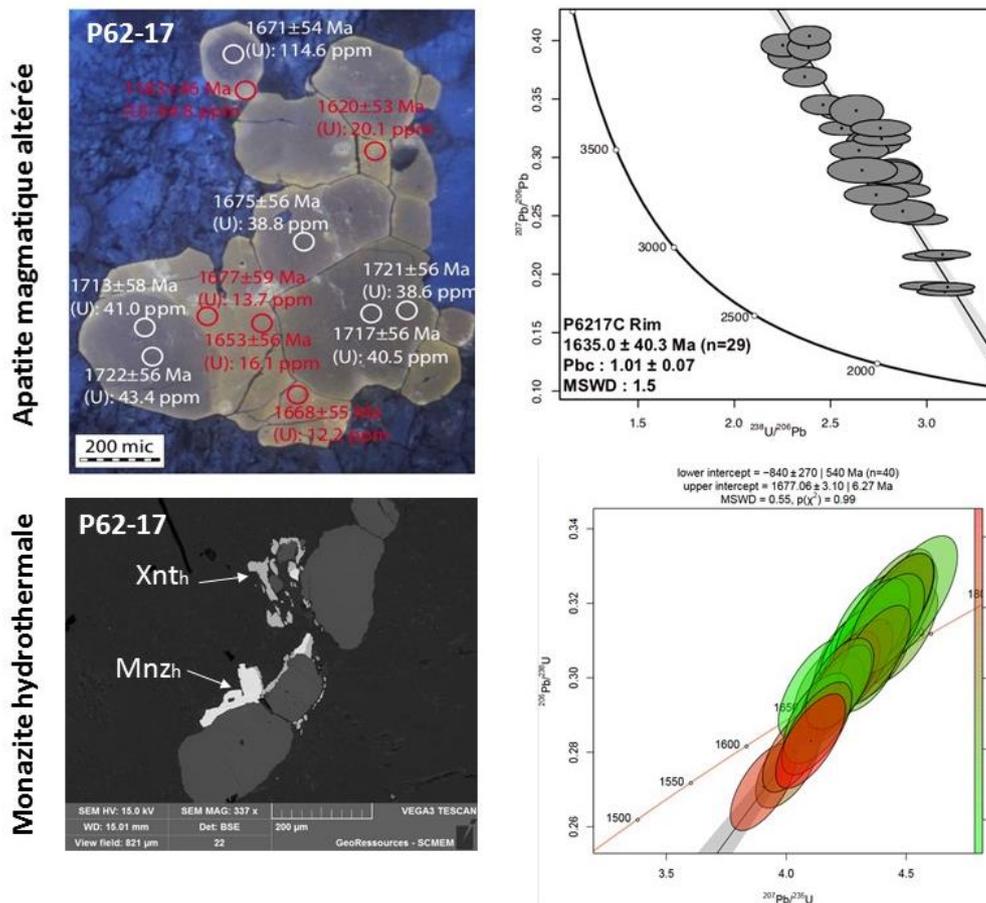


Figure 43 : datation des phosphates dans l'environnement des gisements U de type discordance. La pegmatite altérée de la zone de P-Patch (bassin d'Athabasca) contient deux types de phosphates : des phosphates magmatiques cristallisées vers 1720 Ma dont la bordure (rim) a été altérée (haut) à 1635 ± 40 Ma et des phosphates hydrothermaux (monazites et xénotimes) qui ont poussé sur ces apatites. Les âges mesurés pour la bordure des apatites et les monazites hydrothermales sont identiques considérant les erreurs, indiquant que le même épisode fluide est à l'origine de ces deux processus

Comme présenté dans la Figure 37 et dans les paragraphes précédents, j'ai testé plusieurs voies pour apporter de nouvelles données temporelles concernant les gisements d'uranium de type discordance. Ces travaux ont nécessité des investissements humains, temporels et financiers importants. Du fait de ces contraintes, toutes ces voies n'ont pas été poussées jusqu'au même niveau. Les résultats jusqu'ici obtenus permettent néanmoins d'identifier des directions plus prometteuses que d'autres, avec des applications directes : i) datation Re-Os des arseniures, sulfarséniures et sulfures, ii) couplage U/Pb et traçage géochimique sur oxydes d'uranium, iii) datation U/Pb des phosphates et carbonates et iv) datation K-Ar appliquée sur nanophases d'illite. L'application de ces quatre géochronomètres sur de nouveaux échantillons et leur généralisation doit être maintenant poursuivie sur des cas d'études à Nancy grâce aux capacités analytiques de mon laboratoire (Figure 37).

En parallèle de l'application de ces méthodes, j'ai en tête le test d'autres méthodes basées sur l'utilisation de notre LA-ICP-QQQ-MS 8900 d'Agilent pour lequel l'introduction de gaz permet la gestion d'interférence isobarique jusqu'ici non traitable par application in-situ : la datation Rb-Sr ou K-Ca sur phases hydrothermales, la datation Rb-Sr des oxydes d'uranium et la datation Re-Os in-situ des arseniures, sulfarséniures et sulfures (Hogmalm et al., 2019). Ces travaux seront réalisés ces prochains mois avec Y.Jegal qui réalise sa thèse sur ce sujet avec Etienne Deloule et moi (voir Thématique 3). A la suite des tests d'applications sur les phosphates, nous devons tester la datation U/Pb des carbonates

hydrothermaux, phases présentes de façon généralisée dans les gisements de type discordance mais considérée jusqu'à maintenant comme tardive. L'applicabilité de la datation basée sur l'argon sur illite est à poursuivre, avec en particulier la comparaison des datations K-Ar et Ar-Ar sur particules fondamentales puisque cette approche (comme la datation des carbonates) pourrait nous permettre de dater le fonctionnement des structures dans le cadre du travail sur l'atelier Cigar Lake. J'ai en ce sens lancé récemment une collaboration avec Geosciences Montpellier avec pour objet une nouvelle approche pour corriger les biais dus aux effets de recul. En cas de succès, la datation Ar-Ar nous permettra d'être beaucoup plus précis sur la définition des âges hydrothermaux dans les bassins paléo- à mésoprotérozoïques. La datation Pb/Pb des galènes hydrothermales des gisements de type discordance peut aussi être tentée vu la qualité des résultats Pb/Pb obtenus sur les galènes des gisements de plomb-zinc australiens grâce aux nouvelles capacités analytiques sur microsonde ionique (Gigon, Deloule, Mercadier et al., *Geology*, 48, 478-482). **Un point important à indiquer ici est que les développements effectués pour les gisements d'uranium de type discordance vont être disponibles à la communauté scientifique pour application à d'autres cibles géologiques, et vont permettre une utilisation plus importante du laboratoire LA-ICP-MS de GeoRessources.**

L'objectif : dater l'activité hydrothermale et la cyclicité des métaux dans les bassins paléo- à mésoprotérozoïques.

J'ai pour objectif de développer une base de données regroupant toutes les données d'âge publiées et nouvellement obtenues sur l'ensemble des minéraux des gisements de type discordance. Cette base de données sera complétée avec une compilation d'âge sur l'évolution des bassins et des terrains associés qui permettra d'affiner la définition des cadres tectoniques et géodynamiques associés. **J'ai l'ambition d'appliquer une approche statistique sur ce grand nombre de données afin de proposer une nouvelle interprétation de la chronologie des épisodes hydrothermaux.** J'ai débuté ce travail cette année avec A. Ladjadj (étudiant en Master 2) qui a compilé l'ensemble des données U/Pb sur oxydes d'uranium publiées et acquises à GeoRessources (Figure 44). Ce travail s'appuie sur celui proposé sur la classification statistique des données U/Pb mesurées sur zircons (Sircombe et Hazelton, 2004 ; Condie et al., 2009 ; Cawood et al., 2012 ou Korenaga, 2018 par exemple). Ce travail a vocation à être appliqué aux autres phases hydrothermales ainsi qu'aux âges mesurés sur les minéraux marqueurs des évolutions géologiques du bouclier canadien (zircon, monazite,...).

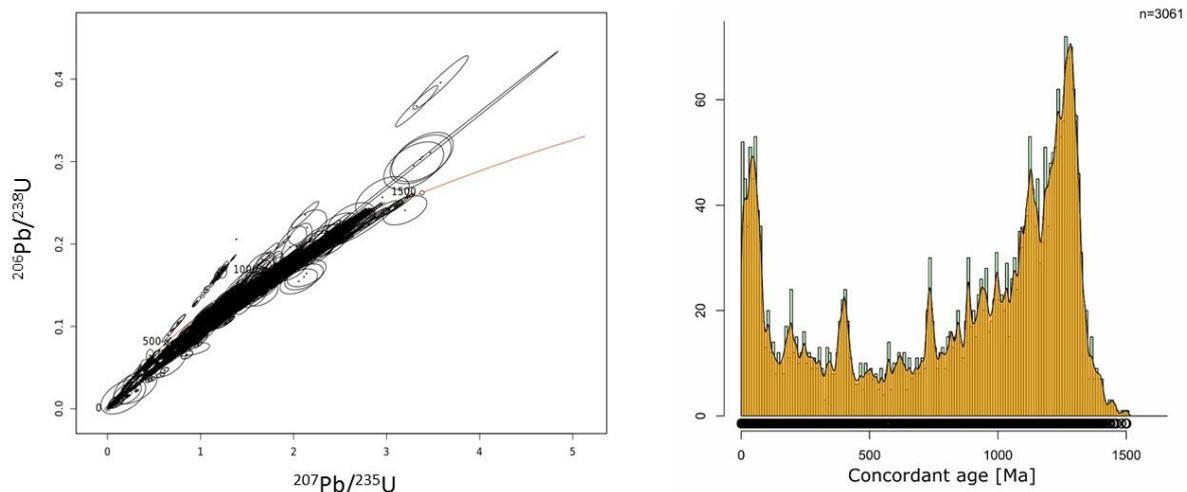


Figure 44 : compilation des données U/Pb mesurées sur oxydes d'uranium du bassin d'Athabasca, publiées depuis 1984 ou produites au CREGU (travail de Master de A. Ladjadj). Cette compilation regroupe 3800 analyses de 27 sources différentes et de 17 gisements différents. Ces données montrent une distribution très large sur le diagramme Concordia, dont l'interprétation est à première vue difficile (gauche). Un premier traitement statistique a permis d'éliminer 800 données erronées. Une approche statistique développée à partir des travaux sur zircons est en cours de validation pour définir des épisodes géologiques statistiquement validables à partir des histogrammes de distribution (droite)

Dater les épisodes minéralisateurs est un premier objectif que je souhaite conduire en parallèle avec un travail spécifique sur la durée de fonctionnement de ces épisodes. La notion de durée est complexe pour ce type environnement très ancien est aux multiples activités hydrothermales. Si le parallèle est fait avec des systèmes actuels contrôlés par des réactivations tectoniques, l'activité sismique pourrait être de quelques heures sur plusieurs jours à semaines. Les géochronomètres ne permettent pas d'atteindre de telles précisions et d'autres approches sont donc nécessaires. Diminuer l'incertitude sur cette notion de durée pourrait passer par différentes approches comme tester la vitesse de diffusion d'éléments majeurs (Li) dans les minéraux hydrothermaux (Neukampf et al., 2020), réaliser des modélisations numériques de type THMC (voir la partie Perspectives) ou comparer ces systèmes fossiles avec les systèmes actuels. C'est l'un des objectifs de la thèse de M. Quessandier et de futurs travaux (voir Partie Perspectives).

J'ai souhaité terminer cette thématique avec un encart thématique spécifiquement dédiée à l'application du couplage datation isotopique et traçage géochimique in-situ aux oxydes d'uranium. Les travaux que j'ai effectués sur les gisements d'uranium de type discordance nous ont en effet permis des avancées techniques et de compréhension que j'ai appliquées au cours des dernières années aux autres types de gisements d'uranium.

Encart thématique : Couplage datation isotopique et traçage géochimique in-situ aux oxydes d'uranium et apport aux modèles métallogéniques des gisements d'uranium

Les conditions de formation des oxydes d'uranium sont très variables, depuis des conditions magmatiques jusqu'à des conditions superficielles de basse température, et avec l'implication de fluides de nature et de chimie potentiellement très différentes (Cuney, 2011 ; Kyser et Cuney, 2015). Ce champ très large de conditions P-T-t-x dans lequel les oxydes d'uranium peuvent cristalliser a débouché sur la formation d'une extrême diversité de type de gisements au cours de l'évolution de la Terre, peut être la plus grande diversité de tous les métaux. J'ai pu démontrer, à la suite de travaux précurseurs réalisés en particulier à Nancy (Pagel et al., 1987 ; Bonhoure et al., 2007), que cette variabilité des conditions physico-chimiques de formation des oxydes d'uranium entraîne une très grande variation dans la composition chimique des oxydes d'uranium aujourd'hui observés à la surface de la Terre. Cela est particulièrement marqué pour les éléments de terres rares, dont les spectres diffèrent entre oxydes d'uranium de types de gisement d'uranium différents (Mercadier et al., 2011, Terra Nova, 23, 264-269 ; Figure 45). Mes travaux ont permis de montrer que les oxydes d'uranium ont la particularité d'incorporer des quantités variables d'éléments majeurs, mineurs et traces durant leur cristallisation. Le corolaire est que l'analyse de la chimie des oxydes d'uranium peut donc être utilisée comme un traceur géochimique potentiel des conditions de leur cristallisation et comme un outil de classification, ce qui a été largement utilisé suite à la publication de mon travail.

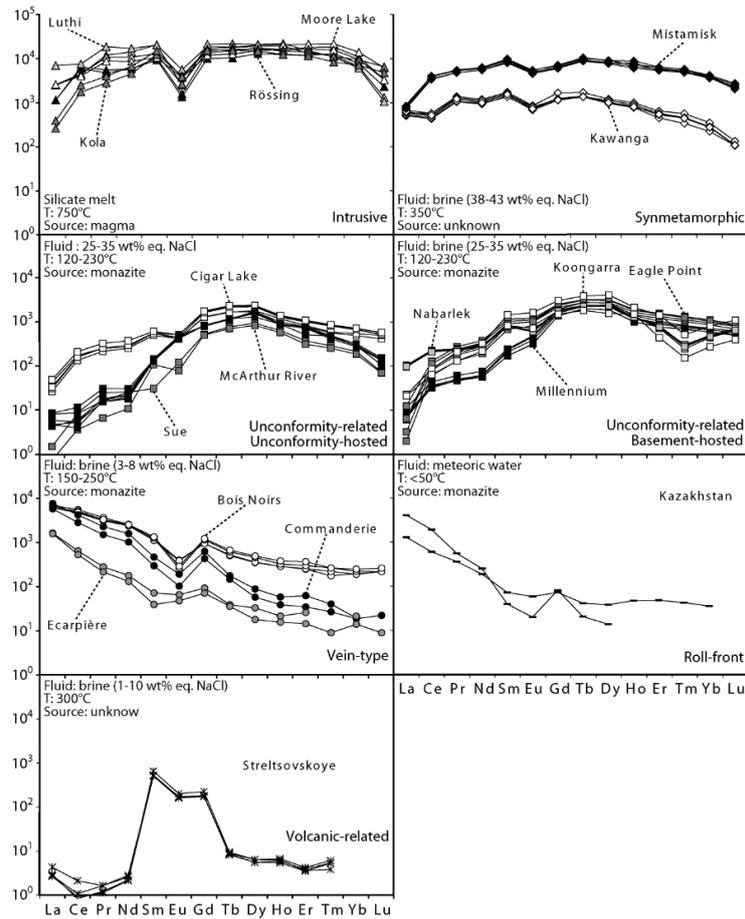


Figure 45 : Spectres de distribution normalisés aux chondrites des éléments de terres rares dans les oxydes d'uranium pour les principaux types de gisements mondiaux d'uranium (intrusif lié au magmatisme, synmétamorphique, discordance, veine, roll-front, associé au volcanisme). Chaque type est caractérisé par un spectre des éléments de terres rares différent lié à ces conditions de formation spécifiques. Trois paramètres génétiques clés sont indiqués : nature du fluide minéralisateur (Fluid), température de formation du gisement (T) et source des terres rares (Source). La source des terres rares est la source proposée comme principale. -: inconnu. BN : Bois Noirs, E : Ecarpière, C : Commanderie. Mercadier et al., 2011, Terra Nova, 23, 264-269

La composition des oxydes d'uranium est cependant fréquemment modifiée par des rééquilibrages postérieurs au dépôt, lors d'interactions avec des fluides tardifs (Alexandre et Kyser, 2005 ; Martz, Mercadier et al., 2019, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 249, 138-159), comme décrits précédemment dans ce mémoire. La définition des conditions de formation des oxydes d'uranium sur la base de leur composition chimique nécessite donc un travail indispensable de caractérisation à petite échelle de ces minéraux afin de séparer les signatures primaires des effets post-cristallisation, comme cela a été décrit précédemment dans ce mémoire. Cela demande aussi d'avoir les capacités techniques pour analyser ces compositions chimiques sans dissoudre l'oxyde d'uranium, via l'utilisation de méthode applicables à petite échelle.

Nancy a été précurseur de l'analyse à petite échelle des éléments de terres rares dans les oxydes d'uranium par microsonde ionique (Bonhoure et al., 2007). Suite à l'arrivée du LA-ICP-MS à G2R, j'ai développé en collaboration avec Philippe Lach la méthodologie permettant de mesurer les éléments de terres rares par LA-ICP-MS (Lach, Mercadier et al., 2013, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37, 277-296). Les résultats de ces travaux ont été repris par plusieurs équipes qui ont appliqué cette méthode à de nombreux contextes d'étude (Dépiné et al., 2013 ; Frimmel et al., 2014 ; Alexandre et al., 2015, Balboni et al., 2016 ; 2017 ; Spano et al., 2017a, 2017b entre autres) et ont permis une augmentation significative de la base de données géochimique des oxydes d'uranium et apporté de nouvelles données pour de nombreux gisements. Par couplage d'analyse par microsonde électronique et LA-ICP-MS, nous sommes aujourd'hui en capacité de mesurer à petite échelle un cortège élémentaire de plusieurs dizaines d'éléments au sein des oxydes d'uranium, des éléments majeurs présents au pourcent aux éléments traces concentrés à quelques dizaines de ppb.

Fort des capacités analytiques présentes à Nancy, nous avons couplé cette analyse chimique par LA-ICP-MS avec la datation isotopique U/Pb par microsonde ionique au CRPG. Ce couplage nous permet de disposer d'une double information temporelle et géochimique à l'échelle de quelques dizaines de μm^2 mesurée sur des zones préalablement cartographiées, comme présenté juste avant dans la partie datation des gisements d'uranium de type discordance (Figure 39). Cette capacité est unique au niveau mondial et j'ai pu l'appliquer à différents cas d'étude dans le cas de travaux réalisés à Nancy ou en collaboration avec des étudiants et chercheurs d'autres universités françaises et internationales. Plusieurs étudiants et post-doctorants ont utilisé de façon extensive ce couplage sur les minéralisations uranifères des bassins d'Athabasca, du Thelon, de McArthur et des Otish (voir Curriculum Vitae et informations administratives), dont une partie des résultats est proposée dans ce mémoire. Cette approche a ainsi permis par exemple de démontrer que les minéralisations uranifères de la zone de Kiggavik (bassin du Thelon, Canada) sont de type discordance (Grare, Benedicto, Mercadier et al., 2020, *Mineralium Deposita*), ce qui n'est pas le cas de celles du bassin des Otish au Canada et de la zone de Westmorland au sud du bassin australien de McArthur (Lesbros-Piat-Desvial, Beaudoin, Mercadier et al., 2017, *Ore Geology Reviews*, 91, 196-215 ; Gigon, Mercadier et al., 2021, *Mineralium Deposita*). Ce couplage a aussi été utilisé pour étudier les minéralisations uranifères magmatiques et métamorphiques du socle du bassin d'Athabasca (Mercadier et al., 2013, *Economic Geology*, 108, 1037-1065), sur des échantillons de la Copper Belt à la frontière entre la Zambie et la République Démocratique du Congo (Eglinger, André-Mayer, Vanderhaeghe, Mercadier et al., 2013, *Ore Geology Reviews*, 54, 197-213 ; Turlin, Eglinger, Vanderhaeghe, André-Mayer, Pujol, Mercadier et Bartlett, 2016, *Ore Geology Reviews*, 75, 52-75), à plusieurs gisements de la province d'Ukraine centrale (Cuney, Emetz, Mercadier et al., 2012, *Ore Geology Reviews*, 44, 82-106), du massif Armoricaïn (Ballouard, Pujol, Boulvais, Mercadier et al., 2017, *Ore Geology Reviews*, 80-309-331; Ballouard, Pujol, Mercadier et al., 2018, *Mineralium Deposita*, 53, 601-628). Un travail de collaboration a été lancé depuis plusieurs années avec le State Key laboratory of Nuclear Resources and Environment de l'ECUT de Nanchang en Chine pour caractériser les minéralisations uranifères des gisements chinois (Bonnetti, Liu, Zhaobin, Cuney, Michels, Malartre, Mercadier et Cai, 2017, *Ore Geology Reviews*, 82, 108-129 ; Bonnetti, Liu, Mercadier et al., 2018, *Ore Geology Reviews*, 92, 588-612 ; Bonnetti, Liu, Cuney, Mercadier et al., 2020, *Ore Geology Reviews* ; Bonnetti, Liu, Mercadier et al., 2021, *Ore Geology Reviews*).

Toutes ces avancées méthodologiques et les capacités analytiques présentes font de Nancy le centre de référence sur l'analyse des oxydes d'uranium. Les nouveaux outils disponibles à GeoRessources, comme le μ XRF, et les développements de traitement d'image et d'automatisation réalisés au laboratoire vont permettre d'améliorer notre protocole de caractérisation minéralogique et chimique des oxydes d'uranium pour une application plus rapide et efficace. Ces données seront intégrées à la base de données oxydes d'uranium en cours d'établissement sur laquelle j'ai débuté des approches statistiques. Les capacités analytiques du laboratoire LA-ICP-MS permet aussi d'envisager à court terme la cartographie à petite échelle des oxydes d'uranium pour calculer des cartes d'âge U/Pb et de composition chimique. Encore du travail en perspective sur les oxydes d'uranium à Nancy!

Thématique 2 : Les gisements de métaux rares (W-Sn-Nb-Ta)

En parallèle de mes travaux sur les bassins paléo- à mésoprotérozoïques et les gisements de métaux associés, j'étudie depuis 2013 certains types de gisements de métaux rares. Le terme de métaux rares regroupe en fait une quarantaine de métaux produits en faible tonnage. Je m'intéresse plus particulièrement à quatre de ces métaux : tungstène (W), étain (Sn), niobium (Nb) et tantale (Ta). Parmi les différents gisements de tungstène et d'étain recensés au niveau mondial, mes travaux de recherche se sont focalisés sur l'étude d'un type spécifique de gisement : les filons hydrothermaux W-Sn péri-granitiques. Concernant le niobium et le tantale, j'ai travaillé sur les gisements associés aux granites très fractionnés. Nous verrons plus loin que ces quatre métaux peuvent se retrouver ensemble dans les filons hydrothermaux W-Sn péri-granitiques à la faveur de télescopages spatiaux d'intrusions granitiques temporellement déconnectées et marquées par des spécialisations métallogéniques différentes. Les contextes économiques et sociétaux globaux, ainsi que les opportunités de différents ordres qui m'ont conduit à travailler sur ces objets sont rappelés dans l'introduction de ce manuscrit et je n'y reviendrai donc que rapidement ici, me focalisant sur la problématique scientifique qui a guidé mes travaux sur ces métaux depuis 7 ans.

Problématiques scientifiques

Les filons hydrothermaux W-Sn péri-granitiques se caractérisent par une relation spatiale de premier ordre entre des filons minéralisés en tungstène et/ou étain et un système granitique sous-jacent d'envergure variable (Figure 46). Les minéralisations sont principalement exprimées sous forme de filons hydrothermaux à wolframite ($\text{Fe, Mn}(\text{WO}_4)$), cassitérite (SnO_2) et minéraux associés (quartz, micas, topaze ou tourmaline en fonction des gisements), d'orientations variables et encaissés soit dans les granites eux-mêmes, soit dans l'encaissant métamorphique.

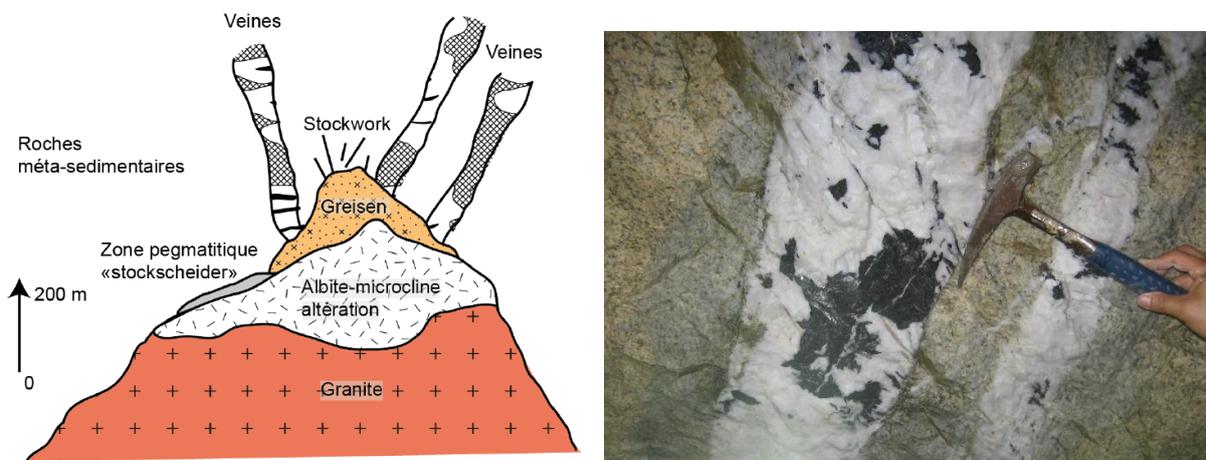


Figure 46: Gauche : représentation schématique de la morphologie de différents types de gisements $\text{W}\pm\text{Sn}$ associés à des complexes magmatiques, dont les filons hydrothermaux W-Sn (d'après Pirajno, 2008). Droite : photo de filons hydrothermaux à quartz-micas lithinifères-wolframite du gisement de Xiuhashan (Province de Maoping, Chine).

Ces gisements sont l'objet d'études scientifiques depuis plusieurs décennies qui ont permis l'acquisition de nombreuses informations débouchant sur la proposition de modèles métallogéniques. **La formation de ces gisements est ainsi classiquement considérée comme une conséquence de la mise en place du système granitique qui leur sont spatialement associé, granites dont les intrusions favorisent l'élévation des gradients géothermiques et la création d'un contexte structural favorable à l'augmentation de la perméabilité de l'encaissant par fracturation hydraulique** (Cerny et al., 2005). Cette perméabilité augmentée associée à ces gradients géothermiques élevés induisent des circulations de fluides d'origine et de nature diverses qui interagissent avec les roches environnantes, et qui sont à l'origine de la formation des filons hydrothermaux minéralisés (Hulsbosch et al. 2016, van Daele et al.

2018, Legros et al. 2019). Ces filons sont donc considérés comme marqueur de processus spécifiques de la transition magmatique-hydrothermale accompagnant la mise en place d'intrusions granitiques dans des contextes géodynamiques variés (Audetat et al. 2000, Simons et al. 2017, Lehmann 2020).

La distribution des ressources en métaux n'est pas homogène à l'échelle mondiale, certaines zones étant spécifiquement enrichies en certains métaux, d'autres étant dépourvues de toute concentration économique. Ces zones riches en métaux, et cela quel que soit le métal considéré, sont dénommées provinces métallogéniques pour le dit métal. Le bassin d'Athabasca est ainsi une province métallogénique de première importance pour l'uranium (voir Thématique 1). L'existence actuelle des provinces métallogéniques est directement dépendante des processus géologiques qui les ont construites au cours des temps géologiques, ainsi de ceux qui ont permis leur préservation. Comprendre ces processus est l'objectif principal des chercheurs travaillant sur ces objets, dont je fais partie. Dans le cas spécifique du tungstène et de l'étain, la carte mondiale de distribution des ressources connues est présentée en Figure 47, accompagnée de l'histogramme de distribution des âges de ces ressources (voir aussi Romer and Kroner 2016).

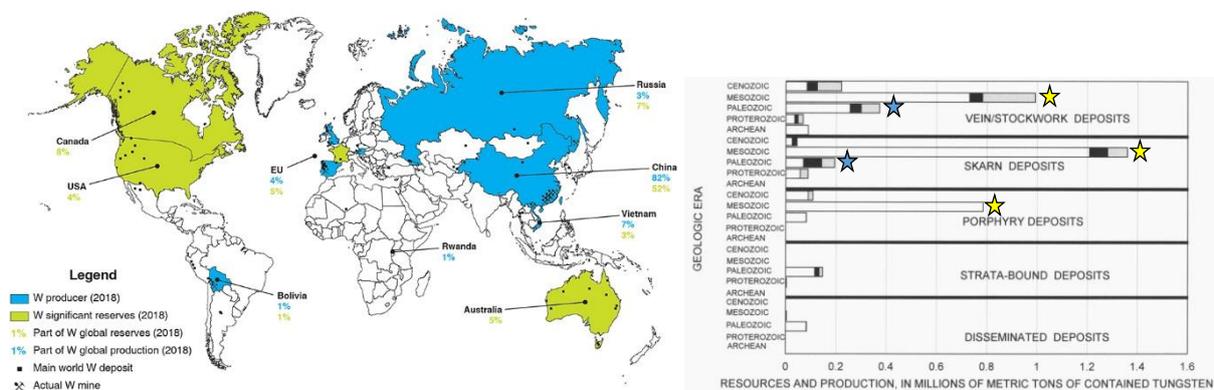


Figure 47 : Gauche : Carte mondiale des principales provinces de tungstène avec indication des mines en activités, des principales réserves et pays producteurs (Foucaud et al., 2020). Droite : distribution des réserves de tungstène en fonction des temps géologiques (source : Rapport USGS « Summary Report, tungsten », 1998). Les réserves et ressources chinoises sont principalement concentrées dans la Province de Nanling et d'âge mésozoïque (étoiles jaunes). Elles représentent la majorité des réserves mondiales pour cet âge géologique, avec 3 types de minéralisations à W : veines et stockwork (mon sujet de recherche), skarn et porphyry. Les réserves et ressources de la chaîne varisque européenne sont d'âge paléozoïque (étoiles bleues) et sont beaucoup moins importantes. Noir et gris : réserves et production pour les mines en activité, blanc : ressources globales, hors réserves et productions pour les mines en activité.

Parmi l'ensemble des provinces mondiales à tungstène et étain identifiées, je me suis particulièrement intéressé à deux d'entre-elles : la chaîne varisque européenne (Figure 48) et la province chinoise de Nanling (Figure 49). L'objectif principal de cette comparaison est de comprendre les différences et variabilités des processus géologiques ayant conduit à la formation de deux provinces identifiées comme riches en tungstène et étain, mais pour lesquelles les teneurs et tonnages sont en fait très différents. La Chine, avec en premier lieu la province de Nanling, représente en effet 60% des réserves mondiales en tungstène et 83% de la production (70 kt W sur 85), ce qui en fait de loin la province la plus importante au niveau mondial pour ces métaux avec de nombreux gisements qualifiés de classe mondiale (USGS 2017). La chaîne varisque européenne quant à elle représente moins de 10% des réserves mondiales et une production de moins de 5% de la production mondiale (< 2 kt W).

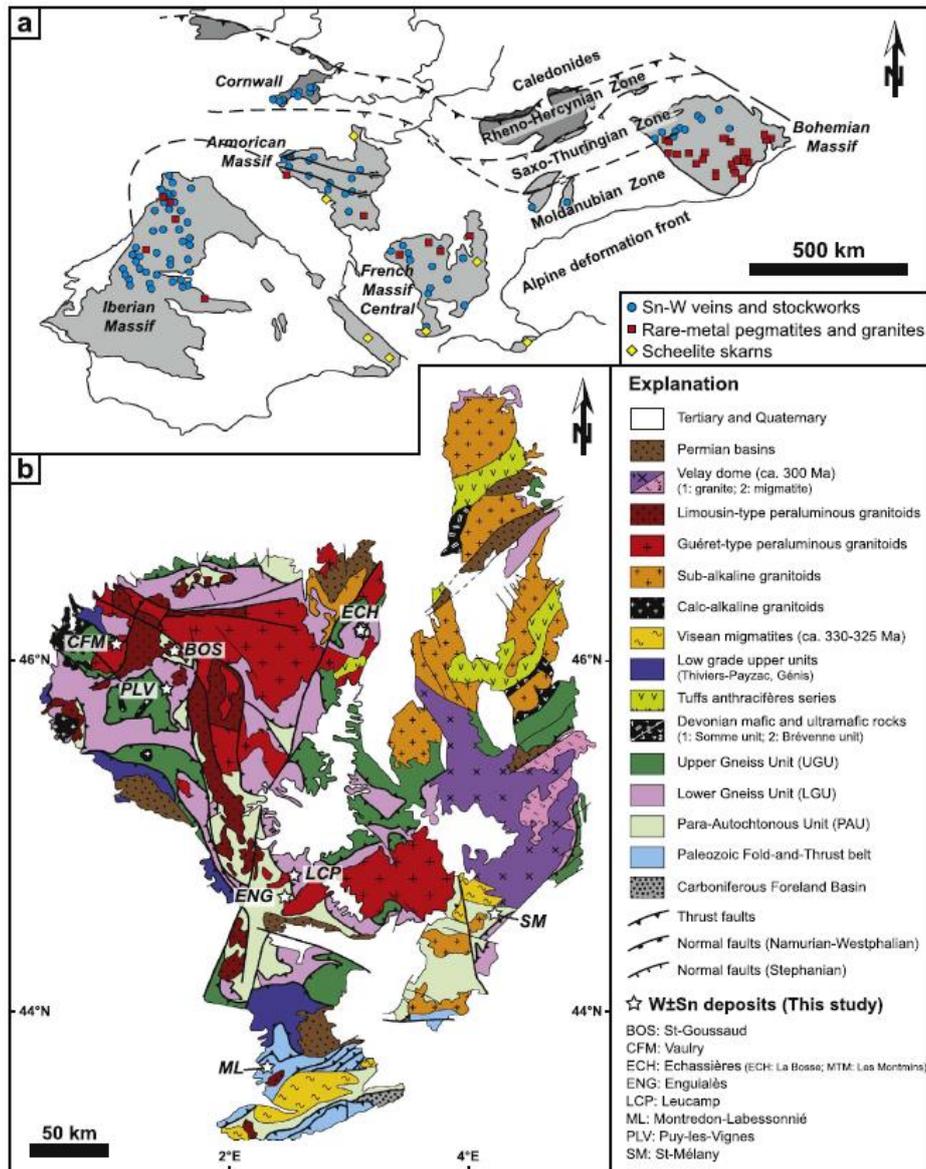


Figure 48 : A : chaîne varisque européenne (Harlaux et al., 2018) avec localisation des principales provinces géologiques et distribution des gisements de tungstène, d'étain et de métaux rares (Nb-Ta). B : Carte géologique du Massif Central Français (modifié de Faure et al., 2009) avec localisation des gisements étudiés pendant la thèse de M. Harlaux, dont le gisement de Puy-les-Vignes

Indépendamment de niveaux d'exploration géologique et d'investissements financiers extrêmement différents entre ces deux zones, la lecture de ces chiffres démontre clairement que ces provinces à W-Sn ont des potentiels à abriter de ressources en tungstène et étain radicalement différents, qui sont très probablement dépendants de la nature et/ou de l'intensité des processus géologiques actifs dans ces zones au cours de leur évolution. **Comment expliquer pour ces deux provinces métallogéniques une différence apparente aussi importante pour leur richesse en étain et tungstène ? Cette différence est-elle due à des processus génétiques bien distincts entre ces deux provinces ou à une efficacité variable de mêmes processus?**

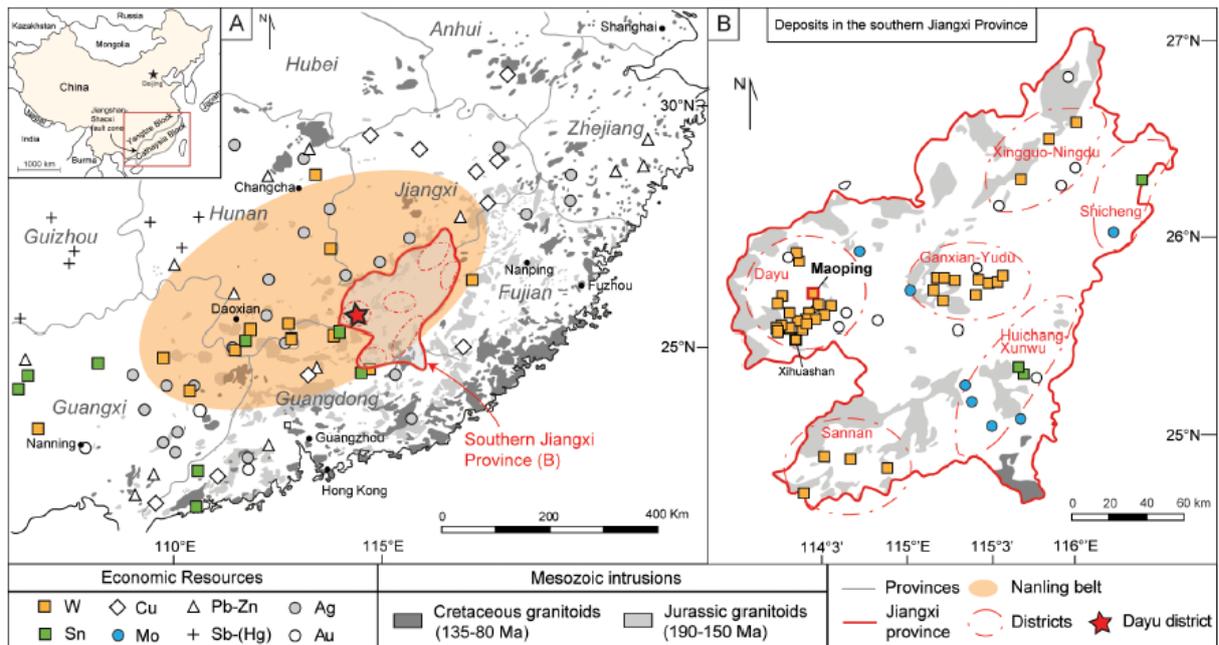


Figure 49 : A : districts miniers et gisements de métaux pour le block Cathaysia (Chine), dont la province de Nanling (orange) avec la zone Sud du Jiangxi entourée de rouge. Les granites affleurant sont représentés en fonction de leur âge B : Carte détaillée de la zone Sud du Jiangxi, indiquant le district de Daya où les gisements de Maoping, Xihuashan et Piaotang étudiés par H. Legros sont situés. Voir Legros, Marignac, Mercadier et al., 2016, *Lithos*, 264, 108-124 pour sources et explications complémentaires.

C'est à cette problématique que je travaille depuis 2013 dans le cadre d'un groupe de recherche sur W-Sn que nous avons relancé à GeoRessources. Nous avons pour cela développé plusieurs approches, qui comme dans le cas de l'étude des gisements d'uranium de type discordance, se fondent sur des études imbriquées à différentes échelles, depuis l'échelle microscopique à celle de la province métallogénique, et reposent sur un savoir-faire et l'utilisation d'un panel large de techniques analytiques.

Contexte de travail

Notre groupe de travail W-Sn-Nb-Ta à GeoRessources est formé de trois chercheurs permanents : Michel Cuney, Christian Marignac et moi-même. Michel et Christian, par leur expertise et leur expérience de chercheurs émérites, ont assuré le socle de compétences et de connaissances sur ces gisements grâce auquel nous avons pu reconstruire une activité de recherche. Leurs travaux antérieurs sur la chaîne varisque européenne et leurs relations avec d'autres scientifiques ont permis l'accès à des échantillons historiques sur des sites d'accès difficile à impossible actuellement. Leurs relations scientifiques internationales nous ont ouvert l'accès à la province chinoise de Nanling avec deux missions d'échantillonnage en 2013 et 2016. Deux doctorants ont travaillé avec nous sur les gisements W-Sn, l'un sur le Massif Central Français (Matthieu Harlaux) de 2013 à 2016 et l'autre sur la province de Nanling (Hélène Legros) de 2014 à 2017. Une doctorante a travaillé avec nous sur les gisements Nb-Ta (Zeying Zhu) de 2015 à 2018. Matthieu, Hélène et Zeying ont été accompagnés d'étudiants en master de l'Université de Lorraine (voir Figure 6 et partie Curriculum Vitae et informations administratives). Les travaux concernant l'étude des fluides ont pu être réalisés grâce à l'implication de chercheurs de GeoRessources spécialistes de ce domaine : Marie-Christine Boiron, Alexandre Tarantola et Antonin Richard. Suite au départ de Matthieu et Hélène, le groupe s'est réduit avec quelques actions ponctuelles associées à des étudiants en master. L'arrivée en 2020 de Patrick Carr, post-doc spécialisé dans la datation U-Pb, a permis de relancer une dynamique avec l'objectif de datation de ces systèmes magmatiques-hydrothermaux (voir Thématique 3 + Perspectives). Un cadre collaboratif a été établi avec le BRGM ainsi qu'avec l'Université de Nanjing (Chine) que je tente de faire perdurer. Les études ont été financées via différents canaux : Labex Ressources21, appels Carnot et intercarnot ICEEL-BRGM, appel INSU-TELLUS-CESSUR, appel OSU Otelo, appel Campus France Chine-France Cai Yuanpei,

et appel européen ERAMIN. Ces travaux ont permis pour l'instant la publication de 12 articles dans des revues de rang A depuis 2015 (voir Curriculum Vita et informations administratives)

Un autre groupe de recherche travaille sur les gisements W-Sn à GeoRessources, impliquant Michel Cathelineau, Marie-Christine Boiron, Laurent Truche (maintenant à IsTerre) et Christian Marignac. Ce groupe s'est particulièrement centré sur le gisement de Panasqueira (Portugal), un des rares gisements encore en activité de la province varisque européenne, avec plusieurs articles publiés. Avec ces deux groupes, le laboratoire GeoRessources dispose d'une task-force dédiée à l'étude des gisements W-Sn et notre objectif à court-terme est de regrouper nos résultats et force pour poursuivre nos travaux. Cela a déjà débuté avec la datation U-Pb par LA-ICP-MS des différentes générations de wolframites du gisement de Panasqueira (voir Perspectives).

Historique : Contrairement à l'uranium pour lequel le soutien industriel de long terme via le CREGU a permis une continuité des actions de recherche à Nancy au cours des 40 dernières années, les activités de recherche sur les métaux rares à Nancy ont subi un quasi arrêt à la fin des années 90 (fin du programme Géologie Profonde de la France) puis au début des années 2000 (fin du programme GéoFrance 3D). Sans revenir sur les causes de cet arrêt, ce constat peut être fait à plus large échelle au niveau mondial avec un nombre limité de publications portant sur le sujet. Les objectifs de transitions écologique et énergétique et les problématiques de souveraineté étatique et d'indépendance de l'approvisionnement européen pour ces matières premières dites critiques pour ces transitions ont conduit à un renouveau des travaux scientifiques sur ces métaux depuis une dizaine d'années. Ce renouveau a été effectif dans les pays de tradition scientifique sur ce champ d'étude (Europe sens large, Etats-Unis, Canada ou Australie par exemple) mais aussi et surtout en Chine avec à l'heure actuelle un leadership de laboratoires et chercheurs impliqués, ainsi que de publications. Le nombre de publications sur les gisements W-Sn reste limité considérant d'autres champs disciplinaires (Figure 50) mais ce domaine de recherche sur les métaux rares est très concurrentiel, avec de nombreux groupes de recherche actif au niveau mondial travaillant sur W-Sn.

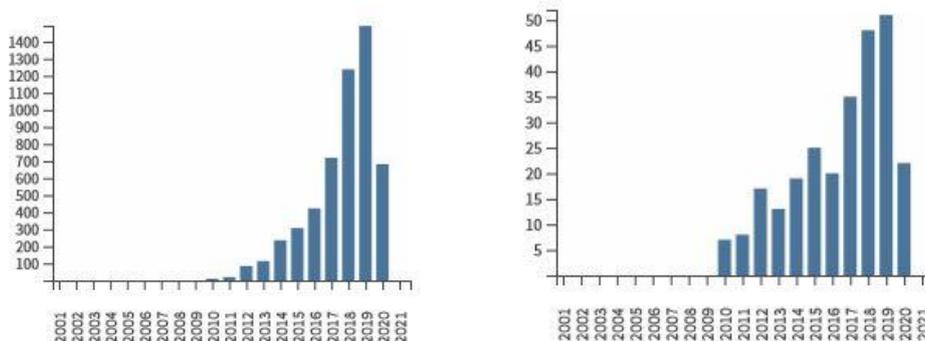


Figure 50 : nombre de citations (gauche) et de publications (droite) sur les gisements W-Sn depuis 2010 (les données pré-2010 ne sont pas indiquées, source : Web of Science, juin 2020).

Dans ce contexte concurrentiel, nous avons réfléchi à trouver des approches originales d'étude de ces systèmes, permettant de faire progresser les connaissances tout en donnant à Nancy une visibilité internationale et une position de leadership. Nous avons premièrement construit nos travaux sur des savoir-faire maîtrisés au laboratoire et qui font notre réputation, en particulier l'étude des inclusions fluides ou la caractérisation minéralogique et géochimique des systèmes minéralisés. Nous avons développé aussi de nouvelles approches, sur lesquelles je me suis particulièrement investi comme l'application des méthodes ponctuelles à petite échelle (microsonde ionique et LA-ICP-MS) sur les phases minérales et inclusions fluides. Les principaux axes de recherche et les résultats obtenus sur l'étude de ces deux provinces sont décrits ci-après.

Zones d'étude et échantillonnages : pour la chaîne varisque européenne, nous nous sommes intéressés à une zone particulière : le Massif Central Français (Figure 48). Cette zone a été sélectionnée du fait de sa proximité géographique par rapport à Nancy, des nombreuses études antérieures réalisées (dont à

Nancy) et de la disponibilité de collections d'échantillons. Quelques gisements ont été exploités par le passé mais l'arrêt des activités minières ne permet plus d'accéder aux anciennes exploitations souterraines ou en carrière. L'échantillonnage sur site s'est limité quand il était possible aux prélèvements sur haldes minières ou sur affleurements lorsqu'ils sont présents et encore accessibles. Le gisement de Puy-les-Vignes s'est avéré être le plus favorable à une étude intégrée pour la thèse de M. Harlaux pour plusieurs raisons : relevés miniers disponibles avec description spatiale détaillée du gisement, informations géologiques et scientifiques historiques, plusieurs collections de musées accessibles, et affleurement et haldes accessibles. Pour la Province de Nanling (Figure 49), nous avons eu accès à plusieurs gisements en cours d'exploitation. Nous n'avons néanmoins tiré qu'un avantage limité de cette situation favorable, car les durées d'échantillonnage par site ont été limitées temporellement (quelques heures) et spatialement (quelques galeries) et n'ont donc pas permis d'avoir une vision globale des systèmes magmato-hydrothermaux de cette province. Nous avons choisi de travailler sur les gisements de Maoping et Piaotang pour la thèse de H. Legros. **Une limitation importante dans nos travaux sur ces deux provinces est la difficulté d'étude du système magmatique qui est localisé sous les minéralisations W-Sn et pour lequel peu à pas d'accès par galeries souterraines sont possibles.** Nous avons pu disposer d'échantillons par forages ou provenant de collections mais pour lesquels la représentativité vis-à-vis du système magmatique dans son ensemble est discutable. Pour l'étude sur les gisements associés aux granites très fractionnés, nous avons travaillé sur le complexe granitique de Huangshan au Sud-Est de la Chine, site en activité minière mais aussi avec l'avantage de présenter de très nombreux affleurements des différentes roches formant ce complexe (granite, pegmatites, aplites,...). Nous avons aussi travaillé sur le granite de Beauvoir, qui est un granite très spécialisé dont l'altération kaolinique est actuellement exploitée par Imerys sur la commune d'Echassières.

Principaux résultats de ma recherche

Les filons hydrothermaux W-Sn périgranitiques

Plusieurs axes de recherche complémentaires ont été suivis pour étudier ces minéralisations pour les deux provinces. Ces différents axes font partie d'une démarche globale présentée sur la Figure 51, sur laquelle sont aussi indiqués mes objectifs scientifiques pour les prochaines années (qui seront décrits dans la partie Perspectives).

Etablissement d'une paragenèse détaillée pour les gisements du Massif Central Français et de la province de Nanling

Ce premier axe correspond à la caractérisation détaillée des associations minéralogiques dans les gisements filoniens hydrothermaux W-Sn péri-granitiques des deux provinces. Pour ce faire, les trois cas d'étude pré-cités ont été choisis : le gisement de Puy-les-Vignes dans le Massif Central Français et les gisements de Piaotang et Maoping pour la province de Nanling. Ces travaux ont été principalement réalisés grâce à l'utilisation de différents microscopes (optique et électronique à balayage) permettant des études pétrographiques à partir de lames minces. Le résultat de cette étape initiale a été la définition d'une évolution paragenétique détaillée représentative de chaque gisement et décrivant les stades d'évolution des systèmes magmatique-hydrothermaux. Ces paragenèses sont explicitées en détail dans les thèses de M. Harlaux et H. Legros et présentées de façon synthétique dans les articles publiés à partir de leurs manuscrits (voir par exemple les séquences paragenétiques dans Legros, Marignac, Mercadier et al., 2016, *Lithos*, 264, 108-124 ; Harlaux, Marignac, Mercadier et al., *Bulletin de la Société Géologique de France*, en révision). Cette première étape chronophage est indispensable à la déconvolution des différents événements ayant conduit dans le temps à l'architecture de ces systèmes minéralisés comme vue aujourd'hui.

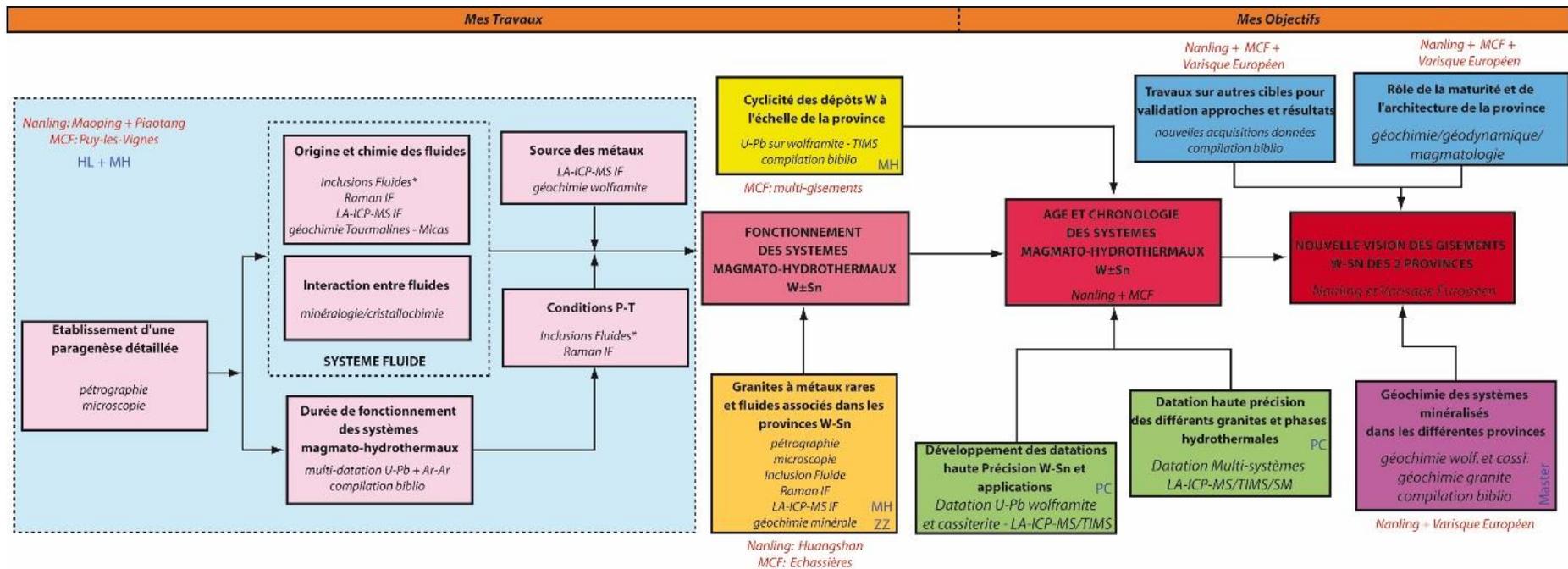


Figure 51 : Plan de recherche développé sur les gisements hydrothermaux W-Sn périgranitiques, séparé entre les travaux que j'ai réalisés depuis ma titularisation au CNRS (Mes Travaux) et mes travaux en cours ou futurs objectifs de recherche (Mes Objectifs, présentés dans la partie Perspectives). Les échelles d'étude sont indiquées (rouge italique) ainsi que les méthodes employées pour chaque thématiques scientifiques (noir italique). *: le terme « Inclusions fluides » regroupe différentes méthodes couplées conventionnellement à GeoRessources et appliquées sur inclusions fluides individuelles ou population d'inclusions : microthermométrie, spectroscopie Raman et/ou crush-leach

Nous avons montré que les systèmes magmatiques-hydrothermaux à W-Sn sont polyphasés, le stade W étant l'un des premiers stades hydrothermaux observés. L'association minéralogique caractérisant ce stade est différente dans les deux provinces : wolframite Fe-tourmaline-quartz-rutile pour le Massif Central Français et wolframite Mn – micas-Li -cassitérite-topaze-quartz pour la Province de Nanling (Figure 52). Des minéraux sont récurrents dans ces systèmes magmatiques-hydrothermaux : les micas lithinifères pour les gisements de la province de Nanling et la tourmaline pour les gisements du Massif Central Français. La réalisation de cartographies minéralogiques et élémentaires à différentes échelles (cm à μm) de ces minéraux a permis par exemple de mettre en évidence la récurrence des phénomènes de dissolution-recristallisation et de zonations oscillatoires (Harlaux, Mercadier et al., 2019, Ore Geology Reviews, 103132; Legros, Marignac, Tabary, Mercadier et al., 2018, American Mineralogist, 103, 39-54 – Figure 52) qui démontrent une instabilité de ces phases liée à des systèmes pulsatils de fluides dans lesquels des fluides de source différente se mélangent. Le polyphasage de ces systèmes magmatiques-hydrothermaux est également marqué par une évolution de la nature des phases minérales dominantes (oxydes ou sulfures) au cours du temps (Figure 52). Les premiers stades sont caractérisés par la cristallisation d'oxydes ayant une affinité chimique « peralumineuse » (incluant W±Sn) pour les deux provinces, alors qu'une minéralogie à affinité chimique « peralcaline » (Zr—REE-Y) à « granite à métaux rares » (Nb-Ta) et/ou sulfurée (S) marque les dernières étapes d'évolution de ces systèmes (Harlaux, Marignac, Cuney, Magott, Mercadier, 2015, Canadian Mineralogist, 53, 653-672). **Ces résultats démontrent que ces systèmes sont complexes pour les deux provinces étudiées, avec l'implication d'un polyphasage magmatique de typologie contrastée dans un même segment crustal. La formation de ces gisements impliquerait donc des processus variés probablement à l'échelle de l'ensemble de la croûte.**

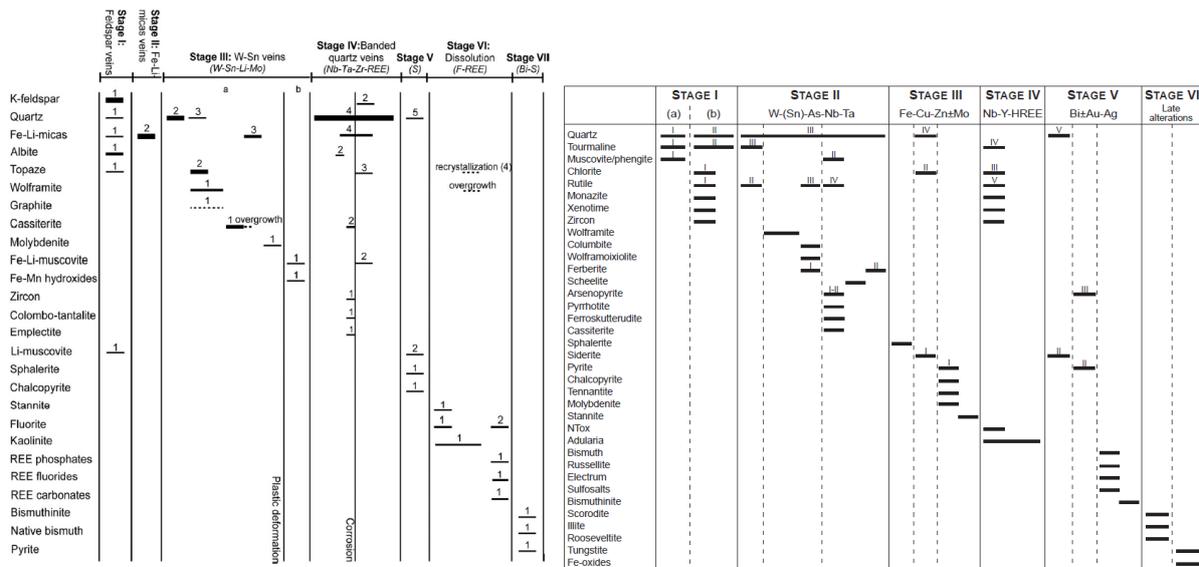


Figure 52 : Gauche : séquence paragenétique pour le gisement W-Sn de Maoping (Province de Nanling, Chine) présentant les sept stades identifiés et leurs associations minéralogiques ainsi que les marqueurs élémentaires (parenthèse, en italique ; Legros, Marignac, Mercadier et al., 2016, Lithos, 264, 108-124). Droite : séquence paragenétique pour le gisement W de Puy-les-Vignes (Massif Central Français, France) avec indication des 6 épisodes hydrothermaux identifiés et de leur association minéralogique et marqueurs élémentaires (en haut des colonnes ; Harlaux, Marignac, Mercadier et al., Bulletin de la Société Géologique de France, en révision)

Caractérisation de l'origine et de la composition des fluides

Les fluides impliqués dans ces systèmes ont été étudiés via deux approches : analyse directe des paléofluides piégés dans les inclusions fluides et analyse de la géochimie des phases minérales. Pour cette dernière approche, deux minéraux récurrents ont été sélectionnés : les micas lithinifères et les tourmalines.

- Analyse multi-minérale des inclusions fluides

L'étude minéralogique et paragenétique a permis d'identifier des inclusions fluides dans plusieurs phases minérales des gisements de Maoping, Piaotang et Puy-les-Vignes (Legros, Richard, Tarantola, Kouzmanov, Mercadier et al., 2019, *Chemical Geology*, 508, 92-115; Harlaux, Marignac, Mercadier et al., *Bulletin de la Société Géologique de France*, en révision). Ces inclusions fluides ont été étudiées par microthermométrie, spectroscopie Raman, LA-ICP-MS et isotopies O et H (les deux dernières techniques pour les localités chinoises uniquement).

Gisements de Maoping et Piaotang : les inclusions fluides ont été étudiées dans des phases formées avant (quartz), pendant (wolframite et cassitérite) et après le dépôt des métaux (quartz, topaze et fluorite). Les inclusions fluides sont majoritairement aqueuses avec des salinités comprises entre 0 et 12,6 pds. % eq. NaCl (Legros, Richard, Tarantola, Kouzmanov, Mercadier et al., 2019, *Chemical Geology*, 508, 92-115; Figure 53).

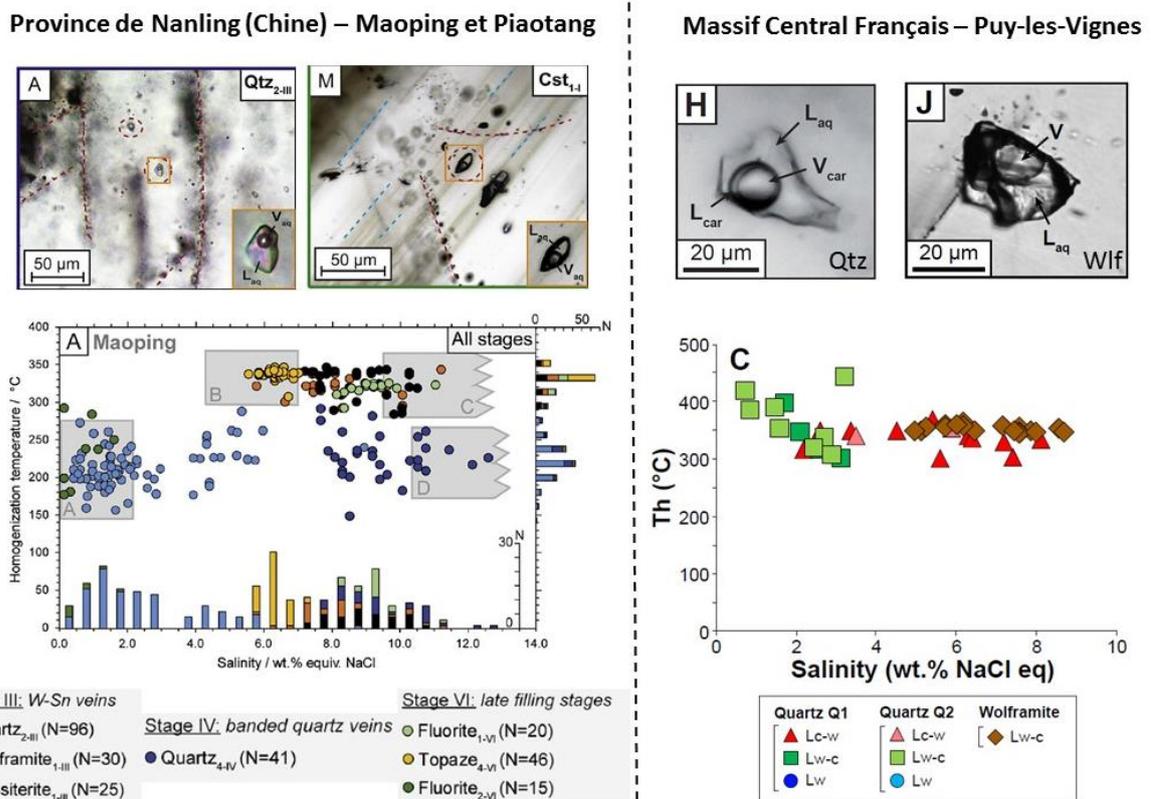


Figure 53 : exemple d'inclusions fluides et données microthermométriques pour les gisements W±Sn de la province de Nanling (à gauche ; Legros, Richard, Tarantola, Kouzmanov, Mercadier et al., 2019, *Chemical Geology*, 508, 92-115) et du Massif Central Français (à droite ; Harlaux, Marignac, Mercadier et al., *Bulletin de la Société Géologique de France*, en révision). Haut gauche : inclusion aqueuse dans quartz (qtz) et inclusion aqueuse dans cassitérite (cst). Haut droit : inclusion aquo-carbonique dans quartz (qtz) et dans wolframite (wlf). Bas gauche : diagramme binaire salinité – température d'homogénéisation mesurées pour le gisement de Maoping. L'épisode W-Sn est plus chaud (300-350°C) et plus salé. Bas droite : diagramme binaire salinité – température d'homogénéisation mesurées pour le gisement de Puy-les-Vignes. Les inclusions fluides dans la wolframite et le quartz associé ont une salinité plus forte.

Un unique stade aquo-carbonique (C-H-N-O) a été identifié pour l'évènement minéralisateur à Maoping, mais des traces de volatils (CH₄ et N₂) ont été détectées dans la majorité des phases gazeuses des inclusions fluides des différents minéraux étudiés. 4 groupes fluides ont été caractérisés, marqués par des salinités, des compositions chimiques (majeurs, mineurs et traces) et isotopiques différentes, que nous avons interprétés comme 4 pôles de fluides aqueux qui se sont mélangés au cours de l'évolution du système magmatique-hydrothermal. Ces fluides ont des affinités magmatiques pour trois d'entre-eux, le dernier étant un fluide météorique. Les données des inclusions fluides dans les wolframites et

cassitérites montrent une salinité plus élevée et une teneur en métaux plus forte que pour les inclusions fluides des autres minéraux (400 ppm W vs. 10-100 ppm), **démontrant que l'épisode minéralisé W-Sn se caractérise par une signature magmatique plus marquée**. La présence de volatils indique une influence métamorphique faible mais existante dans tous les stades de développement du système magmatique-hydrothermal. Deux hypothèses pour son origine : intervention directe d'un fluide métamorphique qui serait fortement dilué ou lessivage des roches métamorphiques par les fluides magmatiques et/ou météorique. Les données isotopiques O-H ne sont pas concluantes sur ce point. La dilution du fluide magmatique par un fluide météorique serait le mécanisme de dépôt des métaux.

Gisement de Puy-les-Vignes : les inclusions fluides ont été étudiées dans les quartz hydrothermaux pré et syn-minéralisation et dans les wolframites. Les fluides sont aquo-carboniques avec une présence de volatils importante (composition H₂O-NaCl-CO₂-CH₄-N₂) et une salinité < 9% (Harlaux, Marignac, Mercadier et al., Bulletin de la Société Géologique de France, en révision ; Figure 53). Les densités de volatils sont beaucoup plus fortes que pour les gisements de Maoping et Piaotang, avec des changements de phases à CO₂ mesurés. Les variations des données microthermométriques et Raman pour la wolframite démontrent le mélange d'au moins deux fluides pour le dépôt du tungstène, dont un fluide magmatique salé d'affinité peralumineuse riche en W. **Les salinités sont spécifiquement plus élevées pour le stade de dépôt de la wolframite, pouvant indiquer l'implication d'un fluide à signature magmatique plus marquée ou affecté d'une dilution plus faible. L'implication métamorphique (volatils) dans le système magmatique-hydrothermal est majeure pour le gisement de Puy-les-Vignes avec deux mécanismes possibles : fluide magmatique qui interagit avec des roches métasédimentaires riches en volatils ou implication d'un fluide métamorphique.**

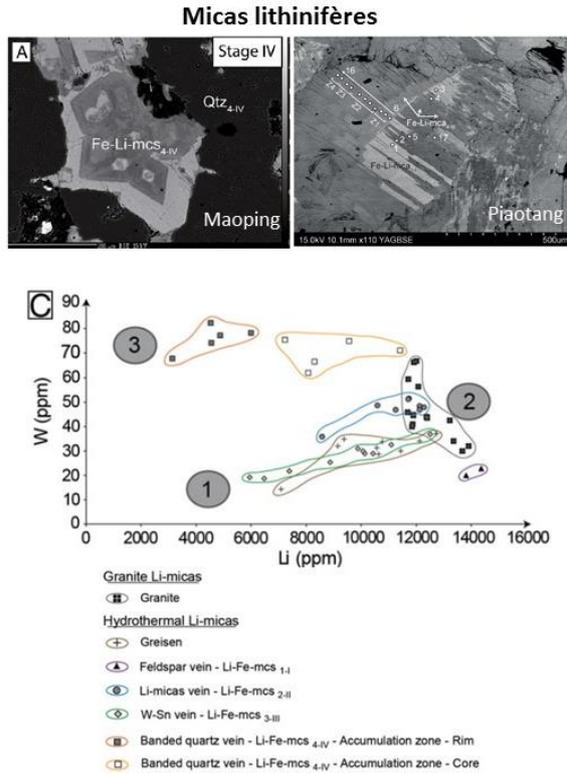
- Géochimie des micas et tourmalines

Les micas et les tourmalines sont des phases minérales récurrentes dans les gisements péri-granitiques à veines hydrothermales W-Sn, présentes dans les granites, l'encaissant métamorphique et les veines minéralisées en Chine pour les micas et dans le Massif Central Français pour les tourmalines. Les variations chimiques pour les éléments majeurs, mineurs et traces de ces deux phases ont été étudiées par microsonde électronique et LA-ICP-MS pour caractériser les fluides impliqués dans la formation des gisements W-Sn (Legros, Marignac, Mercadier et al., 2016, Lithos, 264, 108-124 ; Legros, Marignac, Tabary, Mercadier et al., 2018, American Mineralogist, 103, 39-54 ; Harlaux, Mercadier et al., 2019, Ore Geology Reviews, 103132). Des analyses isotopiques du bore ont aussi été effectuées pour les tourmalines (Harlaux, Mercadier et al., 2019, Ore Geology Reviews, 103132).

Micas des gisements de la province de Nanling

Tous les micas ont des teneurs significatives en lithium (2000 à 15000 ppm Li). Les textures et les compositions des différentes générations de micas lithinifères formées avant, pendant et après le dépôt des minéralisations à W-Sn ont permis d'identifier des pôles compositionnels marqueurs d'au moins trois fluides différents pour les gisements de Maoping et de Piaotang (Legros et al., 2016 ; 2018). Le chimisme spécifique de ces pôles, en particulier soulignés par les éléments mineurs et traces, nous a permis de proposer trois origines distinctes pour ces fluides: magmatique, métamorphique et météorique (Figure 54). **Les oscillations chimiques mesurées dans les micas à l'échelle micrométrique démontrent des mélanges à des degrés variables de ces fluides au cours des premiers stades de développement des gisements.** Les fluides météoriques contrôlent la formation du dernier stade. Les fluides magmatiques ont un chimisme à affinité peralumineuse au début de la formation de ces gisements, suivi d'un chimisme à affinité peralcaline pour les épisodes postérieurs. Cette évolution est marquée par des enrichissements en métaux différents dans les micas et par la cristallisation de minéraux accompagnateurs spécifiques. Ce changement indique une modification majeure des types de magmas impliqués dans la formation de ces systèmes.

Province de Nanling (Chine) – Maoping et Piaotang



Massif Central Français – Puy-les-Vignes

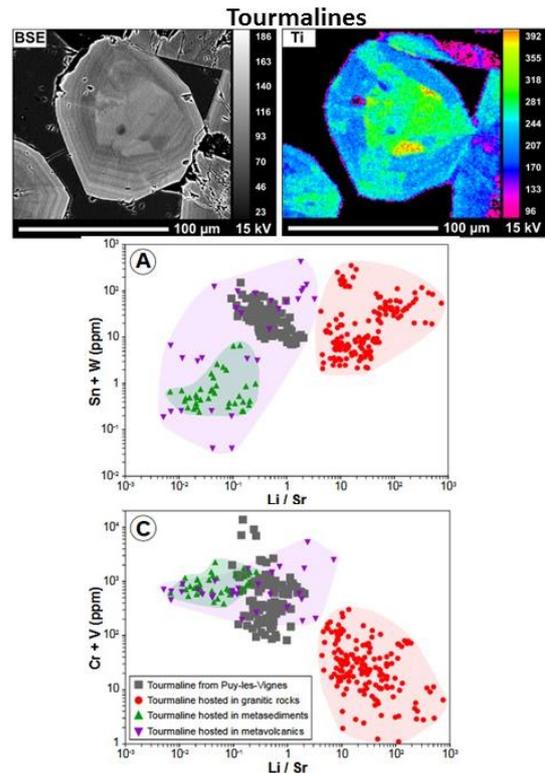


Figure 54 : exemple de micas lithinifères et de tourmalines et de leurs compositions pour les gisements $W \pm Sn$ de la province de Nanling (à gauche) et du Massif Central Français (à droite). Haut gauche : micas lithinifères des gisements de Piaotang (Legros, Marignac, Tabary, Mercadier et al., 2018, *American Mineralogist*, 103, 39-54) et Maoping présentant des variations chimiques à petite échelle. Haut droit : tourmaline zonée du gisement de Puy-les-Vignes avec cartographie de répartition du titane. Bas gauche : diagramme W-Li des différentes générations de micas lithinifères du gisement de Maoping. Les 3 pôles chimiques distingués, correspondent à 3 pôles fluides (Legros, Marignac, Mercadier et al., 2016, *Lithos*, 264, 108-124). Bas droite : diagrammes Sn+W-Li/Sr et Cr+V-Li/Sr pour les différentes tourmalines de Puy-les-Vignes, comparés aux compositions de tourmalines dans des granites, des métasédiments et des métavolcanites (Harlaux, Mercadier et al., 2019, *Ore Geology Reviews*, 103132).

Tourmalines du gisement de Puy-les-Vignes (MCF)

Les 4 générations de tourmalines identifiées se sont formées avant, pendant et après le dépôt des minéralisations à W-Sn (Harlaux, Mercadier et al., 2019, *Ore Geology Reviews*, 103132). Ces tourmalines montrent des textures oscillatoires et de dissolution démontrant une cristallisation en plusieurs stades dans un système d'interaction fluide-roche de haute-température dominé par les fluides. Les tourmalines sont des dravite-schorl avec des compositions en éléments majeurs et traces similaires à celles des roches métamorphiques. Les fortes concentrations en V, Cr et Sr, ainsi que les teneurs faibles en Li et Sn suggèrent qu'une partie des métaux de ces gisements proviendrait des roches métamorphiques encaissantes (Figure 54). Les valeurs isotopiques des tourmalines (-13,3 à -7,8 ‰ pour toutes les générations) ne permettent pas d'identifier de façon certaine une origine magmatique ou métamorphique des fluides, avec probablement l'implication de ces deux types de fluides. Comme dans le cas des gisements de la province de Nanling, l'analyse des tourmalines démontre que **la formation du gisement de Puy-les-Vignes est associée à un système magmatique-hydrothermal complexe, dans lequel des fluides magmatiques se mélangent avec des fluides métamorphiques et/ou météoriques, ou interagissent avec les roches métamorphiques sans addition de fluides** (voir Harlaux, Marignac, Mercadier et al., *Bulletin de la Société Géologique de France*, soumis où ces hypothèses sont discutées)

Source des métaux : analyse géochimique des wolframites

Afin de déterminer l'origine magmatique ou métamorphique des métaux dans les gisements de tungstène-étain péri-granitiques, nous avons développé au laboratoire une méthodologie d'analyse in-situ de la composition chimique des wolframites couplant microsonde électronique et LA-ICP-MS, que nous avons ensuite appliquée sur des wolframites de plusieurs gisements du Massif Central Français (Harlaux, Mercadier et al. 2018, *Chemical Geology*, 477, 137-150). Ce travail s'est fondé, comme pour les objectifs de datation des wolframites (voir ci-après), sur une méthodologie de sélection spécifique des micro-domaines analysés intégrant l'utilisation de la microscopie optique et électronique, de la microsonde électronique et de la nanotomographie par rayon X. Ce travail a permis de choisir les zones des wolframites les moins altérées pour l'analyse des compositions en éléments mineurs et traces par LA-ICP-MS. Les wolframites ont des variations intracristallines de concentration pour différents métaux (Nb, Sn, Ta) qui marquent des zones de croissances ou de mélange. La composition des wolframites sont similaires à premier ordre pour tous les gisements du Massif Central Français étudiés, marquée par les mêmes tendances d'enrichissement et d'appauvrissement par rapport à la composition de la croûte continentale supérieure (Figure 55). Quatre groupes géochimiques ont pu être identifiés à partir de variations de deuxième ordre, liées à des localisations géographiques différentes et contrôlées par des modifications dans la composition du fluide à partir duquel la wolframite a cristallisé. La comparaison des compositions des wolframites avec celles des roches magmatiques et métamorphiques du Massif Central Français, ainsi que les variations de leur composition chimique avec la profondeur indiquent que **des granites peralumineux évolués sont la source principale des métaux pour les filons hydrothermaux W-Sn péri-granitiques du Massif Central Français** (Figure 55). Ces données confirment donc les conclusions obtenues à partir des inclusions fluides.

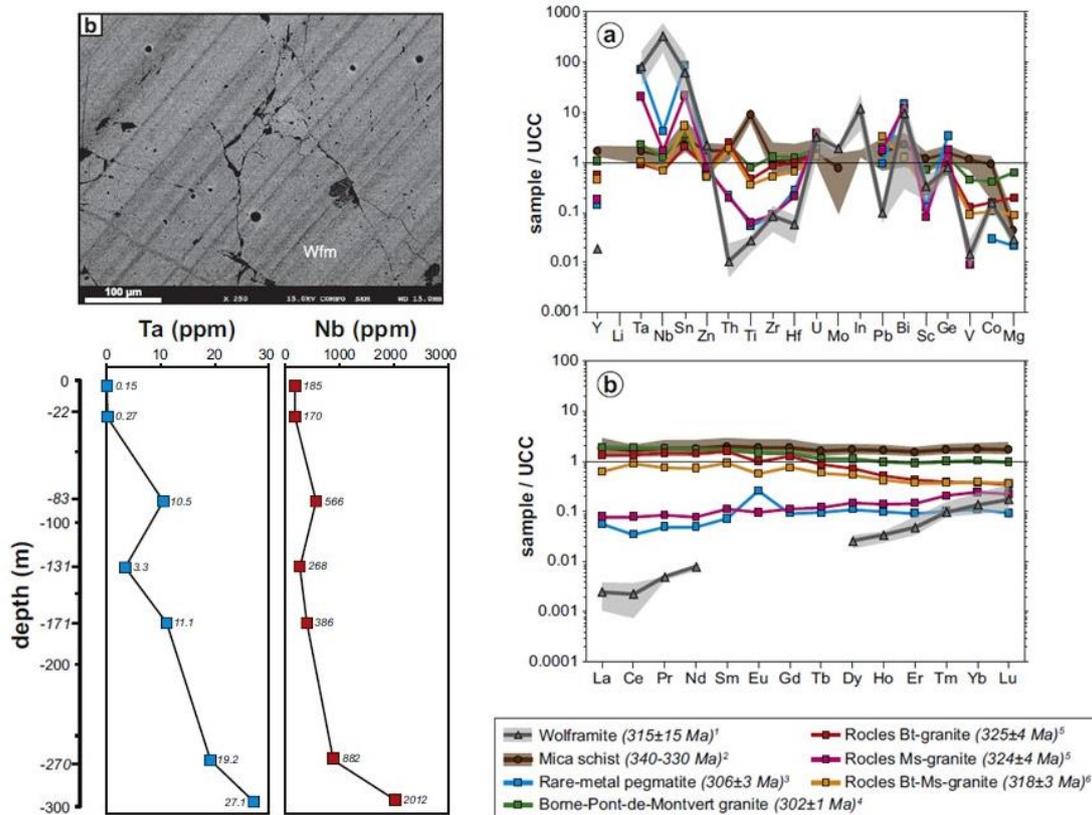


Figure 55 : Haut gauche : photographie par microscopie électronique à balayage d'une wolframite de Saint-Melany (Massif Central Français). Bas gauche : variations des teneurs en Ta et Nb en fonction de la profondeur d'échantillonnage pour les wolframites de Puy-les-Vignes, marquant l'influence d'un granite peralumineux évolué profond sur l'évolution de la composition des wolframites avec la profondeur d'échantillonnage. Droite : comparaison des signatures géochimiques des wolframites de Saint-Mélany avec les compositions roche totale des roches magmatiques et métamorphiques environnantes. Les wolframites ont une chimie semblable à celle des granites peralumineux évolués (Harlaux, Mercadier et al., 2018, *Chemical Geology*, 479, 58-85)

Conditions P-T et évolution des filons hydrothermaux W-Sn péri-granitiques: analyses des inclusions fluides et géothermomètres minéraux (rutile et chlorite)

Gisements de Maoping et Piaotang : Aucune preuve d'ébullition de fluide n'a été observée. Les températures de piégeage des fluides sont comprises entre 200 et 450°C, les températures les plus importantes correspondant aux épisodes minéralisateurs W-Sn (Legros, Richard, Tarantla, Kouzmanov, Mercadier et al., 2019, *Chemical Geology*, 508, 92-115; Figure 56). Une différence significative de température à a été mesurée pour cet épisode entre les deux gisements : 350-450°C pour Maoping contre 200 à 300°C à Piaotang, confirmée par la thermométrie sur chlorites post-W-Sn (T située entre 300 et 180°C ; Legros, Marignac, Tabary, Mercadier et al., 2018, *American Mineralogist*, 103, 39-54) . Les mélanges de fluides s'effectuent pour les deux gisements à des pressions comprises entre 20 (régime hydrostatique) et 150 (régime lithostatique) MPa (Legros, Richard, Tarantola, Kouzmanov, Mercadier et al., 2019, *Chemical Geology*, 508, 92-115; Figure 56). Les filons minéralisés se formeraient vers 5 kms de profondeur avec un gradient géothermique élevé de 60°C/km.

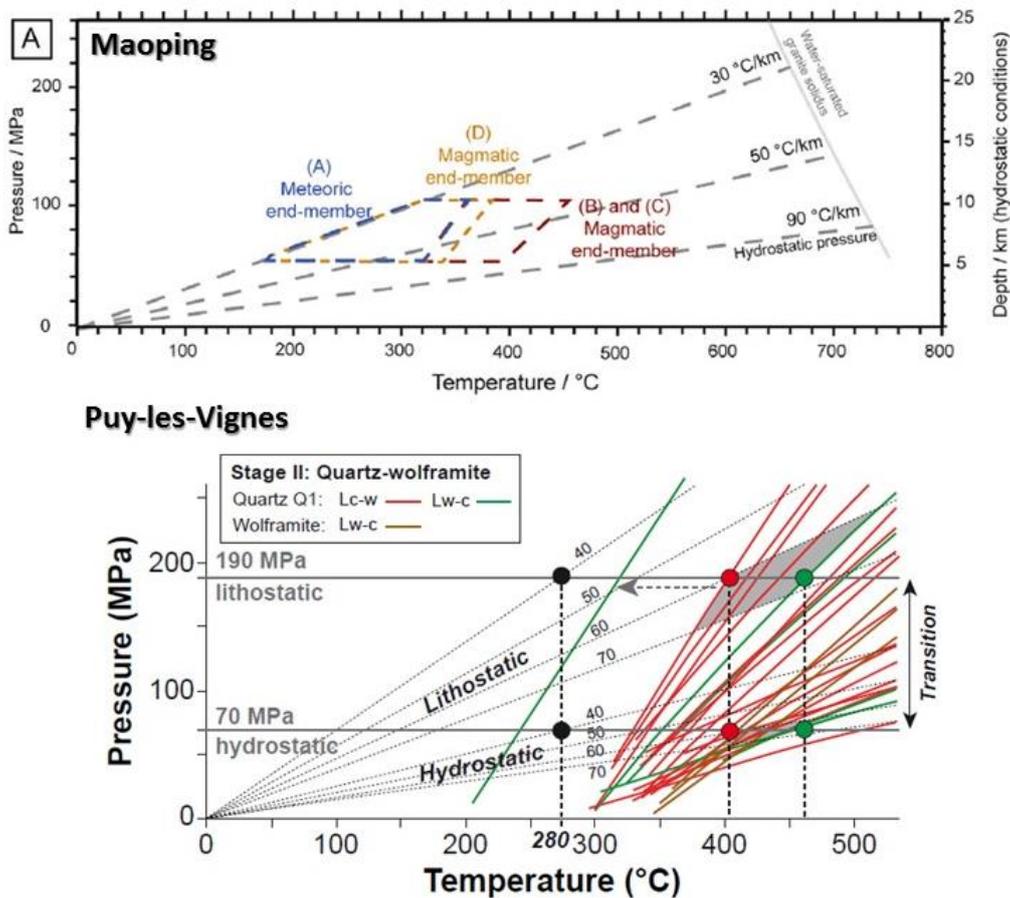


Figure 56 : diagramme pression – température pour l'épisode de dépôt du tungstène établi grâce aux inclusions fluides pour le gisement de Maoping (Province de Nanling, Chine ; Legros, Richard, Tarantola, Kouzmanov, Mercadier et al., 2019, *Chemical Geology*, 508, 92-115) et de Puy-les-Vignes (Massif Central Français ; Harlaux, Marignac, Mercadier et al., *Bulletin de la Société Géologique de France*, en révision)

Gisement de Puy-les-Vignes: Aucune preuve d'ébullition de fluide n'a été observée. L'épisode minéralisateur se développe à 400-450°C, avec des pressions comprises entre 70 (régime hydrostatique) et 190 (lithostatique) MPa en conditions de fracturation hydraulique (Harlaux, Marignac, Mercadier et al., *Bulletin de la Société Géologique de France*, en révision ; Figure 56). Les températures calculées pour le stade W à partir de la géothermométrie rutile sont plus élevées et d'environ 550°C. Les veines minéralisées se formeraient vers 7 km de profondeur avec un gradient géothermique élevé de 60 à

70°C/km. Les conditions P-T diminuent jusqu'au dernier stade avec un fluide météorique (210°C, 5 km), marqueur de l'exhumation de Massif Central Français (Harlaux, Marignac, Mercadier et al., Bulletin de la Société Géologique de France, en révision).

Phasage et durée de fonctionnement des filons hydrothermaux W-Sn péri-granitiques

- Durée de fonctionnement des systèmes magmatique-hydrothermaux : datation isotopique multi-minéraux

Gisements de Maoping et Piaotang : Les datations isotopiques U-Pb (wolframite et rutile) et Ar-Ar (micas lithinifères) démontrent que les stades successifs impliqués dans la formation des gisements W-Sn identifiés suite aux études minéralogique et paragénetique se sont déroulés sur une durée d'environ 30 Ma, entre 160 Ma et 130 Ma (Legros, Harlaux, Mercadier et al., 2020, Ore Geology Reviews, 117, 103302). L'épisode W-Sn se forme à 160 Ma, et est suivi de plusieurs épisodes de circulations fluides à 156 Ma, 152 et 130 Ma marqués par des signatures chimiques différentes et introduisant une succession de métaux dans le système: Mo à 156 Ma, REE-S à 152 Ma et Zr-Nb-Ta-REE à 130 Ma. Ces variations des signatures chimiques sont attribuées à la variation de la composition des fluides magmatiques impliqués dans les épisodes successifs. Cette succession d'épisodes de circulations fluides impacte fortement les systèmes isotopiques traditionnellement employés pour dater ces gisements. La comparaison de ces données avec celles présentes dans la littérature permet de conclure que le dépôt du stock métal W-Sn dans la province de Nanling s'est produit au cours d'un unique épisode régional à 160 Ma.

Gisement de Puy-les-Vignes : Les datations isotopiques U-Pb (wolframite et rutile) et Ar-Ar (micas et adulaire) démontrent que les stades successifs de cristallisation des minéraux dans les gisements W-Sn identifiés suite aux études minéralogique et paragénetique se sont déroulés sur une période totale d'environ 25 à 30 Ma, entre 325 Ma et 300 Ma, associés à 4 épisodes de circulation fluide (Harlaux, Marignac, Mercadier et al., Bulletin de la Société Géologique de France, en révision). Parmi ces 4 épisodes, l'évènement minéralisateur à wolframite se produit vers 318 Ma, suivi d'un épisode à Nb-Ta à 314 Ma en lien avec la cristallisation d'un granite à métaux rares. Un dernier évènement à 300 Ma est associé à une minéralogie disséminée à Bi±Au-Ag typique de gisements d'or orogénique du Massif Central Français. **Le gisement de Puy-les-Vignes est donc un système magmatique-hydrothermal multi-phasé actif sur une longue période de temps, mais dont le développement est dominé par l'activité magmatique peralumineuse et le métamorphisme HT-BP caractérisant le Massif Central Français à cette période.**

- cyclicité du dépôt du tungstène à l'échelle du Massif Central Français

Afin de définir la cyclicité de dépôt de tungstène à l'échelle d'une province métallogénique, nous avons daté des wolframites représentatives de plusieurs gisements du Massif Central Français. Les wolframites sélectionnées sont les mêmes que celles précédemment étudiées pour définir l'origine des métaux dans ces gisements (Harlaux, Romer, Mercadier et al., 2018, Mineralium Deposita, 53, 21-51). Une procédure de sélection originale a été développée, basée sur l'utilisation de la nanotomographie par rayon X pour étudier en 3D et à l'échelle micrométrique l'homogénéité des wolframites avant datation. Ce travail multi-méthode nous a permis de sélectionner les wolframites les plus fraîches et sans inclusions minérales afin de les dater par ID-TIMS grâce à la mesure des rapports isotopiques U-Pb, les teneurs en uranium et en plomb étant faibles dans ces minéraux (en moyenne < 10 ppm). Ce travail a permis de démontrer que la formation des gisements de tungstène dans le Massif Central Français s'est effectuée sur une période de 40 Ma en liaison avec trois évènements minéralisateurs distincts induits par l'évolution des conditions géodynamiques au cours de la formation de l'orogène hercynienne (Figure 57) : i) un évènement à 333-327 Ma contemporain de la compression syn-orogénique et de l'épisode majeur de mise en place des leucogranites peralumineux (335-325 Ma), (ii) un évènement à 317-315 Ma synchrone de l'extension tardi-orogénique dans la zone interne de la chaîne et la mise en place de granites syn-tectoniques (ca. 315-310 Ma) et (iii) un évènement à 298-274 Ma lié à l'extension post-orogénique globale du Massif Central contemporain d'un volcanisme permien de grande ampleur.

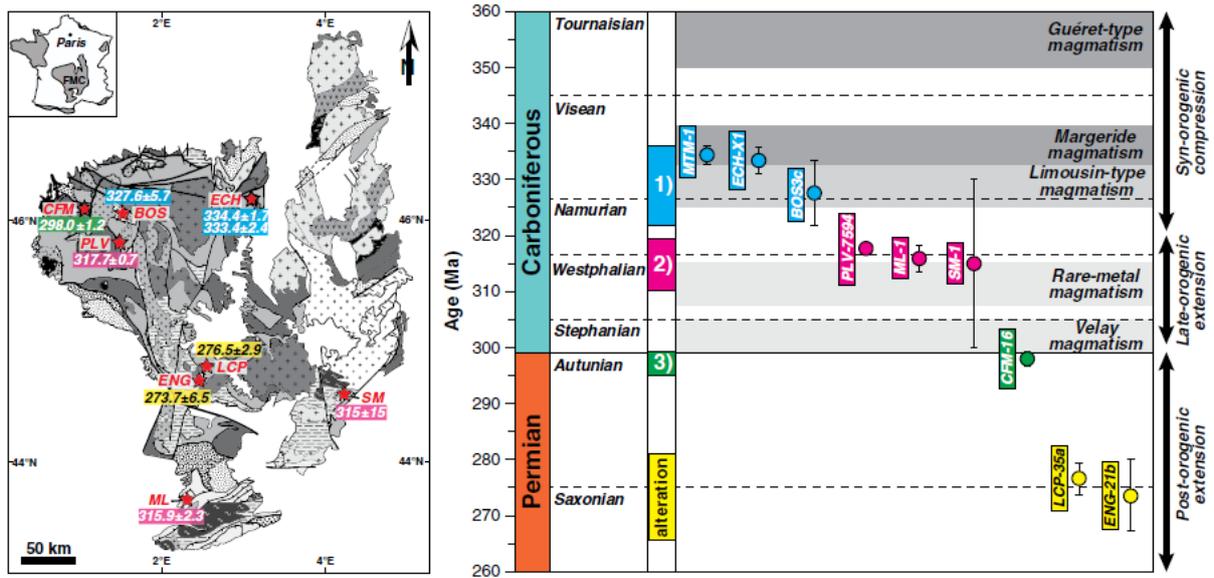


Figure 57 : synthèse des âges U-Pb mesurés sur les différentes wolframites du Massif Central Français et comparaison avec les âges des principaux événements tectono-métamorphiques et magmatiques connus pour la zone. Les âges des wolframites se distribuent sur 40 Ma en 3 périodes marquées par des activités magmatiques importantes pour le Massif Central Français (Harlaux, Romer, Mercadier et al., 2018, Mineralium Deposita, 53, 21-51)

Les gisements Nb-Ta associés aux granites très fractionnés

Les filons hydrothermaux W-Sn périgranitiques sont marqués par la présence d'une minéralogie spécifique que nous avons qualifiée de type « granites à métaux rares ». Ces minéraux attestent de l'emplacement tardif dans ces petits segments crustaux de magmas particuliers enrichis en métaux rares tels que le niobium et le tantale. Ce phénomène apparaît comme généralisable pour plusieurs gisements des deux provinces étudiées. La compréhension globale des systèmes magmatique-hydrothermaux formant les filons hydrothermaux W-Sn péri-granitiques nécessite donc d'étudier cet épisode spécifique et ces possibles conséquences sur l'architecture actuelle du système. Un problème majeur auquel nous avons été confronté est que ces granites à métaux rares très fractionnés ne sont que très difficilement échantillonnables dans les gisements, comme cela est le cas d'ailleurs pour les différents autres granites de ces systèmes. Nous avons ainsi pu avoir accès à un seul échantillon de ce type granite pour le gisement de Puy-les-Vignes (voir Harlaux (2016) et Harlaux, Marignac, Mercadier et al., Bulletin de la Société Géologique de France, en révision). Ce type de granite très fractionné existe à d'autres endroits du Massif Central Français et de la province de Nanling et nous nous sommes intéressés à certains d'entre eux en tant que possible équivalent à ceux intervenant dans les systèmes hydrothermaux W-Sn périgranitiques: le complexe granitique de Huangshan en Chine et le granite de Beauvoir dans le Massif Central Français. Le complexe de Huangshan a été étudié par Zeying Zhu que j'ai eu la chance d'encadrer au cours de sa thèse en co-tutelle entre l'Université de Lorraine et l'Université de Nanjing. Le granite de Beauvoir a été étudié quant à lui par Matthieu Harlaux durant sa thèse, aidé par des étudiants en Master 2. Ces travaux ont débouché sur deux trois publications (Harlaux, Mercadier et al., 2017, Geofluids, 1925817 ; Zhu, Wang, Marignac, Cuney, Mercadier et al., 2018, American Mineralogist, 103, 1530-1544 ; Zhu, Wang, Marignac, Cuney, Mercadier et al., 2019, Lithos, 105150) dont les principaux résultats sont présentés ci-dessous :

le granite de Beauvoir

le granite de Beauvoir est l'un des granites à métaux rares les plus typiques car parmi les plus fractionnés. De nombreux travaux ont été réalisés sur ce granite (Cuney et al., 1992 ; Ohnenstetter et Piantone, 1992 ; Raimbault et al., 1995 ; Cuney et al., 2002), en partie grâce à la réalisation d'un forage profond piloté par Michel Cuney lors du programme Géologie Profonde de la France. Pour le travail de Matthieu Harlaux, nous avons spécifiquement étudié les caractéristiques physico-chimiques des fluides magmatiques-hydrothermaux s'exsolvant de ce granite, en tant que possibles équivalents des fluides

dérivant de granites à métaux rares intervenant dans les filons hydrothermaux W-Sn périgranitiques. Cette comparaison est d'autant plus plausible que ce granite recoupe un stockwork à tungstène et entraîne le développement d'une altération et d'une minéralogie spécifique dans ce stockwork, similaire à celle observée pour les filons hydrothermaux W-Sn périgranitiques. Les inclusions fluides primaires dans les quartz et topaze du granite et stockwork métasomatisé contiennent un fluide de haute salinité (17-28 pds.% NaCl) et de haute température (500°C à >600°C ; Harlaux, Mercadier et al., 2017, *Geofluids*, 1925817). Les analyses LA-ICP-MS révèlent que la composition chimique de ce fluide est dominée par Na, K, Cs et Rb avec des concentrations importantes (10 ppm à 1 %) en métaux rares (W, Nb, Ta, Sn et Li ; Figure 58). L'analyse des inclusions riches en saumures magmatiques et celles dominées par la vapeur toutes deux formées par exolution de ce fluide magmatique primaire a permis de définir que tous les métaux sont majoritairement transportés par la phase fluide et d'estimer les coefficients de partage entre saumures et vapeur, ce qui représente une première pour ce type de granite très fractionné. **Le fluide magmatique primaire est donc marqué par une composition chimique particulière qui correspond de façon remarquable à celle signature de l'épisode à métaux rares observé dans les filons hydrothermaux W-Sn périgranitiques.**

Le complexe granitique de Huangshan

Le Sud-Est de la Chine, en tant que province granitique d'envergure mondiale, est marquée par la présence d'une variété importante de granites, dont des granites à métaux rares riches en niobium et tantale. Le complexe granitique de Huangshan en est un exemple, formé de granites, aplites et pegmatites. Ce site a été exploité pour extraire le niobium et le tantale, en particulier dans la partie aplo-pegmatitique. L'objectif de notre travail était de mieux comprendre la formation de ce complexe, en particulier de définir les processus à l'origine des différentes typologies magmatiques observées et de déterminer sous quel forme minéralogique le niobium et le tantale s'expriment. Certains des granites sont marqués par des teneurs fortes en niobium mais faibles en tantale, avec un rapport Nb/Ta parmi les plus élevés des granites connus, et par l'absence de columbite-tantalite, minéraux traditionnellement porteurs de ces métaux. Nos travaux ont permis de montrer que le niobium était présent essentiellement dans des micas Fe-Li, avec des teneurs pouvant aller jusqu'à plus de 1000 ppm (Zhu, Wang, Marignac, Cuney, Mercadier et al., 2018, *American Mineralogist*, 103, 1530-1544 ; Figure 58). Ces teneurs sont les plus élevées mesurées jusqu'à présent dans les micas. Ces micas représentent potentiellement une nouvelle source exploitable de niobium. Les aplites et pegmatites sont aussi marquées par des rapports Nb/Ta élevés mais pour lesquelles les columbites sont les porteurs principaux. La conclusion de l'analyse des compositions chimiques des micas, des rutilites et des columbites et l'étude des zonations chimiques complexes marquant ces trois groupes de minéraux est qu'un unique processus de cristallisation fractionnée ne peut expliquer les tendances géochimiques observées. La formation de cette association aplo-pegmatitique serait en ce sens liée à des processus répétés de mélanges entre deux magmas chimiquement distincts (Zhu, Wang, Marignac, Cuney, Mercadier et al., 2019, *Lithos*, 105150).

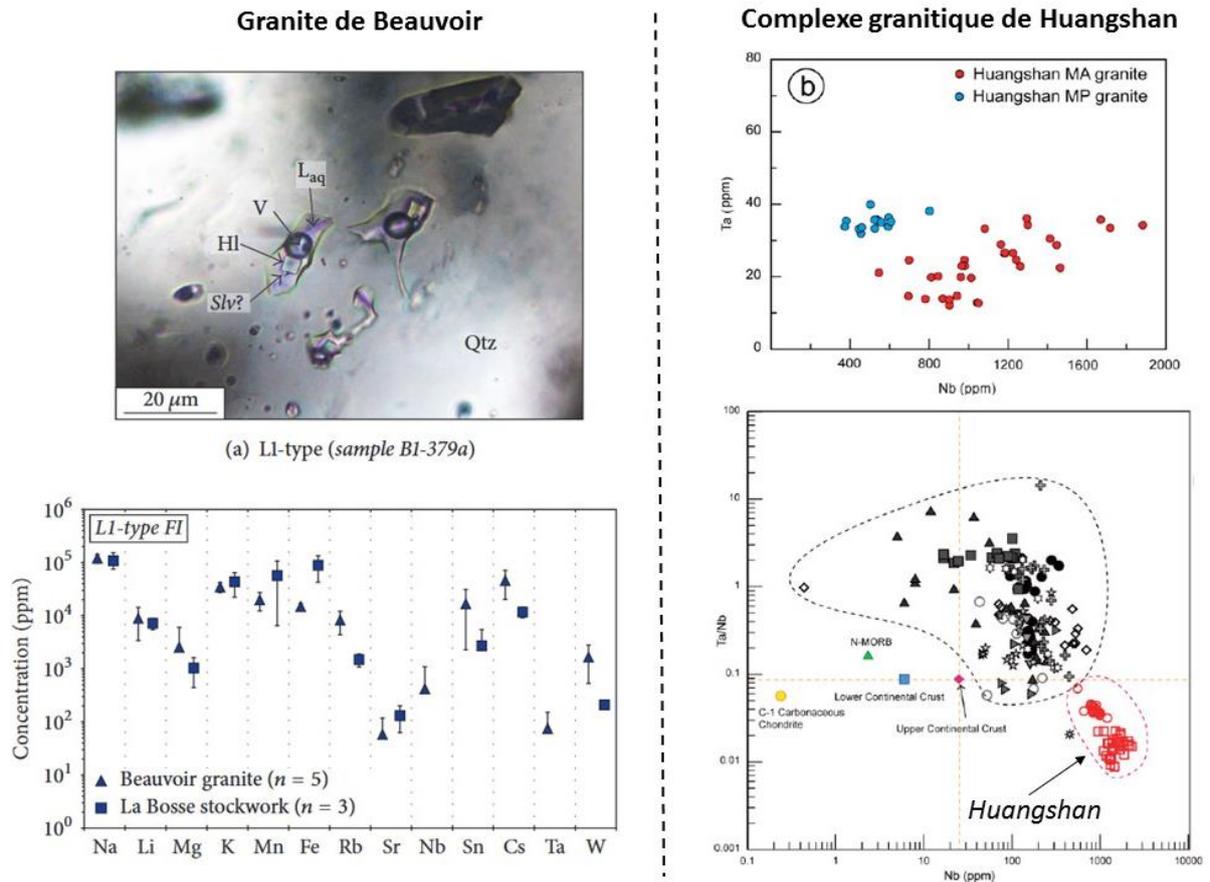


Figure 58 : haut gauche : inclusions fluides magmatiques piégées dans le quartz du granite de Beauvoir (Massif Central Français ; Harlaux et al., 2018). Bas gauche : composition des fluides magmatiques primaires piégés dans les quartz et topaze du granite à métaux rares de Beauvoir et du stockwork de la Bosse, mesurée par LA-ICP-MS (Harlaux, Mercadier et al., 2017, Geofluids, 1925817). Haut droite : teneur en tantale et niobium des micas de deux faciès de granite du complexe granitique de Huangshan (Zhu, Wang, Marignac, Cuney, Mercadier et al., 2018, American Mineralogist, 103, 1530-1544). Bas droite : diagramme de comparaison Nb-Ta pour les micas de Huangshan (rouge) et les micas de granites et granites à métaux rares d'occurrences mondiales (Zhu, Wang, Marignac, Cuney, Mercadier et al., 2018, American Mineralogist, 103, 1530-1544). Ces micas ont les concentrations en niobium les plus élevées jamais mesurées.

Synthèse des avancées réalisées pendant la période 2013-2020 sur gisements à métaux rares W-Sn-Nb-Ta

Le groupe de recherche sur les filons hydrothermaux W-Sn péri-granitiques a travaillé ces dernières années sur plusieurs objectifs scientifiques qui viennent d'être présentés dans les pages précédentes. D'autres équipes internationales ont travaillé sur ces mêmes gisements au cours de cette même période avec différents angles d'attaque, complétant les nombreux travaux précédents réalisés sur ces objets. L'utilisation de l'ensemble de ces données m'a permis de proposer un tableau synthétique des critères clés expliquant la formation des filons hydrothermaux W-Sn péri-granitiques pour les provinces de Nanling et du Massif Central Français (Tableau 4).

En préambule de la discussion de cette synthèse, je pense qu'il est nécessaire d'indiquer qu'un des résultats majeurs de notre travail est d'avoir démontré l'importance **d'une activité magmatique et hydrothermale multi-phasée et de long terme pour la formation de ces gisements, probablement associée à un changement de chimie des magmas**. Cette conclusion a pu être établie à partir de l'analyse des minéraux et des inclusions fluides observés principalement dans la partie hydrothermale des systèmes magmatique-hydrothermaux car une des limitations à laquelle nous avons été et sommes toujours confronté a été la difficulté d'étude et d'échantillonnage du système magmatique lui-même, en

particulier pour le Massif Central Français. Cet état de fait constitue une problématique clé à résoudre dans le futur pour conforter nos résultats proposés dans le tableau de synthèse, ainsi que pour répondre aux questions scientifiques que nous nous posons actuellement (voir Perspectives). Il nous faut réfléchir à un moyen de dépasser cette limitation, mais il est honnête d'avouer que nous n'avons trouvé encore aucune autre solution que celle de l'utilisation des données publiées dans la littérature avec toutes les limitations qu'elles comportent. Ces données correspondent en particulier majoritairement à des systèmes granitiques localisés dans les deux provinces, considérés comme similaires au magmatisme des systèmes minéralisés, mais non spatialement associés avec des minéralisations W-Sn : quels biais potentiels induits ?

Synthèse : Les filons hydrothermaux W-Sn péri-granitiques sont de systèmes magmatiques-hydrothermaux complexes dont la formation est rythmée par des pulsations de différents fluides sur une période de plusieurs dizaines de millions d'années. L'implication de fluides magmatiques est une clé, ces fluides intervenant à plusieurs reprises dans le système, en particulier pour l'évènement minéralisateur W±Sn. Les fluides magmatiques sont d'affinité peralumineuse au départ (W±Sn) puis changent au cours de l'évolution du système. Les fluides magmatiques peralumineux associés à l'épisode de minéralisation W±Sn sont particulièrement riches en métaux (dont W) et contrôlent la composition chimique en éléments mineurs et traces des wolframites. La dilution des fluides magmatiques est un marqueur de ces systèmes et est probablement une clé pour le dépôt des métaux W±Sn. Cette dilution est due à l'intrusion de fluides météoriques pour les gisements de la province de Nanling et à des fluides « métamorphiques » pour les gisements du Massif Central Français. Les fluides météoriques sont dominants pour les derniers stades hydrothermaux de ces gisements (indépendant de W±Sn) et marquent l'exhumation des gisements.

Les gisements de ces deux provinces ont une empreinte métamorphique attestée par la présence de volatils C-H-N-O dans les inclusions fluides. L'influence métamorphique est néanmoins différente entre les deux provinces, très marquée pour le Massif Central Français alors qu'elle est très faible pour la province de Nanling (du fait d'une dilution plus forte que pour le Massif Central Français ?). La question reste ouverte si cette influence est due à l'implication d'un fluide métamorphique (mais qu'est-ce qu'un fluide métamorphique ?) ou si elle est liée aux lessivages des roches métamorphiques encaissantes par les fluides magmatiques et météoriques. Cette empreinte métamorphique est aussi marquée dans les gisements du Massif Central Français par des enrichissements en éléments type B, Cr, V et Ti, ainsi que possiblement par la cristallisation ubiquiste de tourmalines, non exprimée dans les gisements étudiés de la province de Nanling.

	Province de Nanling (gisements de Maoping et Piaotang)	Massif Central Français (gisement de Puy-les-Vignes)	
Minéralogie/paragenèse du système minéralisé	Système polyphasé marqué par différentes affinités chimiques. Evolution d'un stade silicates-oxydes initial (quartz-topaze-mica-Li-Wolframite Mn-cassitérite), puis stade affinité "peralcaline" (Nb-Ta-Zr-REE) et stades sulfures (S), possiblement suivi d'un stade REE-F-C +- Bi. W et Sn synchrones	Système polyphasé marqué par différentes affinités chimiques. Evolution d'un stade silicate-oxyde initial (quartz-tourmaline-wolframite Fe) avec marquage par affinité peralcaline (Nb-Ta ± Sn), suivi d'un stade sulfures (S), puis d'un stade "peralcalin" (Zr-Nb-Y-REE) et d'un épisode Bi-Au-Ag. W et Sn diachrone	
Fonctionnement du système minéralisateur	Nature et origine des fluides vus par inclusions fluides	Fluides aqueux majoritaires (volatils C-H-N-O en traces à certains stades). Salinité comprise entre 0 et 13 pds% NaCl. Mélange de fluides pour tous les stades (pre-syn- et post-minéralisation). 2 à 3 fluides magmatiques identifiés avec chimisme différent (peralumineux puis peralcalin) se mélangeant avec un fluide considéré comme météorique. Fluide météorique dominant à la fin. Rôle d'un fluide "métamorphique" (signature volatils C-H-N-O très diluée)	Présence de fluides aqueux et aquo-carboniques (C-H-N-O). Salinité comprise entre 0 et 9 pds% NaCl. Mélange de fluides à tous les stades. Au moins 2 fluides magmatiques identifiés avec chimisme différent (peralumineux puis peralcalin) fluide "métamorphique" C-H-N-O très présent et clé pour dépôt W. Fluide météorique dominant à la fin.
	système fluide par la géochimie des minéraux	3 à 4 pôles identifiés, dont des pôles magmatiques peralumineux et peralcalin. Réurrence de figures de dissolution-recristallisation et oscillations chimiques intra-minérales, démontrant des systèmes instables dominés par des mélanges de plusieurs fluides à tous les stades	2 pôles fluides identifiés, magmatique et métamorphique. Réurrence de figures de dissolution-recristallisation et oscillations chimiques intra-minérales, démontrant des systèmes instables dominés par des mélanges de plusieurs fluides
	Source des métaux (géochimie des minéraux et inclusions fluides)	Source magmatique dominante à exclusive (W-Sn-Li-F-Mn), magma faiblement peralumineux (stade W-Sn) puis peralcalin	Sources magmatique (W) et métamorphique (B, Cr, V, Ti). Wolframite avec géochimie "magmatique" mais absence d'un marquage magmatique Li-Sn-F-Mn fort. Magma très peralumineux puis peralcalin
	Conditions P-T (étude des inclusions fluides)	Pas d'ébullition. T comprise entre 200 et 450°C avec stade dépôt W-Sn plus chaud (350-450°C). Pressions entre 20 (hydrostatique) et 150 (lithostatique) Mpa avec gradient ~ 60°C/km. Profondeur de formation stade W-Sn ~ 5 kms	Pas d'ébullition. T vers 400-450°C pour les premiers stades. Pressions entre 70 (hydrostatique) et 190 (lithostatique) Mpa avec gradient ~ 60°C/km. Profondeur de formation stade W ~ 7 kms
	cyclicité du dépôt W±Sn à l'échelle de la province	1 stade W-Sn majeur à 160-150 Ma associé à un épisode magmatique très large échelle pour la province	3 épisodes W identifiés, 335-325 Ma, 317-315 Ma et 300-290 Ma, âges différents en fonction de la localisation. 3 épisodes W liés à des pulses thermiques et magmatiques durant l'évolution géodynamique de la chaîne
	Durée de fonctionnement des systèmes magmato-hydrothermaux	30 Ma d'activité globale (160 - 130 Ma) associés à 4 pulses fluides: 160 (W-Sn, peralumineux), 156 (Mo, peralumineux), 152 (REE, peralcalin) et 130 (Zr-REE-Nb-Ta, peralcalin/métaux rares) Ma	25 Ma d'activité globale (325-300 Ma) pour Puy-les-Vignes, avec quatre pulses: 325 (peralumineux), 318 (W-Sn, peralumineux), 315 (Zr-REE-Nb-Ta, peralcalin/métaux rares) et 300 (Au-Bi) Ma
	Conditions géodynamiques et magmatiques	Province granulitique "mature" dominée par un magmatisme intraplaque métalumineux de grande ampleur (LIP) vers 160-150 Ma, évoluant par fractionnement vers une signature peu peralumineuse localement associée aux minéralisations W-Sn. Implication d'un magmatisme granite à métaux rares vers 130 Ma	Province métasédimentaire "immature" dominée par métasédiments générateurs de fluides C-H-N-O, épisode magmatique par fusion des métasédiments, magmatisme peralumineux tardi-orogénique associé aux minéralisations W-Sn. Implication d'un épisode magmatisme granite à métaux rares en fin d'évolution

Tableau 4 : synthèse des résultats obtenus pour les provinces métallogéniques de Nanling (Chine) et du Massif Central Français (France) suite aux travaux de doctorats de Matthieu Harlaux, Hélène Legros et Zeyang Zhu

La durée totale de fonctionnement du système magmatique-hydrothermal est étonnamment similaire pour les deux provinces, comprise entre 25 et 30 Ma, rythmée par plusieurs pulsations de courte durée (mais de quelle durée ?). La phase métallogénique correspondant au dépôt de la principale ressource minérale – le tungstène – est cependant unique et de courte durée, pouvant correspondre à la durée de l'anomalie thermique créée par l'intrusion d'un magma granitique et de sa sursaturation en fluide permettant la fracturation de l'encaissant. Un des points remarquables pour les deux provinces est l'implication d'un magmatisme à métaux rares (Nb-Ta—Zr-REE) après la formation des veines W±Sn. Ce télescopage spatial de fluides magmatiques de chimie différente dans un volume de croûte très restreint indique que ces systèmes sont des drains préférentiels de magmas et de fluides à l'échelle de toute la croûte et actifs sur une longue période temporelle. Ces gisements sont donc des objets compliqués, hérités d'un système complexe fruit de conditions géologiques spécifiques marquant l'évolution de long terme d'un segment crustal (quel rôle du manteau et y-a-t-il une configuration spéciale de celui-ci à cet endroit ?). Ces zones présentent des gradients thermiques élevés d'au moins 60°C/km marquant ce phénomène. Les conditions P-T de formation des gisements pour les deux provinces sont assez proches, avec une profondeur un peu plus forte pour les gisements du Massif Central Français (7 kms pour dépôt du tungstène à Puy-les-Vignes contre 5 kms pour les gisements de Maoping et Piaotang).

La minéralogie de l'épisode à W est clairement différente pour les gisements des deux provinces : wolframite Mn-topaze-micas lithinifères-quartz-cassitérite pour la province de Nanling et wolframite Fe-quartz-tourmaline pour le Massif central Français. Cette différence marque un contrôle magmatique fort pour les gisements de la province de Nanling et probablement mixte magmatique-métamorphique pour le Massif Central Français. Nous considérons que ce contraste très fort entre ces deux zones est possiblement dû à des configurations différentes de ces deux provinces au moment de la formation des gisements.

Certaines des conclusions et propositions avancées dans cette synthèse, en particulier celles du lien entre géodynamique, évolution crustale, magmatismes et formation des gisements, ainsi que la problématique de l'âge et de la durée de formation de ces systèmes, sont des pistes de recherche que je souhaite poursuivre dans les prochaines années et qui sont décrites dans la partie Perspectives de ce mémoire.

Thématique 3: développements analytiques appliqués aux instruments in-situ microsonde ionique et LA-ICP-MS

Comme présenté dans les parties précédentes, mes travaux de recherche sur les gisements de métaux s'appuient sur un volet analytique fort, en particulier sur deux outils permettant des analyses in-situ et à petite échelle (quelques μm à dizaines de μm ètres) : la microsonde ionique et le LA-ICP-MS. Nous avons la chance à Nancy de disposer de ces deux types d'instrument, ce qui facilite grandement leur utilisation mais aussi le développement de nouvelles méthodes ou approches. Je me suis très tôt impliqué avec les groupes travaillant sur deux instrumentations à Nancy : le service national des sondes ioniques au CRPG et le laboratoire LA-ICP-MS de GeoRessources (voir Introduction pour présentation de ces deux groupes). Je fais maintenant partie de l'équipe sondes ioniques au CRPG et suis co-reponsable scientifique du laboratoire LA-ICP-MS qui est équipé de trois ICP-MS et de deux lasers (Figure 5). J'y travaille avec plusieurs chercheurs, ingénieurs et techniciens, dont en particulier Marie-Christine Boiron et Chantal Peiffert pour le laboratoire LA-ICP-MS, et Etienne Deloule, Johan Villeneuve, Yves Marrocchi, Nordine Bouden et Michel Champenois pour le Service National des sondes ioniques. Depuis ma titularisation en 2013, je travaille sur deux thèmes principaux :

- la quantification des éléments mineurs et traces dans les phases minérales et inclusions fluides par LA-ICP-MS
- la datation isotopique par LA-ICP-MS et microsonde ionique

Je travaille sur ces deux thèmes en collaboration avec des acteurs nancéiens pour la microsonde ionique mais aussi avec d'autres équipes internationales. Pour le LA-ICP-MS, je m'appuie sur deux collaborations principales : le groupe « Trace Element and Micro Analysis » dirigé par Detlef Günther à l'ETH de Zurich (Suisse) et l'« Atomic and spectrometry research Unit » dirigé par Frank Vanhaecke à l'Université de Gand (Belgique). Ces deux laboratoires font référence au niveau du développement et des applications de cette technique. Ma collaboration avec l'ETH de Zurich a été initiée avec mon post-doctorat dans cette équipe en 2011 et 2012. La collaboration avec l'Université de Gand est plus récente car lancée pour la thèse de Y. Jegal et a été facilitée par Stepan Chernonozhkin, qui a effectué un post-doctorat avec moi à GeoRessources après avoir effectué sa thèse à Gand. Stepan est actuellement à nouveau à Gand.

Comme présenté précédemment, l'application de ces deux techniques à l'échelle micrométrique sur des minéraux ou des inclusions fluides doit s'appuyer sur une caractérisation détaillée des objets à analyser permettant de sélectionner les zones d'intérêt en évitant les zones altérées ou de mélange. J'ai la chance de pouvoir accéder à Nancy à un ensemble d'instruments très performants dans ce domaine, en particulier grâce au SCMEM de GeoRessources : MEB, microsonde électronique, μXRF et nanotomographe à rayons X. L'équipe du SCMEM développe de nouvelles approches pour améliorer les capacités de caractérisation minérale et je participe à certaines de ces actions, via le co-encadrement d'étudiants et le dépôt de projets sur différents appels pour obtenir des financements dédiés. Plusieurs résultats de mes travaux sont présentés ci-dessous.

La quantification des éléments mineurs et traces par LA-ICP-MS : minéraux et inclusions fluides

La quantification des éléments accompagnateurs des métaux dans les gisements de métaux est une voie de recherche de plus en plus développée pour mieux contraindre par exemple la source des métaux, la nature des fluides minéralisateurs ou les conditions de formation des gisements comme démontré dans ce mémoire dans les deux thématiques précédentes. La mesure in-situ des éléments traces, dont les concentrations peuvent être inférieures au ppm, nécessite des méthodes permettant leur quantification de façon précise et juste, et souvent à petite échelle (échelle micrométrique). Le LA-ICP-MS est un des instruments de choix pour ces quantifications élémentaires avec sa rapidité d'analyse, le nombre

d'éléments analysables, ses limites de détection basses et les petits diamètres d'analyse atteignables (1 μm). Néanmoins comme tout instrument appliqué à petite échelle, cette quantification nécessite de déterminer et de quantifier les possibles effets de matrice potentiellement produits par l'analyse de cette matrice particulière, la détermination de concentrations élémentaires nécessitant l'utilisation d'un standard externe de même matrice que le minéral à analyser, pour lesquels les concentrations doivent être parfaitement connues.

Applications aux minéraux

De nombreux standards certifiés existent maintenant pour de nombreuses matrices minérales, en particulier les silicates avec différents verres silicatés disponibles. Nous les utilisons de façon intensive pour analyser les silicates, dont en particulier les micas. Nous avons par exemple été les premiers à appliquer cette approche sur les micas hydrothermaux avec les filons hydrothermaux W-Sn péri-granitiques des gisements de la province de Nanling en Chine dans le cadre de la thèse d'Hélène Legros (Legros, Marignac, Mercadier et al., 2016, *Lithos*, 264, 108-124 ; Legros, Marignac, Tabary, Mercadier et al., 2018, *American Mineralogist*, 103, 39-54) pour mieux comprendre le fonctionnement du système hydrothermal dans ces gisements. Nous avons aussi utilisé cette approche pour étudier les gisements Nb-Ta associés aux granites très fractionnés dans le cadre de la thèse de Zeying Zhu (Zhu, Wang, Marignac, Cuney, Mercadier et al., 2018, *American Mineralogist*, 103, 1530-1544 ; Zhu, Wang, Marignac, Cuney, Mercadier et al., 2019, *Lithos*, 105150). Dans un autre registre, j'ai travaillé en collaboration avec Sophie Décrée pour analyser des apatites dans des contextes de fossilisation d'os de baleine (Decrée, Herwartz, Mercadier et al., 2018, *Chemical Geology*, 477, 137-150) ainsi que pour des gisements de phosphates dont le phosphore est contenu dans des apatites (Decrée, Slavolainen, Mercadier et al., 2020, *Applied Geochemistry*, 104778 ; Decrée, Cawthorn, Deloule, Mercadier et al., 2020, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 175, s00410-020-1671-6). La quantification à petite échelle des compositions des apatites (en particulier les terres rares) dans les gisements de phosphate de Phalaborwa (Afrique du Sud) et Siilinjärvi (Finlande) nous a permis de contraindre la genèse et l'évolution des apatites au cours du temps, en distinguant en particulier le rôle des processus magmatiques et hydrothermaux dans l'architecture actuelle du gisement.

Mes travaux ont permis de développer les méthodes pour l'analyse par LA-ICP-MS des compositions chimiques de deux phases minérales : l'oxyde d'uranium et la wolframite. Pour ce faire, nous avons mis en place des protocoles analytiques spécifiques présentés dans les articles suivants : Lach, Mercadier et al., 2013, *Geostandards et Geoanalytical Research*, 37, 277-296 et Harlaux, Mercadier et al., 2018, *Chemical Geology*, 479, 58-85. Ces développements ont ensuite été utilisés pour mes travaux de recherche appliqués aux gisements d'uranium et de tungstène, comme présenté précédemment dans ce mémoire. J'ai adapté la méthode proposée pour les oxydes d'uranium pour analyser une autre phase minérale uranifère, la brannérite (U, Ca, Ce, (Ti, Fe)₂O₆). Ce travail a permis pour la première fois d'analyser les différents types de brannérite connus au niveau mondial pour éditer une base de données exhaustive de la composition chimique de ce minéral. Cette base de données a été utilisée pour proposer une classification des brannérites utilisable dans le cadre de l'exploration de gisement d'uranium et dans la lutte contre la contrebande (Turvani, Choulet, Eglinger, Goncalves, Machault, Mercadier et al., 2020, *Mineralogical Magazine*, 84, 313-334).

En sus des travaux dans lesquels je suis impliqué, de nombreux étudiants et chercheurs utilisent les capacités du laboratoire LA-ICP-MS pour quantifier les compositions élémentaires des minéraux, avec la publication de nombreux articles utilisant des données acquises au laboratoire. Notre objectif est d'offrir aux chercheurs des capacités analytiques de haute performance qui permettront de valoriser notre laboratoire et de permettre à court-terme de nouveaux développements avec l'achat de nouveaux instruments (voir Perspectives).

Applications aux inclusions fluides

Les inclusions fluides sont un objet de premier choix pour étudier les paléofluides et les conditions dans lesquels ils ont circulé. Plusieurs exemples d'application aux gisements de métaux sont présentés dans ce mémoire, que ce soit pour les bassins paléo- à mésoprotérozoïques ou les gisements à métaux rares

(voir Thématiques 1 et 2). L'utilisation du LA-ICP-MS sur inclusion fluide à la fin des années 90 a permis une révolution dans l'analyse de paléofluides, avec pour la première fois la mesure de la composition chimique détaillée d'inclusions fluides individuelles (Günther et al., 1998 ; Audetat et al., 1998 ; Heinrich et al., 1999 ; Allan et al., 2005). Ce n'est pas un hasard si les premières applications ont été les gisements de métaux, puisque le LA-ICP-MS permettait de quantifier les métaux dans les paléofluides. Cette capacité d'analyse à l'échelle d'une inclusion est majeure, puisque différentes phases fluides d'âge et d'origine multiples pouvant être piégées au sein d'un même minéral suite à sa cristallisation. L'analyse pertinente des concentrations élémentaires dans les inclusions fluides individuelles nécessite donc premièrement la capacité de pouvoir les échantillonner individuellement puis de pouvoir mesurer de façon précise et juste des concentrations élémentaires pour des quantités de fluides de quelques pl à nl. Le laser étant par essence une méthode d'échantillonnage destructive, chaque inclusion fluide ne peut être analysée qu'une seule fois et sur une durée de quelques secondes, temps d'extraction du fluide de la cavité (Figure 59).

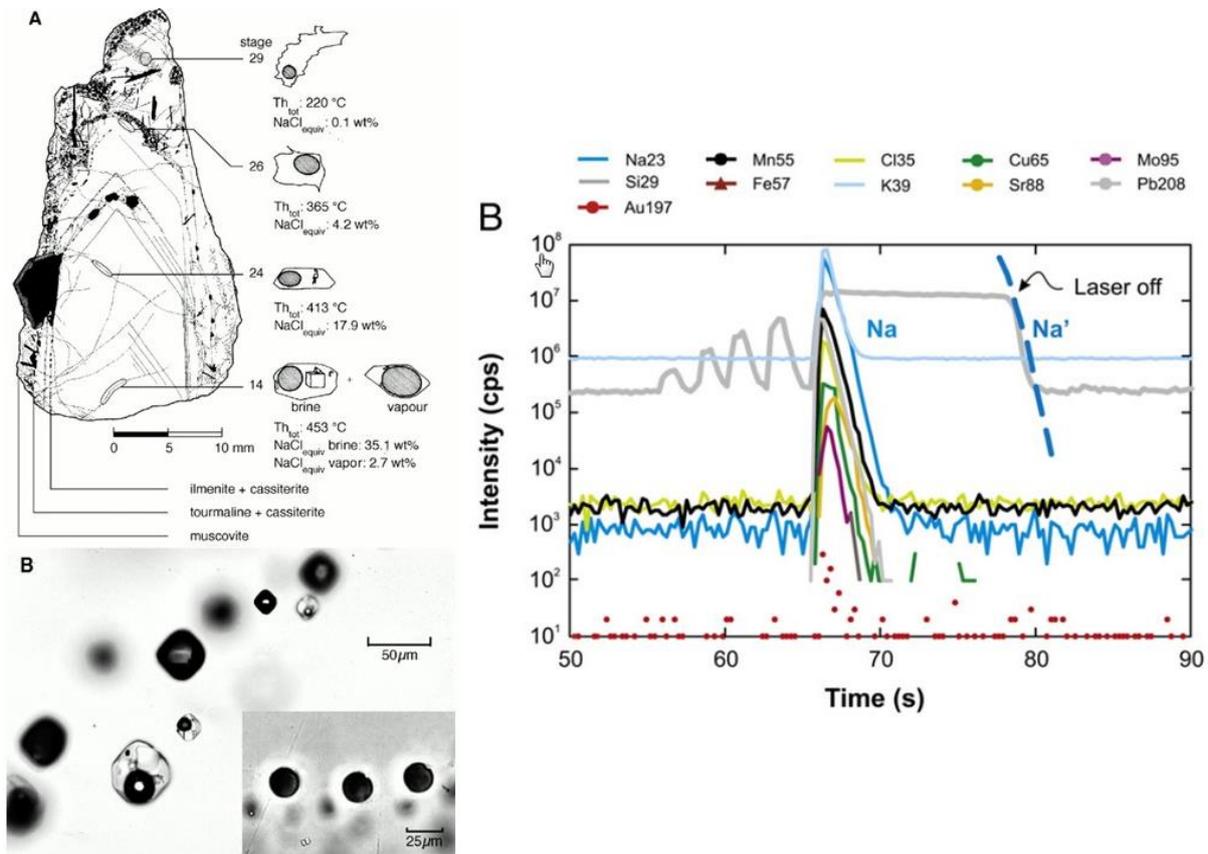


Figure 59 : Gauche : A. quartz associé aux cassitérites dans le gisement de Yankee Lode (Australie, Audétat et al., 1998). Ce quartz est formé de différentes zones de croissances dans lesquelles ont été piégées des inclusions fluides sous forme de plans d'inclusions fluides. Ces inclusions fluides ont des salinités et des températures différentes. B. Définir la composition chimique des fluides à l'origine de ces surcroissances nécessite d'analyser individuellement ces inclusions via leur échantillonnage par un laser (trou de 20 μm visible en bas). Cet article est le premier publié présentant des données d'inclusions fluides analysées par LA-ICP-MS. Droite : Signal typique obtenu lors de l'analyse d'une inclusions fluide par LA-Q-ICP-MS (Pettke et al., 2012). Une dizaine des éléments composant le fluide piégé dans l'inclusion sont analysés, sur une durée totale d'environ 5 secondes (entre 65 et 70 s). Cette faible durée d'analyse limite fortement les capacités d'analyse multiélémentaire des inclusions fluides avec un ICP-MS de type séquentiel tel que quadrupole

Les ICP-MS de type quadrupole sont les instruments traditionnellement utilisés depuis 20 ans pour cette application, car cette configuration d'ICP-MS permet une mesure rapide des éléments (traditionnellement 10 ms de comptage par isotope pour les éléments faiblement concentrés) avec des limites de détection basses (centaines de ppb à dizaines de ppm [dépendant du type d'élément]) pour ce type de signal court et transitoire et permet de passer d'un isotope sélectionné à un autre dans un temps court (quelques ms) et cela pour une grande partie du tableau périodique des éléments (des masses 7 à

238). Néanmoins, vu la courte durée des signaux pour ce genre d'objet et la mesure séquentielle des isotopes, le nombre d'éléments mesurés jusqu'ici par inclusion est relativement faible (< 15) et les limites de détection sont relativement élevées, en particulier pour les métaux d'intérêt. Comme les inclusions fluides sont des objets uniques dont l'analyse n'est pas reproductible, l'objectif est d'obtenir le maximum d'information par inclusion fluide, à savoir la quantification d'un maximum d'éléments.

A partir de ce constat et sur la base de mon post-doctorat dans le groupe « Trace Element and Micro Analysis » de l'ETH de Zurich (Suisse) où j'avais accès à différents types d'ICP-MS, j'ai initié une étude de comparaison des capacités de différents types d'ICP-MS pour l'analyse d'inclusions fluides individuelles, étude qui a été finalisée au cours de la thèse de M. Harlaux (Harlaux, Borovinskaya, Frick, Tabersky, Gschwind, Richard, Günther, Mercadier, 2015, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30, 1945-1969). Cette étude s'est fondée sur la comparaison de trois configurations d'ICP-MS : Q-ICP-MS (ou ICP-MS quadropole), TOF-ICP-MS (ou ICP-MS à temps de vol) et SF-ICP-MS (ou ICP-MS à secteur magnétique). Le TOF-ICP-MS a l'avantage de pouvoir mesurer de façon quasi-simultanée l'ensemble des isotopes du tableau périodique (temps d'analyse total de 30 μ s pour le prototype testé) et le SF-ICP-MS, du fait de son mode de séparation basé sur le magnétisme, permet théoriquement l'obtention de limite de détection plus basse que celle d'un Q-ICP-MS, bien que limité par sa lenteur d'analyse en mode multi-élémentaire (centaines de ms à s).

L'approche est fondée sur l'analyse de trois types d'objets : i) des inclusions fluides naturelles de quartz des Alpes, très homogènes et d'une salinité de 4,8 pds.% NaCl, ii) des inclusions fluides pluri-phasées homogènes et de haute salinité (13-15 pds. % NaCl) de quartz de la Copper Belt et iii) des solutions multi-élémentaires placées dans des capillaires de silice proposés comme analogue synthétique d'inclusions fluides naturelles. Cette étude montre que l'utilisation des configurations TOF-ICP-MS et SF-ICP-MS permet des améliorations pour l'analyse multi-élémentaire des inclusions fluides par rapport à la configuration Q-ICP-MS, en terme de limite de détection pour le SF-ICP-MS et de limite de détection et de précision pour le TOF-ICP-MS. L'utilisation de ce dernier instrument ouvre en particulier des perspectives nouvelles quant à l'analyse d'inclusions fluides de petit diamètre (Figure 60) et/ou de basse salinité (amélioration de la détection du sodium qui est utilisé comme standard interne), qui reste un challenge analytique. La rapidité de détection de cet instrument permet d'envisager l'analyse directe de la composition chimique des nano- à micro-phases minérales présentes dans les inclusions fluides.

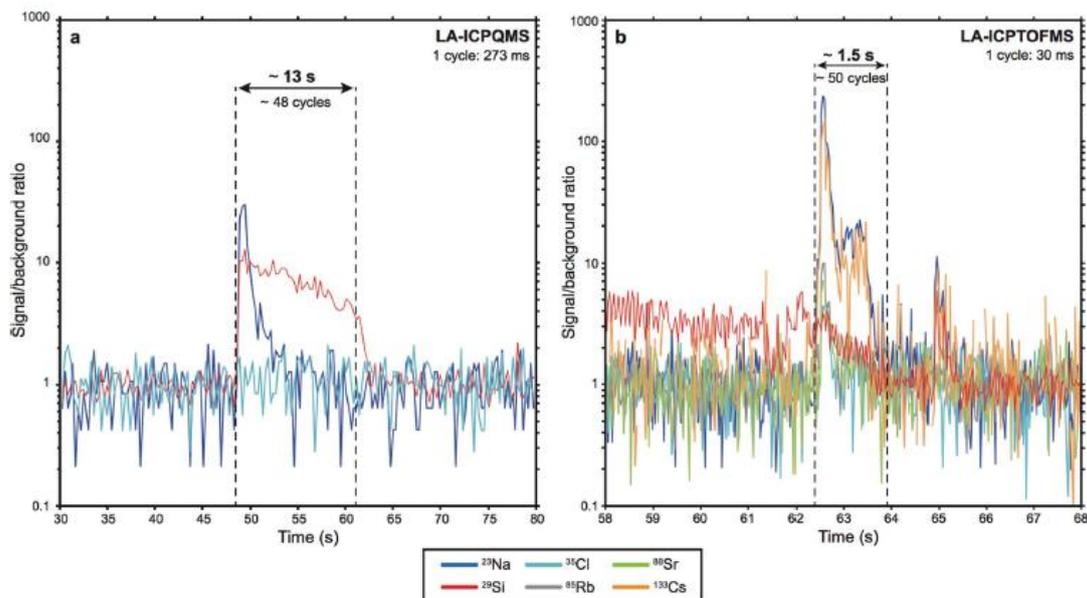


Figure 60: Comparaison des signaux obtenus par LA-ICP-MS pour une inclusion fluide de diamètre 5 μ m avec un appareillage LA-ICP-MS avec ICP-MS de type quadropole (a) et de type temps de vol (b) (Harlaux, Borovinskaya, Frick, Tabersky, Gschwind, Richard, Günther, Mercadier, 2015, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30, 1945-1969)

Cette étude nous a en particulier servi de référence pour le choix des nouveaux instruments équipant le laboratoire LA-ICP-MS de GeoRessources, l'analyse des inclusions fluides par LA-ICP-MS étant l'un des objectifs principaux de ce laboratoire à la suite des travaux initiés depuis 2008 et l'arrivée du LA-ICP-MS (Leisen et al., 2012a, 2012b). Notre budget ne permettait pas l'achat d'un SF-ICP-MS et d'un TOF-ICP-MS pour les applications inclusions fluides. Les tests effectués chez les constructeurs ainsi que l'objectif de développer en parallèle le volet datation isotopique (voir partie suivante) nous a conduit à choisir le SF-ICP-MS Attom de Nu. Ce choix s'est fondé sur la plus haute sensibilité de l'instrument comparativement au TOF-ICP-MS de Tofwerk, ainsi qu'à la spécificité technique de ce SF-ICP-MS de mesurer tous les isotopes compris entre la masse 7 et la masse 238 en 105 ms grâce à son mode fast scan (<https://www.nu-ins.com/products/hr-mc-icp-ms/attom-es>). Ce temps de 105 ms pour une analyse multi-élémentaire est bien moins rapide que pour un TOF-ICP-MS, mais plus rapide qu'un Q-ICP-MS et largement plus rapide que l'autre SF-ICP-MS disponible sur le marché (Element XR de ThermoScientific). Nous avons été le premier laboratoire à avoir cet instrument dans sa configuration 105 ms. Le laboratoire LA-ICP-MS a rouvert après travaux en 2018, et nous avons initié avec Marie-Christine Boiron une étude comparative des capacités d'analyse des inclusions fluides avec les deux dernières générations d'ICP-MS dont est équipé le laboratoire (Figure 61) : SF-ICP-MS Attom (Nu) et QQQ-ICP-MS 8900 (Agilent).



Figure 61 : les 2 nouveaux ICP-MS équipant le laboratoire LA-ICP-MS de GeoRessources : ICP-MS à secteur magnétique Attom de NU (gauche) et ICP-MS triple quadropole 8900 d'Agilent (droite)

Ces deux instruments étaient considérés au moment de leur achat comme les plus sensibles de leur catégorie. Cette étude comparative a été réalisée par Emeline Moreira (Ingénieur d'étude embauché pour ce projet) et Chantal Peiffert suivant la même approche que proposée dans Harlaux et al. (2015). Ces données ne sont pas encore publiées mais les premières tendances indiquent que le QQQ-ICP-MS est plus prometteur pour l'analyse multi-élémentaire des inclusions fluides, avec une sensibilité équivalente à l'Attom, des temps d'acquisition similaires en mode multi-élémentaire mais avec une meilleure capacité de détection des halogènes (Cl, Br, I) par exemple. J'ai présenté ces résultats au Congrès ECROFI à Budapest en 2019. Je poursuis nos objectifs d'amélioration de l'analyse des inclusions fluides par la construction d'une nouvelle cellule d'ablation dédiée. J'ai soumis une demande d'achat pour le futur CPER d'un couplage d'une ablation laser et de la nouvelle génération le TOF-ICP-MS de Tofwerk (icpTOF S2 : <https://www.tofwerk.com/products/icptof/>) avec un objectif double : analyse des inclusions fluides et cartographie minérale (voir partie Perspectives).

La datation isotopique par LA-ICP-MS et microsonde ionique

J'ai souhaité dès mon arrivée à GeoRessources développer nos capacités en datation isotopique. La datation est en effet indispensable à la compréhension des processus géologiques comme je l'ai souligné dans les thématiques précédentes. La disposition d'un laboratoire LA-ICP-MS permettait d'envisager son utilisation pour des applications U-Pb par exemple, comme je l'avais fait au cours de mon post-doctorat à l'ETH de Zurich dédié à la comparaison des lasers ns et fs pour la datation U-Pb par LA-ICP-MS. Mon objectif était aussi de permettre une complémentarité avec le Service National des sondes

ioniques du CRPG (voir ci-dessous avec la datation des columbite-tantalites développée sur microsonde ionique). La possibilité offerte de renouveler le laboratoire LA-ICP-MS a été l'occasion de réfléchir aux types d'instruments permettant de développer cette capacité de datation isotopique par LA-ICP-MS à Nancy. Nous avons opté pour l'achat de deux ICP-MS de technologies différentes ouvrant des potentialités différentes : SF-ICP-MS Attom (Nu) et QQQ-ICP-MS 8900 (Agilent). Comme indiqué précédemment, l'Attom a été choisi car il est doté d'une très haute sensibilité et de différents modes de résolution, permettant par exemple d'accéder à des valeurs de résolution susceptibles de supprimer certaines interférences spécifiques pour les systèmes isotopiques visés. Le choix d'une haute sensibilité est primordial pour la datation de phases minérales à faibles teneurs en éléments d'intérêts, comme U et Pb. C'est en particulier le cas pour des phases minérales présentes dans les gisements hydrothermaux de basse à moyenne température comme les carbonates ou phosphates. C'est aussi le cas pour les minéraux porteurs des métaux comme la wolframite et la cassitérite pour lesquels les teneurs en U et Pb sont dans la gamme du ppm. L'autre avantage d'un instrument de haute sensibilité est de permettre l'utilisation de diamètres d'analyse plus petits, et donc d'ouvrir de nouvelles perspectives quant à la datation de phases de petites tailles ou présentant des zonations et/ou altérations. J'ai effectué les premiers tests d'application de la datation U-Pb sur l'Attom et ai ensuite pu recruter P. Carr en post-doctorat en 2019 puis depuis début 2020 pour prendre en main le développement des applications U-Pb au laboratoire LA-ICP-MS. Il réalise ce travail en lien avec les ingénieurs du laboratoire (C. Peiffert et E. Moreira) avec plusieurs minéraux cibles : cassitérite, wolframite, apatite et carbonates.

La période de renouvellement du laboratoire LA-ICP-MS de GeoRessources a correspondu à la mise sur le marché de la dernière version du QQQ-ICP-MS d'Agilent. Les résultats publiés à partir des analyses faites avec la première version (Agilent 8800) ont rapidement démontré la pertinence de cette technologie pour la gestion d'interférences isobariques via l'utilisation de deux quadropoles entourant une cellule de collision-réaction (<https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry-icp-ms/icp-ms-instruments/8900-triple-quadrupole-icp-ms>). L'un des résultats marquants obtenus grâce à ce nouvel instrument est la capacité d'application in-situ des géochronomètres Rb-Sr et K-Ca sans dissolution préalable des phases d'intérêt (Zack et al., 2016 ; Hogmalm et al., 2017 ; Tillberg et al., 2020).

Ces deux géochronomètres sont particulièrement utiles pour les systèmes hydrothermaux de basse à moyenne température dans lesquels par exemple les phases de haute température du type zircon ne cristallisent pas. De nombreux gisements de métaux se forment tout ou partie dans ces conditions, dont les gisements des bassins paléo-à mésoprotérozoïques ou les filons W-Sn périgranitiques qui sont mes cibles d'intérêt. Ces géochronomètres ont bien entendu des applications beaucoup plus larges et leurs utilisations ouvrent de nouvelles perspectives que nous avons voulu tester en achetant le QQQ-ICP-MS 8900 d'Agilent. Cet achat s'est d'autant plus justifié que cet instrument est doté d'une sensibilité plus importante qu'un Q-ICP-MS de génération comparable, offrant la possibilité de renouveler notre Q-ICP-MS 7500 d'Agilent pour les applications de traçage multi-élémentaire de minéraux et d'inclusions fluides (maintenant remplacé par un ICP-Q-MS 7900 d'Agilent). Cet achat s'est aussi justifié considérant les objectifs scientifiques mis en avant dans les années 2000 pour le développement de la microsonde ionique Cameca 1280-HR2 au CRPG. L'un des buts de la construction de ce prototype était en effet d'atteindre des hautes résolutions d'analyse (40000) pour permettre théoriquement l'application in-situ des géochronomètres Rb-Sr et K-Ca par microsonde ionique. Après mon arrivée à GeoRessources, j'ai rapidement travaillé avec Etienne Deloule pour tester l'applicabilité du géochronomètre K-Ca grâce à la nouvelle microsonde ionique, en particulier via le co-encadrement d'un étudiant en Master2 (A. Jeanvoine). Les premiers résultats ont démontré la preuve du concept avec des analyses effectuées à des résolutions supérieures à 32000 permettant de séparer physiquement les isotopes ^{40}Ca et ^{40}K et de calculer des isochrones K-Ca monominérales pour des minéraux riches en potassium (Figure 62).

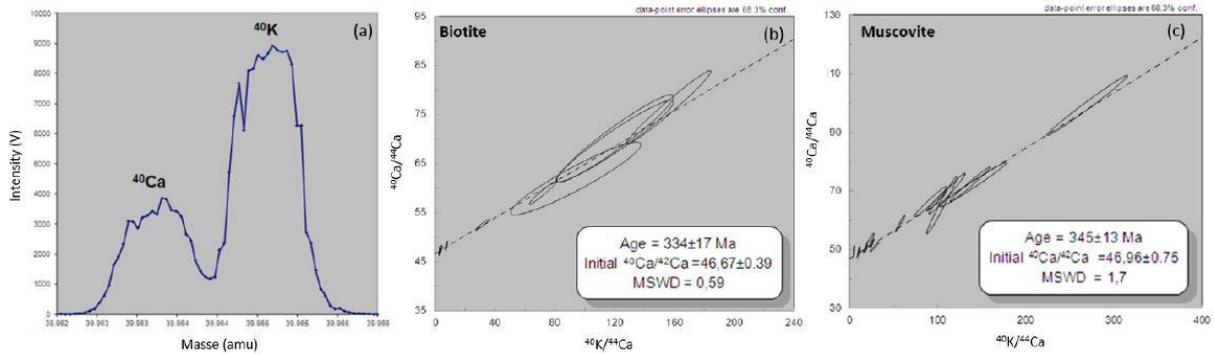


Figure 62: Résultats des tests d'applicabilité du système isotopique K-Ca avec la microsonde ionique Cameca 1280-HR2 du CRPG (Master de A. Jeanvoine, 2016). A : séparation de l'interférence isobarique ^{40}Ca sur ^{40}K avec une résolution en masse de 32000. B et C : Isochrone théorique K-Ca pour une biotite et une muscovite de granite de Saint-Sylvestre (Massif Central Français). Les deux âges sont identiques considérant les erreurs, avec une valeur initiale $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ similaire.

Les tests par microsonde ionique ont par contre montré que l'utilisation d'une méthode basée sur les isotopes doublement chargés pour séparer les isotopes ^{87}Rb et ^{87}Sr comportait des limites importantes avec très peu de coups détectés pour les masses $^{87}\text{Sr}^{++}$ qui ne permettaient pas de calculer isochrones Rb-Sr. Les discussions entre CRPG et GeoRessources suite à ces premiers résultats et à l'opportunité de renouveler le laboratoire LA-ICP-MS ont débouché sur la conclusion que l'installation d'un QQQ-ICP-MS à GeoRessources permettrait de disposer à Nancy des capacités analytiques pour l'application in-situ des géochronomètres Rb-Sr et K-Ca. A la suite de cet achat, Etienne Deloule et moi-même avons proposé un sujet de thèse visant à développer des standards pour les datations K-Ca et Rb-Sr in-situ ainsi qu'à comparer les capacités de la microsonde ionique Cameca 1280-HR2 et du QQQ-ICP-MS 8900 d'Agilent pour ces deux géochronomètres. Ce sujet a été sélectionné et nous avons accueilli Y. Jégat à partir de mai 2019. Yujin effectue son doctorat dans les deux laboratoires avec la participation de plusieurs chercheurs, ingénieurs et techniciens.

Maintenant que le contexte a été présenté, voici trois exemples de travaux sur la datation isotopique par microsonde ionique et LA-ICP-MS.

Développement de standards de référence pour la datation des columbite-tantalites et applications par microsonde ionique

Les columbite-tantalites $[(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_5]$ sont les minéraux les plus importants pour l'économie du niobium et du tantale car ils en sont les sources majeurs au niveau minier. Un avantage important de ces minéraux et qu'ils contiennent des quantités significatives d'uranium et de plomb, qui permettent d'envisager leur datation directe U-Pb. Ces minéraux sont présents dans les filons W-Sn périgranitiques (voir Thématique 2) et dans les gisements Nb-Ta de granites très évolués qui sont une de mes cibles d'étude. Nous avons donc décidé de travailler sur la datation isotopique de ces minéraux dans le cadre des doctorats d'Hélène Legros et Zeying Zhu avec deux objectifs : i) développer des standards isotopiques de référence pour la datation U-Pb des columbite-tantalites, intégrant les variabilités de composition chimique de cette famille (Fe-Mn-Nb-Ta) et ii) tester les capacités de datation U-Pb in-situ par microsonde ionique des columbite-tantalites de différentes compositions chimiques. Les travaux entrepris via une collaboration pluri-chercheurs et multi-sites ont permis de collecter un nombre important de columbite-tantalites avec des compositions chimiques couvrant les différents pôles connus. Ces différents minéraux ont été étudiés suivant une méthodologie multi-méthode (microscopie optique, microsonde électronique, microsonde ionique) afin de les caractériser et de sélectionner les plus pertinents pour mesure de leur rapports isotopiques de référence via ID-TIMS au GFZ Potsdam. Ce travail a permis d'établir 9 standards de référence qui ont ensuite été testés par microsonde ionique. Les résultats ont démontré que les columbite-tantalites sont datables par microsonde ionique mais que des effets de matrice majeurs existent en fonction de la composition chimique. Ces effets de matrice sont principalement dépendant du ratio Nb/Ta du fait de la différence significative de masse atomique entre Nb et Ta. La corrélation linéaire entre $\text{Ta}/(\text{Nb}+\text{Ta})$ et $(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U})_{\text{SIMS}}/(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U})_{\text{ID-TIMS}}$ démontre

néanmoins que les effets de matrice peuvent être corrigés si la composition chimique de la columbite-tantalite à dater est connue (Figure 63). Les standards développés ainsi que la méthodologie sont disponibles à la communauté scientifique afin de les utiliser pour la datation des columbite-tantalites (Legros, Mercadier et al., 2019, *Chemical Geology*, 512, 69-84).

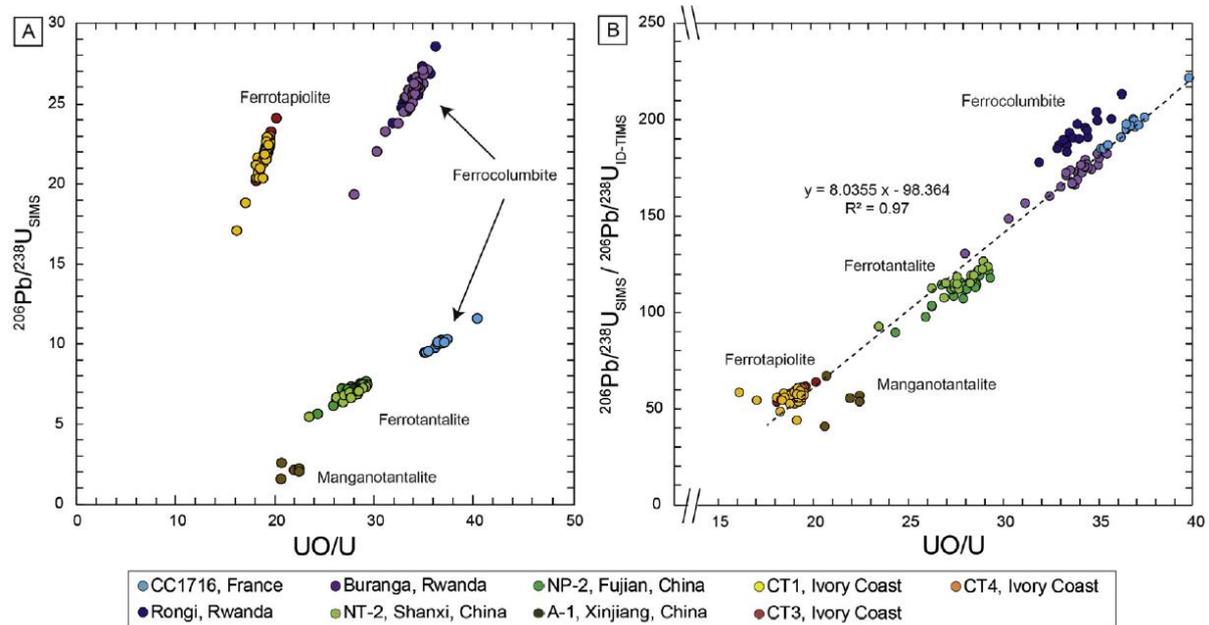


Figure 63 : A : rapports $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ et UO/U mesurés par microsonde ionique pour les différents échantillons de columbite-tantalites testés. Les valeurs sont différentes du fait d'âges différents mais aussi de compositions chimiques différentes (indiquées par les noms de pôles chimiques). B : corrélation linéaire entre les rapports UO/U et les rapports $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ mesurés par microsonde ionique et corrigés de l'âge ID-TIMS des columbite-tantalites, directement dépendante du rapport Nb/Ta des columbite-tantalites (Legros, Mercadier et al., 2019, *Chemical Geology*, 512, 69-84)

Datation U-Pb des wolframites par LA-ICP-MS

Les wolframites sont un des deux minéraux porteurs principaux du tungstène dans les gisements (voir Thématique 2). Ce minéral contient des quantités faibles et variables d'uranium et de plomb, qui permettent pour certains cas d'étude leur datation directe via le géochronomètre U-Pb (Romer et Lüders, 2006) et donc une contrainte directe du timing et de la durée de développement du système minéralisateur comme nous l'avons montré pour les filons W-Sn périgranitiques (voir Thématique 2). La datation U-Pb de wolframite par ID-TIMS nous a ainsi permis d'établir que les différents gisements de tungstène du Massif Central français se sont formés via trois épisodes successifs entre 340 et 290 Ma en lien avec trois pulses magmatiques (Harlaux, Romer, Mercadier et al., 2018, *Mineralium Deposita*, 53, 21-51). J'ai effectué en 2018 de premiers tests de datation in-situ U-Pb des wolframites et des cassitérites par microsonde ionique au CRPG, qui s'étaient révélés peu concluants pour la wolframite du fait du peu de coups détectés pour les isotopes U et Pb (mauvaise ionisation de la matrice couplée à de faibles concentrations et à un diamètre d'analyse maximal de 20 μm [source RF]). J'ai réalisé des premiers tests par LA-ICP-MS suite à l'installation de l'Attom qui se sont avérés prometteurs pour les deux minéraux. Fort de ces résultats et de l'objectif de développer la datation U-Pb au laboratoire LA-ICP-MS, j'ai proposé plusieurs projets à financement qui m'ont permis d'embaucher P. Carr en post-doctorat à partir de début 2020. Patrick est un spécialiste de la datation U-Pb et a réalisé sa thèse à l'ANU de Canberra (Australie) sur la datation isotopique U-Pb de la cassitérite (Carr et al., 2020a, 2020b). Le premier objectif que nous nous sommes fixé était de dater par LA-ICP-MS les wolframites du Massif Central Français précédemment datés par ID-TIMS par M. Harlaux. Cette série de wolframites représente le plus important jeu de wolframites jusqu'ici datées et permet donc de tester les capacités analytiques de notre installation. Les analyses par LA-ICP-MS ont premièrement montré que la distribution de l'uranium et du plomb au sein des wolframites était beaucoup plus complexe que supposé par ID-TIMS. Cette différence est principalement liée à la différence de volume d'échantillon

nécessaire pour les deux types d'analyse, qui entraîne un signal moyenné pour les données par ID-TIMS. La distribution plus hétérogène de l'uranium et du plomb mesurée par LA-ICP-MS permet l'obtention d'une distribution plus étendue des rapports $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ dans un diagramme Tera-Wasserburg et donc l'établissement de Discordia mieux contraintes pour l'âge de cristallisation et la valeur de Pb_c . Ce résultat représente une avancée importante comparativement à certaines analyses ID-TIMS pour lesquelles les valeurs de Pb_c devaient être estimées à partir de phases minérales ou fluides considérées comme co-génétiques des wolframites (Harlaux, Romer, Mercadier et al., 2018, Mineralium Deposita, 53, 21-51). C'est par exemple le cas pour l'échantillon MTM du Massif Central Français pour lequel un âge de $333,3 \pm 2,4$ Ma avait été calculé à partir des données ID-TIMS des wolframites et d'un rapport Pb_c de 0,871 mesuré à partir de quartz alors que l'âge LA-ICP-MS est de $316,5 \pm 5,3$ Ma avec un rapport Pb_c établi par LA-ICP-MS dans les wolframites de 0,746 (Figure 64).

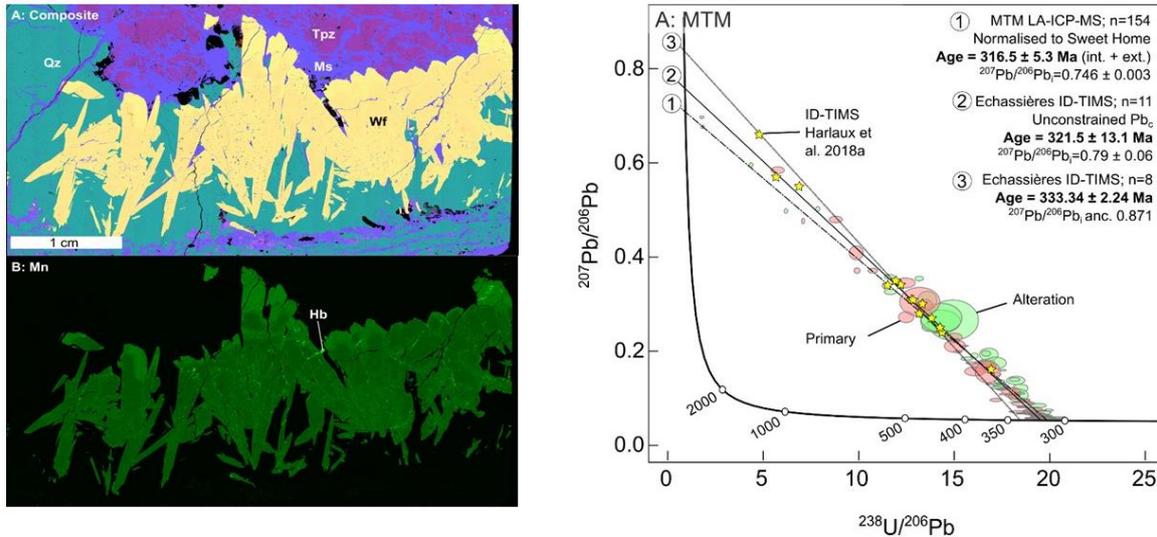


Figure 64: gauche : carte MEB des wolframites de l'échantillon MTM (Echassières, Massif Central Français). A : carte composite avec Si= cyan, Al= rose, K=bleu, Mn=vert. B : carte du manganèse. Ces deux cartes démontrent que les wolframites de cet échantillon sont hétérogènes en composition, en particulier du fait d'un épisode d'altération qui a favorisé la destruction des topazes (Tpz) et leur remplacement par de la muscovite (Ms), ainsi que l'altération des wolframites (substitution Mn pour Fe). Droite : Diagramme Tera-Wasserburg présentant les données isotopiques mesurées par ID-TIMS (étoile) et LA-ICP-MS (normalisé avec la wolframite de Sweet Home pour U/Pb [Romer et Lüders, 2006] et NIST6112 pour Pb/Pb) pour la wolframite de l'échantillon MTM. L'âge de $316,5 \pm 5,3$ Ma calculé à partir des données LA-ICP-MS (1) diffère de celui calculé à partir des données ID-TIMS en fixant la valeur Pb/Pb_i à partir de l'analyse des inclusions fluides d'un quartz considéré comme synchrone (3 ; Harlaux, Romer, Mercadier et al., 2018, Mineralium Deposita, 53, 21-51). Données provenant de Carr et al. (en préparation)

Nous avons réalisé un travail spécifique de qualification des wolframites et de définition d'une méthodologie de datation U-Pb des wolframites par LA-ICP-MS qui a été soumis et est en cours de révision. Les premiers résultats de ce travail appliqué aux wolframites du Massif Central montrent que les 3 périodes de formation précédemment proposées par datation ID-TIMS ne sont pas confirmées par LA-ICP-MS (Figure 65). L'application couplée de la datation U-Pb des wolframites et cassitérites par LA-ICP-MS pour les gisements W-Sn ouvrent de nouvelles perspectives pour la compréhension de ces systèmes minéralisés que je souhaite maintenant développer (voir Perspectives).

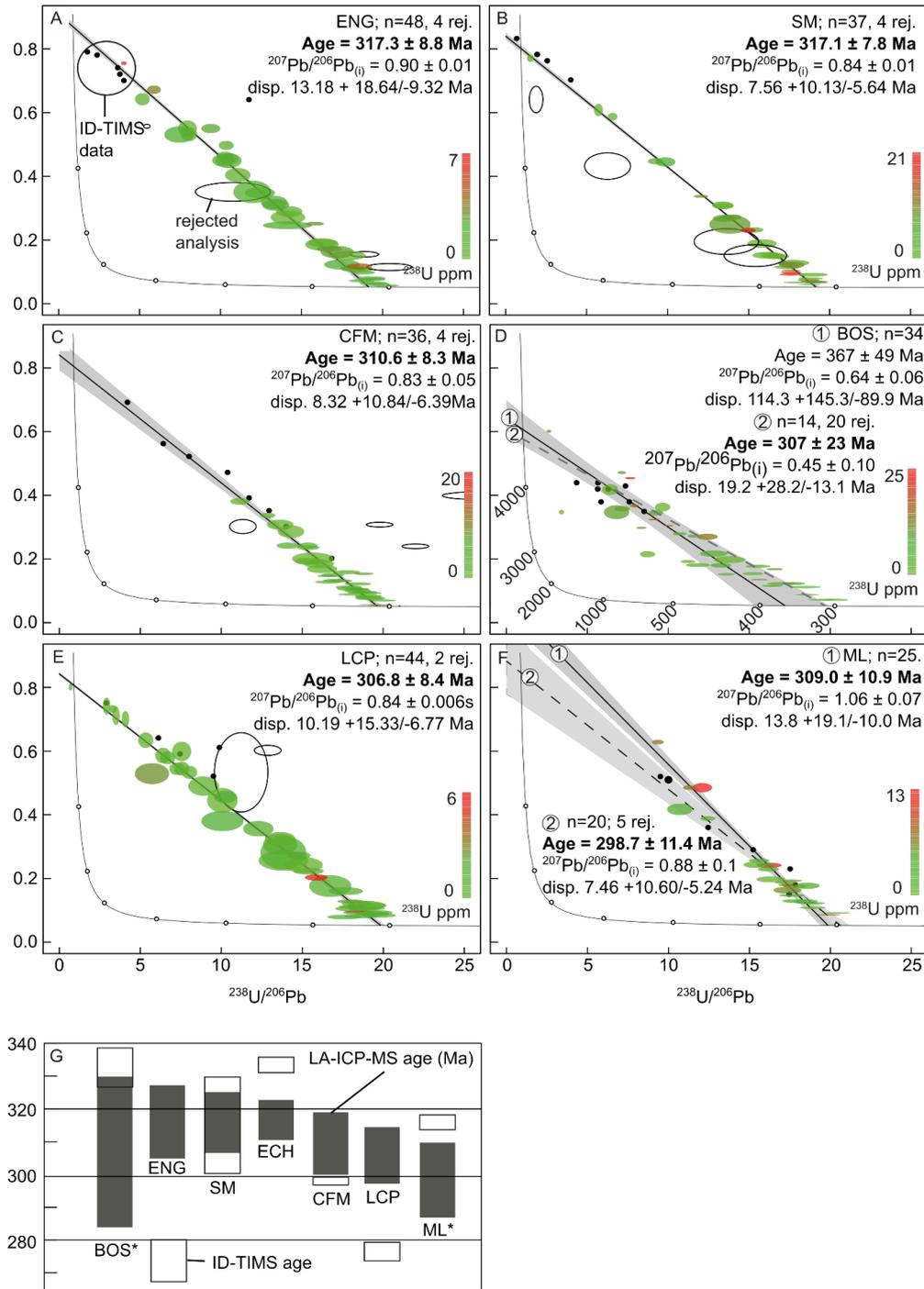


Figure 65 : A-F : diagramme Tera-Wasserburg présentant les données isotopiques U–Pb pour plusieurs wolframites du Massif Central Français, précédemment datés par ID-TIMS (points noirs, Harlaux, Romer, Mercadier et al., 2018, Mineralium Deposita, 53, 21-51). La distribution des données LA-ICP-MS (ellipses pleines) et ID-TIMS (ronds noirs) sont significativement différentes, ainsi que certains des âges calculés. Les âges LA-ICP-MS ont été calculés en utilisant l'échantillon MTM comme standard avec les valeurs de référence fondées sur les données LA-ICP-MS (voir Figure 64). G : comparaison des âges LA-ICP-MS (noir) et ID-TIMS (blanc) pour ces échantillons.

Datations K-Ca et Rb-Sr par LA-ICP-MS et microsonde ionique

Comme indiqué dans le préambule à cette partie, Etienne Deloule et moi-même avons souhaité travailler sur l'établissement de la datation Rb-Sr et K-Ca in-situ par microsonde ionique et LA-ICP-MS, avec pour objectif de faire de Nancy le site de référence français pour l'application à petite échelle de ces

géochronomètres. Yujin Jegal nous a rejoint en mai 2019 pour travailler sur cet aspect pour son doctorat. Nous avons décidé dès le départ de collaborer avec deux laboratoires travaillant sur l'analyse Rb-Sr et /ou K-Ca par QQQ-ICP-MS ou LA-QQQ-ICP-MS: l'« Atomic and spectrometry research Unit » à l'Université de Gand (Belgique) et l'Université de Göteborg (Suède). Le but était de s'appuyer sur les compétences et connaissances de ces deux laboratoires pour progresser rapidement sur ce nouvel axe de recherche à GeoRessources, ainsi que de définir avec eux les axes de travail permettant d'améliorer l'application de ces deux géochronomètres. Ces objectifs ambitieux ont pour l'instant été significativement ralentis du fait de la situation sanitaire qui n'a pas permis à Yujin de réaliser les missions prévues en Belgique et en Suède. Nous avons néanmoins travaillé sur deux axes majeurs de ce projet : tests des capacités analytiques du couplage LA-QQQ-ICP-MS à GeoRessources et développements de standard de référence pour la calibration du LA-ICP-MS et de la microsonde ionique. Le premier axe visait à tester les capacités analytiques de l'ICP-MS 8900 d'Agilent comparativement à la génération précédente (8800), puisque nous étions au moment de l'installation parmi les premiers laboratoires au monde à disposer de cette technologie. Ce travail a été effectué en lien étroit avec l'Université de Goteborg qui a développé l'application Rb-Sr et K-Ca par LA-QQQ-ICP-MS (Zack et al., 2016 ; Högalm et al., 2017). Ce travail a permis de définir les conditions analytiques optimales pour la datation Rb-Sr avec notre instrumentation. Le second axe de recherche est majeur puisque la disposition de standards de référence est indispensable pour corriger les différents biais inhérents aux analyses par LA-ICP-MS et microsonde ionique. La stratégie choisie vise à travailler sur plusieurs standards de référence de compositions chimiques différentes, à même de couvrir de façon la plus large possible la gamme de composition des minéraux sur lesquels les deux géochronomètres seront appliqués (dont feldspaths et micas par exemple). Pour ce faire, nous avons choisi avec le SARM (Service d'Analyse des Roches et Minéraux) de Nancy 4 geostandards : Mica-Mg, Mica-Fe, FK-N, GLO (<http://helium.crpq.cnrs-nancy.fr/SARM/pages/geostandards.html>), auxquels ont été ajoutés deux échantillons testés par LA-QQQ-ICP-MS à Gotheborg : biotite de La Posta et muscovite de Hogsbo (Figure 66).

Sample	Mica-Mg Phlogopite	Mica-Fe Biotite	GL-O Glauconite	FK-N Potash Feldspar	Hogsbo Muscovite	La Posta Biotite
wt.%	a	a	b	c	d	d
SiO ₂	38.3	34.4	50.9	65	46.8	34.3
Al ₂ O ₃	15.2	19.5	7.6	18.6	31.1	18.7
Fe ₂ O ₃	1.98	4.64	17.2	0.02		10.2
FeO	6.73	18.9	2.19	0.06		15.9
MnO	0.26	0.35	0.01	0.01	0.07	0.35
MgO	20.4	4.55	4.46	0.01	0.36	5.72
CaO	0.08	0.43	0.96	0.11	0	0.01
Na ₂ O	0.12	0.3	0.04	2.58	0.32	0.07
K ₂ O	10	8.75	7.94	12.8	10.9	9.7
TiO ₂	1.63	2.5	0.07	0.02	0.15	3.15
P ₂ O ₅	0.01	0.45	0.37	0.024	0	0.11
Fe ₂ O ₃ T	9.46	25.7	19.6	0.09	6.02	27.9
Cr ₂ O ₃						0.02
NiO						0.01
LOI	1.8	2	8.5	0.6		
K ₂ O/CaO	125	20	8	116		970
Rb (µg/g)	a	a	b	c	e	f
Sr (µg/g)	1300	2200	238	860	3700	387
Rb/Sr	27	5	19.3	39	1.02	13
	48	440	12	22	3627	30

^aoriginal mica-mg and mica-fe powder, proposed age by Govindaraju (1979), ^bGovindaraju et al. (1994), Govindaraju (1995), ^cGovindaraju (1984), ^dEMPA results analyzed in this study, ^eData from Thomas Zack (University of Gothenburg), ^fmineral separates (biotite) from Walawender et al. (1990).

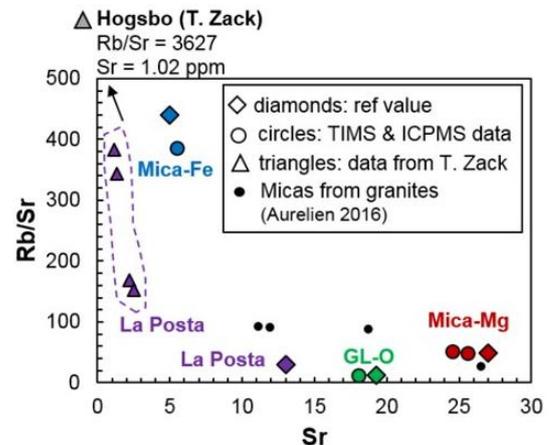


Figure 66 : gauche : tableau présentant les compositions chimiques des minéraux sélectionnés pour le développement de standard de référence Rb-Sr. Droite : rapport Rb/Sr vs. Sr pour certains de ces minéraux.

Une méthodologie multi-approche a été développée pour étudier ces 6 échantillons, combinant i) caractérisation minéralogique par microscopie optique, MEB, microsonde électronique et cartographie LA-ICP-MS au CRPG, à GeoRessources et à Gand, et ii) mesure des rapports isotopiques Rb/Sr et Sr/Sr par ID-TIMS et MC-ICP-MS au CRPG. Ces travaux sont en cours d'achèvement avec pour objectif de tester ces différents standards potentiels par LA-ICP-MS sur les premiers trimestres de 2021. Les premiers résultats sont présentés dans la Figure 67. Une fois ce travail de validation des standards réalisé, les analyses par LA-ICP-MS permettront d'établir la méthodologie de correction des effets de matrice en fonction de la composition chimique des minéraux à dater. Les applications sur des cas réels seront ensuite réalisées au cours de la dernière année de thèse, avec plusieurs cibles déjà définies.

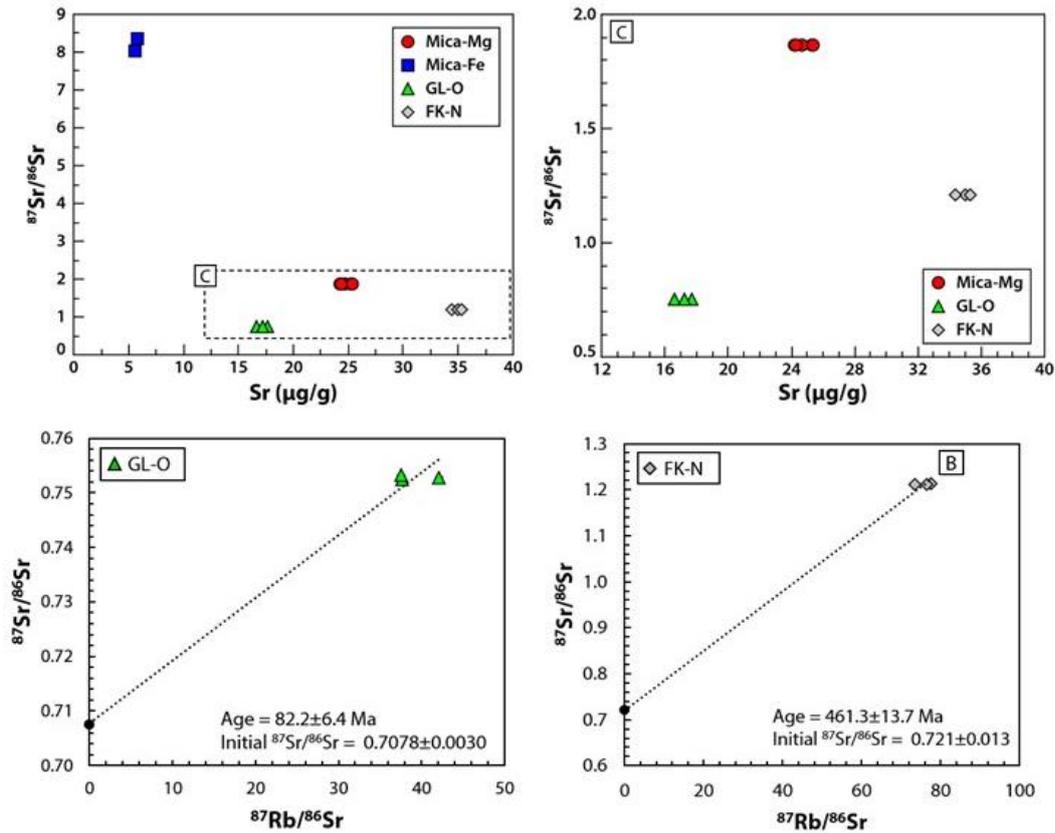


Figure 67 : en haut : mesures isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ comparées aux concentrations en strontium pour 4 géostandards du SARM : Mica-Mg, Mica-Fe, GL-O et FK-N. Bas : mesures isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ pour 2 de ces géostandards (GL-O et FK-N) et isochrones associées. Nouvelles analyses réalisées par Y. Jegal en fin 2020 et 2021 au CRPG par TIMS et MC-ICP-MS. Données pour Mica-Fe et Mica-Mg en cours de traitement.

Perspectives

Pour conclure ce mémoire et comme annoncé en préambule, j'ai souhaité proposer des pistes de recherches pour les prochaines années. Ces pistes portent principalement sur les deux thématiques d'application précédemment présentées. Les développements analytiques sur microsonde ionique et LA-ICP-MS sont présentés avant ces deux thématiques d'application car ils seront supports pour ces deux thématiques de recherche. L'ouverture vers une nouvelle thématique, le lithium, clos cette partie.

Développements analytiques appliqués aux instruments in-situ microsonde ionique et LA-ICP-MS

La microsonde ionique et le LA-ICP-MS resteront mes deux outils d'analyse de prédilection pour les prochaines années. Leur utilisation est en effet le point central de nombre de pistes de recherche proposées pour les gisements associés aux bassins paléo- à mésoprotérozoïques ainsi qu'aux gisements à métaux rares. L'utilisation pertinente de ces instruments nécessite des travaux minéralogique et cartographique préparatoires importants qu'il est possible de réaliser à GeoRessources avec les équipements disponibles. Certains développements, en particulier pour l'automatisation des acquisitions et la compatibilité des jeux de données, sont encore à finaliser et feront l'objet de collaboration entre les équipes du SCMEM et du laboratoire LA-ICP-MS. Ces développements nous permettront d'être plus rapides et efficaces. Des actions structurantes de développement du laboratoire LA-ICP-MS sont déjà en cours, comme les géochronomètres Rb-Sr et K-Ca avec la thèse de Yujin Jegal qui se terminera courant 2022, ainsi que la datation isotopique U-Pb avec le post-doctorat de Patrick Carr qui se terminera fin 2022. Ces nouvelles capacités en datation isotopique multi-systèmes et multi-minéraux, couplées aux capacités de traçage géochimique des inclusions fluides et minéraux, vont rapidement faire de GeoRessources un laboratoire de référence pour l'application du LA-ICP-MS en Sciences de la Terre.

Le prix de ces instruments étant réduit par rapport aux microsondes ioniques ou sonde atomique, le nombre de laboratoires publics ou privés proposant des analyses par LA-ICP-MS est beaucoup plus important que pour ceux offrant des analyses par microsondes ioniques par exemple. Il est donc nécessaire pour chaque laboratoire de tirer son épingle de ce jeu à très grand nombre de joueurs nationaux et internationaux pour attirer des utilisateurs, ne serait-ce que pour couvrir les coûts de fonctionnement de laboratoire comme le mien doté de trois ICP-MS et deux lasers. L'un de mes objectifs est donc de pouvoir ouvrir l'accès du laboratoire à un nombre de chercheurs plus important, qu'ils soit ou non nancéiens, par exemple en offrant des possibilités analytiques différentes de celles d'autres laboratoires LA-ICP-MS (les datations Rb-Sr et K-Ca en sont un exemple). Une autre possibilité est d'apparaître au sein de réseaux reconnus, tel que le réseau REGEF soutenu par le CNRS. L'établissement d'un service national CNRS de micro-analyses à Nancy couplant microsonde ionique et LA-ICP-MS donnerait aussi une visibilité accrue au laboratoire LA-ICP-MS.

Un tel laboratoire ne peut néanmoins fonctionner sans la présence d'agents dédiés à son bon fonctionnement. Le laboratoire LA-ICP-MS fonctionne actuellement avec deux chercheurs et un ingénieur, aidé d'un post-doctorant et d'un ingénieur d'étude en CDD. Notre expérience depuis le lancement du nouveau laboratoire LA-ICP-MS montre clairement qu'un fonctionnement optimal (2 lasers et deux ICP-MS tournant en même temps) nécessite l'implication de deux ingénieurs, sans considérer la problématique du départ en retraite futur de Marie-Christine Boiron. Nous effectuons des demandes de poste depuis plusieurs années, avec l'objectif que les travaux publiés ces dernières années démontrent la pertinence de cette demande.

Le laboratoire LA-ICP-MS a fait récemment l'objet d'une jouvence instrumentale nous offrant la possibilité d'utiliser maintenant 2 lasers 193 nm et 3 ICP-MS de configurations différentes et de dernière génération. Il est néanmoins permis, et même d'intérêt, de réfléchir déjà au futur du laboratoire. Une possibilité serait d'acquérir un ICP-MS multi-collecteur pour proposer la mesure à haute résolution de certains systèmes isotopiques (Lu, Hf,...) et le couplage par Split-Stream pour une mesure couplée datation-traçage géochimique par ablation laser (Kylander-Clark et al., 2013). Il n'est pas dit que ce choix soit le plus pertinent vu les capacités analytiques déjà disponibles à Nancy (permettant par

exemple de mesure l'isotopie Hf par microsonde ionique et la datation U-Pb par LA-ICP-MS) ou celles qui pourraient se développer en collaboration entre GeoRessources et le CRPG avec l'achat d'un nouvel MC-ICP-MS au CRPG. Les couplages type MC-ICP-MS et Q-ICP-MS sont aussi disponibles dans d'autres laboratoires français et européens et leur utilisation en collaboration assez facile. Il convient aussi de réfléchir si de telles capacités trouveraient un public d'utilisateur récurrent à Nancy. Une seconde possibilité qui a ma préférence serait l'achat d'un couplage ablation laser et TOF-ICP-MS. Cette instrumentation permettrait de développer à Nancy des capacités analytiques inédites au niveau français. La question de l'achat d'un TOF-ICP-MS s'était déjà posée lors de la jouvence du laboratoire. Le récent développement de cellules ultra-rapides pour les lasers, de logiciels dédiés à la cartographie LA-ICP-MS et d'une nouvelle génération de TOF-ICP-MS (<https://www.tofwerk.com/products/icptof/>) ouvrent de nouvelles perspectives d'applications en Sciences de la Terre, que ce soit pour la cartographie ou pour l'analyse des inclusions fluides, qui justifient un tel achat. L'acquisition de cet instrument permettrait aux laboratoires nancéiens d'avoir des capacités spécifiques en cartographie appliquée aux Sciences de la Terre (MEB, MET, μ XRF, nanotomographe, microsonde ionique, LA-ICP-MS). Un instrument de ce type a aussi des applications pour l'imagerie en environnement ou en biologie médicale (ce sont même les principales utilisations des couplages LA-ICP-TOF-MS à l'heure actuelle) et serait donc utile au sein de l'Université de Lorraine. J'ai déposé une demande d'achat d'un couplage LA-ICP-TOF-MS pour le futur CPER.

Thématique 1 : les bassins paléo- à mésoprotérozoïques et minéralisations associées

Des avancées scientifiques importantes concernant les gisements d'uranium associés aux bassins paléo- à mésoprotérozoïques ont été réalisés à Nancy depuis plus de 50 ans. J'ai poursuivi les travaux de mes prédécesseurs avec pour objectif d'associer les différentes échelles d'étude, qu'elles soient de temps et d'espace, et d'élargir les cibles à d'autres métaux (Pb, Zn, Cu). **Mon cadre n'est plus le seul gisement d'uranium mais la combinaison d'échelles allant du gisement au supercontinent, ainsi que la considération de tous les métaux présents dans ces bassins**, comme je l'ai présenté dans la Figure 12 reproduite ci-dessous.

L'écriture de ce mémoire a été l'occasion opportune de réfléchir aux futures pistes de recherche pour poursuivre mon travail sur ces bassins et leurs gisements. Je suis convaincu que pour pouvoir progresser sur un sujet aussi mature scientifiquement à Nancy que les gisements d'uranium de type discordance, il nous faut proposer de nouvelles approches et donc faire intervenir de nouveaux chercheurs aux compétences variées. Plusieurs de ces nouveaux axes de recherche sont déjà en cours de réalisation, dont plusieurs sur l'atelier Cigar Lake. Ils font intervenir des chercheurs aux compétences variées et n'ayant encore jamais travaillés sur les gisements de type discordance. Mon objectif n'est bien sûr pas d'être à la tête d'une « armée mexicaine » mais de coordonner ces différentes approches sur une cible géologique que je connais bien. L'arrivée de Patrick Ledru au laboratoire Georressources en tant que porteur de chaire Orano-UL a facilité le lancement de ces nouveaux sujets et le développement de ces nouvelles collaborations. Les chercheurs de GeoRessources qui participent à ces programmes sont : Yves Géraud et Patrick Ledru pour la caractérisation structurale et pétrophysique, Raymond Michels, Michel Cathelineau et Laurent Truche (maintenant à ISTerre) pour les travaux sur Fe-C-S et Fabrice Golfier, Luc Scholtès, Marianne Conin et Pauline Collon pour la modélisation THMC.

Comme indiqué dans la synthèse des travaux, je considère l'atelier Cigar Lake comme la meilleure zone actuellement disponible pour étudier les processus locaux à l'origine de la formation d'un gisement d'uranium de classe mondiale. C'est le cas d'étude par excellence et c'est à cette échelle que je dois d'abord poursuivre mes travaux pour définir les processus clé à chercher aux échelles plus larges (zones, bassins, mégabassins). J'ai actuellement plusieurs objectifs sur cet atelier qui sont présentés dans la partie « Mes Objectifs » dans la Figure 14 et qui sont résumés ci-dessous. **Le couplage des résultats permettra de proposer un modèle intégré des gisements d'uranium de type discordance.**

Ma démarche scientifique se veut innovante par rapport à celle jusqu'ici poursuivie à Nancy, puisqu'elle s'appuie sur l'utilisation de nouvelles méthodologies, de nouveaux ateliers d'étude et de nouveaux instruments pour lever le voile sur certains processus peu compris ou étudiés qui ont façonné ces bassins et leurs minéralisations.

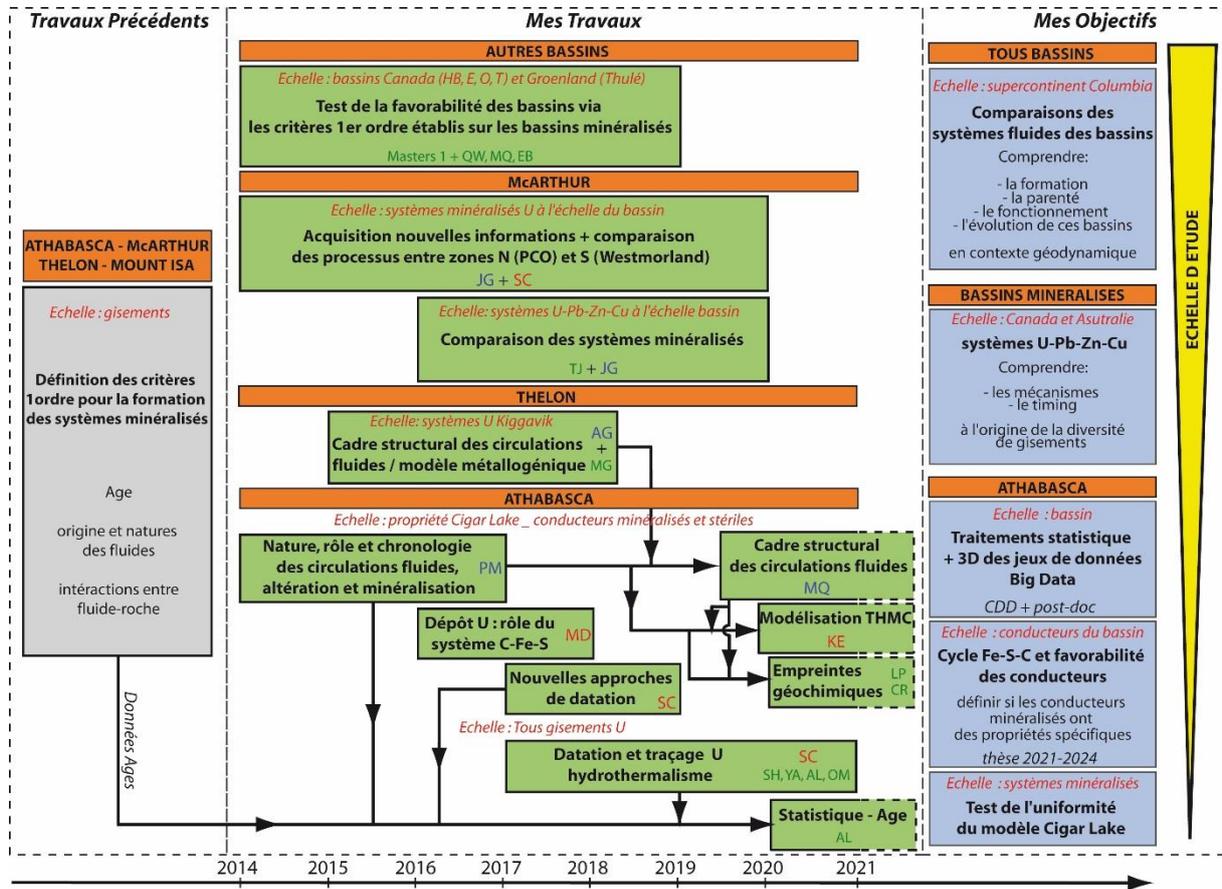


Figure 68 : Présentation de ma stratégie de recherche pour l'étude des bassins paléo- à mésoprotérozoïques et des minéralisations associées. Cette stratégie s'appuie sur différentes échelles d'étude (du gisement au supercontinent : échelles indiquées dans les cadres oranges et à deuxième ordre en italique rouge) avec un atelier principal qui est la propriété de Cigar Lake (bassin d'Athabasca). Le bloc « Travaux Précédents » inclut l'ensemble des travaux publiés par d'autres chercheurs ainsi que mes travaux avant 2013. Le bloc « Mes Travaux » regroupe les travaux depuis ma titularisation jusqu'à 2020 (incluant ceux encore en cours [partie droite en pointillé]). L'association des thématiques de recherche (flèches entre rectangles verts) va permettre la construction d'un modèle global pour les gisements d'uranium à partir du gisement de Cigar Lake (Voir Figure 14), qui sera ensuite confronté aux données des autres bassins et gisements. Le bloc « Mes Objectifs » regroupent les pistes de recherche que je veux développer à partir de 2021. Les initiales dans les différents thèmes de recherche correspondent aux étudiants et post-doctorants impliqués (voir Curriculum Vitae et informatoïns administratives, bleu : doctorant, rouge : post-doctorant, vert : master). Cette figure est identique à la Figure 12.

Caractérisation structurale et pétrophysique des circulations fluides à l'interface socle/couverture

Les données isotopiques, géochimiques et fluides ont permis de démontrer que les gisements d'uranium de type discordance ont été le lieu de circulations successives de fluides à l'interface entre le bassin et le socle. Ces épisodes de circulations fluides se sont déroulés au total sur plus d'un milliard d'années et ont été à l'origine de processus de concentration extrême de l'uranium pour atteindre des teneurs de plusieurs pourcents à Cigar Lake par exemple. La période critique pour ces gisements est liée aux circulations des saumures. Les âges U-Pb sur UO_2 et Ar sur illite indiquent de premières évidences de circulations de ces saumures à partir de 1680 Ma dans le bassin de McArthur en Australie, à partir de 1590 Ma dans le bassin d'Athabasca (Alexandre et al., 2009) et vers 1500 Ma pour le bassin du Thelon

(Sharpe et al., 2015). L'initiation des circulations de ces saumures pourrait donc être temporellement déconnectée entre ces bassins, bien que nos nouvelles datations sur les phosphates remettent en cause cette hypothèse (voir « Datation des gisements d'uranium de type discordance »). La variabilité de ces données d'âge entre gisements et au sein d'un même gisement indiquent aussi que les saumures circulent ensuite au cours de plusieurs épisodes et cela jusqu'à possiblement 900 Ma, soit sur plusieurs centaines de millions d'années. La dynamique de circulation de ces saumures à l'interface bassin/socle est directement dépendante de la réactivation tectonique de structures de socle, dont les shears zones graphiteuses pour le bassin d'Athabasca par exemple. Nos travaux sur la zone de Kiggavik nous ont permis de définir que différentes structures étaient réactivées au cours de cette période de plusieurs centaines de millions d'années, et que les conditions de ces réactivations étaient multiples et variables. Ces réactivations ont contrôlé à premier ordre la perméabilité des structures et zones d'endommagement et donc la capacité de circulation des saumures dans cet environnement conduisant au développement des minéralisations uranifères.

L'objectif de ce nouveau projet est de partir de la démarche et des résultats obtenus pour le bassin du Thelon pour identifier les facteurs géologiques à l'origine de l'organisation structurale et des zones perméables associées à Cigar Lake. La différence majeure entre le bassin du Thelon (représenté dans notre cas par la zone de Kiggavik) et le bassin d'Athabasca (représenté dans notre cas par Cigar Lake) est l'absence de conducteurs graphiteux dans le socle de Kiggavik alors que ces structures portent les minéralisations en Athabasca. Un des objectifs est donc de définir les implications induites par la nature des structures sur les réactivations, les circulations des saumures et la formation de minéralisation uranifères. **Les gisements d'uranium de type discordance de l'Athabasca sont-ils plus riches par rapport à ceux du Thelon du fait de ces structures ?**

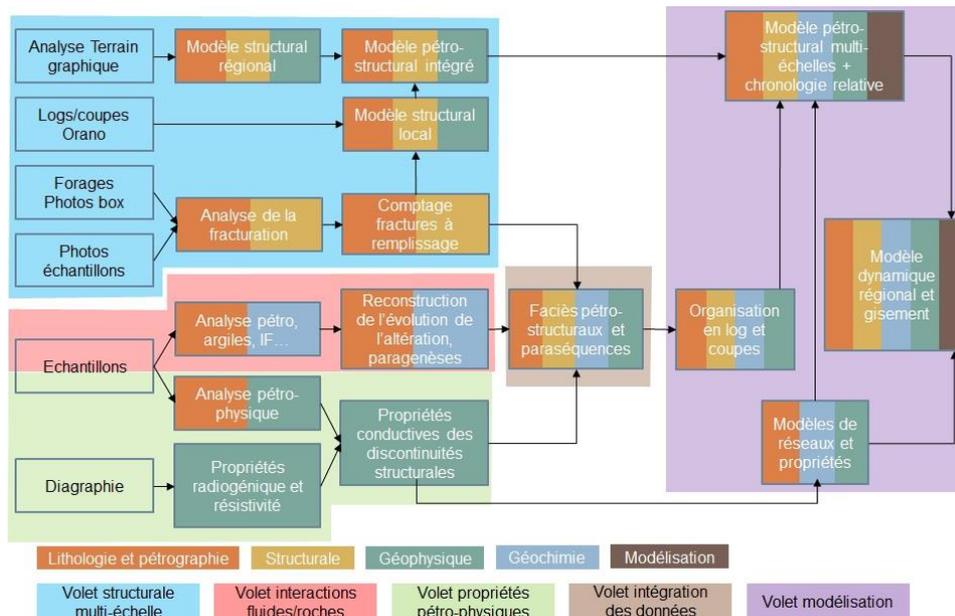


Figure 69 : logigramme d'étude proposé dans le cadre de la thèse de M. Quessandier pour définir un modèle pérostructural multi-échelle et calé dans le temps pour l'atelier de Cigar Lake

Le cadre de travail est toujours le même que celui choisi pour la thèse de P. Martz à savoir un travail comparatif entre les différentes structures et conducteurs graphiteux de la zone de Cigar Lake. Ce travail s'appuie sur l'acquisition de données structurales et pétrophysiques pour ces structures et conducteurs à la fertilité différente, couplée à une analyse détaillée de la minéralogie et des circulations fluides via les inclusions fluides. Le but est de construire des modèles géométriques et dynamiques expliquant la physionomie actuelle des différents conducteurs graphiteux observés dans l'atelier Cigar Lake (stérile, peu minéralisé ou extrêmement minéralisé), et d'identifier des signatures structurales, pétrophysiques ou géophysiques spécifiques des zones minéralisées (voir **Figure 26** et **Figure 27** pour le cas de Kiggavik).

Si des signatures spécifiques marquent les zones minéralisées, ces signatures pourront ensuite être utilisées en exploration pour trouver de nouveaux gisements. La méthodologie de travail s'appuie donc sur celle développée par A. Grare pour étudier la zone de Kiggavik, mais complétée par de nouvelles approches utilisées pour caractériser structurellement et pétrophysiquement les systèmes géothermiques actuels (Figure 69) dont Yves Géraud à l'ENSG est un spécialiste. Le postulat de ce choix est que les gisements de type discordance sont des systèmes géothermiques mais fossilisés.

Ce travail est en cours de réalisation à Georressources depuis un peu plus d'un an, avec l'implication d'un doctorant : Martin Quessandier co-encadré avec Yves Géraud (spécialiste des systèmes géothermiques) et Patrick Ledru. Nous avons choisi de travailler d'abord sur le conducteur graphiteux de Cigar North, localisés au Nord Ouest du gisement de Cigar Lake. Ce conducteur est peu minéralisé mais a des marqueurs des épisodes de réactivations tectoniques dans le socle et le bassin (rejeu de faille et décalage de la discordance par exemple), ce qui n'est pas le cas pour le gisement de Cigar Lake où l'importante altération argileuse a effacé ces marqueurs. Ce site est donc un atelier de choix pour tester notre approche multi-échelle et multi-données (Figure 70), avant de l'appliquer aux autres conducteurs de la zone.

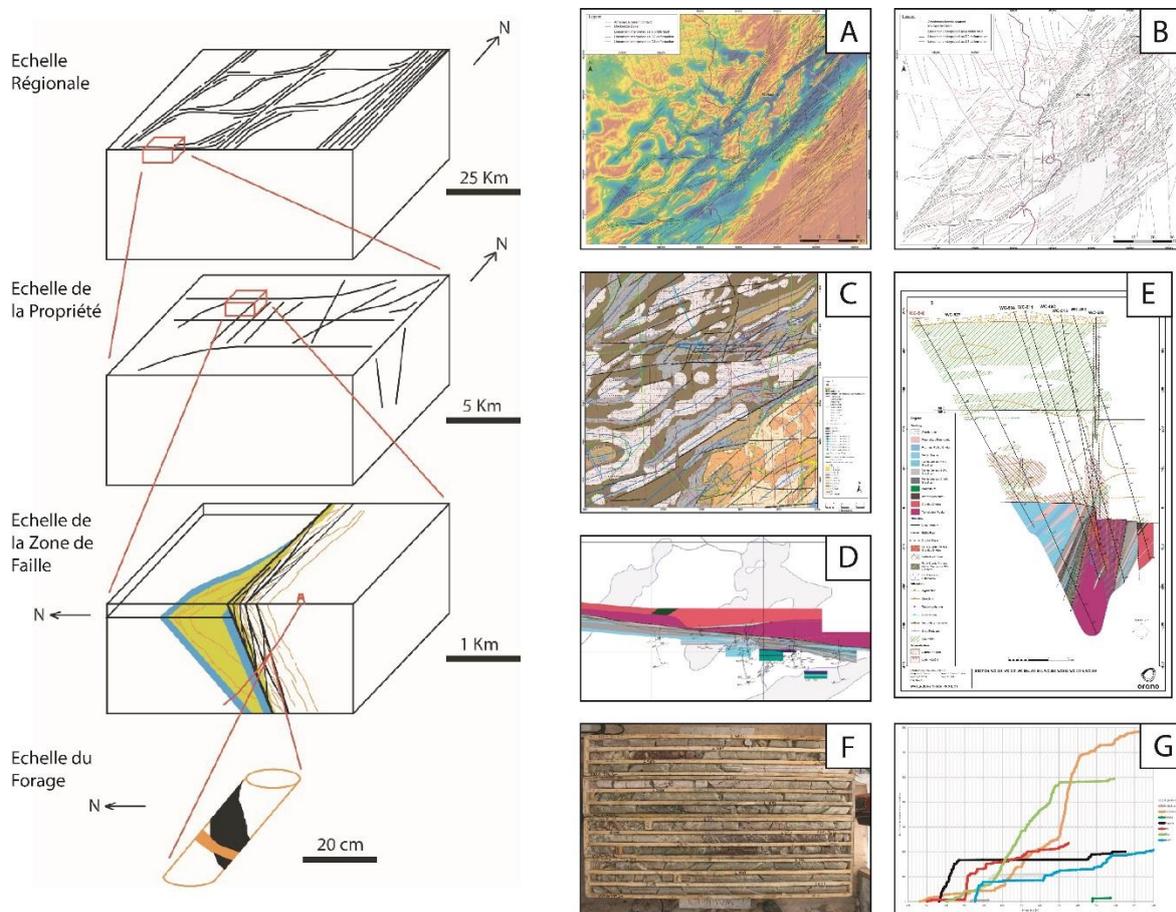


Figure 70 : illustration des différentes échelles d'étude et approches proposées pour la thèse de M. Quessandier. La philosophie multi-échelle est similaire à celle développée pour la zone de Kiggavik. La zone de Cigar North a été choisie pour débuter cette approche car le système hydrothermal fossile est préservé (donc étudiable) avec des minéralisations uranifères et des rejeux tectoniques (décalage de la discordance, E). Une des nouveautés est par exemple le comptage des différentes familles de fractures en fonction de la profondeur (G) pour identifier les zones de perméabilité. Cette approche est commune pour l'étude des réservoirs géothermiques actifs.

Dépôt U : rôle du système C-Fe-S et cycle Fe-S-C et favorabilité des conducteurs

Nos travaux ont abouti à la proposition d'un modèle plausible pour la formation des fluides minéralisateurs des gisements de type discordance, à savoir l'interaction entre une saumure sodique de

bassin et les roches du socle lors de réactivations tectoniques. Ce processus engendre la formation d'une saumure calcique chimiquement très différente de la saumure sodique, et particulièrement enrichie en uranium par exemple, et nous avons montré que cette saumure est spécifiquement présente dans les zones minéralisées. Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer la précipitation massive de l'uranium à partir de cette saumure calcique. La cristallisation de l'oxyde d'uranium (forme U^{4+}) à partir d'uranium en solution (forme U^{6+}) nécessite un échange d'électron et donc une réaction d'oxydo-réduction. Plusieurs échangeurs d'électron ont été cités : le graphite, le fer ou des gaz (Yeo et Potter, 2010) sans que des preuves tangibles aient été apportées. La relation spatiale de premier ordre entre les minéralisations et les conducteurs graphiteux dans le bassin d'Athabasca, et en particulier les shears zones graphiteuses, permet de penser que cette lithologie particulière joue un rôle spécifique pour la précipitation de l'uranium. Afin de tester cette hypothèse nous avons lancé des expérimentations tests en autoclave en plaçant un fragment du conducteur graphiteux de Cigar Main en contact avec un fluide synthétique à 150°C chimiquement proche des saumures identifiées dans les gisements, en particulier pour la teneur en uranium. Ce travail a été réalisé par M. Dargent, post-doctorant au laboratoire GeoRessources (voir Curriculum Vitae et informations administratives) avec la participation de Laurent Truche, Michel Cathelineau et Raymond Michels. Les résultats des travaux expérimentaux d'un nouveau type indiquent que l'uranium initialement présent dans la solution a précipité de façon extrêmement rapide (< 2 jours) sous forme d'oxyde d'uranium. Ces oxydes d'uranium ne sont distribués de façon homogène sur le fragment de conducteur graphiteux, mais sont spécifiquement associés aux sulfures de fer et dans une moindre mesure au graphite (Figure 71).

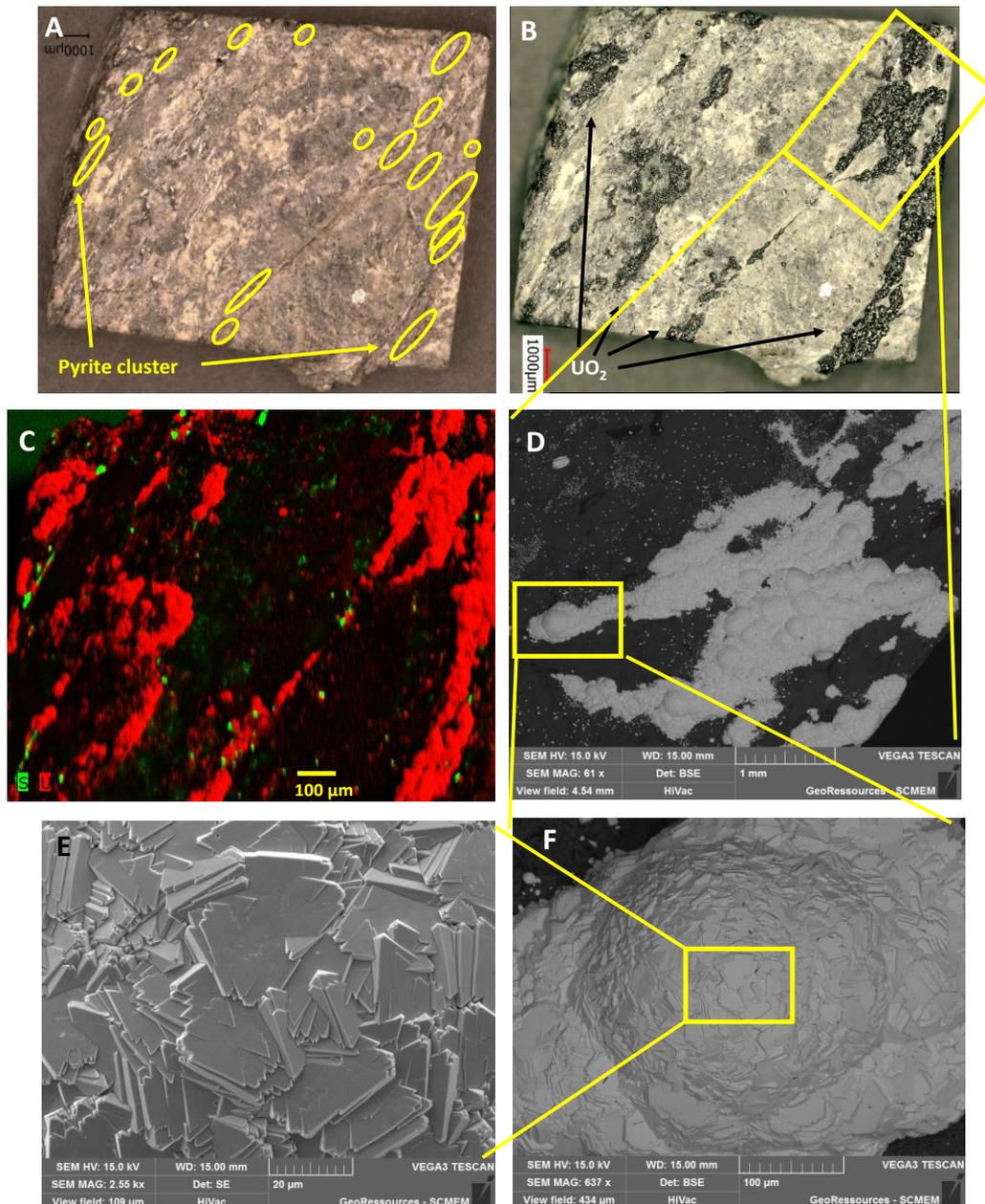


Figure 71 : A : fragment de conducteur graphitique de Cigar Lake avant expérimentation. Les zones entourées en jaune sont celles riches en pyrite. B : même fragment après réaction avec une saumure uranifère. C à F : Les zones initialement riches en pyrite sont couvertes de minéraux noirs dont l'analyse au MEB a démontré que ce sont des oxydes d'uranium. Travaux de post-doctorat de M. Dargent

Les résultats de ces premières expériences sont inédits puisqu'ils démontrent pour la première fois le rôle clé des sulfures de fer dans la formation des gisements de type discordance, et plus probablement du soufre. Ils démontrent aussi que le processus de réduction est extrêmement rapide, malgré de très fortes concentrations en uranium dans la solution initiale.

A partir de ces premières données, nous allons débuter une thèse à GeoRessources au cours du premier semestre 2021 s'intéressant particulièrement au cycle du soufre, du fer et du carbone dans les gisements de type discordance. Ce travail basé sur une approche double terrain-expérimentation nous permettra de travailler sur la dernière partie du triptyque source-transport-dépôt généralement considérée pour expliquer la formation d'un gisement de métal. L'un des objectifs est par exemple de tester les capacités de réduction de l'uranium des différents conducteurs graphitiques de l'atelier Cigar Lake, ainsi que de déterminer si des différences de capacité de réduction existent entre shear zones graphitiques à graphite

de haute température et les segments dans lesquels du graphite hydrothermal s'est formé. Les questions sont par exemple : **est-ce que les teneurs en sulfures sont identiques entre les différentes shear zones ? Est-ce que les graphites de haute cristallinité et de basse cristallinité ont-ils la même capacité de réduction de l'uranium ? Est-ce que les sulfures sont les minéraux clés pour la précipitation massive de l'uranium dans les gisements de type discordance?** Une autre question en suspens est la possible génération de gaz réducteurs carbonés (CO_2 , CH_4 , CO) ou sulfurés à partir du graphite et des sulfures lors de la réactivation tectonique de ces shear zones graphiteuses. Ces gaz sont des agents réducteurs efficaces pour la réduction de l'uranium en conditions de formation des gisements de type discordance (Dargent et al. 2015) et sont de potentiellement de plus très mobiles, ce qui pourrait expliquer la formation de minéralisations uranifères perchées dans le bassin à plusieurs dizaines de mètres au-dessus de la discordance et donc de conducteurs graphiteux. Le travail débutera sur l'atelier Cigar Lake mais sera étendu à d'autres zones géographiques du bassin d'Athabasca, en particulier l'Ouest où des gisements d'uranium associés à de nouveaux types de structures très riches en graphite ont été trouvés.

Datation des processus

J'ai abordé précisément l'aspect datation des systèmes hydrothermaux à la fin de la Thématique 1 (page 80). L'objectif du travail qui y est proposé est d'apporter les contraintes temporelles les plus précises sur les périodes de fonctionnement de ces systèmes hydrothermaux, mais surtout sur la durée possible des épisodes de réactivations tectoniques et des processus associés (circulation fluide, interaction fluide-roche, précipitation de l'uranium). Avoir la meilleure contrainte temporelle permettra en effet de fournir des données les plus géologiquement plausibles pour les modélisations THMC (Thermique-Hydraulique-mécanique-chimique) appliquées aux gisements d'uranium de type discordance. En ce sens, les travaux expérimentaux prévus dans la thèse sur les cycles C-Fe-S dans les gisements de type discordance vont permettre de définir la cinétique de précipitation de l'uranium dans les conducteurs graphiteux, qui est sera une donnée temporelle utilisable dans ces modélisations. Une partie importante du travail de thèse de M. Quessandier sera la réalisation de nouvelles datations isotopiques sur les minéraux hydrothermaux présents sur l'atelier de Cigar Lake. Le choix des minéraux et des méthodes sera dépendant des minéraux présents et de leur caractéristiques (taille, altération,...), ainsi que des résultats des tests des nouvelles approches proposées dans la partie datation des gisements d'uranium de type discordance (page 80).

Empreintes géochimiques des gisements d'uranium de type discordance

La précipitation des minéralisations uranifères dans les bassins paléo- à mésoprotérozoïques s'accompagne de la formation d'une enveloppe d'altération hydrothermale d'extension variable dans le bassin et le socle sous-jacent et contrôlée par les structures (Figure 2). Ces altérations hydrothermales sont marquées par des minéralogies spécifiques liées à la nature des fluides (saumures) et aux conditions physico-chimiques particulières de leur formation, à la composition chimique des roches du socle ainsi qu'aux mécanismes des processus d'interaction fluide-roche qui les génèrent. Ces altérations sont minéralogiquement marquées par trois minéraux principaux : illite, chlorite et tourmaline magnésienne dont la localisation est dépendante des conditions de réactivation, et donc de circulations des saumures (Figure 72).

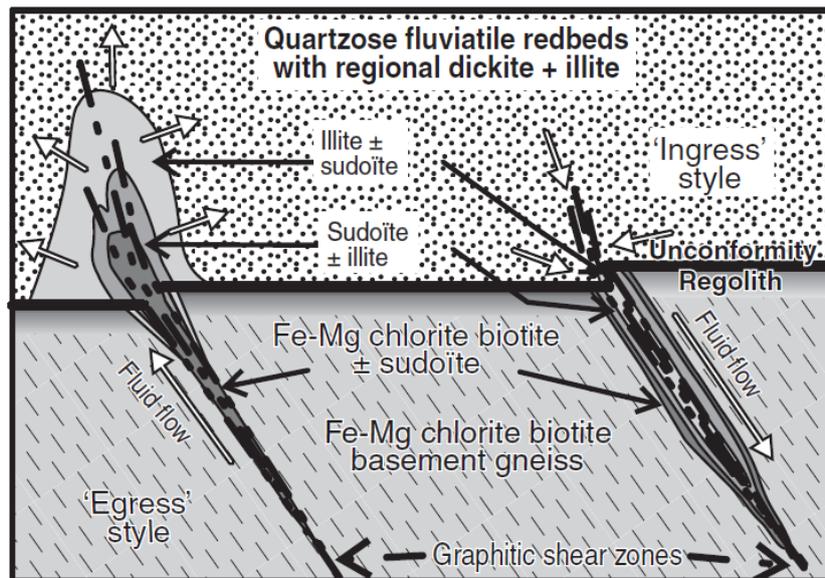


Figure 72 : deux types d'expression de l'enveloppe d'altération hydrothermale existent dans les gisements de type discordance (Egress et Ingress) en fonction des conditions de circulations des saumures lors des réactivations tectoniques (Jefferson et al., 2007). Cette enveloppe d'altération est composée de trois minéraux principaux : illite, chlorite et tourmaline magnésienne. Dans le cas Egress, ces enveloppes dans le bassin ont des dimensions variables de quelques dizaines à centaines de mètres.

Ces enveloppes d'altération sont un guide d'exploration et les compagnies minières travaillant en Athabasca réalisent des mesures géochimiques systématiques sur leurs forages, incluant éléments majeurs et éléments traces, ainsi qu'un certain nombre d'analyses des rapports isotopiques du plomb pour les pister puisque ces altérations se caractérisent par des mobilités de nombreux éléments majeurs et traces. Pour que ces éléments soient utilisés comme guide d'exploration en forage, il faut définir qu'elle est l'ampleur de leur diffusion spatiale possible (mètre, centaines de mètres, kilomètres ?), quels sont les éléments les plus pertinents, et s'il existe des différences notables de concentrations entre conducteur stérile et conducteur minéralisé.

J'ai lancé en 2020 un programme de recherche avec Orano dont l'objectif est de développer et d'appliquer une approche statistique et spatiale sur l'ensemble de la base de données géochimique disponible à Orano sur la zone atelier de Cigar Lake. Le but est d'utiliser les données géochimiques et isotopiques des différents conducteurs graphiteux de Cigar Lake pour déterminer si des signatures géochimiques et/ou isotopiques particulières marquent le conducteur minéralisé de Cigar Main par rapport aux conducteurs stériles, et jusqu'à quelle distance au gisement ces signatures sont identifiables. Ce travail a été réalisé par deux étudiantes en Master puis en stage industriel au CREGU : Clémentine Rojat et Laura Perez. Ce travail s'est appuyé sur l'utilisation de méthodes statistiques et de modélisation. Ce travail va être poursuivi en 2021 dans le cadre de la chaire industriel Université de Lorraine-Orano administrée par Patrick Ledru

Modélisations THMC (Thermique-Hydraulique-mécanique-chimique) appliquées aux gisements d'uranium de type discordance

Les travaux de recherche réalisés depuis plus de 50 ans sur les gisements d'uranium de type discordance ont débouché sur la publication d'un très grand nombre de données concernant par exemple le type et nature des fluides, les conditions physico-chimiques, de pression et température pour la formation des gisements. Mes projets ont contribué à développer cette base de données et plusieurs de mes objectifs de recherche présentés juste avant ont pour but de proposer de nouvelles informations quantitatives sur le nombre et la durée des épisodes minéralisateurs, les valeurs de perméabilité et de porosité dans les conducteurs graphiteux et leur zone de dommage, les conditions structurales et d'orientation du champ de contraintes pour la circulation des saumures ou les volumes dans lesquels les saumures ont percolé

ou les mécanismes de précipitation par exemple. Toutes ces données sur le contexte thermique, hydraulique, mécanique et chimique permettent de réaliser des modélisations sur les gisements de type discordance afin de mieux comprendre leur formation et donc leur exploration et découverte. La modélisation numérique est en effet l'un des meilleurs outils pour investiguer les processus thermo-hydro-mécaniques à l'origine des gisements de métaux structurellement contrôlés tels que les gisements d'uranium de type discordance. (Raffensperger et Garven, 1995a; 1995b ; Sheldon et Micklethwaite, 2007 ; Micklethwaite et al., 2010)

Notre but est de modéliser les processus THMC qui ont contrôlé la formation des gisements d'uranium à la discordance bassin-socle, pour avoir une meilleure compréhension des évolutions spatiale et temporelle des réseaux de fractures et de leurs propriétés pétrophysiques qui ont contrôlé les processus hydrothermaux. Des modélisations ont précédemment été proposées pour ces gisements (Cui et al., 2012a, 2012b; Li et al., 2016, 2018 ; Eldursi et al., 2020) mais sur la base de simplifications géométriques qui ne permettent pas de prendre en compte la complexité du contexte structural et de ses propriétés. De nombreux paramètres ont aussi été estimés pour ces modélisations par manque de données, lacunes que mes travaux dans le cadre de l'étude de l'atelier Cigar Lake vont combler.

Les modélisations THMC appliquées aux gisements de métaux ne sont pas un axe de recherche fort du laboratoire GeoRessources, malgré nos activités historiques d'étude des gisements et de modélisations, en particulier 3D (avec Gocad) et hydromécaniques (l'une des spécialités de l'ancien laboratoire LAEGO maintenant rattaché à GeoRessources). Fort de ce constat, nous avons décidé de créer un groupe de recherche sur le sujet, regroupant plusieurs chercheurs de Nancy aux spécialités complémentaires, et de lancer une première action de recherche ciblée sur la modélisation THMC du gisement de Cigar Lake avec le soutien financier d'Orano et du Labex Ressources21. Nous avons pu embaucher Khalifa Eldursi pour un postdoctorat qui a débuté en 2020 (voir Curriculum Vitae et informations administratives). La stratégie choisie est l'application d'un code basé sur les éléments finis (3DEC) qui permet contrairement aux codes précédemment testés d'adapter le réseau de fracturation dans le temps et l'espace en fonction des variations de l'état de contraintes. Les paramètres adaptables sont en particulier les perméabilités et porosités locales de chaque fracture. L'avantage majeur est de pouvoir réaliser des simulations qui engendreront des variations de ces paramètres du fait de l'application d'un champ de contraintes d'intensité et d'orientation définies. Les valeurs post-modélisations peuvent être de ce fait directement comparées aux valeurs mesurées sur les échantillons. La modélisation est en ce sens incrémentale puisque les propriétés du système (perméabilité, porosité,...) et les mouvements des structures s'ajustent après chaque étape de calcul.

La cible est là encore le gisement de Cigar Lake pour lequel nous avons la connaissance géologique la plus poussée et pour lequel les travaux passés et en cours dans le cadre de l'atelier Cigar Lake favorisent une consolidation du paramétrage de ces modélisations. Les premiers paramètres que nous avons testés sont l'impact de l'orientation des structures, en particulier des conducteurs graphiteux (les conducteurs graphiteux ont des orientations différentes à Cigar Lake [Figure 13]), l'impact du pendage ainsi que des modes d'intersection des structures (les gisements se formant aux intersections comme observé à Cigar Lake et à Kiggavik). La difficulté de modéliser des gisements de métaux est que ces systèmes géologiques sont des systèmes fossiles de plusieurs dizaines à centaines de millions d'années. Nos études sur les gisements permettent de mesurer les valeurs post-mortem des paramètres, c'est à dire après fonctionnement du système. Déduire les valeurs que ces paramètres avaient avant et pendant le fonctionnement du système est complexe mais indispensable. C'est l'un des objectifs du travail de Martin Quessandier (voir plus haut) avec la comparaison entre systèmes fossiles et systèmes actifs, tels que les sites géothermiques et les zones sismiques. D'autres actions dédiées à cette comparaison entre sites hydrothermaux fossiles et sites géothermiques actifs pourront être lancées en appui du travail de thèse de M. Quessandier (discussion en cours avec Orano).

Thématique 2 : les gisements à métaux rares (W-Sn-Nb-Ta)

J'ai commencé à travailler sur les gisements à métaux rares W-Sn-Nb-Ta en 2013, grâce à l'enthousiasme de Michel Cuney et Christian Marignac. Nous avons pu bénéficier de financements nous permettant le recrutement de trois doctorants motivés, Matthieu Harlaux, Hélène Legros et Zeying Zhu, de plusieurs étudiants en masters et récemment d'un post-doctorant en la personne de Patrick Carr. Nos travaux sur le Massif Central Français et la province de Nanling ont abouti à des résultats qui ont été publiés jusqu'à présent dans 12 articles et qui nous place comme une équipe de recherche reconnue sur cette thématique. Je dois avouer que l'étude de ces gisements, initialement assez éloignés de mon champ de compétence, à savoir les gisements d'uranium de type discordance, m'a de plus en plus intéressé au fil des années d'étude et d'échanges. Je me suis investi dans ce programme de recherche en apportant mes connaissances géochimiques et d'analyse des minéraux et inclusions fluides à petite échelle, et nous nous sommes lancés sur la problématique de la datation avec Patrick Carr, ce qui va nous occuper encore quelques temps. La synthèse des résultats de nos travaux présentée dans ce manuscrit démontre les avancées sur ces différents aspects, et la question se pose du choix des futures directions de recherche. Il est honnête de reconnaître que plusieurs des questions soulevées ci-après dans cette synthèse reposent sur des approches, techniques et compétences que je ne maîtrise pas (géodynamique et magmatologie en particulier). Il ne fait guère de doute que Michel et Christian souhaiteront encore participer aux travaux sur ces objets dans les prochaines années, mais il est indispensable que nous arrivions à motiver d'autres chercheurs plus jeunes à travailler avec nous, en particulier sur ces nouvelles approches, en proposant en particulier un cadre financier à la hauteur des ambitions. Des discussions ont déjà été lancées avec certains chercheurs nancéiens, mais les compétences nécessaires ne sont pas toutes présentes en Lorraine. J'ai bien en tête quelques noms de chercheurs français ou étrangers qui pourraient nous aider sur ces thématiques, mais des avancées scientifiques d'importance ne seront atteintes qu'avec l'établissement et d'animation d'un groupe de recherche dédié. A moi d'être convaincant pour que de nouveaux chercheurs nous rejoignent et viennent nous aider à résoudre certaines des questions présentées dans les objectifs ci-dessous.

Confirmer nos conclusions sur de nouvelles cibles

Nos résultats sur les filons hydrothermaux W-Sn périgranitiques ont majoritairement été obtenus à partir de deux thèses, l'une centrée sur le Massif Central Français et l'autre sur la Province de Nanling en Chine. Plusieurs sites ont été échantillonnés pour chacune de ces thèses et des travaux de différents ordres ont été effectués pour la majorité d'entre-eux (voir les manuscrits de thèse de M. Harlaux et H. Legros pour plus de détails). Parmi ces différents sites, trois ont fait l'objet d'une approche multi-disciplinaire permettant d'aboutir aux conclusions proposées précédemment dans ce mémoire: les gisements de Maoping et Piaotang en Chine et le gisement de Puy-les-Vignes en France. La comparaison des données jusqu'ici acquises pour ces trois gisements nous a permis de conclure que plusieurs des processus à l'origine de ces gisements ont été significativement différents entre ces deux provinces, mais qu'ils sont globalement similaires à l'échelle d'une même province (cas de Nanling sur la base des données acquises pour les gisements de Maoping et Piaotang). Il apparaît assez évident que proposer un modèle de formation d'une province métallogénique telle que la province de Nanling, mais aussi établir si les processus définis au sein d'un gisement sont réellement représentatifs à l'échelle d'une province tout entière, nécessite l'étude d'un nombre de sites plus important. Je considère comme indispensable de poursuivre prioritairement nos travaux sur ces deux provinces. Le but n'est bien sûr pas d'étudier chaque gisement ou occurrence à W±Sn des deux provinces, mais d'en sélectionner certains sur la base de critères objectifs, qu'ils soient géologiques (meilleur accès aux granites pour un certain site, affleurement de qualité pour un autre site, disposition d'une collection exhaustive, complémentarité par rapport aux sites jusqu'ici étudiés,...), géographiques (couvrir des zones géologiquement différentes d'une province considérée [nature ou type de granites affleurant différents]) mais aussi organisationnels (capacité d'aller échantillonner le site en question). Quatre sites prioritaires ont été identifiés pour le Massif Central Français : la carrière d'Echassières, les gisements de Leucamp-Engualès, Le gisement de Montredon-labessonnié et l'occurrence de Saint-Mélany (Figure 48). Cette sélection repose sur les travaux précédemment effectués sur ses sites (dont certains au cours de la thèse de M. Harlaux) ainsi que sur des discussions que j'ai engagées ces derniers mois avec certains chercheurs du BRGM, de

l'ISTO à Orléans et du GET à Toulouse intéressés par cette problématique. Les gisements W±Sn français apparaissent comme une cible d'intérêt commune pour plusieurs chercheurs et laboratoires français et pourraient donc permettre de développer un projet de recherche collaboratif possiblement pluri-annuel, dont le financement pourrait être soutenu par l'INSU via l'appel Tellus-CESSUR et/ou les labex Voltaire et Ressources21. Côté province de Nanling, la sélection de nouveaux sites potentiels se pose du fait des problématiques d'accès aux gisements et de la difficulté d'échantillonnage et de collaborations avec les équipes chinoises. Nous avons néanmoins des collections d'échantillons prélevés en 2013 et 2016 pour les gisements de Xihuashan et Shongshgang qu'il convient d'observer pour établir la pertinence de les étudier. L'objectif premier est d'appliquer de notre côté la même démarche scientifique à ces sites qu'aux trois autres, ciblée sur l'analyse des minéraux et des inclusions fluides dans un contexte paragenétique initialement contraint, puis de dater. L'analyse de nouvelles cibles pourrait permettre de mieux contraindre la chimie détaillée des fluides hydrothermaux, en particulier pour les métaux comme le tungstène, par l'analyse des inclusions fluides dans les minéraux transparents et opaques. Un travail spécifique sur la mesure de traceurs isotopiques in-situ (H, O en particulier) couplée à la datation U-Pb et à mesure de la chimie détaillée des cassitérites et wolframites pourrait permettre d'améliorer nos connaissances sur la source des fluides et des métaux, ainsi que sur les processus de dépôt des métaux. Cette étude requérant un développement analytique significatif peut être entreprise au départ par des étudiants en master 2, à défaut d'étudiant en thèse.

Intégrer les gisements dans un contexte plus global : le cas de la province varisque européenne

En lien avec le premier objectif décrit ci-dessus, il est nécessaire d'étudier de façon plus détaillée le fonctionnement et l'évolution d'une province métallogénique à tungstène-étain. Les premières datations faites par ID-TIMS sur des wolframites du Massif Central Français (même si nous savons maintenant qu'elles sont entachées d'un biais) nous ont par exemple permis de proposer trois épisodes différents d'enrichissement en tungstène. Les nouvelles données par LA-ICP-MS, malgré les précisions analytiques limitées, ont permis de resserrer cet intervalle temporel de formation de ces minéralisations sans toutefois pouvoir trancher sur l'existence d'un ou plusieurs épisodes minéralisateurs à tungstène (Figure 65). Mais qu'en est-il à plus large échelle, à celle de la province que forme la chaîne varisque européenne ? Cette province est marquée par l'existence de quatre zones enrichies en tungstène et/ou étain, allant de l'Ouest à l'Est de la province Ibérique, de la Cornouailles, des Massifs Armoricaïn et Central Français et du Massif Bohémien (Figure 48). Ces différentes zones se sont formées au cours du même grand événement géologique qui correspond au développement de la chaîne varisque entre 340 et 280 Ma. Une des questions importantes à laquelle nous devons répondre est la suivante : **est-ce que les processus géologiques à l'origine de ces différents gisements, actifs dans un cadre géodynamique et géologique évolutif, ont été synchrones et identiques ?** Ce travail peut bien sûr apparaître en première approche comme une tâche globale d'ampleur, mais plusieurs travaux peuvent être faits pour avancer rapidement sur cette thématique.

La première tâche est la comparaison des données connues sur les quatre zones minéralisées en tungstène et/ou étain de la chaîne varisque européenne. Ces zones ont été ré-étudiées ces dernières années grâce à une reprise d'activité scientifique par plusieurs équipes européennes, en particulier deux sites: le Massif Central Français et la province Ibérique, avec surtout le gisement de Panasqueira au Portugal pour cette dernière. Cette comparaison peut être réalisée à GeoRessources car deux équipes ont travaillé sur ces deux sites. Cet objectif de convergence a déjà débuté fin 2020 avec la datation par LA-ICP-MS des différentes générations de wolframite et cassitérite identifiées à Panasqueira. Celui-ci va se poursuivre au cours de l'année 2021 pour comparer les résultats obtenus quant à la minéralogie et la paragenèse des différents sites, la chimie des minéraux et les caractéristiques des fluides présents dans ces gisements. Les résultats des autres équipes internationales seront intégrés pour disposer d'un cadre de connaissance élargi et des collaborations établies si nécessaire. Un deuxième axe est la datation isotopique et le traçage géochimique des wolframites et cassitérites des différentes zones à tungstène et/ou étain de la chaîne varisque européenne. La réalisation de cette étude permettrait par exemple de

définir si un découplage temporel existe pour la formation de minéralisations W et Sn dans la chaîne varisque européenne, si ce découplage entre W et Sn est identique entre provinces et si ce découplage est marqué par des signatures géochimiques différentes entre provinces. Un tel travail a pour ambition de comprendre quels sont les mécanismes crustaux à l'oeuvre pour la génération de magmas formant des gisements W et Sn dans le contexte orogénique varisque. Des premières données de datation de cassitérites par LA-ICP-MS pour les zones de Cornouailles et du Massif Bohémien ont été récemment publiées (Zhang et al., 2017 ; Moscati et Neymark, 2019) et semblent indiquer une déconnection temporelle entre ces deux zones, avec précipitation des cassitérites entre 326 et 320 Ma pour le Massif Bohémien et entre 295 et 274 Ma pour la Cornouailles. Les travaux de thèse de Patrick Carr ont néanmoins démontré que les valeurs de référence pour le standard AY-4 utilisé pour la datation des cassitérites du Massif Bohémien sont à reconsidérer (Carr et al., 2020), et aucune donnée géochimique in-situ n'est disponible pour ces cassitérites. Un important travail est donc à poursuivre pour dater et tracer géochimiquement les différentes minéralisations W et Sn de la chaîne varisque européenne. C'est un des objectifs du post-doctorat de P. Carr, qui sera réalisé suite à l'amélioration de la méthodologie de datation U-Pb des wolframites par LA-ICP-MS.

Développement des datations U-Pb haute précision des wolframites et cassitérites

Les travaux de développement de la datation U-Pb des wolframites par LA-ICP-MS entrepris à GeoRessources pendant ces derniers mois ont montré que la datation U-Pb de ce minéral est plus complexe que supposé initialement. Bien que présentant globalement des concentrations en U et Pb adéquates pour envisager leur datation par LA-ICP-MS, l'application aux wolframites est marquée par des limitations importantes dont il convient premièrement d'être conscient puis de dépasser afin que les données mesurées correspondent à de réels âges géologiques. Ainsi, la conclusion initiale tirée des données ID-TIMS que l'échantillon MTM (site d'échassières en France ; Harlaux, Romer, Mercadier et al., 2018, *Mineralium Deposita*, 53, 21-51) puisse être un bon candidat comme standard de référence (Luo et al., 2019 ; Deng et al., 2019 ; Tang et al., 2020 ; Yang et al., 2020) a rapidement été remise en question suite aux premières analyses LA-ICP-MS et aux travaux de caractérisations minéralogiques réalisés par Patrick Carr. La différence d'âges obtenus par les deux méthodes (334 Ma par ID-TIMS contre 317 Ma par LA-ICP-MS) est significative. Nous considérons l'âge calculé par LA-ICP-MS comme le plus vraisemblable géologiquement mais l'hétérogénéité chimique de l'échantillon MTM ainsi que l'utilisation de la « jeune » wolframite de Sweet Home comme standard de référence (âge ID-TIMS de 25,6 Ma ; Romer et Lüders, 2006) induit une erreur importante sur l'âge proposé qui se répercute par propagation d'erreur sur les échantillons à dater (voir les résultats pour les échantillons du Massif Central Français, Figure 64). Nous ne disposons donc pas actuellement de réel standard de référence de wolframite pour la datation par LA-ICP-MS, bien que nous ayons pu démontrer que cette méthode est plus pertinente que la méthode par ID-TIMS pour dater les wolframites (hétérogénéité des fragments individuels datés par ID-TIMS du fait d'altération ou d'inclusions minérales, précision externe calculée à partir de plusieurs analyses d'un même échantillon similaires pour les deux méthodes). Le pourcentage d'erreur calculés pour les âges wolframite sont ainsi significativement supérieurs que pour les âges cassitérites, minéral pour lequel nous disposons d'un standard de référence de qualité (Carr et al., 2020a). Cette limitation analytique limite pour l'instant nos objectifs de définir les âges et la durée des systèmes magmatiques-hydrothermaux à $W \pm Sn$. Une équipe chinoise a récemment publié un article sur la datation U-Pb des wolframites par LA-ICP-MS présentant un échantillon (YGX-2113) comme potentiel standard sur la base de données ID-TIMS acquises au GFZ de Potsdam (Yang et al., 2020). Nous avons reçu un aliquot de cette wolframite que nous allons rapidement tester mais l'hétérogénéité relative des données ID-TIMS mesurées pour quelques fragments de cet échantillon pourrait indiquer une problématique similaire à celle de l'échantillon MTM (Figure 73). Nous avons décidé avec Patrick Carr et Rolf Römer au GFZ Potsdam de lancer une action de recherche calquée sur celle réalisée avec Hélène Legros sur les columbites-tantalites pour établir des standards de référence (Legros, Mercadier et al., 2019, *Chemical Geology*, 512, 69-84), et qui vise à tester plusieurs échantillons de wolframite en provenance de collections. Ces échantillons ont commencé à être collectés via des collaborations et seront testés par ID-ITMS au GFZ de Potsdam après une sélection drastique s'appuyant sur caractérisation minéralogique, cartographiques chimique et

isotopique à petite échelle et naotomographie 3D par rayons X. Ce travail sera réalisé en 2021 par Patrick Carr d'abord à Nancy puis grâce à un séjour de 3 mois en Allemagne soutenu financièrement par l'Office Allemand d'échanges Universitaires (DAAD). Comme pour les columbites-tantalites, l'objectif est de pouvoir proposer ce ou ces potentiels nouveaux standards à la communauté scientifique.

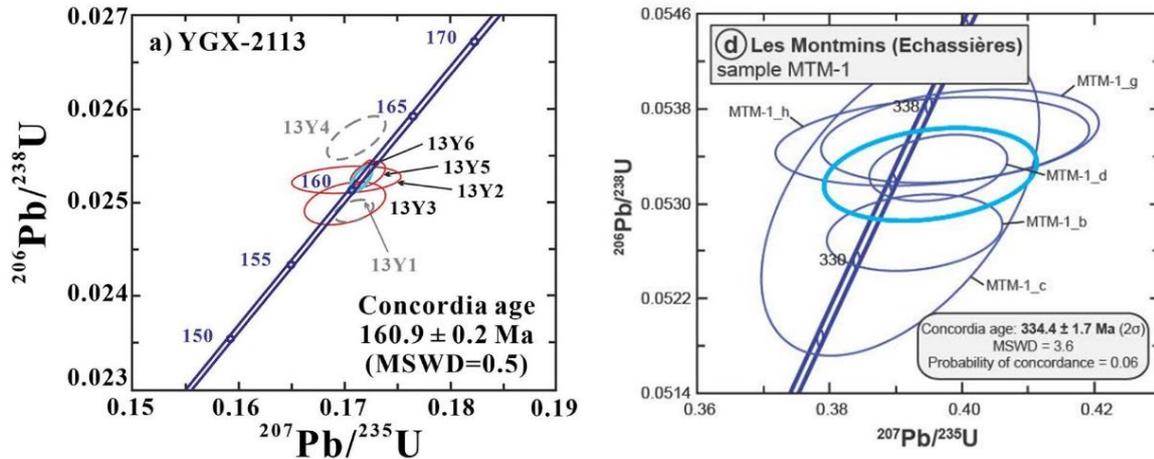


Figure 73: Diagrammes Concordia présentant les données ID-TIMS mesurées pour plusieurs fragments deux échantillons de wolframite YGX-2113 (Chine, Yang et al., 2020) et MTM (France ; Harlaux et al., 2018). Les données de plusieurs fragments de l'échantillon YGX-2113 sont partiellement à fortement discordants (13Y1 et 13Y4) et n'ont pas été pris en compte pour le calcul de l'âge de référence. Nos nouvelles études sur l'échantillon MTM indiquent que l'âge proposé de $334,4 \pm 1,7$ Ma calculé en fixant la valeur initiale du plomb commun via la mesure d'inclusions fluides dans un quartz est faux. Une question similaire se pose pour l'âge proposé pour YGX-2113.

Age et chronologie des systèmes magmatiques-hydrothermaux W±Sn

Cet axe est la suite logique du précédent, visant à appliquer les nouvelles capacités de datation sur les cibles géologiques d'intérêt. Comme explicité à divers endroits de ce manuscrit, la notion de « temps » dans les gisements W-Sn est une question ouverte, et cela à de multiples échelles passant du minéral (μm à cm), à celle du gisement (m à km) jusqu'à celle des différents gisements formant une province métallogénique (pluri km). Je souhaite travailler à ces différentes échelles car c'est leur combinaison qui permettra une compréhension totale des systèmes minéralisés à W-Sn. La démarche est celle de la datation multi-phases, comme déjà appliquée dans les thèses de Matthieu Harlaux et d'Hélène Legros, mais améliorée avec la disposition des nouvelles capacités analytiques à GeoRessources pour la datation isotopique et la cartographie minérale, les développements réalisés sur la datation in-situ des wolframites et cassitérites ainsi que l'arrivée d'un post-doctorant spécialiste de la datation U-Pb. Nous avons identifié de nombreux minéraux datables (phosphates, oxyde de titane, oxydes Nb-Ta, zircon, xénotime, micas, molybdenite) marqueurs de différents évènements magmatiques et/ou fluides qui permettront de contraindre la période de fonctionnement de ces systèmes via la datation des activités magmatiques et hydrothermales, et leur impact sur l'incorporation et la mobilité des différents métaux (W, Sn, Nb, Ta, REE,...) pour la formation de minéralisations économiques. Tous les équipements et standards sont disponibles à Nancy. La datation multi-minéraux permettra d'apporter des contraintes sur la durée des systèmes magmatiques-hydrothermaux qui sera complétée par des analyses spécifiques de haute précision (ID-TIMS) sur zircons des granites. Cette approche a permis des progrès majeurs pour la notion de durée pour les porphyres Cu-Mo, qui sont un autre type de gisements magmatiques-hydrothermaux (Von Quadt et al., 2011 ; Chelle-Michou et al., 2014 ; Buret et al., 2017 ; Large et al., 2020). Elle a permis de démontrer que les processus minéralisateurs contrôlés par l'intrusion de magmas sont liés à des épisodes spécifiques de durée de l'ordre de quelques dizaines de milliers d'années maximum, au sein de systèmes magmatiques actifs sur plusieurs millions d'années. Nous supposons les mêmes processus pour W-Sn et considérons que ceci peut être une clé pour expliquer la différence de ressources W-Sn entre les différentes provinces mondiales. Ce travail sera réalisé en collaboration avec les laboratoires de référence dans ce domaine (ETH Zurich et Université de Genève) avec différents

niveaux d'applications, du gisement à la province. Ces nouvelles données pourront ensuite être associées à celles quantifiant les processus et conditions de formation des systèmes magmatiques-hydrothermaux à W±Sn pour développer un programme de modélisation dédié. Ce travail devra là aussi être réalisé en collaboration, en se fondant par exemple sur les modélisations réalisées pour les porphyres Cu-Mo (Weis et al., 2012 ; Chelle-Michou et al., 2017 ; Korges et al., 2020 ; Lamy-Chappuis et al., 2020). Cet objectif ambitieux est réalisable à moyen terme avec des investissements humains et financiers à la hauteur.

Rôle de la maturité et de l'architecture d'une province métallogénique sur la formation des minéralisations W±Sn

Le potentiel métallogénique en tungstène et étain des provinces de Nanling et de la chaîne varisque européenne est très différent. Nos travaux ont permis d'expliquer en partie cet état de fait, les filons hydrothermaux W-Sn péri-granitiques de ces deux provinces étant la résultante du développement de systèmes magmatiques-hydrothermaux complexes eux-mêmes contrôlés par une activité magmatique pluri-phasée et de long terme. Ce magmatisme est évolutif avec des modifications de la nature et de la chimie des magmas qui marquent la minéralogie des gisements pour les deux provinces du Massif Central Français et de Nanling. Si les minéralogies de l'épisode W sont clairement différentes pour les gisements des deux provinces (wolframite Mn-topaze-micas lithinifères-quartz-cassitérite pour la province de Nanling et wolframite Fe-quartz-tourmaline pour le Massif central Français) c'est qu'elles pourraient découler d'un contrôle magmatique dominant pour les gisements de la province de Nanling et mixte magmatique-métamorphique pour le Massif Central Français. Comment expliquer ce contraste ? La raison est probablement à chercher à plus grandes échelles spatiale et temporelle que celles jusqu'ici travaillées, c'est-à-dire dans l'histoire géologique et géodynamique de ces deux segments de croûte au final assez différents :

- une croûte « jeune » dans le Massif Central Français (et probablement à plus large échelle pour la chaîne varisque européenne) formée de métasédiments immatures provenant du démantèlement de la chaîne cadomienne, et subissant un métamorphisme HT-BP en contexte tardi-orogénique vers 330-270 Ma (Romer et Kroner, 2016). L'effet de ce métamorphisme sur ces métasédiments immatures est une dévolatilisation forte libératrice de fluides aquo-carboniques et d'une fusion partielle génératrice d'un magmatisme peralumineux au sens strict à l'origine des gisements W-Sn,
- une croûte granulitique « ancienne » pour la province de Nanling, marquée par une histoire débutée à l'Archéen. L'épisode magmatique vers 160-150 Ma correspondrait à par un magmatisme intraplaque métalumineux de très grande ampleur (Large Igneous Province). A cette période, les roches formant ce segment croûte ont subi plusieurs épisodes métamorphiques et magmatiques par le passé, conduisant à une croûte « sèche » granitique inapte à la génération en masse de fluides aquo-carboniques. Le fractionnement poussé en certains endroits de ces magmas métalumineux conduirait à la formation de magmas à signature faiblement peralumineuse qui seraient ceux à l'origine des gisements W-Sn.

La validité de ces hypothèses est maintenant à tester, et plusieurs pistes de travail sont possibles. Celles-ci pourraient inclure l'étude des inclusions magmatiques fluides et solides piégées dans les granites. Ce travail réalisable à Nancy (voir Harlaux, Mercadier et al., 2017, Geofluids, 1925817 dont les résultats sont décrits précédemment dans ce manuscrit) permettrait d'avoir accès à la composition initiale des magmas et fluides magmatiques liés à ces minéralisations. L'analyse in-situ de la chimie de minéraux indicateurs dans ces granites favorisera une meilleure compréhension du fonctionnement du système magmatique dans son ensemble, comme cela a été développé pour différents types de gisements associés au magmatisme (Wainwright et al., 2011 ; Shen et al., 2015 ; Buret et al., 2016). Tous les instruments sont disponibles à Nancy pour ce faire mais une limitation néanmoins importante précédemment soulevée est la difficulté d'accès à ce genre d'échantillons. Une piste plus à portée serait l'étude des signatures géochimiques et isotopiques des roches composant ces segments de croûte via la création d'une base de données compilant les informations disponibles dans la littérature. De très nombreuses données géochimiques et isotopiques ont été publiées ces dernières années, en particulier pour la Province de Nanling, et sont un matériel de choix à travailler. Nous avons débuté ce travail de compilation en 2020 avec Valentin Jérôme pour son stage de Master 1 qui donne de premiers résultats

d'intérêt (Figure 74), puisque les signatures géochimiques des granites d'âge 330-270 Ma pour la chaîne varisque européenne et d'âge 170-130 Ma pour la Province de Nanling sont différentes.

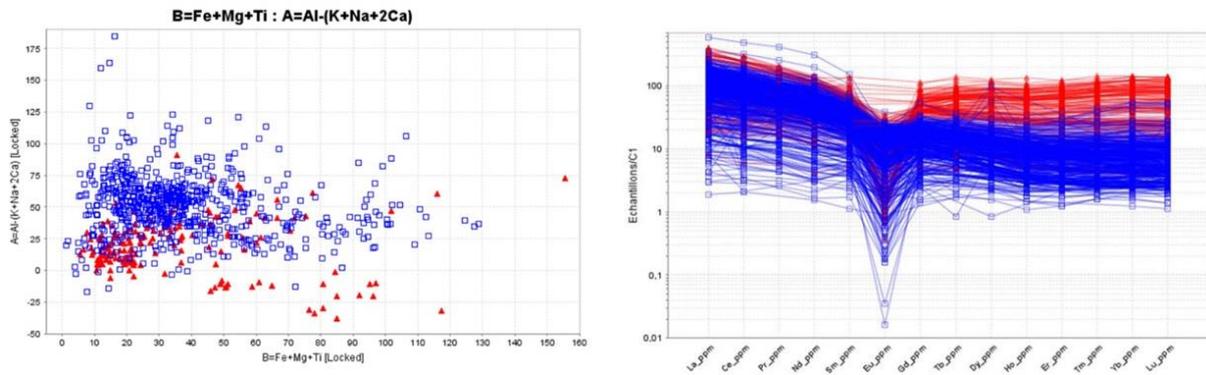


Figure 74 : Gauche : diagramme A-B présentant la compilation effectuée par V. Jérôme pour les granites d'âge 330-270 Ma pour la chaîne varisque européenne (en bleu) et les granites d'âge 170-130 Ma pour la province de Nanling (rouge). Droite : spectre de terres rares pour ces mêmes granites. Les tendances géochimiques sont différentes, strictement peralumineuse pour les granites de la chaîne varisque et métalumineuse évoluant vers une signature peralumineuse pour la province de Nanling

Ce travail préliminaire de « preuve de concept » est maintenant à poursuivre avec des chercheurs maîtrisant mieux que moi les problématiques d'évolution géodynamique et de magmatologie pour répondre collectivement à la question initialement posée : **Comment expliquer, pour deux provinces métallogéniques de taille similaire, une différence apparente aussi importante pour leur richesse en étain et tungstène ?** Quant à la problématique du télescopage spatial de magmas, de nombreuses bonnes idées sont sûrement à prendre de la communauté des chercheurs travaillant sur les porphyres Cu-Mo par exemple, où ces processus sont aussi clés. Beaucoup de travaux possibles en perspective donc !

De nouvelles thématiques pour les prochaines années?

J'ai travaillé avec trois axes structurant ma recherche, deux dédiés à l'étude de cas d'étude (les bassins paléo- à mésoproterozoïques et les gisements à métaux rares W-Sn-Nb-Ta) et le troisième analytique centré sur la microsonde ionique et le LA-ICP-MS. Ces différentes activités de recherche m'occupent de façon importante, parfois même trop vu le nombre de données et de manuscrit qui s'accumulent ces derniers temps. Même si j'ai beaucoup d'idées de développement en tête, je ne peux présager de la place qu'occuperont ces trois axes de recherche dans les prochaines années, puisqu'elle sera en partie dépendante de mes capacités à financer mes objectifs de recherche et donc à l'intérêt que pourront y trouver les futurs financeurs industriels ou institutionnels potentiels. Le contexte est actuellement favorable puisque les ressources minérales sont par exemple considérées comme une thématique de recherche prioritaire par le CNRS.

Il est difficile d'avoir des certitudes quant aux types d'appels d'offre et aux possibles sujets de recherche qui pourront être soutenus aux niveaux locaux, régionaux, nationaux ou européens pour les prochaines années mais quelques thématiques apparaissent incontournables. Certaines de ces thématiques ne font pas partie de mes priorités de recherche (comme l'hydrogène par exemple), mais d'autres sont au cœur de la stratégie scientifique que nous avons développée collectivement à Nancy via le Labex Ressources21 avec nos travaux sur les métaux des transitions énergétique et écologique.

C'est dans ce contexte que j'ai souhaité m'investir depuis ces derniers mois dans une nouvelle direction de recherche : le lithium. Métal utilisé dans les batteries de stockage d'énergie pour lesquelles il n'est pas substituable, le lithium sera un des métaux clé du futur du fait des objectifs d'utilisation à grande échelle de ces batteries dans le cadre des transitions énergétiques et de développement durable (<https://www.ademe.fr/electrification-parc-automobile-mondial-criticite-lithium-a-lhorizon-2050>; <https://www.ademe.fr/expertises/energies-renouvelables-enr-production-reseaux-stockage/passer-a-laction/stockage-lenergie>). De nombreuses équipes de recherche se sont lancées sur cette thématique ces dernières années avec des contextes nationaux et européens encourageant ces travaux, dont la création à l'échelle européenne de l'Institut Européen du Lithium par exemple (<https://www.lithium-institute.eu/>) qui a pour objectif d'organiser les coopérations scientifique et industriel sur l'ensemble de la chaîne de valeur du lithium (depuis l'exploration jusqu'au recyclage). Parmi tous les métaux considérés comme « critiques » pour la transition énergétique, le lithium est en effet probablement le métal pour lequel nous pouvons prévoir des travaux de recherche actifs au minimum sur le moyen terme (10 ans), avec des soutiens ministériels, étatiques et européens identifiables et volontaires (ce qui n'est pas le cas de l'étain et du tungstène par exemple, pour lesquels le financement des futurs travaux que je propose est beaucoup moins sûr et certain).

Les capacités analytiques et le savoir-faire disponibles à Nancy sont particulièrement adaptés à l'étude du lithium, avec des équipements de laboratoire et de terrain spécifiquement sensibles à cet élément léger comme le LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) dont Cécile Fabre est une spécialiste. Fort de ces capacités, nous avons monté en 2017 un premier projet de recherche collaboratif européen avec des équipes d'Allemagne, de France et du Portugal portant sur couplage de la détection aéroportée et sur le terrain du lithium dans les pegmatites et granites. Ces roches présentent le potentiel le plus important en tant que source de lithium en Europe. Le projet LIGHTS a été financé par l'appel ERA-MIN et nous travaillons avec ce groupe sur plusieurs cibles géologiques dont la mine de Bajoca au Portugal (Figure 8). Je travaille spécifiquement sur la description minéralogique et l'établissement des modèles géologiques de ces granites et pegmatites minéralisées, ainsi que sur la calibration du LIBS portable pour la mesure des compositions chimiques de minéraux riches en lithium.

Les chercheurs nancéiens investis dans le Labex Ressources21 ont voulu lancé en 2019 un axe de recherche structurant du Labex sur le lithium. Je suis l'animateur de cet axe qui a pour objectif de soutenir financièrement sur plusieurs années les travaux de recherche sur le lithium pour l'ensemble de

la chaîne de valeur, avec un soutien aux développements analytiques et méthodologiques applicables à ce métal. C'est dans ce cadre, que j'ai proposé à Christophe Ballouard de venir rejoindre le laboratoire GeoRessources en tant que post-doctorant. J'ai travaillé avec Christophe pendant sa thèse à Geosciences Rennes en l'aidant sur l'étude de certains gisements d'uranium du Massif Armoricaïn (Ballouard et al., 2017 ; 2018). Christophe est ensuite parti en Afrique du Sud travailler sur les pegmatites à lithium et métaux rares de la zone de la rivière Orange, puis nous a rejoint début 2020 pour poursuivre ses travaux sur le transfert et minéralisation en lithium au sein de la lithosphère. L'objectif principal est en particulier de documenter le comportement géochimique du lithium au cours d'un cycle tectonique complet (depuis la formation de la croûte continentale en contexte de subduction jusqu'à la formation de pegmatites fini-orogénique) pour identifier les processus clé pour la formation de gisements de lithium « magmatiques ». Ce projet, co-réalisé avec Aurélien Eglinger du laboratoire GeoRessources, vient d'être soutenu financièrement par la région Grand Est. Ce projet porte un volet important de développement analytique de quantification du lithium par microsonde ionique et LA-ICP-MS que nous effectuons avec Yves Marrocchi du CPRG. Conscient que le cadre collaboratif est souvent plus efficace que des actions isolées, j'ai souhaité développer des collaborations pour ce travail sur le lithium « roche dure » (différent du lithium exploitable des salars andins ou des fluides géothermiques ou de bassin par exemple), en particulier avec le BRGM qui a initié des recherches sur ce métal depuis plusieurs années déjà. Nous avons soumis ensemble fin 2020 un projet ANR sur cette thématique.

Références bibliographiques

- Alexandre, P., & Kyser, T. K. (2005). Effects of cationic substitutions and alteration in uraninite, and implications for the dating of uranium deposits. *The Canadian Mineralogist*, 43(3), 1005-1017.
- Alexandre, P., Kyser, K., Thomas, D., Polito, P., & Marlat, J. (2009). Geochronology of unconformity-related uranium deposits in the Athabasca Basin, Saskatchewan, Canada and their integration in the evolution of the basin. *Mineralium Deposita*, 44(1), 41.
- Alexandre, P., Kyser, K., Jiricka, D., & Witt, G. (2012). Formation and evolution of the Centennial unconformity-related uranium deposit in the south-central Athabasca Basin, Canada. *Economic Geology*, 107(3), 385-400.
- Alexandre, P., Kyser, K., Layton-Matthews, D., Joy, B., & Uvarova, Y. (2015). Chemical compositions of natural uraninite. *Canadian Mineralogist*, 53(4), 595-622.
- Allan, M. M., Yardley, B. W., Forbes, L. J., Shmulovich, K. I., Banks, D. A., & Shepherd, T. J. (2005). Validation of LA-ICP-MS fluid inclusion analysis with synthetic fluid inclusions. *American Mineralogist*, 90(11-12), 1767-1775.
- Audetat, A., Günther, D., & Heinrich, C. A. (1998). Formation of a magmatic-hydrothermal ore deposit: Insights with LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions. *Science*, 279(5359), 2091-2094.
- Audéat, A., Günther, D., & Heinrich, C. A. (2000). Magmatic-hydrothermal evolution in a fractionating granite: A microchemical study of the Sn-WF-mineralized Mole Granite (Australia). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(19), 3373-3393.
- Balboni, E., Jones, N., Spano, T., Simonetti, A., & Burns, P. C. (2016). Chemical and Sr isotopic characterization of North America uranium ores: Nuclear forensic applications. *Applied Geochemistry*, 74, 24-32.
- Balboni, E., Simonetti, A., Spano, T., Cook, N. D., & Burns, P. C. (2017). Rare-earth element fractionation in uranium ore and its U (VI) alteration minerals. *Applied Geochemistry*, 87, 84-92
- Ballouard, C., Poujol, M., Boulvais, P., Mercadier, J., Tartese, R., Venneman, T., Deloule, E., Jolivet, M., Cathelineau, M., & Cuney, M. (2017). Magmatic and hydrothermal behavior of uranium in syntectonic leucogranites: The uranium mineralization associated with the Hercynian Guérande granite (Armorican Massif, France). *Ore Geology Reviews*, 80, 309-331.
- Ballouard, C., Poujol, M., Mercadier, J., Deloule, E., Boulvais, P., Baele, J. M., Cuney, M., & Cathelineau, M. (2018). Uranium metallogenesis of the peraluminous leucogranite from the Pontivy-Rostrenen magmatic complex (French Armorican Variscan belt): the result of long-term oxidized hydrothermal alteration during strike-slip deformation. *Mineralium Deposita*, 53(5), 601-628.
- Beyer, S. R., Kyser, K., Hiatt, E. E., Polito, P. A., Alexandre, P., & Hoksbergen, K. (2012). Basin evolution and unconformity-related uranium mineralization: the Camie River U prospect, Paleoproterozoic Otish Basin, Quebec. *Economic Geology*, 107(3), 401-425.
- Boiron, M. C., Cathelineau, M., & Richard, A. (2010). Fluid flows and metal deposition near basement/cover unconformity: lessons and analogies from Pb–Zn–F–Ba systems for the understanding of Proterozoic U deposits. *Geofluids*, 10(1- 2), 270-292.
- Bonhoure, J., Kister, P., Cuney, M., & Deloule, E. (2007). Methodology for rare earth element determinations of uranium oxides by ion microprobe. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 31(3), 209-225.
- Bonnetti, C., Liu, X., Zhaobin, Y., Cuney, M., Michels, R., Malartre, F., Mercadier, J., & Cai, J. (2017). Coupled uranium mineralisation and bacterial sulphate reduction for the genesis of the Baxingtu sandstone-hosted U deposit, SW Songliao Basin, NE China. *Ore Geology Reviews*, 82, 108-129.
- Bonnetti, C., Liu, X., Mercadier, J., Cuney, M., Deloule, E., Villeneuve, J., & Liu, W. (2018). The genesis of granite-related hydrothermal uranium deposits in the Xiazhuang and Zhuguang ore fields, North Guangdong Province, SE China: Insights from mineralogical, trace elements and U-Pb isotopes signatures of the U mineralisation. *Ore Geology Reviews*, 92, 588-612.

- Bonnetti, C., Liu, X., Cuney, M., Mercadier, J., Riegler, T., & Yu, C. (2020). Evolution of the uranium mineralisation in the Zoujiashan deposit, Xiangshan ore field: Implications for the genesis of volcanic-related hydrothermal U deposits in South China. *Ore Geology Reviews*, 103514.
- Bonnetti, C., Liu, X., Mercadier, J., Cuney, M., Wu, B., & Li, G. (2021). Genesis of the volcanic-related Be-U-Mo Baiyanghe deposit, West Junggar (NW China), constrained by mineralogical, trace element and U-Pb isotope signatures of the primary U mineralisation. *Ore Geology Reviews*, 103921.
- Bray, C. J., Spooner, E. T. C., Hall, C. M., York, D., Bills, T. M., & Krueger, H. W. (1987). Laser probe $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and conventional K/Ar dating of illites associated with the McClean unconformity-related uranium deposits, north Saskatchewan, Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 24(1), 10-23.
- Buret, Y., Von Quadt, A., Heinrich, C., Selby, D., Wälle, M., & Peytcheva, I. (2016). From a long-lived upper-crustal magma chamber to rapid porphyry copper emplacement: Reading the geochemistry of zircon crystals at Bajo de la Alumbrera (NW Argentina). *Earth and Planetary Science Letters*, 450, 120-131.
- Buret, Y., Wotzlaw, J. F., Roozen, S., Guillong, M., von Quadt, A., & Heinrich, C. A. (2017). Zircon petrochronological evidence for a plutonic-volcanic connection in porphyry copper deposits. *Geology*, 45(7), 623-626.
- Carl, C., Pechmann, E. V., Höhndorf, A., & Ruhmann, G. (1992). Mineralogy and U/Pb, Pb/Pb, and Sm/Nd geochronology of the Key Lake uranium deposit, Athabasca Basin, Saskatchewan, Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 29(5), 879-895.
- Carr, P. A., Zink, S., Bennett, V. C., Norman, M. D., Amelin, Y., & Blevin, P. L. (2020). A new method for U-Pb geochronology of cassiterite by ID-TIMS applied to the Mole Granite polymetallic system, eastern Australia. *Chemical Geology*, 539, 119539.
- Carr, P., Norman, M. D., Bennett, V. C., & Blevin, P. L. (2020). Tin Enrichment in Magmatic-Hydrothermal Environments Associated with Cassiterite Mineralization at Ardlethan, Eastern Australia: Insights from Rb-Sr and Sm-Nd Isotope Compositions in Tourmaline. *Economic Geology*.
- Cathles, L. M. (1990). Scales and effects of fluid flow in the upper crust. *Science*, 248(4953), 323-329.
- Cawood, P. A., Hawkesworth, C. J., & Dhuime, B. (2012). Detrital zircon record and tectonic setting. *Geology*, 40(10), 875-878.
- Cawood, P. A., & Hawkesworth, C. J. (2014). Earth's middle age. *Geology*, 42(6), 503-506.
- Cerny, P., Blevin, P.L., Cuney, M. and London, D., 2005. Granite-related ore deposits. *Econ Geol* 100th Anniv Volume, 337-370
- Chernonozhkin, S. M., Mercadier, J., Reisberg, L., Luais, B., Zimmermann, C., Morlot, C., ... & Ledru, P. (2020). Evaluation of rammelsbergite (NiAs₂) as a novel mineral for ^{187}Re - ^{187}Os dating and implications for unconformity-related U deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 280, 85-101.
- Chi, G., Haid, T., Quirt, D., Fayek, M., Blamey, N., & Chu, H. (2017). Petrography, fluid inclusion analysis, and geochronology of the End uranium deposit, Kiggavik, Nunavut, Canada. *Mineralium Deposita*, 52(2), 211-232.
- Chipley, D., Polito, P. A., & Kyser, T. K. (2007). Measurement of U-Pb ages of uraninite and davidite by laser ablation-HR-ICP-MS. *American Mineralogist*, 92(11-12), 1925-1935.
- Chu, H., & Chi, G. (2016). Thermal profiles inferred from fluid inclusion and illite geothermometry from sandstones of the Athabasca basin: Implications for fluid flow and unconformity-related uranium mineralization. *Ore Geology Reviews*, 75, 284-303.
- Clauer, N., Ey, F., & Gauthier-Lafaye, F. (1985). K-Ar dating of different rock types from the Cluff Lake uranium ore deposits (Saskatchewan, Canada). *The Carswell structure uranium deposits, Saskatchewan. Edited by R. Lainé, D. Alonso, and M. Svab. Geological Association of Canada, Special Paper*, 29, 47-53.
- Clauer, N. (2013). The K-Ar and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ methods revisited for dating fine-grained K-bearing clay minerals. *Chemical Geology*, 354, 163-185.

- Clauer, N., Mercadier, J., Patrier, P., Laverret, E., & Bruneton, P. (2015). Relating unconformity-type uranium mineralization of the Alligator Rivers Uranium Field (Northern Territory, Australia) to the regional Proterozoic tectono-thermal activity: An illite K–Ar dating approach. *Precambrian Research*, 269, 107-121.
- Cloutier, J., Kyser, K., Olivo, G. R., & Brisbin, D. (2011). Geochemical, isotopic, and geochronologic constraints on the formation of the Eagle Point basement-hosted uranium deposit, Athabasca Basin, Saskatchewan, Canada and recent remobilization of primary uraninite in secondary structures. *Mineralium Deposita*, 46(1), 35-56.
- Chelle-Michou, C., Chiaradia, M., Ovtcharova, M., Ulianov, A., & Wotzlaw, J. F. (2014). Zircon petrochronology reveals the temporal link between porphyry systems and the magmatic evolution of their hidden plutonic roots (the Eocene Corocohuayco deposit, Peru). *Lithos*, 198, 129-140.
- Chelle-Michou, C., Rottier, B., Caricchi, L., & Simpson, G. (2017). Tempo of magma degassing and the genesis of porphyry copper deposits. *Scientific reports*, 7, 40566.
- Condie, K. C., Belousova, E., Griffin, W. L., & Sircombe, K. N. (2009). Granitoid events in space and time: constraints from igneous and detrital zircon age spectra. *Gondwana Research*, 15(3-4), 228-242.
- Cui, T., Yang, J., & Samson, I. M. (2012a). Tectonic deformation and fluid flow: implications for the formation of unconformity-related uranium deposits. *Economic Geology*, 107(1), 147-163.
- Cui, T., Yang, J., & Samson, I. M. (2012b). Solute transport across basement/cover interfaces by buoyancy-driven thermohaline convection: Implications for the formation of unconformity-related uranium deposits. *American Journal of Science*, 312(9), 994-1027.
- Cuney, M., Marignac, C., & Weisbrod, A. (1992). The Beauvoir topaz-lepidolite albite granite (Massif Central, France); the disseminated magmatic Sn-Li-Ta-Nb-Be mineralization. *Economic Geology*, 87(7), 1766-1794.
- Cuney, M., & Mathieu, R. (2000). Extreme light rare earth element mobilization by diagenetic fluids in the geological environment of the Oklo natural reactor zones, Franceville basin, Gabon. *Geology*, 28(8), 743-746.
- Cuney, M., Alexandrov, P., de Veslud, C. L. C., Cheilletz, A., Raimbault, L., Ruffet, G., & Scaillet, S. (2002). The timing of W-Sn-rare metals mineral deposit formation in the Western Variscan chain in their orogenic setting: the case of the Limousin area (Massif Central, France). *Geological Society, London, Special Publications*, 204(1), 213-228.
- Cuney, M. (2009). The extreme diversity of uranium deposits. *Mineralium Deposita*, 44(1), 3.
- Cuney, M. (2010). Evolution of uranium fractionation processes through time: driving the secular variation of uranium deposit types. *Economic Geology*, 105(3), 553-569.
- Cuney, M., Emetz, A., Mercadier, J., Mykchaylov, V., Shunko, V., & Yuslenko, A. (2012). Uranium deposits associated with Na-metasomatism from central Ukraine: A review of some of the major deposits and genetic constraints. *Ore Geology Reviews*, 44, 82-106.
- Dargent, M., Truche, L., Dubessy, J., Bessaque, G., & Marmier, H. (2015). Reduction kinetics of aqueous U (VI) in acidic chloride brines to uraninite by methane, hydrogen or C-graphite under hydrothermal conditions: Implications for the genesis of unconformity-related uranium ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 167, 11-26.
- Davis, W. J., Gall, Q., Jefferson, C. W., & Rainbird, R. H. (2011). Fluorapatite in the Paleoproterozoic Thelon Basin: Structural-stratigraphic context, in situ ion microprobe U-Pb ages, and fluid-flow history. *Bulletin*, 123(5-6), 1056-1073.
- Decrée, S., Herwartz, D., Mercadier, J., Miján, I., de Buffrénil, V., Leduc, T., & Lambert, O. (2018). The post-mortem history of a bone revealed by its trace element signature: The case of a fossil whale rostrum. *Chemical Geology*, 477, 137-150.
- Decrée, S., Cawthorn, G., Deloule, E., Mercadier, J., Frimmel, H., & Baele, J. M. (2020). Unravelling the processes controlling apatite formation in the Phalaborwa Complex (South Africa) based on

- combined cathodoluminescence, LA-ICPMS and in-situ O and Sr isotope analyses. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 175(4), 1-31.
- Decrée, S., Savolainen, M., Mercadier, J., Debaille, V., Höhn, S., Frimmel, H., & Baele, J. M. (2020). Geochemical and spectroscopic investigation of apatite in the Siilinjärvi carbonatite complex: Keys to understanding apatite forming processes and assessing potential for rare earth elements. *Applied Geochemistry*, 123, 104778.
- Deng, X. D., Luo, T., Li, J. W., & Hu, Z. C. (2019). Direct dating of hydrothermal tungsten mineralization using in situ wolframite U–Pb chronology by laser ablation ICP-MS. *Chemical Geology*, 515, 94-104.
- Depiné, M., Frimmel, H. E., Emsbo, P., Koenig, A. E., & Kern, M. (2013). Trace element distribution in uraninite from Mesoarchaeon Witwatersrand conglomerates (South Africa) supports placer model and magmatogenic source. *Mineralium Deposita*, 48(4), 423-435.
- Derome, D., Cathelineau, M., Cuney, M., Fabre, C., Lhomme, T., & Banks, D. A. (2005). Mixing of sodic and calcic brines and uranium deposition at McArthur River, Saskatchewan, Canada: a Raman and laser-induced breakdown spectroscopic study of fluid inclusions. *Economic Geology*, 100(8), 1529-1545.
- Derome, D., Cathelineau, M., Fabre, C., Boiron, M. C., Banks, D., Lhomme, T., & Cuney, M. (2007). Paleo-fluid composition determined from individual fluid inclusions by Raman and LIBS: application to mid-proterozoic evaporitic Na–Ca brines (Alligator Rivers Uranium Field, northern territories Australia). *Chemical Geology*, 237(3-4), 240-254.
- Eglinger, A., André-Mayer, A. S., Vanderhaeghe, O., Mercadier, J., Cuney, M., Decrée, S., Feybesse, J-L., & Milesi, J. P. (2013). Geochemical signatures of uranium oxides in the Lufilian belt: From unconformity-related to syn-metamorphic uranium deposits during the Pan-African orogenic cycle. *Ore Geology Reviews*, 54, 197-213.
- Eldursi, K., Chi, G., Bethune, K., Li, Z., Ledru, P., & Quirt, D. New insights from 2-and 3-D numerical modelling on fluid flow mechanisms and geological factors responsible for the formation of the world-class Cigar Lake uranium deposit, eastern Athabasca Basin, Canada. *Mineralium Deposita*, 1-24.
- Faure, M., Shu, L., Wang, B., Charvet, J., Choulet, F., & Monie, P. (2009). Intracontinental subduction: a possible mechanism for the Early Palaeozoic Orogen of SE China. *Terra Nova*, 21(5), 360-368.
- Fayek, M., Janeczek, J., & Ewing, R. C. (1997). Mineral chemistry and oxygen isotopic analyses of uraninite, pitchblende and uranium alteration minerals from the Cigar Lake deposit, Saskatchewan, Canada. *Applied Geochemistry*, 12(5), 549-565.
- Fayek, M., & Kyser, T. K. (1997). Characterization of multiple fluid-flow events and rare-earth-element mobility associated with formation of unconformity-type uranium deposits in the Athabasca Basin, Saskatchewan. *The Canadian Mineralogist*, 35(3), 627-658.
- Fayek, M., Harrison, T. M., Ewing, R. C., Grove, M., & Coath, C. D. (2002a). O and Pb isotopic analyses of uranium minerals by ion microprobe and U–Pb ages from the Cigar Lake deposit. *Chemical Geology*, 185(3-4), 205-225.
- Fayek, M., Kyser, T. K., & Riciputi, L. R. (2002b). U and Pb isotope analysis of uranium minerals by ion microprobe and the geochronology of the McArthur River and Sue Zone uranium deposits, Saskatchewan, Canada. *The Canadian Mineralogist*, 40(6), 1553-1570.
- Fisher, L. A., Cleverley, J. S., Pownceby, M., & MacRae, C. (2013). 3D representation of geochemical data, the corresponding alteration and associated REE mobility at the Ranger uranium deposit, Northern Territory, Australia. *Mineralium Deposita*, 48(8), 947-966.
- Foucaud, Y., Filippov, L., Filippova, I., & Badawi, M. (2020). The Challenge of Tungsten Skarn Processing by Froth Flotation: A Review. *Frontiers in Chemistry*, 8, 230.
- Frimmel, H. E., Schedel, S., & Brätz, H. (2014). Uraninite chemistry as forensic tool for provenance analysis. *Applied Geochemistry*, 48, 104-121.

- Fryer, B. J., & Taylor, R. P. (1987). Rare-earth element distributions in uraninites: implications for ore genesis. *Chemical Geology*, 63(1-2), 101-108.
- Furlanetto, F., Thorkelson, D. J., Rainbird, R. H., Davis, W. J., Gibson, H. D., & Marshall, D. D. (2016). The Paleoproterozoic Wernecke Supergroup of Yukon, Canada: Relationships to orogeny in northwestern Laurentia and basins in North America, East Australia, and China. *Gondwana Research*, 39, 14-40.
- Fusswinkel, T., Wagner, T., Wälle, M., Wenzel, T., Heinrich, C. A., & Markl, G. (2013). Fluid mixing forms basement-hosted Pb-Zn deposits: Insight from metal and halogen geochemistry of individual fluid inclusions. *Geology*, 41(6), 679-682.
- Gaboreau, S., Beaufort, D., Vieillard, P., Patrier, P., & Bruneton, P. (2005). Aluminum phosphate-sulfate minerals associated with Proterozoic unconformity-type uranium deposits in the East Alligator River Uranium Field, Northern Territories, Australia. *The Canadian Mineralogist*, 43(2), 813-827.
- Gaboreau, S., Cuney, M., Quirt, D., Beaufort, D., Patrier, P., & Mathieu, R. (2007). Significance of aluminum phosphate-sulfate minerals associated with U unconformity-type deposits: The Athabasca basin, Canada. *American Mineralogist*, 92(2-3), 267-280.
- Gigon, J. (2019). Dynamique du système diagénétique/hydrothermal du bassin de McArthur (Australie): nature des fluides, datations et contraintes sur la distribution des ressources métalliques (U, Cu, Pb-Zn). Thèse de doctorat, Université de Lorraine, Nancy, France, 404 p.
- Gigon, J., Skirrow, R. G., Harlaux, M., Richard, A., Mercadier, J., Annesley, I. R., & Villeneuve, J. (2019). Insights into B-Mg-Metasomatism at the Ranger U Deposit (NT, Australia) and Comparison with Canadian Unconformity-Related U Deposits. *Minerals*, 9(7), 432.
- Gigon, J., Deloule, E., Mercadier, J., Huston, D. L., Richard, A., Annesley, I. R., Wygralak, A.S., Skirrow, R.G., Mernagh, T.P., & Masterman, K. (2020). Tracing metal sources for the giant McArthur River Zn-Pb deposit (Australia) using lead isotopes. *Geology*, 48(5), 478-482.
- Gigon, J., Mercadier, J., Annesley, I. R., Richard, A., Wygralak, A. S., Skirrow, R. G., Mernagh, T.P. & I. P. T.N (2020) Uranium mobility and deposition over 1.3 Ga in the Westmoreland area (McArthur Basin, Australia). *Mineralium Deposita*, 1-24.
- Grare, A., Lacombe, O., Mercadier, J., Benedicto, A., Guilcher, M., Trave, A., Ledru, P., & Robbins, J. (2018). Fault zone evolution and development of a structural and hydrological barrier: the quartz breccia in the Kiggavik Area (Nunavut, Canada) and its control on uranium mineralization. *Minerals*, 8(8), 319.
- Grare, A., Benedicto, A., Mercadier, J., Lacombe, O., Trave, A., Guilcher, M., Richard A., Ledru A., Blain, M., Robbins, J., & Lach, P. (2020). Structural controls and metallogenic model of polyphase uranium mineralization in the Kiggavik area (Nunavut, Canada). *Mineralium Deposita*, 1-34.
- Günther, D., Audétat, A., Frischknecht, R., & Heinrich, C. A. (1998). Quantitative analysis of major, minor and trace elements in fluid inclusions using laser ablation-inductively coupled plasmamass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13(4), 263-270.
- Harlaux, M., Marignac, C., Cuney, M., Mercadier, J., Magott, R., & Mouthier, B. (2015). Nb-Ti-Y-HREE-WU oxide minerals with uncommon compositions associated with the tungsten mineralization in the Puy-les-Vignes deposit (Massif central, France): Evidence for rare-metal mobilization by late hydrothermal fluids with a peralkaline signature. *Canadian Mineralogist*, 53(4), 653-672.
- Harlaux, M., Mercadier, J., Bonzi, W. M. E., Kremer, V., Marignac, C., & Cuney, M. (2017). Geochemical signature of magmatic-hydrothermal fluids exsolved from the Beauvoir rare-metal granite (Massif Central, France): Insights from LA-ICPMS analysis of primary fluid inclusions. *Geofluids*, 2017.
- Harlaux, M., Mercadier, J., Marignac, C., Peiffert, C., Cloquet, C., & Cuney, M. (2018). Tracing metal sources in peribatholithic hydrothermal W deposits based on the chemical composition of wolframite: The example of the Variscan French Massif Central. *Chemical Geology*, 479, 58-85.

- Harlaux, M., Romer, R. L., Mercadier, J., Morlot, C., Marignac, C., & Cuney, M. (2018). 40 Ma of hydrothermal W mineralization during the Variscan orogenic evolution of the French Massif Central revealed by U-Pb dating of wolframite. *Mineralium Deposita*, 53(1), 21-51.
- Harlaux, M., Mercadier, J., Marignac, C., Villeneuve, J., Mouthier, B., & Cuney, M. (2019). Origin of the atypical Puy-les-Vignes W breccia pipe (Massif Central, France) constrained by trace element and boron isotopic composition of tourmaline. *Ore Geology Reviews*, 114, 103132.
- Harlaux, Marignac, Mercadier, Poujol, M., Boiron, M-C., Kouzmanov, K., Camacho, A., Alikouss, S., Roméo, B., Mouthier, B., & Cuney, M.. Multistage development of a hydrothermal tungsten deposit during the Variscan late-orogenic evolution : the Puy-les-Vignes W breccis pipe (Massif Central, France). *Bulletin de la Société Géologique de France*, en révision
- Heinrich, C. A., Gunther, D., Audétat, A., Ulrich, T., & Frischknecht, R. (1999). Metal fractionation between magmatic brine and vapor, determined by microanalysis of fluid inclusions. *Geology*, 27(8), 755-758.
- Hiatt, E. E., Kyser, K., & Dalrymple, R. W. (2003). Relationships among sedimentology, stratigraphy, and diagenesis in the Proterozoic Thelon Basin, Nunavut, Canada: implications for paleoaquifers and sedimentary-hosted mineral deposits. *Journal of Geochemical Exploration*, 80(2-3), 221-240.
- Hiatt, E. E., Kyser, T. K., Fayek, M., Polito, P., Holk, G. J., & Riciputi, L. R. (2007). Early quartz cements and evolution of paleohydraulic properties of basal sandstones in three Paleoproterozoic continental basins: Evidence from in situ $\delta^{18}\text{O}$ analysis of quartz cements. *Chemical Geology*, 238(1-2), 19-37.
- Hogmalm, K. J., Zack, T., Karlsson, A. K. O., Sjöqvist, A. S., & Garbe-Schönberg, D. (2017). In situ Rb–Sr and K–Ca dating by LA-ICP-MS/MS: an evaluation of N 2 O and SF 6 as reaction gases. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(2), 305-313.
- Holliger, P. (1988). Ages U-Pb définis in situ sur oxydes d'uranium à l'analyseur ionique: méthodologie et conséquences géochimiques. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre*, 307(4), 367-373.
- Hulsbosch, N., Boiron, M.C., Dewaele, S. and Muchez, P., 2016. Fluid fractionation of tungsten during granite–pegmatite differentiation and the metal source of peribatholithic W quartz veins: Evidence from the Karagwe-Ankole Belt (Rwanda). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 175, pp.299-318.
- Huston, D. L., Stevens, B., Southgate, P. N., Muhling, P., & Wyborn, L. (2006). Australian Zn-Pb-Ag ore-forming systems: a review and analysis. *Economic Geology*, 101(6), 1117-1157.
- Jefferson, C. W., Thomas, D. J., Gandhi, S. S., Ramaekers, P., Delaney, G., Brisbin, D., ... & Olson, R. A. (2007). Unconformity-associated uranium deposits of the Athabasca Basin, Saskatchewan and Alberta. *Bulletin-geological survey of Canada*, 588, 23.
- Juhojuntti, N., Wood, G., Juhlin, C., O'Dowd, C., Dueck, P., & Cosma, C. (2012). 3D seismic survey at the Millennium uranium deposit, Saskatchewan, Canada: Mapping depth to basement and imaging post-Athabasca structure near the orebody. *Geophysics*, 77(5), WC245-WC258.
- Korenaga, J. (2018). Estimating the formation age distribution of continental crust by unmixing zircon ages. *Earth and Planetary Science Letters*, 482, 388-395.
- Korges, M., Weis, P., & Andersen, C. (2020). The role of incremental magma chamber growth on ore formation in porphyry copper systems. *Earth and Planetary Science Letters*, 552, 116584.
- Kotzer, T. G., & Kyser, T. K. (1993). O, U, and Pb isotopic and chemical variations in uraninite: implications for determining the temporal and fluid history of ancient terrains. *American Mineralogist*, 78(11-12), 1262-1274.
- Kotzer, T. G., & Kyser, T. K. (1995). Petrogenesis of the Proterozoic Athabasca Basin, northern Saskatchewan, Canada, and its relation to diagenesis, hydrothermal uranium mineralization and paleohydrogeology. *Chemical Geology*, 120(1-2), 45-89.

- Kylander-Clark, A. R., Hacker, B. R., & Cottle, J. M. (2013). Laser-ablation split-stream ICP petrochronology. *Chemical Geology*, 345, 99-112.
- Kyser, K., Hiatt, E., Renac, C., Durocher, K., Holk, G., & Deckart, K. (2000). Diagenetic fluids in Paleo- and Meso-Proterozoic sedimentary basins and their implications for long protracted fluid histories. *Mineralogical Association of Canada Short Course*, 28, 225-262.
- Kyser, K., & Cuney, M. (2015). Chapter 8: Basins and U and deposits. *Mineralogical Association of Canada, Short Course Series*, 46, 225-304.
- Lach, P. (2011). Signature géochimique des éléments de terres rares dans les oxydes d'uranium et minéraux associés dans les gisements d'uranium: analyse par ablation laser couplée à l'ICP-MS et étude géochronologique. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, Nancy, France, 321 p.
- Lach, P., Mercadier, J., Dubessy, J., Boiron, M. C., & Cuney, M. (2013). In Situ Quantitative Measurement of Rare Earth Elements in Uranium Oxides by Laser Ablation- Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37(3), 277-296.
- Lamy-Chappuis, B., Heinrich, C. A., Driesner, T., & Weis, P. (2020). Mechanisms and patterns of magmatic fluid transport in cooling hydrous intrusions. *Earth and Planetary Science Letters*, 535, 116111.
- Large, S. J., Wotzlaw, J. F., Guillong, M., Quadt, A. V., & Heinrich, C. A. (2020). Resolving the timescales of magmatic and hydrothermal processes associated with porphyry deposit formation using zircon U–Pb petrochronology. *Geochronology*, 2(2), 209-230.
- Laverret, E., Clauer, N., Fallick, A., Mercadier, J., Patrier, P., Beaufort, D., & Bruneton, P. (2010). K–Ar dating and $\delta^{18}\text{O}$ – δD tracing of illitization within and outside the Shea Creek uranium prospect, Athabasca Basin, Canada. *Applied Geochemistry*, 25(6), 856-871.
- Leach, D. L., Bradley, D. C., Huston, D., Pisarevsky, S. A., Taylor, R. D., & Gardoll, S. J. (2010). Sediment-hosted lead-zinc deposits in Earth history. *Economic Geology*, 105(3), 593-625.
- LeCheminant, A. N., & Heaman, L. M. (1989). Mackenzie igneous events, Canada: Middle Proterozoic hotspot magmatism associated with ocean opening. *Earth and Planetary Science Letters*, 96(1-2), 38-48.
- Legros, H., Marignac, C., Mercadier, J., Cuney, M., Richard, A., Wang, R. C., Charles, N., & Lespinasse, M. Y. (2016). Detailed paragenesis and Li-mica compositions as recorders of the magmatic-hydrothermal evolution of the Maoping W-Sn deposit (Jiangxi, China). *Lithos*, 264, 108-124.
- Legros, H., Marignac, C., Tabary, T., Mercadier, J., Richard, A., Cuney, M., Wang, R.C., Charles, N., & Lespinasse, M. Y. (2018). The ore-forming magmatic-hydrothermal system of the Piaotang W-Sn deposit (Jiangxi, China) as seen from Li-mica geochemistry. *American Mineralogist*, 103(1), 39-54.
- Legros, H., Richard, A., Tarantola, A., Kouzmanov, K., Mercadier, J., Vennemann, T., Marignac, C., Cuney, M., Wang, R. C., Charles, N., Bailly, L., & Lespinasse, M. Y. (2019). Multiple fluids involved in granite-related W-Sn deposits from the world-class Jiangxi province (China). *Chemical Geology*, 508, 92-115.
- Legros, H., Mercadier, J., Villeneuve, J., Romer, R. L., Deloué, E., Van Lichtervelde, M., Dewaele, S., Lach, P., Che, X-D., Wand, R.C., Zhu, Z-Y., Gloaguen, E., & Melleton, J. (2019). U-Pb isotopic dating of columbite-tantalite minerals: Development of reference materials and in situ applications by ion microprobe. *Chemical Geology*, 512, 69-84.
- Legros, H., Harlaux, M., Mercadier, J., Romer, R. L., Poujol, M., Camacho, A., Marignac, C., Cuney, M., Wang, R. C., Charles, N., & Lespinasse, M. Y. (2020). The world-class Nanling metallogenic belt (Jiangxi, China): W and Sn deposition at 160 Ma followed by 30 m.y. of hydrothermal metal redistribution. *Ore Geology Reviews*, 117, 103302.
- Lehmann, B. (2020). Formation of tin ore deposits: A reassessment. *Lithos*, 105756.

- Leisen, M., Dubessy, J., Boiron, M. C., & Lach, P. (2012). Improvement of the determination of element concentrations in quartz-hosted fluid inclusions by LA-ICP-MS and Pitzer thermodynamic modeling of ice melting temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 90, 110-125.
- Leisen, M., Boiron, M. C., Richard, A., & Dubessy, J. (2012). Determination of Cl and Br concentrations in individual fluid inclusions by combining microthermometry and LA-ICPMS analysis: Implications for the origin of salinity in crustal fluids. *Chemical Geology*, 330, 197-206.
- Lesbros-Piat-Desvial, M., Beaudoin, G., Mercadier, J., & Creaser, R. (2017). Age and origin of uranium mineralization in the Camie River deposit (Otish Basin, Québec, Canada). *Ore Geology Reviews*, 91, 196-215.
- Li, Z., Chi, G., & Bethune, K. M. (2016). The effects of basement faults on thermal convection and implications for the formation of unconformity-related uranium deposits in the Athabasca Basin, Canada. *Geofluids*, 16(4), 729-751.
- Li, Z., Chi, G., Bethune, K. M., Eldursi, K., Thomas, D., Quirt, D., & Ledru, P. (2018). Synchronous egress and ingress fluid flow related to compressional reactivation of basement faults: the Phoenix and Gryphon uranium deposits, southeastern Athabasca Basin, Saskatchewan, Canada. *Mineralium Deposita*, 53(2), 277-292.
- Liu, Z., Wu, F., Guo, C., Zhao, Z., Yang, J., & Sun, J. (2011). In situ U-Pb dating of xenotime by laser ablation (LA)-ICP-MS. *Chinese Science Bulletin*, 56(27), 2948.
- Lorilleux, G., Jébrak, M., Cuney, M., & Baudemont, D. (2002). Polyphase hydrothermal breccias associated with unconformity-related uranium mineralization (Canada): From fractal analysis to structural significance. *Journal of Structural Geology*, 24(2), 323-338.
- Luo, T., Deng, X., Li, J., Hu, Z., Zhang, W., Liu, Y., & Zhang, J. (2019). U-Pb geochronology of wolframite by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(7), 1439-1446.
- Maas, R. (1989). Nd-Sr isotope constraints on the age and origin of unconformity-type uranium deposits in the Alligator Rivers Uranium Field, Northern Territory, Australia. *Economic Geology*, 84(1), 64-90.
- Maas, R., & McCulloch, M. T. (1990). A search for fossil nuclear reactors in the Alligator River Uranium Field, Australia: Constraints from Sm, Gd and Nd isotopic studies. *Chemical geology*, 88(3-4), 301-315.
- Martz, P. (2017). Caractéristiques, chronologie et rôles des circulations fluides dans le bassin d'Athabasca et son socle : implications dans la formation et l'évolution du gisement d'uranium de Cigar Lake. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, Nancy, France, 509 p.
- Martz, P., Cathelineau, M., Mercadier, J., Boiron, M. C., Jaguin, J., Tarantola, A., Demacon, M., Gerbeaud, O., Quirt, D., Doney, A., & Ledru, P. (2017). COHN fluids circulations and graphite precipitation in reactivated Hudsonian shear zones during basement uplift of the Wollaston-Mudjatik Transition Zone: Example of the Cigar Lake U deposit. *Lithos*, 294, 222-245.
- Martz, P., Mercadier, J., Perret, J., Villeneuve, J., Deloule, E., Cathelineau, M., Quirt, D., Doney, A., & Ledru, P. (2019). Post-crystallization alteration of natural uraninites: Implications for dating, tracing, and nuclear forensics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 249, 138-159.
- Martz, P., Mercadier, J., Cathelineau, M., Boiron, M. C., Quirt, D., Doney, A., Gerbeaud, O., De Wally, E., & Ledru, P. (2019). Formation of U-rich mineralizing fluids through basinal brine migration within basement-hosted shear zones: A large-scale study of the fluid chemistry around the unconformity-related Cigar Lake U deposit (Saskatchewan, Canada). *Chemical Geology*, 508, 116-143.
- Mathieu, R., Zetterström, L., Cuney, M., Gauthier-Lafaye, F., & Hidaka, H. (2001). Alteration of monazite and zircon and lead migration as geochemical tracers of fluid paleocirculations around the Oklo-Okélobondo and Bangombé natural nuclear reaction zones (Franceville basin, Gabon). *Chemical Geology*, 171(3-4), 147-171.
- McNaughton, N. J., Rasmussen, B., & Fletcher, I. R. (1999). SHRIMP uranium-lead dating of diagenetic xenotime in siliciclastic sedimentary rocks. *Science*, 285(5424), 78-80.

- Mercadier, J., Richard, A., Boiron, M. C., Cathelineau, M., & Cuney, M. (2010). Migration of brines in the basement rocks of the Athabasca Basin through microfracture networks (P-Patch U deposit, Canada). *Lithos*, 115(1-4), 121-136.
- Mercadier, J., Cuney, M., Cathelineau, M., & Lacorde, M. (2011). U redox fronts and kaolinisation in basement-hosted unconformity-related U ores of the Athabasca Basin (Canada): late U remobilisation by meteoric fluids. *Mineralium Deposita*, 46(2), 105-135.
- Mercadier, J., Cuney, M., Lach, P., Boiron, M. C., Bonhoure, J., Richard, A., Leisen, M., & Kister, P. (2011). Origin of uranium deposits revealed by their rare earth element signature. *Terra Nova*, 23(4), 264-269.
- Mercadier, J., Richard, A., & Cathelineau, M. (2012). Boron-and magnesium-rich marine brines at the origin of giant unconformity-related uranium deposits: $\delta^{11}\text{B}$ evidence from Mg-tourmalines. *Geology*, 40(3), 231-234.
- Mercadier, J., Annesley, I. R., McKechnie, C. L., Bogdan, T. S., & Creighton, S. (2013). Magmatic and metamorphic uraninite mineralization in the western margin of the Trans-Hudson Orogen (Saskatchewan, Canada): a uranium source for unconformity-related uranium deposits?. *Economic Geology*, 108(5), 1037-1065.
- Mercadier, J., Skirrow, R. G., & Cross, A. J. (2013). Uranium and gold deposits in the Pine Creek Orogen (North Australian Craton): a link at 1.8 Ga?. *Precambrian Research*, 238, 111-119.
- Micklethwaite, S., Sheldon, H. A., & Baker, T. (2010). Active fault and shear processes and their implications for mineral deposit formation and discovery. *Journal of Structural Geology*, 32(2), 151-165.
- Milidragovic, D., Beaudoin, G., Hamilton, M. A., & King, J. J. (2016). The Paleoproterozoic Otish Gabbro suite and coeval dyke swarms of the Superior Province: Probing the ca. 2.17 Ga mantle. *Precambrian Research*, 278, 126-144.
- Moscatti, R. J., & Neymark, L. A. (2020). U–Pb geochronology of tin deposits associated with the Cornubian Batholith of southwest England: Direct dating of cassiterite by in situ LA-ICPMS. *Mineralium Deposita*, 55(1), 1-20.
- Neukampf, J., Ellis, B. S., Laurent, O., Steinmann, L. K., Ubide, T., Oeser, M., Magna, T., Weyer, S., & Bachmann, O. (2020). Time scales of syneruptive volatile loss in silicic magmas quantified by Li isotopes. *Geology*.
- Ohnenstetter, D., & Piantone, P. (1992). Pyrochlore-group minerals in the Beauvoir peraluminous leucogranite, Massif Central, France. *The Canadian Mineralogist*, 30(3), 771-784.
- Pagel, M. (1975). Determination of physicochemical conditions of diagenetic silicification of Athabasca sandstones (Canada) by fluid inclusions. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences Série D*, 280(20), 2301-2304.
- Pagel, M., Pinte, G., & Rotach-Toulhoat, N. (1987). The rare earth elements in natural uranium oxides. *Monography Series in Mineral Deposit*, 27, 81-85
- Paquette, J. L., & Tiepolo, M. (2007). High resolution (5 μm) U–Th–Pb isotope dating of monazite with excimer laser ablation (ELA)-ICPMS. *Chemical Geology*, 240(3-4), 222-237
- Peterson, T. D., Scott, J. M., LeCheminant, A. N., Jefferson, C. W., & Pehrsson, S. J. (2015). The Kivalliq igneous suite: anorogenic bimodal magmatism at 1.75 Ga in the western Churchill Province, Canada. *Precambrian Research*, 262, 101-119.
- Pettke, T., Oberli, F., Audétat, A., Guillong, M., Simon, A. C., Hanley, J. J., & Klemm, L. M. (2012). Recent developments in element concentration and isotope ratio analysis of individual fluid inclusions by laser ablation single and multiple collector ICP-MS. *Ore Geology Reviews*, 44, 10-38.
- Philippe, S., Lancelot, J. R., Clauer, N., & Pacquet, A. (1993). Formation and evolution of the Cigar Lake uranium deposit based on U–Pb and K–Ar isotope systematics. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 30(4), 720-730.

- Pirajno, F. (2008). *Hydrothermal processes and mineral systems*. Springer Science & Business Media.
- Polito, P. A., Kyser, T. K., Marlatt, J., Alexandre, P., Bajwah, Z., & Drever, G. (2004). Significance of alteration assemblages for the origin and evolution of the Proterozoic Nabarlek unconformity-related uranium deposit, Northern Territory, Australia. *Economic Geology*, 99(1), 113-139.
- Polito, P. A., Kyser, T. K., Rheinberger, G., & Southgate, P. N. (2005a). A paragenetic and isotopic study of the Proterozoic Westmoreland uranium deposits, Southern McArthur Basin, Northern Territory, Australia. *Economic Geology*, 100(6), 1243-1260.
- Polito, P. A., Kyser, T. K., Thomas, D., Marlatt, J., & Drever, G. (2005b). Re-evaluation of the petrogenesis of the Proterozoic Jabiluka unconformity-related uranium deposit, Northern Territory, Australia. *Mineralium Deposita*, 40(3), 257-288.
- Polito, P. A., Kyser, T. K., Alexandre, P., Hiatt, E. E., & Stanley, C. R. (2011). Advances in understanding the Kombolgie Subgroup and unconformity-related uranium deposits in the Alligator Rivers Uranium Field and how to explore for them using lithogeochemical principles. *Australian Journal of Earth Sciences*, 58(5), 453-474.
- Rabiei, M., Chi, G., Normand, C., Davis, W. J., Fayek, M., & Blamey, N. J. (2017). Hydrothermal rare earth element (xenotime) mineralization at Maw Zone, Athabasca Basin, Canada, and its relationship to unconformity-related uranium deposits. *Economic Geology*, 112(6), 1483-1507.
- Raffensperger, J. P., & Garven, G. (1995a). The formation of unconformity-type uranium ore deposits; 1, Coupled groundwater flow and heat transport modeling. *American Journal of Science*, 295(5), 581-636.
- Raffensperger, J. P., & Garven, G. (1995b). The formation of unconformity-type uranium ore deposits; 2, Coupled hydrochemical modeling. *American Journal of Science*, 295(6), 639-696.
- Raimbault, L., Cuney, M., Azencott, C., Duthou, J. L., & Joron, J. L. (1995). Geochemical evidence for a multistage magmatic genesis of Ta-Sn-Li mineralization in the granite at Beauvoir, French Massif Central. *Economic Geology*, 90(3), 548-576.
- Rainbird, R., Rayner, N., Stern, R. A., & Industry, S. (2003). SHRIMP U-Pb geochronology of apatite cements and zircon bearing tuff clasts in sandstones from the Athabasca Group, Athabasca Basin, northern Saskatchewan and Alberta. *Saskatchewan Industry and Resources Open House 2003, Abstract Volume*, 6.
- Rasmussen, B., Fletcher, I. R., & McNaughton, N. J. (2001). Dating low-grade metamorphic events by SHRIMP U-Pb analysis of monazite in shales. *Geology*, 29(10), 963-966.
- Renac, C., Kyser, T. K., Durocher, K., Dreaver, G., & O'Connor, T. (2002). Comparison of diagenetic fluids in the Proterozoic Thelon and Athabasca Basins, Canada: implications for protracted fluid histories in stable intracratonic basins. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 39(1), 113-132.
- Reyx, J., & Ruhlmann, F. (1993). Étude métallographique des différentes associations minérales et caractérisation chimique des minéraux uranifères du gisement de Cigar Lake (Saskatchewan, Canada). *Canadian Journal of Earth Sciences*, 30(4), 705-719.
- Richard, A., Pettke, T., Cathelineau, M., Boiron, M. C., Mercadier, J., Cuney, M., & Derome, D. (2010). Brine-rock interaction in the Athabasca basement (McArthur River U deposit, Canada): consequences for fluid chemistry and uranium uptake. *Terra Nova*, 22(4), 303-308.
- Richard, A., Banks, D. A., Mercadier, J., Boiron, M. C., Cuney, M., & Cathelineau, M. (2011). An evaporated seawater origin for the ore-forming brines in unconformity-related uranium deposits (Athabasca Basin, Canada): Cl/Br and $\delta^{37}\text{Cl}$ analysis of fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(10), 2792-2810.
- Richard, A., Rozsypal, C., Mercadier, J., Banks, D. A., Cuney, M., Boiron, M. C., & Cathelineau, M. (2012). Giant uranium deposits formed from exceptionally uranium-rich acidic brines. *Nature Geoscience*, 5(2), 142-146.
- Richard, A., Boulvais, P., Mercadier, J., Boiron, M. C., Cathelineau, M., Cuney, M., & France-Lanord, C. (2013). From evaporated seawater to uranium-mineralizing brines: Isotopic and trace element

- study of quartz–dolomite veins in the Athabasca system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 113, 38-59.
- Richard, A., Cathelineau, M., Boiron, M. C., Mercadier, J., Banks, D. A., & Cuney, M. (2016). Metal-rich fluid inclusions provide new insights into unconformity-related U deposits (Athabasca Basin and Basement, Canada). *Mineralium Deposita*, 51(2), 249-270.
- Roberts, N. M. (2013). The boring billion?—Lid tectonics, continental growth and environmental change associated with the Columbia supercontinent. *Geoscience Frontiers*, 4(6), 681-691.
- Roberts, N. M., Rasbury, E. T., Parrish, R. R., Smith, C. J., Horstwood, M. S., & Condon, D. J. (2017). A calcite reference material for LA- ICP- MS U- Pb geochronology. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18(7), 2807-2814.
- Romer, R. L., & Lüders, V. (2006). Direct dating of hydrothermal W mineralization: U–Pb age for hübnerite (MnWO₄), Sweet Home Mine, Colorado. *Geochimica et cosmochimica acta*, 70(18), 4725-4733.
- Romer, R. L., & Kroner, U. (2016). Phanerozoic tin and tungsten mineralization—tectonic controls on the distribution of enriched protoliths and heat sources for crustal melting. *Gondwana Research*, 31, 60-95.
- Sharpe, R., Fayek, M., Quirt, D., & Jefferson, C. W. (2015). Geochronology and genesis of the Bong uranium deposit, Thelon Basin, Nunavut, Canada. *Economic Geology*, 110(7), 1759-1777.
- Sheldon, H. A., & Micklethwaite, S. (2007). Damage and permeability around faults: Implications for mineralization. *Geology*, 35(10), 903-906.
- Shen, P., Hattori, K., Pan, H., Jackson, S., & Seitmuratova, E. (2015). Oxidation condition and metal fertility of granitic magmas: zircon trace-element data from porphyry Cu deposits in the Central Asian Orogenic Belt. *Economic Geology*, 110(7), 1861-1878.
- Simons, B., Andersen, J. C., Shail, R. K., & Jenner, F. E. (2017). Fractionation of Li, Be, Ga, Nb, Ta, In, Sn, Sb, W and Bi in the peraluminous early permian Variscan granites of the Cornubian Batholith: Precursor processes to magmatic-hydrothermal mineralisation. *Lithos*, 278, 491-512.
- Sircombe, K. N., & Hazelton, M. L. (2004). Comparison of detrital zircon age distributions by kernel functional estimation. *Sedimentary Geology*, 171(1-4), 91-111.
- Skirrow, R. G., Mercadier, J., Armstrong, R., Kuske, T., & Deloule, E. (2016). The Ranger uranium deposit, northern Australia: Timing constraints, regional and ore-related alteration, and genetic implications for unconformity-related mineralisation. *Ore Geology Reviews*, 76, 463-503.
- Skirrow, R. G., Cross, A. J., Lecomte, A., & Mercadier, J. (2019). A shear-hosted Au-Cu-Bi metallogenic event at ~ 1660 Ma in the Tennant Creek goldfield (northern Australia) defined by in-situ monazite U-Pb-Th dating. *Precambrian Research*, 332, 105402.
- Southgate, P. N., Kyser, T. K., Scott, D. L., Large, R. R., Golding, S. D., & Polito, P. A. (2006). A basin system and fluid-flow analysis of the Zn-Pb-Ag Mount Isa-type deposits of northern Australia: Identifying metal source, basinal brine reservoirs, times of fluid expulsion, and organic matter reactions. *Economic Geology*, 101(6), 1103-1115.
- Spano, T. L., Simonetti, A., Balboni, E., Dorais, C., & Burns, P. C. (2017a). Trace element and U isotope analysis of uraninite and ore concentrate: applications for nuclear forensic investigations. *Applied Geochemistry*, 84, 277-285.
- Spano, T. L., Simonetti, A., Wheeler, T., Carpenter, G., Freet, D., Balboni, E., Dorais, C., & Burns, P. C. (2017b). A novel nuclear forensic tool involving deposit type normalized rare earth element signatures. *Terra Nova*, 29(5), 294-305.
- Tang, Y., Cui, K., Zheng, Z., Gao, J., Han, J., Yang, J., & Liu, L. (2020). LA-ICP-MS UPb geochronology of wolframite by combining NIST series and common lead-bearing MTM as the primary reference material: Implications for metallogenesis of South China. *Gondwana Research*.

- Tillberg, M., Drake, H., Zack, T., Kooijman, E., Whitehouse, M. J., & Åström, M. E. (2020). In situ Rb-Sr dating of slickenfibres in deep crystalline basement faults. *Scientific reports*, 10(1), 1-13.
- Turlin, F., Eglinger, A., Vanderhaeghe, O., André-Mayer, A. S., Poujol, M., Mercadier, J., & Bartlett, R. (2016). Synmetamorphic Cu remobilization during the Pan-African orogeny: Microstructural, petrological and geochronological data on the kyanite-micaschists hosting the Cu (-U) Lumwana deposit in the Western Zambian Copperbelt of the Lufilian belt. *Ore Geology Reviews*, 75, 52-75.
- Turner, W., Richards, J., Nesbitt, B., Muehlenbachs, K., & Biczok, J. (2001). Proterozoic low-sulfidation epithermal Au-Ag mineralization in the Mallery Lake area, Nunavut, Canada. *Mineralium Deposita*, 36(5), 442-457.
- USGS (2017). Minerals Yearbook – Tungsten, 23p
- Van Daele, J., Hulsbosch, N., Dewaele, S., Boiron, M.C., Piessens, K., Boyce, A. and Muchez, P., (2018). Mixing of magmatic-hydrothermal and metamorphic fluids and the origin of peribatholitic Sn vein-type deposits in Rwanda. *Ore Geology Reviews*, 101, pp.481-501.
- Von Quadt, A., Erni, M., Martinek, K., Moll, M., Peytcheva, I., & Heinrich, C. A. (2011). Zircon crystallization and the lifetimes of ore-forming magmatic-hydrothermal systems. *Geology*, 39(8), 731-734.
- Wainwright, A. J., Tosdal, R. M., Wooden, J. L., Mazdab, F. K., & Friedman, R. M. (2011). U-Pb (zircon) and geochemical constraints on the age, origin, and evolution of Paleozoic arc magmas in the Oyu Tolgoi porphyry Cu-Au district, southern Mongolia. *Gondwana Research*, 19(3), 764-787.
- Wang, K., Chi, G., Bethune, K. M., Li, Z., Blamey, N., Card, C., Potter, E.G., & Liu, Y. (2018). Fluid PTX characteristics and evidence for boiling in the formation of the Phoenix uranium deposit (Athabasca Basin, Canada): Implications for unconformity-related uranium mineralization mechanisms. *Ore Geology Reviews*, 101, 122-142.
- Weis, P., Driesner, T., & Heinrich, C. A. (2012). Porphyry-copper ore shells form at stable pressure-temperature fronts within dynamic fluid plumes. *Science*, 338(6114), 1613-1616.
- Wilkinson, J. J., Stoffell, B., Wilkinson, C. C., Jeffries, T. E., & Appold, M. S. (2009). Anomalously metal-rich fluids form hydrothermal ore deposits. *Science*, 323(5915), 764-767.
- Wilkinson, J. J. (2010). A review of fluid inclusion constraints on mineralization in the Irish ore field and implications for the genesis of sediment-hosted Zn-Pb deposits. *Economic Geology*, 105(2), 417-442.
- Yang, M., Yang, Y. H., Wu, S. T., Romer, R. L., Che, X. D., Zhao, Z. F., Li, W-S., Yang, J-Y., Wu, F6Y., Xie, L-W., Huang C., Zhang D., & Zhang, Y. (2020). Accurate and precise in situ U-Pb isotope dating of wolframite series minerals via LA-SF-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(10), 2191-2203.
- Yardley, B. W. (2009). The role of water in the evolution of the continental crust. *Journal of the Geological Society*, 166(4), 585-600.
- Yeo et Potter, 2010, Review of reducing mechanisms potentially involved in the formation of unconformity-type uranium deposits and their relevance for exploration. Summary of Investigations 2010, Volume 2, Saskatchewan Geological Survey, Misc. Rep. 2010-4.2, Paper A-12, 13p
- Zack, T., & Hogmalm, K. J. (2016). Laser ablation Rb/Sr dating by online chemical separation of Rb and Sr in an oxygen-filled reaction cell. *Chemical Geology*, 437, 120-133.
- Zhao, G., Sun, M., Wilde, S. A., & Li, S. (2004). A Paleo-Mesoproterozoic supercontinent: assembly, growth and breakup. *Earth-Science Reviews*, 67(1-2), 91-123.
- Zhang, R., Lehmann, B., Seltmann, R., Sun, W., & Li, C. (2017). Cassiterite U-Pb geochronology constrains magmatic-hydrothermal evolution in complex evolved granite systems: The classic Erzgebirge tin province (Saxony and Bohemia). *Geology*, 45(12), 1095-1098.
- Zhu, Z., Wang, R., Marignac, C., Cuney, M., Mercadier, J., Che, X., & Lespinasse, M. Y. (2018). A new style of rare metal granite with Nb-rich mica: The Early Cretaceous Huangshan rare-metal

granite suite, northeast Jiangxi Province, southeast China. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 103(10), 1530-1544.

Zhu, Z. Y., Wang, R. C., Marignac, C., Cuney, M., Mercadier, J., Che, X. D., Charles, N., & Lespinasse, M. (2019). Petrogenesis of Nb–(Ta) aplo-pegmatites and fine-grained granites from the Early Cretaceous Huangshan rare-metal granite suite, northeast Jiangxi Province, southeast China. *Lithos*, 346, 105150.