



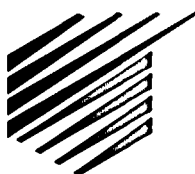
Mémento roches et minéraux industriels

Soufre

Y.M. Le Nindre
C. Desteucq

1000000000
- 0.001.2001
1000000000

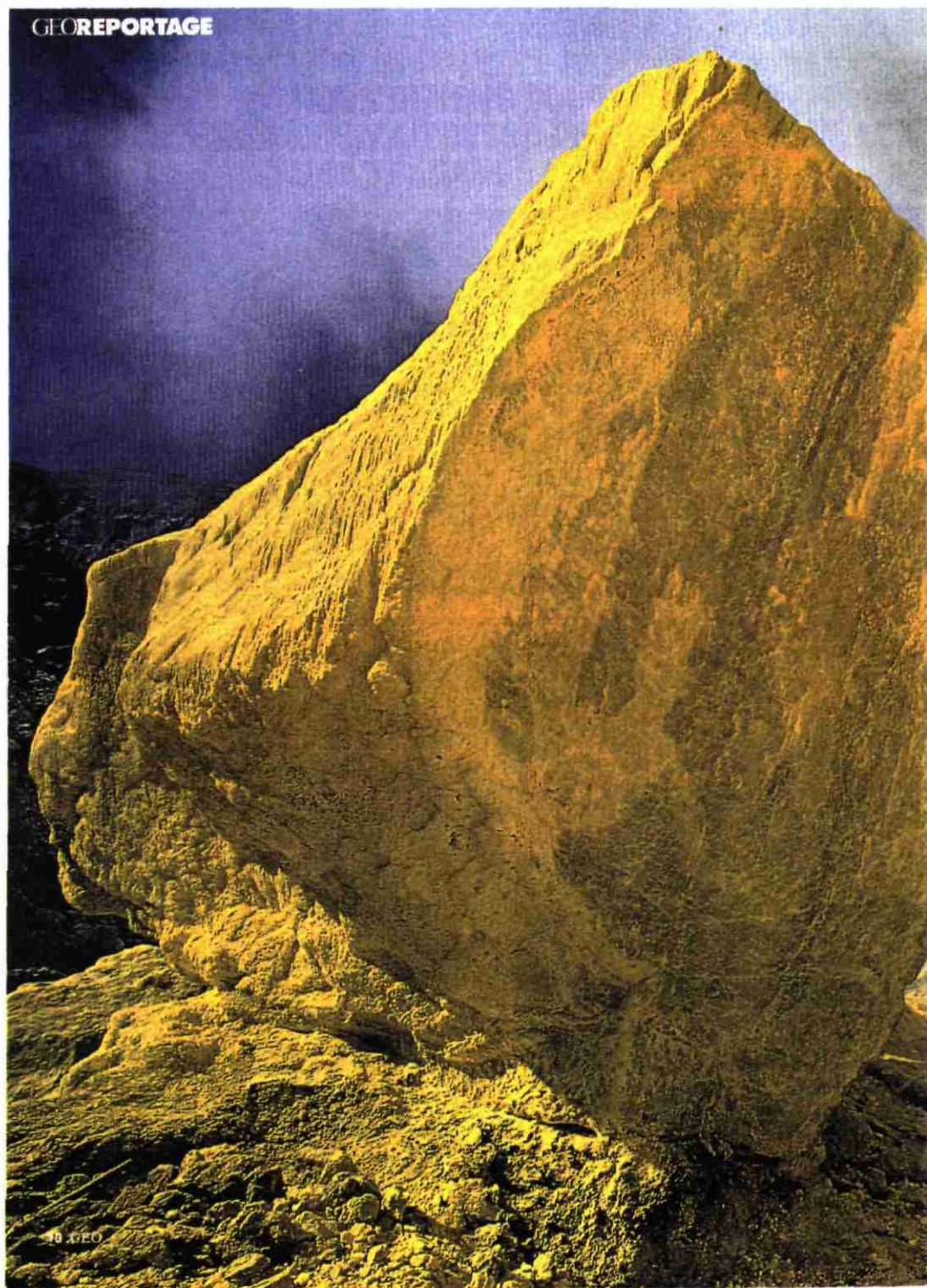
décembre 1992
R 36446



Ministère de l'Industrie
et du Commerce extérieur

Étude réalisée dans le cadre
des actions de Service public
du BRGM

BRGM
SERVICE GÉOLOGIQUE NATIONAL
Département Géologie
B.P. 6009 - 45060 Orléans Cedex 2 - France
Tél : (33) 38 64 34 34



Bloc de soufre volcanique du Kawah Ijen
(photo BOURSEILLET et DURIEUX, 1992)

AVANT-PROPOS

Le bilan réalisé à l'occasion de la rédaction de ce mémento s'appuie sur la compilation d'une abondante bibliographie. Il a été spontanément donné une place privilégiée aux aspects les plus proches de la géologie : sources et gîtologie du soufre, ainsi qu'aux données économiques. Plusieurs thèmes, touchant les processus génétiques, le traitement des hydrocarbures, les utilisations industrielles, jugés plus spécialisés, ont été volontairement traités de manière plus succincte.

Les matériaux de base de l'ouvrage proviennent en quasi totalité de données publiées, issues de plaquettes ou magazines divers (ELF, GEO), de monographies de gisements, de synthèses partielles ou de compilations antérieures (EDDAGDOUGUI et DESTEUCCQ, 1991 ; DESTEUCCQ *et al.*, 1992) faites avec la participation du BRGM, notamment pour la phase documentaire. La plupart des références sont tirées de la base de données PASCAL-GEODE-BRGM. Parmi les principaux travaux synthétiques sur les gisements, citons : KAPITONOV et SOKOLOV (1969) ; RUMICK *et al.* (1979) (types structuraux) ; KYLE et POSEY (1991) (cap-rocks), PAWLOWSKI *et al.* (1979, 1985) (Pologne) ; DAVIS et KIRKLAND (1970) (Rustler Springs) ; ESTIVAL et SCHNEEGANS (1935) (sud de la France). On pourra notamment se reporter à plusieurs ouvrages de référence : *Petroleum microbiology* (DAVIS, 1967) et *Physiology and geochemical activity of Thiobacilli* (SOKOLOVA et KARAVAIKO, 1968) pour les processus génétiques ; à "*Microbiological processes in the formation of sulfur deposits*" (IVANOV, 1964) pour les gîtes de l'ex-URSS, ainsi que *Mining Annual Review, Metals and Minerals* (annual review) et la revue *Sulphur*, pour les aspects économiques.

Une liste bibliographique riche en quelque 120 titres permet au lecteur qui le désire d'approfondir ses connaissances dans certains domaines. Certaines publications, d'origine russe ou polonaise notamment, étant difficiles à se procurer, nous les avons complétées par des références voisines avec leur identificateur PASCAL-GEODE-BRGM.

Au fil des huit chapitres, le lecteur est d'abord informé sur les différentes sources de soufre, la typologie et l'importance relative des gisements. Pénétrant un peu plus au cœur de la minéralisation, on en découvre les minéraux essentiels et les particularités géochimiques. Plusieurs exemples de gisements d'importance économique, sélectionnés pour leurs configurations différentes, sont ensuite décrits plus en détail. Enfin, un tableau de l'évolution du marché du soufre permet d'en apprécier l'importance industrielle.

RÉSUMÉ

Dans la série des Mémentos Roches et Minéraux Industriels, le fascicule consacré au soufre est plus spécialement orienté vers les aspects gîtologiques, peu connus et très variés, et l'économie de cette substance, assez universellement utilisée dans l'industrie.

Le soufre est un élément commun dans l'écorce terrestre, à la concentration de quelques centaines de grammes par tonne le plus souvent (BARIAND, CESBROND ET GEFFROY, 1978).

La principale source en est sa forme élémentaire : soufre natif ou *Brimstone*. Son exploitation, à partir de gisements parfois fort modestes remonte à la plus haute antiquité. Actuellement, il est extrait de plus en plus fréquemment des hydrocarbures ("gas sulphur" par exemple), mais il est également retiré de gisements sédimentaires, notamment sous forme liquéfiée (méthode Frasch). Le soufre est également associé à d'autres types de matière organique fossile : bitume, charbon, lignite, tourbe. L'émission classique par les volcans est notable (autour de 10 t/j pour un volcan productif) mais ne donne lieu qu'à des exploitations artisanales.

Les autres sources de soufre sont les gaz sulfureux, les sulfures de métaux de bases, les sulfates. L'extraction à partir des sulfates, bien que possible, n'est pas économique.

Les principaux ~~de~~ gîtes de soufre natif sont associés aux cap-rocks des dômes de sel ou à de grosses formations évaporitiques stratiformes.

Dans tous les cas, des processus hydro-biogéochimiques ont permis la réduction des sulfates en hydrogène sulfuré puis sa ré-oxydation ménagée en soufre. Les transformations subies par les sulfates, la formation d'une paragenèse minérale nouvelle, se traduisent aussi par une signature isotopique particulière, qui peut être mise à profit dans une prospection stratégique.

En marge des gros gisements et du soufre récupéré à partir des hydrocarbures, d'autres cas ont été décrits, en raison de leur intérêt gîtologique ou historique : les anciennes exploitations du Sud de la France ou de l'Espagne, l'exemple d'un volcan en Indonésie.

La production mondiale de soufre, toutes formes confondues est estimée à 56,65 Mt en 1991. Parmi celle-ci, le soufre élémentaire (brimstone) a totalisé 36,12 Mt dont 10,19 Mt pour le soufre d'origine minière (Frasch et autres méthodes). Le soufre récupéré des hydrocarbures représente 26,03 Mt dont 790 000 t pour le champ de Lacq en France. La pyrite a fourni en 1991 9,93 Mt d'équivalent-soufre.

Les principaux pays producteurs sont Le Canada, les USA, le Mexique, l'ex URSS, la Pologne, les Pays Arabes (Arabie Saoudite, Iraq), la Chine. La consommation mondiale est de 57,53 Mt. Les cours sont actuellement plutôt bas et risquent de le rester tant que la demande n'augmente pas.

SOMMAIRE

1 - SOURCES ET DÉBOUCHÉS DU SOUFRE	11
1.1 - Principales sources	11
1.1.1 - Le soufre élémentaire	11
1.1.2 - Les sulfures naturels	12
1.1.3 - Les gaz sulfureux	12
1.1.4 - Les sulfates	12
1.2 - Utilisation (Elf, 1983)	12
2 - TYPOLOGIE DES GISEMENTS DE SOUFRE NATIF	14
2.1 - Les gisements d'origine volcanique	14
2.1.1 - Gisements de sublimation	14
2.1.2 - Gisements d'imprégnation et de remplissage	14
2.1.3 - Gisements volcano-sédimentaires	15
2.1.4 - Gisements d'écoulement	15
2.2 - Les gisements de soufre natif d'origine biogénique	15
2.2.1 - Gisements bio-syngénétiques	15
2.2.2 - Les gisements bio-épigénétiques	17
2.3 - Les gisements thermogénétiques	22
3 - LA PARAGENÈSE MINÉRALE DES GISEMENTS DE SOUFRE	25
3.1 - Minéraux authigènes secondaires	25
3.1.1 - Minéraux principaux	25
3.1.2 - Minéraux accessoires	28
3.1.3 - Minéraux rares	29
3.2 - Constituants allogènes	30
3.3 - Comparaison des constituants spécifiques dans plusieurs gisements	30
3.4 - Conclusion : le soufre et sa paragenèse dans les cap-rocks	30
4 - LES ISOTOPES DU SOUFRE ET DU CARBONE	32
4.1 - Quelques rappels	32
4.2 - Sulfato-réduction et fractionnement isotopique	35
4.2.1 - Fractionnement isotopique du soufre	35

4.2.2 - Fractionnement isotopique du carbone	38
4.2.3 - Conclusion	39
5 - EXEMPLES DE GISEMENTS DE SOUFRE BIOGÉNIQUE	41
5.1 - Les provinces à soufre natif.....	41
5.2 - Les gisements de cap-rock, exemple de la Gulf Coast.....	41
5.2.1 - Contexte géologique	43
5.2.2 - Halocinèse et formation du cap-rock	45
5.2.3 - Les formations de cap-rock et les minéralisations associées	46
5.2.4 - Les hydrocarbures et le soufre	50
5.2.5 - L'exemple d'un cas : le dôme de Main Pass.....	51
5.3 - Les gisements de soufre de type stratiforme	52
5.3.1 - Les gisements de Sicile (Italie).....	52
5.3.2 - Les gisements Polonais	53
5.3.3 - Les gisements de Rustler Springs (Texas, USA)	59
5.4 - Les guides de prospection des gisements biogéniques.....	66
5.4.1 - Les conditions à réaliser.....	67
5.4.2 - Les mécanismes de concentration et d'altération	67
5.4.3 - Prospection directe et indirecte.....	68
6 - QUELQUES ANCIENNES MINES EN FRANCE ET EN ESPAGNE.....	70
6.1 - Le gisement de Malvesy (bassin de Narbonne).....	70
6.2 - Les mines du bassin oligocène d'Apt (Les Tapats et Saignon dans le Vaucluse)	71
6.3 - Les mines de soufre de Camions et des Accats (Bouches du Rhône).....	71
6.4 - Les mines de soufre du Bassin néogène de l'Andarax (Province d'Almeria, Espagne).....	71
7 - LE SOUFRE DES VOLCANS : LE KAWAH IJEN	75
7.1 - Le cadre géographique et géologique.....	75
7.2 - L'exploitation du soufre	75
7.3 - Le traitement et l'utilisation	78
7.4 - Les aspects économiques.....	78

8 - ECONOMIE.....	79
8.1 - Évolution de la production et de la consommation.....	79
8.1.1 - Production.....	79
8.1.2 - Consommation.....	79
8.2 - Principaux pays producteurs.....	83
8.2.1 - Les USA.....	83
8.2.2 - L'ex-URSS.....	83
8.2.3 - Le Canada.....	83
8.2.4 - La Pologne.....	85
8.2.5 - Les Pays arabes.....	85
8.3 - Le marché.....	85
8.4 - Importance économique du soufre pour les pays phosphatiers : cas du Maroc.....	88
8.5 - États de la production et de la consommation en 1992.....	88
8.5.1 - Les USA.....	88
8.5.2 - Le Canada.....	89
8.5.3 - La Chine.....	90
8.5.4 - La Pologne.....	90
8.5.5 - Le Mexique.....	91
8.5.6 - La France.....	91
8.5.7 - L'ex-URSS.....	92
8.5.8 - Le Brésil.....	92
8.5.9 - La Colombie.....	92
8.5.10 - Le Chili.....	92
8.6 - Le marché du soufre aujourd'hui.....	92
CONCLUSION.....	94
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	95

LISTE DES FIGURES

- Fig. 1 - Le soufre élémentaire extrait à Lacq par Elf-Aquitaine (photos A. DASTE et C. ETCHELECOU, SNEA(P)).
- Fig. 2 - Classification de quelques gisements de soufre natif selon leurs structures (d'après KAPITONOV et SOKOLOV ; 1969, RUCMICK *et al.*, 1979 ; NIEC, 1986).
- Fig. 3 a - Coupe transversale d'une portion de cap-rock du dôme de sel de Lake Washington (*in* H.V. HOWE et O.H. Mc GUIRT, 1936).
- Fig. 3 b - Coupe transversale du cap-rock du dôme de sel de Lake Washington (*in* H.V. HOWE et O.H. Mc GUIRT, 1936).
- Fig. 3 c - Coupe transversale NW-SE du cap-rock du dôme de sel de Jefferson Island (*in* O'DONNEL, 1935).

- Fig. 3 d - Coupe transversale N-S du cap-rock du dôme de sel de Jefferson Island (*in* O'DONNEL, 1935).
- Fig. 4 - Coupes lithologiques schématisques de gîtes de soufre natif du bassin ciscarpatique (d'après SOKOLOV, 1958).
- Fig. 5 - Répartition des gisements de soufre natif du bassin ciscarpatique en fonction des éléments géostructuraux majeurs (d'après la carte tectonique de l'ex-URSS, 1952 *in* SOKOLOV, 1958).
- Fig. 6 - Répartition des gisements de soufre natif en Asie centrale en fonction des éléments géostructuraux (MURATOV, 1946 *in* SOKOLOV, 1958).
- Fig. 7 - Courbe d'évolution du $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates en fonction des temps géologiques. *In* CLAYPOOL *et al.*, 1980.
- Fig. 8 - Courbe d'évolution de $\delta^{13}\text{C}$ en fonction des temps géologiques (POMEROL et RENARD, 1987).
- Fig. 9 - Distribution isotopique du soufre 34 dans la nature (THODE *et al.*, 1949).
- Fig. 10 - Composition isotopique du S des sulfates (d'après NIEC, 1990).
- Fig. 11 - Variations de $\delta^{34}\text{S}$ et augmentation de la concentration en S avec la profondeur dans les sédiments marins actuels (d'après HARTMANN et NIELSEN, 1969, *in* NIELSEN, 1979).
- Fig. 12 - Diagramme de fractionnement $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{34}\text{S}$ des minéraux des gisements de soufre natif (d'après HALAS, 1987, complété par DESTEUCQ et EDDAGDOUGUI, 1991).
- Fig. 13 - Composition isotopique de $\delta^{13}\text{C}$ (‰) des carbonates (d'après NIEC, 1990).
- Fig. 14 - Les deux modèles génétiques de gisements de soufre aux USA. (d'après RUCKMICK *et al.*, 1979).
- Fig. 15 - Carte de répartition des dômes de sel de la Gulf Coast (USA) (d'après MARTIN, 1978 et POSEY et KYLE, 1988).
- Fig. 16 - Coupe schématique, NW-SE, du bassin de la Gulf Coast (d'après SALVADOR et BUFLER (1982) *in* KYLE *et al.*, 1987).
- Fig. 17 - Stratigraphie d'une séquence au Jurassique supérieur : la Smackover Formation (d'après AKIN et GRAVES, 1969).
- Fig. 18 - Coupe schématique de la partie supérieure d'un diapir de la Gulf Coast montrant une séquence idéale de lithofaciès (d'après POSEY et KYLE, 1988).

- Fig. 19 - Localisation et forme des gisements de soufre au sein de cap-rocks de la Gulf Coast (*in* NIEC, 1986 b).
- Fig. 20 - Structures géologiques de dépôts de soufre de cap-rock de la Gulf Coast. (SENI, 1987, *in* KYLE et POSEY, 1991).
- Fig. 21 - Coupe transversale du dôme de Main Pass (USA).
- Fig. 22 - Extension des dépôts miocènes de l'avant fosse précarpatique.
- Fig. 23 - Coupe schématique A-A' de l'avant fosse précarpatique.
- Fig. 24 - Coupe géologique transversale d'un gisement de soufre natif.
- Fig. 25 - Carte de localisation du district à soufre de Rustler Springs et de Pokorny Ranch (d'après DAVIS et KIRKLAND, 1970).
- Fig. 26 - El Capitan : un exemple classique de transition récif-bassin dans le Permien des Gadalupe Mountains (Texas-Nouveau Mexique - Photo de P.A. SCHOLLE, 1992).
- Fig. 27 - Coupe schématique transversale E-W du district de Rustler Springs des montagnes Delaware à la vallée de la Pecos River (D'après DAVIS et KIRKLAND, 1970)
- Fig. 28 - Carte géologique générale du district à soufre de Rustler Springs (région de Culberson et Reeves, Texas). D'après DAVIS et KIRKLAND, 1970.
- Fig. 29 - Le Bassin néogène de l'Andarax (d'après CHAPEL, *in* MONTENAT édit., 1990).
- Fig. 30 - Carte de localisation du Kawah Ijen (d'après les cartes à 1/500 000 Jawa Timur, PT STARNICO et PT BEMBINA, 1986, Jakarta, Indonésie).
- Fig. 31 - Dans le cratère du Kawah Ijen (photo BOURSEILLER et DURIEUX, 1992).
- Fig. 32 et 33 - Production mondiale de soufre. Evolution lors de la dernière décennie.
- Fig. 34 - Consommation mondiale de soufre.
- Fig. 35 - Consommation et production mondiales comparées de la dernière décennie.
- Fig. 36 - Evolution des prix du soufre.

LISTE DES TABLEAUX

- Tabl. 1 - Classification des gisements de soufre natif d'origine biogénique (NIEC, 1986).
- Tabl. 2 - Composition minéralogique de quelques gisements de soufre d'après (1) SOKOLOV, 1958 ; (2) PAWLOWSKI *et al.*, 1979 ; (3) IVANOV *et al.*, 1971 ; (4) SAMARKIN *et al.* 1981 ; (5) TAYLOR, 1938 ; (6) ROUVEYROL, 1970 et DESSAU *et al.* 1962.
- Tabl. 3 - Variations isotopiques de $\delta^{34}\text{S}$ et de $\delta^{13}\text{C}$ de certains gisements de type cap-rock [(1) d'après DAVIS et KIRKLAND, 1979 et (2) d'après IVANOV *et al.*, 1971].
- Tabl. 4 - Caractéristiques géologiques et importance économique des principaux dômes de sel de la Gulf Coast (d'après KYLE et POSEY, 1991).
- Tabl. 5 - Différents guides indirects de prospection de gisements de soufre biogénique (d'après NIEC, 1986).
- Tabl. 6 - Evolution de la production et de la consommation mondiale de soufre durant la dernière décennie (* voir la mise à jour 1990-1991 dans le texte).
- Tabl. 7 - Production de soufre par pays, de 1987 à 1990 et classement 1990 (d'après SULPHUR, n° 216, 1991).
- Tabl. 8 - Évolution des importations de soufre au Maroc depuis 1983.
- Tabl. 9 - Le soufre en France en 1991 (ELF-AQUITAINE, 1992).

1 - SOURCES ET DÉBOUCHÉS DU SOUFRE

1.1 - PRINCIPALES SOURCES

Suivant l'aspect sous lequel il peut être exploité on distingue les sources suivantes.

1.1.1 - Le soufre élémentaire

Il est obtenu par exploitation minière traditionnelle (URSS, Chine et Pologne), par liquéfaction (soufre "Frasch"; USA, Pologne, URSS, Iraq, Mexique), ou par divers procédés de récupération, en particulier par traitement du gaz naturel lorsqu'il contient de l'hydrogène sulfuré (Canada, USA, Mexique, France, Iran) et par raffinage du pétrole brut (USA, Pays du Moyen Orient, Venezuela et ex-URSS). C'est la source principale : elle représente 65% de la production mondiale. Elf-Aquitaine a développé de nombreux procédés, couverts par des brevets et des licences d'exploitation, pour le traitement du gaz du champ de Lacq dans le Sud-Ouest de la France (fig. 1). Le perfectionnement le plus récent concerne l'utilisation d'une amine activée qui réduit de manière significative la quantité d'énergie demandée pour l'extraction du H_2S et du CO_2 .



Fig. 1 - Le soufre élémentaire extrait à Lacq par Elf-Aquitaine (photos A. DASTE et C. ETCHELECOU, SNEA(P)).

1.1.2 - Les sulfures naturels

Les sulfures métalliques, largement distribués dans le monde, ont été depuis toujours une importante source de soufre; les plus utilisés sont la pyrite et parfois la pyrrhotite (ex-URSS, Espagne, Portugal, Suède, Norvège). Les sulfures métalliques donnent par grillage, de l'anhydrite sulfureux, qui est ensuite transformé en acide sulfurique (345 kg d'équivalent S pour 1 t d'acide sulfurique).

1.1.3 - Les gaz sulfureux

Le soufre peut être également récupéré à partir des gaz brûlés durant le processus de fonte de certains minerais de cuivre, plomb et zinc (USA, Allemagne), par épuration des gaz de cokeries ou encore à partir des fumées de centrales thermiques consommant des combustibles solides.

1.1.4 - Les sulfates

L'abondance et la vaste répartition des dépôts sulfatés, aussi bien dans l'espace que dans le temps (Permien, Trias, Jurassique, Miocène) en font la plus grande réserve de soufre dans le monde.

Le soufre peut être extrait de l'anhydrite par le procédé Müller-Khune utilisant un mélange d'anhydrite + argile + sable + coke. Celui-ci est ensuite grillé dans des fours rotatifs. Le CaSO_4 est réduit en chaux qui se combine avec l'argile pour former un ciment "clinker" avec libération de gaz contenant plus de 9 % de SO_2 . Ce dernier, purifié, servira à la fabrication d'acide sulfurique. Un mélange initial de 1,7 t permet de produire 1 t d' H_2SO_4 et 0,95t de ciment "clinker" (HARBEN, 1986).

Pratiquement, cette source de soufre est peu utilisée en raison des investissements nécessaires et du coût de l'exploitation. De ce fait, elle ne contribue que pour 5 % à la production mondiale.

1.2 - UTILISATION (ELF, 1983)

Le soufre joue un rôle très important dans l'industrie chimique. Il intervient dans l'élaboration d'environ 60 % des produits industriels. Plus de 85 % de la production totale de soufre, sous toutes ses formes, est utilisé à la fabrication d'acide sulfurique, dont plus de 50 % par l'industrie des engrais phosphatés. Viennent ensuite l'industrie des peintures et l'industrie métallurgique (décapant).

Le soufre est également utilisé sous forme :

- de sulfure de carbone (CS_2) dans l'industrie des textiles artificiels (rayonne) ;
- de bisulfite de calcium et de sodium (pâte à papier) ;
- de soufre élémentaire trituré, utilisé dans la lutte contre l'oïdium en viticulture et en arboriculture, ainsi que dans l'industrie du caoutchouc.

Connu de longue date pour ses effets thérapeutiques en dermatologie, il est également employé en rhumatologie ainsi que dans l'industrie pharmaceutique.

De nouvelles utilisations du soufre ont été mises au point ces dernières années. Il s'agit :

- de bitumes spéciaux pour le revêtement des chaussées qui possèdent une plus grande résistance aux températures extrêmes, utilisés notamment dans les états du Golfe ;
- de bétons spéciaux à durcissement prompt qui montrent une grande résistance à la corrosion, notamment dans des environnements acides et sursalés (Pennzoil Company).

2 - TYPOLOGIE DES GISEMENTS DE SOUFRE NATIF

Les gisements de soufre natif se trouvent le plus fréquemment dans deux environnements géologiques différents : les zones volcaniques et les bassins sédimentaires à hydrocarbures.

En dehors de son contexte géologique, il est possible de reconnaître l'origine du soufre par sa composition isotopique (NIELSEN, 1979) : par les choix des standards utilisés, le S d'origine exhalative possède un $\delta^{34}\text{S}$ proche de zéro. En contexte sédimentaire, les fractionnements subis, notamment au cours du cycle biogéochimique, induisent des compositions diverses.

2.1 - LES GISEMENTS D'ORIGINE VOLCANIQUE

Ils se localisent tout autour de la ceinture péripacifique (Indonésie, Japon, ex-URSS, Amérique du Sud, Amérique centrale et Mexique).

La plupart de ces gisements sont relativement petits, ne dépassant guère 3 Mt (NIEC, 1986 ; KAPITONOV et SOKOLOV, 1969).

Ils résultent de l'oxydation de l' H_2S contenu dans les gaz fumerolliens (solfatares) et des eaux volcaniques chaudes et acides, riches en soufre. Cette oxydation peut avoir lieu soit par SO_2 ou O_2 contenu dans les gaz volcaniques, soit par l'oxygène de l'air.

Selon le mode d'accumulation du soufre, ces gisements ont été subdivisés en plusieurs classes (NIEC, 1986 ; KAPITONOV et SOKOLOV, 1969).

2.1.1 - Gisements de sublimation

Ils sont limités à la bouche des fumerolles ou solfatares (le soufre se présente sous forme de couches ou en remplissage de fissures et de cavernes). On les trouve seulement dans les volcans actuels, car ils sont facilement érodés. Les réserves sont limitées (environ 10 000 à 20 000 t). Dans certains cas, le soufre peut être exploité directement à partir des gaz volcaniques, en les faisant cheminer à travers des tunnels ou des galeries. Au cours du trajet, le S se dépose sur les parois.

2.1.2 - Gisements d'imprégnation et de remplissage

Ils résultent de dépôts à partir d'eaux chaudes et acides, riches en gaz sulfureux. Ils sont souvent disposés linéairement le long de zones de fractures. On en connaît des exemples en Italie, en Turquie, en Colombie ; c'est aussi le cas du gisement de Matsua au Japon dont les réserves ont été estimées à 60 Mt.

2.1.3 - Gisements volcano-sédimentaires

Ils sont formés essentiellement dans les lacs des cratères, nourris par des sources chaudes, riches en gaz sulfureux. Les réserves peuvent aller de 100 000 t à quelques millions de tonnes avec une teneur de quelques pour-cent à 80 %.

2.1.4 - Gisements d'écoulement

Ils résultent de l'écoulement de soufre fondu en surface, qui se dépose sur les parois du volcan. Les réserves ne dépassent jamais 100 000 t.

2.2 - LES GISEMENTS DE SOUFRE NATIF D'ORIGINE BIOGÉNIQUE

Selon les conditions de genèse, les auteurs distinguent par convention les gisements bio-syngénétiques et bio-épigénétiques (tabl. 1 d'après NIEC, 1986). Pour mieux connaître ce type de gisement on se reportera notamment à IVANOV (1964).

2.2.1 - Gisements bio-syngénétiques

Selon IVANOV (1964), les principaux caractères pour identifier les gisements bio-syngénétiques sont :

- un horizon stratigraphique bien défini ;
- un certain faciès lithologique ;
- l'absence d'hydrocarbures dans le gisement.

Les gisements biosyngénétiques sont des gisements synsédimentaires et résultent de la réduction bactérienne de SO_4 en H_2S et de l'oxydation de ce dernier en soufre natif, par des eaux oxygénées. Les réactions se déroulent dans un environnement lagunaire ou évaporitique, parfois même lacustre, en milieu restreint euxinique. Le carbone de la calcite secondaire qui peut se former proviendrait ici de la fermentation des matières organiques autochtones incorporées au sédiment.

NIEC (1986) distingue les gisements authigènes et allogènes :

- a) - Gisements bio-syngénétiques authigènes : le sulfure d'hydrogène généré dans le bassin sédimentaire par réduction des sulfates ou dégradation de la matière organique peut être oxydé sur place. Le soufre qui en résulte ne présente aucun intérêt économique (ex : Lacs Eyre au sud de l'Australie, Checkur-Kayash et Krasnove Isle au sud-est de l'Asie).

L'exemple le plus explicite est celui des côtes de la baie du Bengale. Pendant la période d'inondation annuelle (6 mois par an), la réduction des sulfates de l'eau de mer par les bactéries, en présence de matière organique (sol riche en matière organique) produit du sulfure d'hydrogène. Pendant la période régressive, l' H_2S est oxydé en soufre (BUTLIN et POSTGATE, 1954) ;

TYPE			RESERVES DE SOUFRE en t	EXEMPLES	MODE DE FORMATION
BIOGÉNÉTIQUE	AUTHIGÈNE	CAP ROCK	Petits à Grands (sup à $n 10^7$)	Sud Texas, Louisiane (USA), Jaltipan(Mexique) et autres.	Remplacement du gypse par des calcaires caverneux contenant du soufre formé par réduction du gypse en présence d'hydrocarbures, sous l'action de bactéries et oxydation de l'H ₂ S ainsi formé.
		STRATI-FORME	de très petits à extrêmement grands (sup à $n 10^8$)	Avant fosse carpatique (Pologne et URSS), Mishraq (Iraq), Rustler Springs (USA).	
	ALLOGÈNE	EN PROFON-DEUR	très petits ($n 10^6$)	Kara - Kum (URSS)	Précipitation du soufre dans la roche poreuse ou fracturée à la suite de l'oxydation de l'H ₂ S généré en dehors du gisement.
		EN SURFACE	minéralogique	commun	oxydation d'H ₂ S à la sortie de la source
BIOSYNGÉNÉTIQUE	ALLOGÈNE	Minéralogique		Sulphur Lake (URSS)	Oxydation d'H ₂ S produit en dehors du bassin sédimentaire et transporté vers celui-ci par les eaux souterraines
	AUTHIGÈNE	Minéralogique		Lake Eyre (Australie)	Oxydation de l'H ₂ S généré dans le bassin sédimentaire par réduction des sulfates ou dégradation de la matière organique.

Tabl. 1 - Classification des gisements de soufre natif d'origine biogénique (NIEC, 1986).

- b) - **Gisements bio-syngénétiques allogènes** : le sulfure d'hydrogène a été généré en dehors du bassin (sulfate ou sulfure), véhiculé par les eaux souterraines puis oxydé en soufre élémentaire. Ce dernier, ne forme que des curiosités minéralogiques (ex : Sulfur Lake en ex-URSS).

2.2.2 - Les gisements bio-épigénétiques

Ils résultent de remplacements post sédimentaires de l'anhydrite ou du gypse par de la calcite et du soufre. Ces remplacements bio-épigénétiques ont lieu lorsque les hydrocarbures (type paraffinique), les bactéries sulfato-réductrices et sulfato-oxydantes (genres *Desulfovibrio* et *Thiobacillus*) et les eaux oxygénées peuvent pénétrer les couches sulfatées et y résider suffisamment longtemps.

En plus de ces facteurs chimiques et biologiques, la formation des gisements de soufre natif bio-épigénétiques nécessite également des contrôles lithologiques et structuraux. D'après leurs structures, ils peuvent être classés en plusieurs types (fig. 2, d'après NIEC, 1986 ; KAPITONOV et SOKOLOV, 1969 ; RUCKMICK *et al.*, 1979) .

Si les phénomènes de sulfato-réduction, aboutissant à la formation d' H_2S , et d'oxydation de ce dernier en soufre élémentaire ont lieu sur place (même roche hôte), on aura des gisements bio-épigénétiques authigènes. Dans le cas contraire, on parlera de gisements bio-épigénétiques allogènes.

a) - *Gisements bio-épigénétiques allogènes*

C'est le cas des sources sulfureuses. Ils sont appelés également gisements d'infiltration (KAPITONOV et SOKOLOV, 1969). Les eaux d'infiltration sont enrichies en H_2S , le plus souvent à partir de la décomposition de sulfates situés sur leur trajet. Le sulfure d'hydrogène, véhiculé par les eaux souterraines est oxydé ultérieurement en soufre natif.

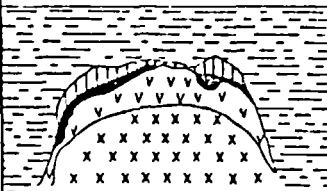
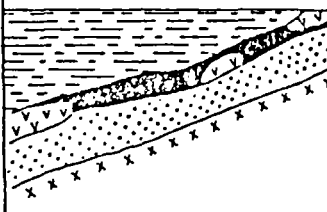
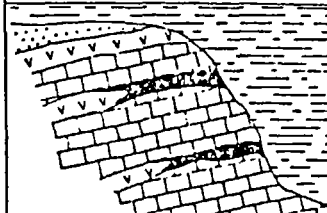
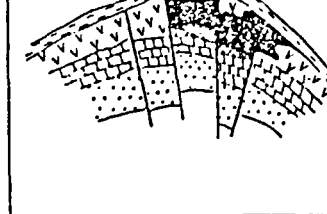
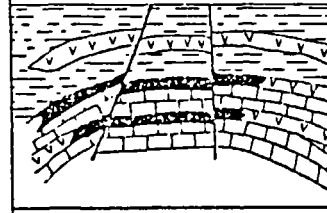
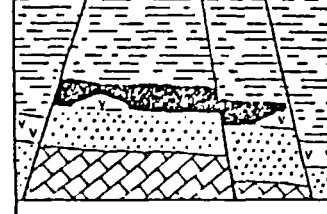
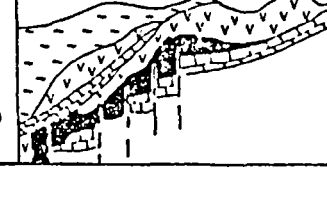
Dans cette classe de gisements, trois types peuvent être distingués (KAPITONOV ET SOKOLOV, 1969 ; NIEC, 1986).

Les gisements formés au sein des aquifères

9 Ils sont dits "gisements d'infiltration sédimentaires" (KAPITONOV et SOKOLOV, 1969). Ils résultent de la précipitation de soufre comme ciment dans des aquifères d'eaux sulfureuses (gréseux par exemple) sous l'action d'eaux de surface. La source d'hydrogène sulfuré se situe à l'extérieur de l'aquifère. Ce cas est bien analysé dans le gîte de Kara Kum (ex-URSS, IVANOV, 1964).

Les gisements de remplissage et de substitution

Le soufre précipite à partir d'eaux sulfureuses circulant au sein de roches sulfato-carbonatées. L'interaction eaux-roche peut donner lieu à la formation de minéraux secondaires tels que calcite, gypse, alun. Ce type, défini par KAPITONOV et SOKOLOV (1969), correspond à des

CAP-ROCK E M R O F I T A R T S		Cap rock	Texas louisiane U S A
		Monoclinal	Piaseczno Machow pologne
		Discordance ou ravinement	Région de volga U R S S
		Anticlinal faille et érodé	Shor _ Su U R S S
		Anticlinal faille non érodé	Mishraq Iraq
		Horsts	Basznio pologne
		et Semi _ Grabeen	Gaurdok U R S S

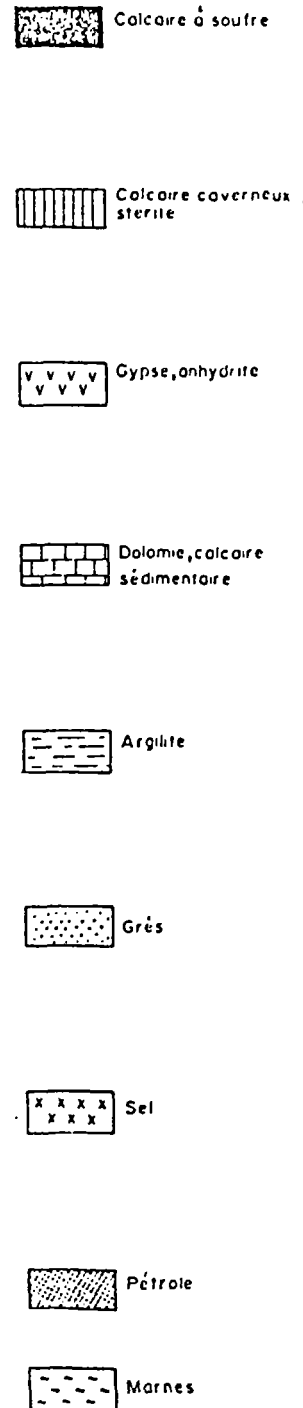


Fig. 2 - Classification de quelques gisements de soufre natif selon leurs structures (d'après KAPITONOV et SOKOLOV ; 1969, RUCMICK *et al.*, 1979 ; NIEC, 1986), compilé par EDDAGDOUGUI et DESTEUCC (1991).

gisements de moyenne importance comme Albours en Afghanistan, et quelques exemples en ex-URSS. Selon d'autres auteurs, ces remplacements interviennent aussi bien dans des aquifères profonds que dans des nappes superficielles.

Les gisements des sources sulfureuses en surface

Ils se forment par oxydation du sulfure d'hydrogène en soufre élémentaire à l'émergence des sources thermominérales, et ne présentent qu'un intérêt minéralogique. Ces types d'occurrences sont peu fréquentes et se trouvent au nord du Kowcaz (gorges de Troussovique, ex-URSS), au Mexique et autres régions.

b) - Gisements bio-épigénétiques authigènes

Tous les gisements de soufre natif économiquement important sont d'origine bio-épigénétique authigène, où la réduction des sulfates fournissant l' H_2S , et l'oxydation de ce dernier en S élémentaire, se sont déroulées sur place, *in situ*.

La présence d'hydrocarbures facilement biodégradables (légers et paraffiniques) et l'intervention des bactéries sulfato-réductrices sont les deux facteurs qui contrôlent, dans ce cas, la transformation post-sédimentaire de l'anhydrite ou du gypse en sulfure d'hydrogène. L'oxydation du S^{-2} en S^0 est également facilitée par l'action de bactéries sulfo-oxydantes.

Le remplacement du gypse par un calcaire secondaire et du soufre s'accompagnent d'une réduction de volume qui peut atteindre 48 % dans les calcaires stériles (sans soufre) et de l'ordre de 18 % dans les calcaires contenant du soufre (PAWLOWSKI, 1968-1980).

Les gisements bio-épigénétiques authigènes se répartissent en deux types géologiques différents : le type "cap-rock" et le type stratiforme (tabl. 1).

Les gisements de cap-rock

Par définition, ils sont liés à des dômes de sel. Sur les 329 diapirs de la zone côtière au nord du Mexique, 24 sont minéralisés. Dans la partie sud de l'isthme de Tehuantepec au sud-est du Mexique, quatre diapirs seulement sur 41 sont minéralisés en S ; sur la Gulf Coast où le phénomène diapirique s'étend du Rio Grande à l'ouest au delà de la Pearl River à l'est, 68 sur les 186 dômes de sel comportent un cap-rock contenant du soufre natif, 53 dans la partie sud et 15 dans la partie nord.

Tous ces dômes sont très analogues à ceux du Mexique, de Birmanie, de Russie, de Roumanie, d'Afrique du Nord, et apparemment leurs cap-rocks semblent être très proches sinon sensiblement identiques. Les principales différences tiennent dans la grande diversité en minéraux résiduels et la teneur relativement faible en anhydrite saccharoïde, typiques des amas de la Gulf Coast et les formes des diapirs qui dépendent de l'histoire tectonique régionale et locale.

Les formations salifères des diapirs à soufre sont de tous âges : Permien à Jurassique sur le pourtour du Golfe du Mexique, Pré-Carbonifère à Carbonifère pour le dôme de Romny, situé

dans le bassin de Dniepr-Donetz (SHAT-SKII, 1931 ; KOSYGIN, 1946 ; KOSYGIN et BLANK, 1958), et enfin d'âge permien inférieur "kounourin" pour le dôme de sel de Berymyannyi (SAMARRKIN *et al.*, 1983). Après leurs dépôts, elles subissent un enfouissement considérable au cours de la subsidence. La profondeur d'enfouissement originelle des masses de sel peut atteindre 6 000 à 15 000 m. Elle est estimée à une valeur comprise entre 3 600 et 4 600 m dans la partie septentrionale de la Louisiane, alors qu'au sud de cette même région, elle atteint plus de 9 000 m (HOWE et RUSSEL, 1935 ; DEGOLYER, 1925 ; ESCHER et KUENEN, 1929 ; BARTON, 1933 ; NETTLETON, 1934). Par l'effet de la surcharge sédimentaire, de l'épaisseur des masses de sel (au moins 100 à 200 m), de phénomènes de pentes (quelques degrés), ces masses de sel fluent vers le haut (halocinèse). Le processus diapirique peut être également lié à des phénomènes tectoniques.

La dissolution du sel dans la partie sommitale du dôme a lieu lorsque celui-ci atteint un aquifère. Les résidus insolubles du sel se concentrent pour former le "cap-rock". Le développement du cap-rock contenant le soufre à Challenger Knoll (DAVIS et KIRKLAND, 1979) suggère que certains cap-rocks de la Gulf Coast puissent se former près du plancher océanique à la suite de dissolutions par l'eau de mer ; ce sont des formes d'extension limitée. Les cap-rocks très étendus et très développés sont le résultat de la dissolution des dômes de sel relativement près de la surface par les eaux souterraines (Drakes, Winnfield, Pin Prairie, Lake Washington, Block Bayou et Sulfur Hill, Boling Bryan, Mound Hockley, Hoskins Mound, long Point et Spindetop). La profondeur très variable des cap-rocks qui se situe généralement ici entre 90 et 690 m dépend :

- des mouvements ascendants du sel ;
- de la nature des dissolutions à l'apex du sel ;
- du mode de dépôts et d'érosion des sédiments sus-jacents.

Les formes des cap-rocks peuvent être très variables. Classiquement, ce sont des lentilles dont la partie la plus épaisse correspond à l'apex du dôme de sel (fig. 3a). Cependant, certains dômes font exception (Choctow, Darrow, et Gueydon). Le cap-rock peut couvrir entièrement la surface du dôme de sel (fig. 3b), voire s'étendre au-delà des flancs à des profondeurs importantes, par exemple : lac Washington, Calcasieu Lake, Old Hack Berry et autres dômes de sel (fig. 3c). Cependant, dans certains cas, il se développe uniquement au-dessus d'une partie de la zone supérieure du dôme de sel comme à Jefferson Island, Belle Isle, Côte blanche, New Iberia et White Castle (fig. 3d). Ces formes variables dépendent de l'environnement géologique. Des collapses (LAHEE, 1931 et GOLDMAN, 1931), affaissements considérables, peuvent résulter du phénomène de subsidence (exemple à Sulfur et Big Hill, au Texas) ou de la dissolution des sulfates par les eaux souterraines.

Gisements stratiformes

Ils se localisent surtout dans les bassins à épisodes évaporitiques, marins ou lagunaires, également productifs en hydrocarbures (VERENADSKI, 1910), et sont généralement enfouis à des profondeurs de 500 à 800 m (GAJDIN, 1983). Les évaporites, essentiellement des sulfates, sont épaisses et continues, d'âge variable : Permien supérieur pour les gisements de Genzdek et ceux du Dagestan, Paléogène pour ceux d'Asie centrale, Miocène pour l'avant-fosse carpatique qui s'étend de l'Ukraine à l'est jusqu'en Autriche à l'ouest, et enfin d'âge pliocène pour la Turkménie occidentale. Dans ces exemples, les évaporites, notamment permien et miocènes,

Légende : en jaune : sables et argiles à ciment de calcite ; en bleu clair : zone à calcite ; en bleu foncé : zone à gypse ; en vert : zone de transition ; en violet : zone à anhydrite ; en rouge : sel. Echelle en pieds.

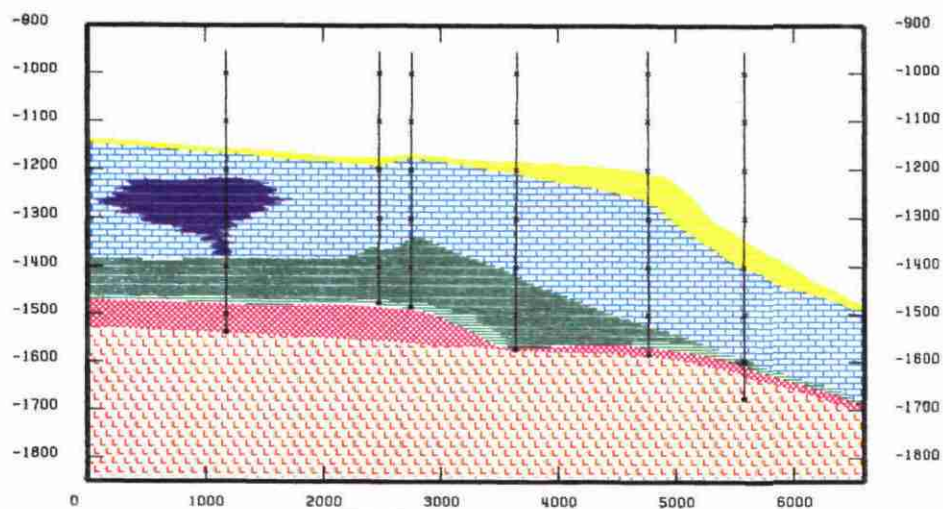


Fig. 3 a - Coupe transversale d'une portion de cap-rock du dôme de sel de Lake Washington (d'après H.V. HOWE et O.H. Mc GUIRT, 1936).

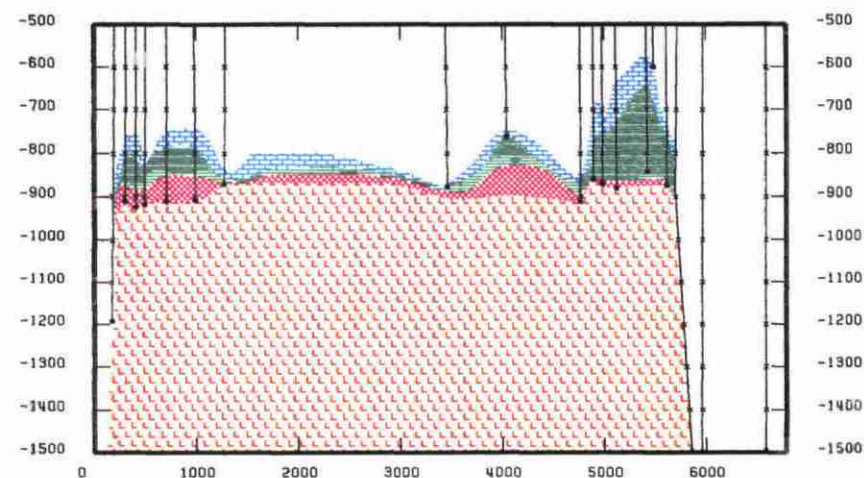


Fig. 3 b - Coupe transversale du cap-rock du dôme de sel de Lake Washington (d'après H.V. HOWE et O.H. Mc GUIRT, 1936).

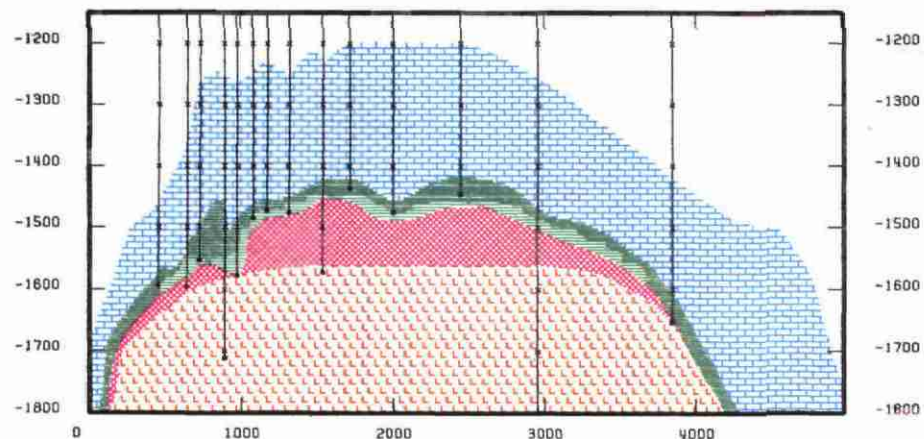


Fig. 3 c - Coupe transversale NW-SE du cap-rock du dôme de sel de Jefferson Island (d'après O'DONNEL, 1935).

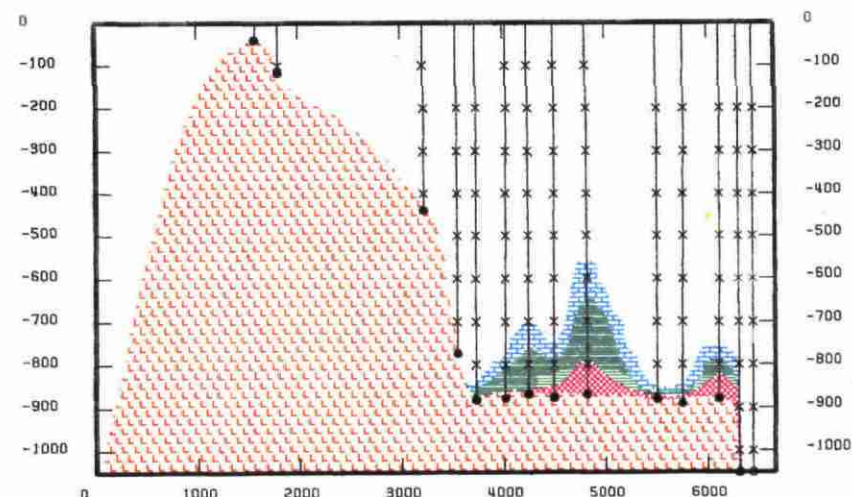


Fig. 3 d - Coupe transversale N-S du cap-rock du dôme de sel de Jefferson Island (d'après O'DONNEL, 1935).

sont recouvertes par des sédiments argileux ou marneux déposés au cours des cycles orogéniques respectivement hercynien et alpin (SOKOLOV, 1958).

Les trois principaux facteurs lithologiques communs à tous les gisements de soufre stratiforme (fig. 2 et 4) sont les suivants :

- présence, au toit, de dépôts argilo-marneux, ayant joué le rôle de couverture étanche vis-à-vis de l'H₂S ;
- présence d'une couche sulfatée continue et épaisse, qui constitue le stock naturel de soufre ;
- présence, au mur, de couches perméables : sables, grès, silts, calcaires fissurés et caverneux, susceptibles de jouer le rôle d'une roche magasin pour les hydrocarbures.

En plus de ces caractéristiques lithologiques, contrôlant la formation du soufre natif, s'ajoutent des facteurs structuraux locaux (failles, plis anticlinaux, discordances) et régionaux, qui déterminent la répartition géographique des gisements de soufre natif dans le monde. En effet, plus de 20 gisements de l'Eurasie sont formés suivant un système de flancs artésiens situés à la limite entre la dépression ciscarpatique et la zone soulevée des plates-formes précambrienne à l'ouest et hercynienne au nord (fig. 5, d'après GAJDIN, 1983).

En Asie centrale (fig. 6), les gisements se répartissent le long de limites tectoniques marquées par des soulèvements et des affaissements (MURATOV, 1946). Les gisements de Shor-Su, Shangy Tash et autres se localisent entre la cuvette de Fergana et la bordure paléozoïque exhaussée. A la périphérie de la cuvette de Surk-Kan, se trouvent les gisements de Jhno-Tadzhik (Tujun-Tan, Ietym-Tan etc.). Entre les horsts hercyniens et les zones adjacentes abaissées d'ex-URSS se répartissent les gisements de Gaourdak. Les gisements de Kara-Kum sont rattachés à une zone commune au plateau de Zaunguz et à la synéclyse d'Urgouz.

2.3 - LES GISEMENTS THERMOGÉNÉTIQUES

La sulfato-réduction, qui ne fait pas intervenir de micro-organismes est ici purement chimique et s'effectue à haute température (> 250 °C) en présence de matière organique comme agent réducteur (TOLAND, 1960 ; DHANNOUN et FYFE, 1972 ; KIYOSU, 1980 *in* TRUDINGER, 1981 ; NIELSEN, 1979). TOLAND (1960) a montré que de telles réactions pouvaient se dérouler en quelques heures à des températures de l'ordre de 300 - 350 °C, en présence d'une petite quantité d'H₂S qui initie la réduction. Ce rôle initiateur de l'H₂S a été confirmé expérimentalement par ORR (1974, 1982) qui a noté également l'importance de l'acidité du milieu réactionnel.

A titre d'anecdote, c'est ainsi que dans le bassin d'Anadarko (Oklahoma), une montée accidentelle de soufre liquide depuis une profondeur de 9583 m a endommagé le forage. Son origine a été attribuée à une réaction directe à haute température et haute pression entre des hydrocarbures et l'anhydrite de la formation d'Arbuckle.

Ce type de gisement reste exceptionnel.

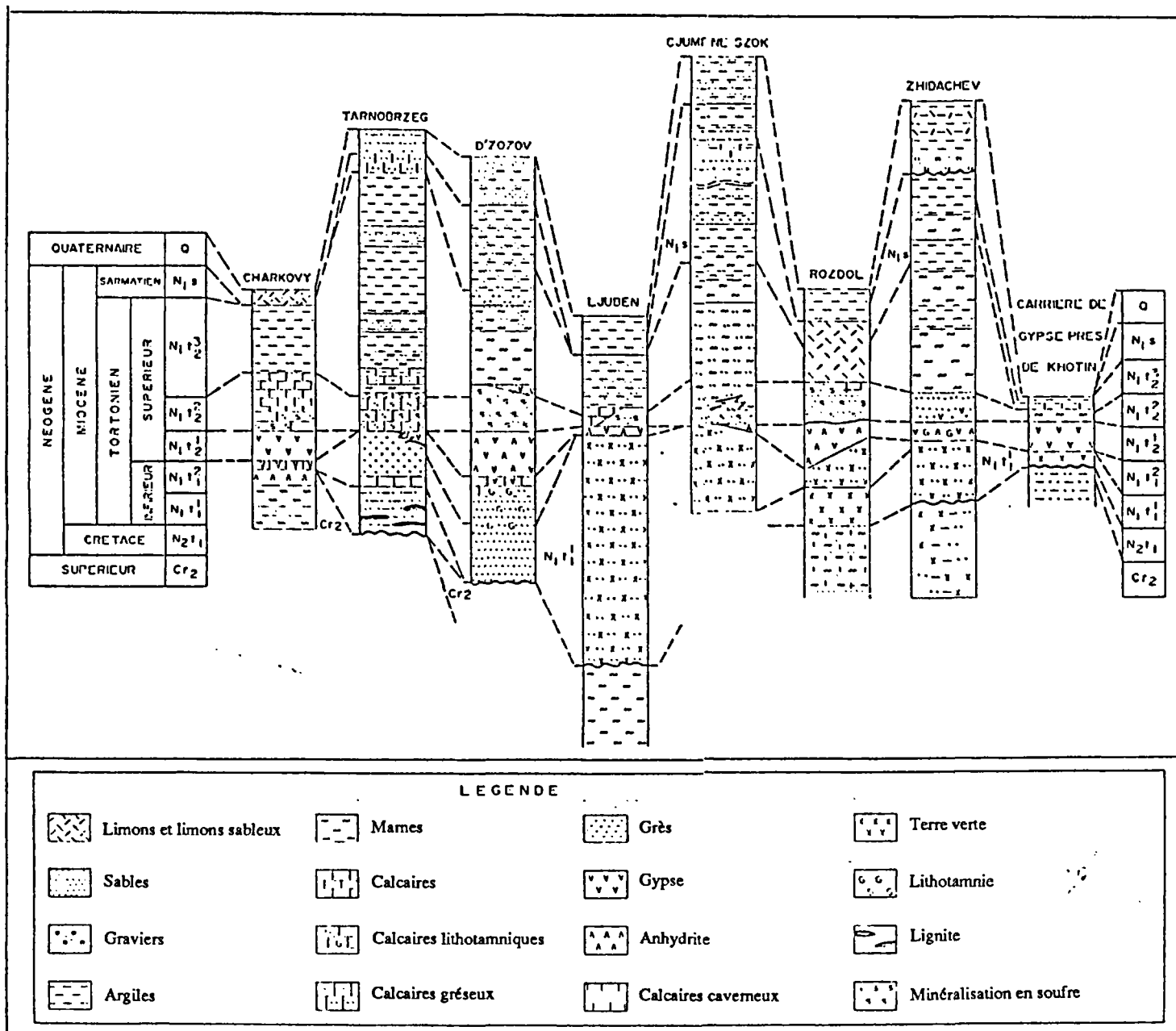


Fig. 4 - Coupes lithologiques schématiques de gîtes de soufre natif du bassin ciscarpatique (d'après SOKOLOV, 1958).

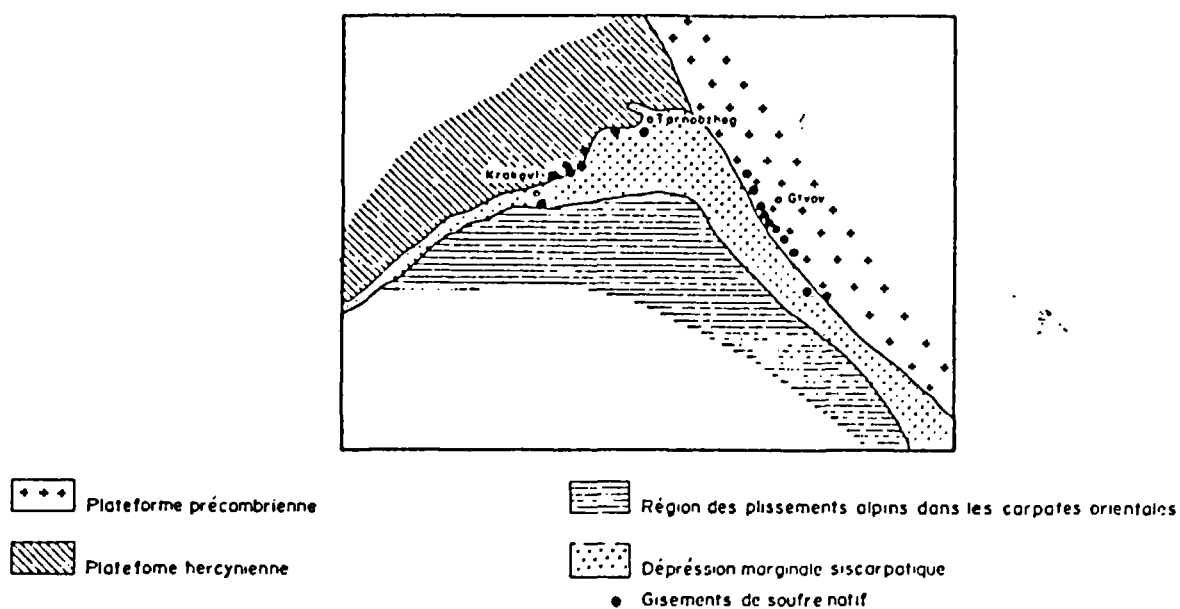


Fig. 5 - Répartition des gisements de soufre natif du bassin ciscarpatique en fonction des éléments géostructuraux majeurs (d'après la carte tectonique de l'ex-URSS, 1952 in SOKOLOV, 1958).

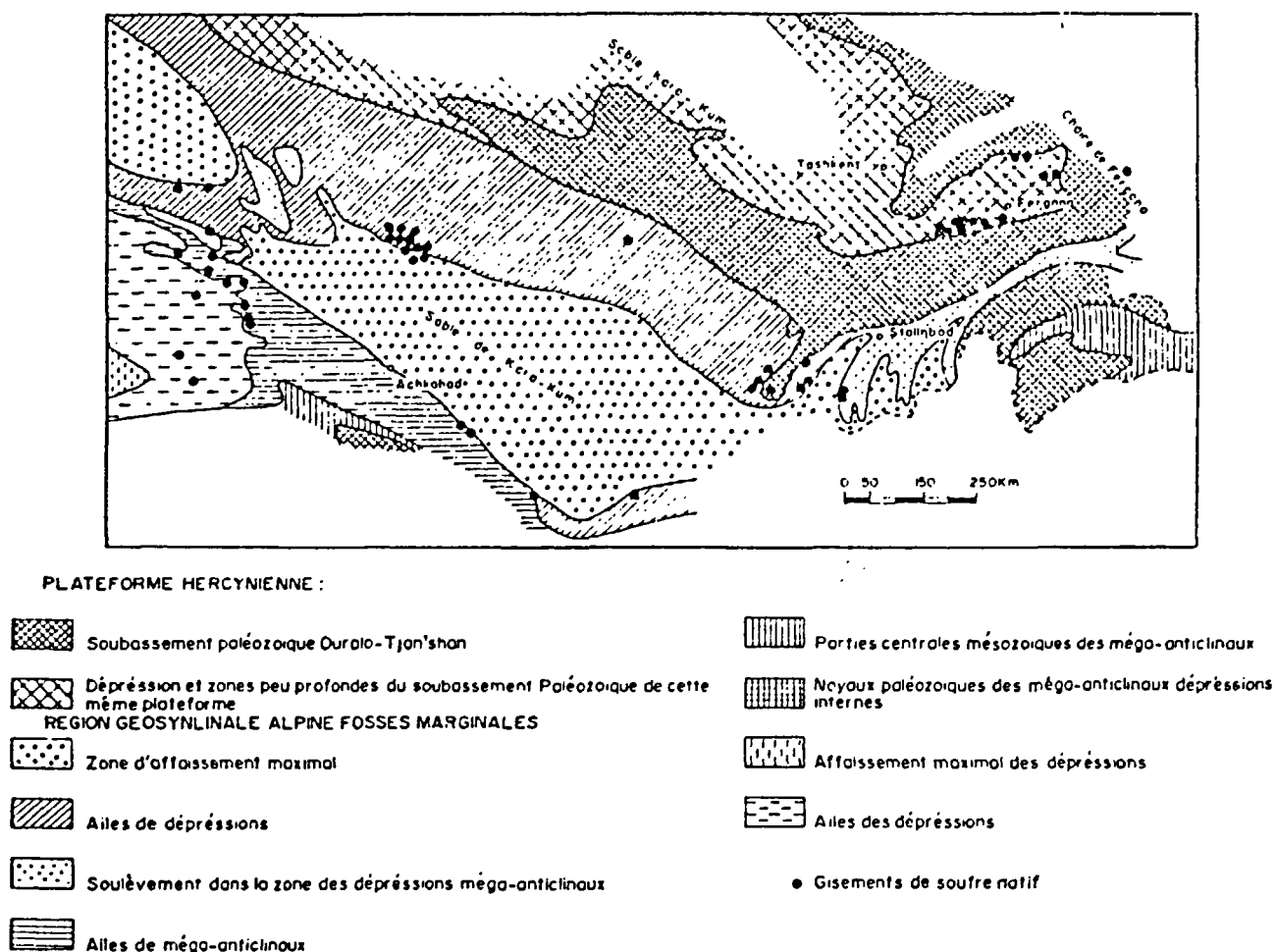


Fig. 6 - Répartition des gisements de soufre natif en Asie centrale en fonction des éléments géostructuraux (MURATOV, 1946 in SOKOLOV, 1958).

3 - LA PARAGENÈSE MINÉRALE DES GISEMENTS DE SOUFRE

Par convention dans la littérature sur les gisements de soufre, les auteurs désignent sous le nom de "constituants ou minéraux allogènes" un ensemble formé par les constituants d'origine externe au gisement : minéraux **détritiques**, matière organique **particulaire** et hydrocarbures **migrés**, par opposition aux "minéraux authigènes" de néogenèse développés dans le gisement.

3.1 - MINÉRAUX AUTHIGÈNES SECONDAIRES

Ils accompagnent la formation des gisements de soufre natif et apparaissent essentiellement au cours de la phase de remplacement des sulfates in situ. Ils sont postérieurs aux dépôts. A titre d'exemple, plus de 25 minéraux différents ont été identifiés au cours de l'étude minéralogique des cap-rocks de la Louisiane (TAYLOR, 1938), sans compter les minéraux détritiques, dont les argiles, la matière organique particulaire dispersée les hydrocarbures liquides et gazeux, les autres gaz (H_2S , CO_2 , etc.). Par ordre de fréquence, nous distinguerons les minéraux principaux, les minéraux accessoires et les minéraux rares.

3.1.1 - Minéraux principaux

Par ordre d'importance, on rencontre les minéraux décrits ci-après.

a) - L'anhydrite

C'est le minéral principal du cap-rock. Formée très tôt dès les premiers stades de l'enfouissement par déshydratation du gypse, elle apparaît, dans la partie sommitale du dôme, comme un minéral résiduel après dissolution du sel. Sa couleur varie du blanc ou gris brunâtre à bleuâtre. En sections minces, l'anhydrite est incolore à moins qu'elle ne contienne des inclusions. Elle se présente en cristaux tabulaires ou en forme de baguettes, en grains millimétriques qui tendent à s'agréger et à recristalliser en plages plus grandes pour donner de l'anhydrite saccharoïde, typique du cap-rock (BROWN, 1931). L'anhydrite est fréquemment remplacée par le gypse, le soufre et la calcite qui peuvent alors la contenir en inclusions. BROWN (1931) a détecté par méthode spectrométrique, la présence commune de baryum dans les anhydrites de cap-rock.

b) - La calcite

La calcite authigène secondaire qui accompagne le soufre, lorsqu'elle est d'origine biogénique, serait plutôt isogranulaire (SAMARKIN *et al.*, 1983). Elle peut remplir des méats intercrystallins ou intergranulaires comme elle peut cimenter des veinules ou des poches en association avec la célestite, le soufre et le gypse. Elle remplace tous les autres minéraux sauf les sulfures et peut être la halite (TAYLOR, 1938).

c) - Le gypse

Il est caractérisé par une assez faible automorphie par rapport à l'anhydrite. Il a été remarqué que son degré de déshydratation varie dans tous les échantillons (TAYLOR, 1938) et que ce dernier augmente avec la croissance et la dimension des cristaux automorphes. Son abondance peut varier de quelques pour-cent (Lake Washington) à environ 20 % (Jefferson Island). Les quatre variétés courantes de gypse se retrouvent dans le cap-rock :

- la variété massive, la plus courante, ressemble à l'anhydrite, de couleur grise à gris bleuâtre. Elle est habituellement associée à l'anhydrite en quantité variables ;
- la variété cristalline automorphe (gypse sélénite) est assez courante dans les veines ;
- la variété fibreuse ou fibro-soyeuse, et la variété crayeuse très finement grenue ou "albâtre" sont plus rares.

Le gypse peut remplacer l'anhydrite, la calcite, le soufre, la dolomie, la célestite et la barytine, mais il peut également être remplacé par tous les autres minéraux, à l'exception du quartz et de la halite (TAYLOR, 1938).

d) - Le soufre

Sa teneur dans les principaux gisements mondiaux oscille entre 10 et 40 %. Il se présente en cristaux orthorhombiques dont la taille peut varier du micron à plus de 3 cm de long ou sous forme de poudre jaune pâle, micro- à cryptocristalline, appelée aussi soufre amorphe ou opaque (Jefferson Island et Lake Washington). Dans les gisements stratiformes polonais, il se présente sous différentes formes :

- forme cryptocristalline de couleur jaune clair ;
- forme cristalline dense : pur, le S est de couleur jaune à éclat gras ; associé avec des bitumes il est brun à vert olive à éclat cireux. Le soufre jaune citron ou mielleux se trouve généralement à des profondeurs supérieures à 100 m ;
- agrégats de formes variables (des sphéroïdes ou pseudo-pisolites, des amygdaloïdes, des veines, des pseudolits et des mosaïques) décrits par PAWLOWSKI (1968-1980).

Dans les dômes de sel de Romny (IVANOV *et al.*, 1971), le soufre se présente soit en petits cristaux jaune citron dans le sel gemme, soit concentré en agrégats dans des roches argilo-carbonatées, soit en cristaux pyramidaux dans la brèche marginale, ou sous forme de remplissages (épigénétiques) de fissures et de vides.

e) - Les minéraux du strontium

Ils sont plus courants dans les carbonates que dans les roches gypsifères. En effet, dans le gypse on note localement des grains minuscules de célestite avec des traces de Ba et de Bi.

La strontianite (SrCO_3).

Elle est moins fréquente dans les gisements de S que la célestite, et n'a fait l'objet que de quelques recherches géochimiques dans ce contexte (LASZKIEWIEZK, 1957 ; KOWALSKI *et al.*, 1980). Des cristaux aciculaires, associés à des cristaux de calcite en "dents de scie" ont été décrits à Winnfield et identifiés par WOLF (1925) et HANNA et WOLF (1934).

La célestite (SrSO_4)

La célestite présente un intérêt particulier parce qu'elle semble accompagner assez systématiquement les minéralisations en soufre natif.

Bien qu'elle soit moins fréquente que la barytine à Jefferson Island et Lake Washington, elle constitue le minéral le plus important à Hoskins Mound et peut être à Sulfur Dome. Elle peut être contenue dans l'anhydrite sous forme de cristaux rayonnants et allongés, contemporains de l'anhydrite. Des cristaux tabulaires de célestite bien développés, bordent les cavités de calcite. La variété microcristalline a été rencontrée à Hoskins Mound (MARX et ARCHER, 1936). La célestite est également décrite associée à la dolomite dans le dôme de sel de Bezmyannui (IVANOV *et al.*, 1979).

La célestite peut être présente à la fois comme minéral primaire contemporain des évaporites et comme minéral secondaire plus récent que l'anhydrite. A partir des associations :

célestite précoce
strontianite + célestite plus tardive + (baryto-célestite)

KOWALSKI *et al.* (1980) suggèrent les remplacements successifs : célestite 1 $\rightarrow$ strontianite $\rightarrow$ célestite 2

α f) - La dolomite ($\text{Ca, Mg}(\text{CO}_3)_2$) $(\text{CO}_3)_2$ $\text{Ca}_1 \text{Mg}$

Elle ne constitue pas un minéral accompagnateur très répandu et sa présence est seulement sporadiquement mentionnée dans les études sur les gisements de soufre natif de Tamobrzeg (Pologne). Dans les cap-rocks des dômes de sel de Louisiane, les cristaux de dolomite montrent une zonation probablement due à des teneurs en fer variables au cours de la croissance cristalline ; ils contiennent en nucleus des inclusions de substance blanche ou jaune pâle qui apparaît faiblement anisotrope en microscopie. Ces inclusions, qui n'ont pas été identifiées avec certitude, pourraient être constituées de soufre cryptocristallin et d'argile (BROWN, 1931).

τ
La dolomie est remplacée par la calcite, la pyrite, le gypse, et éventuellement la célestite.

g) - L'aragonite

L'aragonite, lorsqu'elle est présente, est généralement associée à la calcite, la strontianite ou la célestite. En lame mince, elle est difficile à différencier de la calcite et de la strontianite ; WINCHELL (1933) et LARSEN et BERMAN (1934) l'ont toutefois identifiée à partir de ses propriétés optiques.

L'aragonite a été décrite dans le gisement de Machow (sud-est de la Pologne) et en Sicile. Elle caractérise la zone d'oxydation des gisements de soufre natif et s'accompagne de fortes teneurs en Sr et en Mg (NIEC, communication orale). Dans le gisement de Machow, la concentration en aragonite est liée à un remplissage de fissure (1 m de long sur 10 cm de large) dans la partie basale de la couche de calcaires à soufre. Elle peut être accompagnée par des veinules et "nids" de soufre, de calcite et de beaux cristaux prismatiques de célestite et probablement de barytine. L'aragonite, moins stable, a pu servir de précurseur à une forme particulière de célestite en petits cristaux millimétriques.

Dans les fentes, les cristaux d'aragonite ont des formes de pyramides pseudo-hexagonales à croissance centripète. Dans les géodes, ils sont plutôt disposés en éventail (HANNA et WOLF, 1934, 1938).

Ce minéral tend naturellement à être remplacé par la calcite, notamment par infiltration des eaux de surface, comme dans la province de Tarnobrzeg (sud-est de la Pologne).

h) - La barytine ($BaSO_4$)

Dans les gisements de soufre, la barytine accompagne plutôt la phase carbonatée, communément sous forme d'agrégats cristallins peu importants. Dans certains cas, elle contribue d'une manière plus notable au ciment des brèches carbonatées. Elle peut se présenter également sous forme de poudre blanchâtre, finement disséminée (Lake Washington) A l'échelle microscopique, la variété poudreuse montre une cristallisation fibroradiée en sphérolites ; elle remplace le soufre ou se trouve en intime association avec lui.

Ceci n'exclut pas d'autres présentations, par exemple en cristaux bien développés. Une variété "oolithique" a aussi été rencontrée dans les cap-rocks de plusieurs dômes de sel (HANNA et WOLF, 1934).

On observe également la barytine sous forme de cristaux tabulaires en inclusions dans de l'anhydrite. Dans ce cas, les deux sulfates peuvent être contemporains.

3.1.2 - Minéraux accessoires

Une vingtaine de minéraux accessoires peuvent compléter la paragenèse du soufre. On peut distinguer :

a) - Les minéraux de la zone d'oxydation

Pendant la phase de destruction des gisements de soufre natif se forment toute une série de minéraux d'altération supergène, parmi ceux-ci : le gypse secondaire, la jarosite, l'alunite, l'opale, l'alotrichite, ainsi que des concentrations de bitumes (UKLONSKY, 1928).

b) - Les autres minéraux

- **La pyrite (FeS_2)** : elle se présente en agrégats finement répartis, et de temps à autre en cristaux automorphes. Elle est associée à tous les autres minéraux des cap-rocks et des gîtes stratiformes. D'autres sulfures de fer (marcassite) et des carbonates de fer (ankérite et sidérite) ont été rencontrés mais à des teneurs faibles (< à 1%).
- **La galène (PbS) et la hauerite (MnS_2)** : ces sulfures ont été trouvés à des teneurs faibles en association avec la calcite ou l'anhydrite (WOLF, 1926 ; M.A. HANNA et WOLF, 1934).
- **La halite (NaCl)** : elle est peu fréquente et localisée dans les méats intercristallins de l'anhydrite (TEAS, 1931).
- **La magnésite (MgCO_3)** : la magnésite a été décrite en inclusions dans les formations sulfatées et carbonatées du Permien inférieur de la Volga (FROLVA, 1955).
- **Le quartz (SiO_2)** : le quartz authigène des cap-rocks se présente en cristaux automorphes de taille microscopique ou en rosettes cristallisées autour d'un nucleus de soufre cristallin, de pyrite ou de matière argileuse ou charbonneuse (BROWN, 1931).
- **La fluorine (CaF_2) et la fluorapatite** : elles ont été décrites dans certains gisements russes (SOKOLOV, 1958).

3.1.3 - Minéraux rares

D'autres minéraux, plus rares ont été rencontrés dans les gisements de soufre natif tels que :

- des sulfures et des sulfo-arséniates: albedite (MnS), sphalérite (ZnS), chalcosite (CuS), chalcopyrite (Cu Fe S_2), réalgar (AsS_2), enargite (Cu_3AsS_4) ;
- des carbonates : smithsonite (ZnCO_3), sidérite (FeCO_3) ;
- des éléments à l'état natif : As natif et cuivre vert ;
- des oxydes : hématite (Fe O_3), magnétite (Fe O_4).

On note aussi quelques composés borés liés au contexte salifère : danburite ($\text{Ca [B}_2\text{ SiO}_8\text{]}$), hilgardite ($\text{Ca [B}_6\text{ O}_{11}\text{] Cl}_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$), boracite ($\text{Mg}_7\text{ Cl}_2\text{ B}_{16}\text{ O}_{30}$).

3.2 - CONSTITUANTS ALLOGÈNES

Par convention, les “constituants allogènes” des gîtes de soufre n'appartiennent ni au stock évaporitique initial ni à leurs produits de transformation : ce sont les minéraux détritiques et la matière organique.

Parmi les minéraux on citera : le quartz terrigène, du feldspath, des micas, et des hydromicas, du leucoxène, de l'ilménite, du zircon, de la tourmaline, du rutile, de la limonite, du sphène, des argiles (kaolinite), etc.

La matière organique comprend la matière organique particulaire dispersée, également détritique, et les hydrocarbures.

3.3 - COMPARAISON DES CONSTITUANTS SPÉCIFIQUES DANS PLUSIEURS GISEMENTS

Une comparaison de la paragenèse minérale et organique d'un certains nombres de gisements de soufre natif dans le monde a été tentée (tabl. 3). La paragenèse apparaît très semblable dans tous les cas, à l'exception de quelques variations dans les carbonates et les sulfates :

- à Rozdol (ex-URSS), les carbonates lessivés dans les zones bordières ont été remplacés partiellement par des argiles ;
- à Gaourdak (ex-URSS), cet écart est dû à la présence de gypse secondaire dans le minerai ;
- à Shor-Su (ex-URSS), cette différence est le résultat des deux phénomènes ci-dessus.

CZERMINSKI (1968) a constaté que les variations en carbonates, en soufre et en minéraux argileux varient également avec la profondeur.

3.4 - CONCLUSION : LE SOUFRE ET SA PARAGENÈSE DANS LES CAP-ROCKS

La distribution du soufre dans le cap-rock, la nature et l'arrangement des minéraux spécifiques de la paragenèse tels qu'ils sont démontrés par la pétrographie, montrent l'importance de processus d'épigenèse secondaire *in situ*, aux dépens d'un stock évaporitique primaire initial.

GISEMENTS			POURCENTAGE EN MINERAUX AUTHIGENES										POURCENTAGE EN MINERAUX ALLOGENES							
T Y P E	P A Y S	EXEMPLES	Anhydr (%)	Calci (%)	Gypse (%)	Dolomi (%)	Baryt et Célest (%)	Quartz (%)	Sideri (%)	Arago (%)	Pyrite (%)	Soufre (%)	Opaque (%)	Hydro- Micas (%)	Quartz (%)	Sphène (%)	Remon- iés (%)	Matiè Organ (%)	Autres (%)	Bitume (%)
S T R A T I F O R M E S	U R S S	Rozdol (1)	--	59,5	2,5	1,2	1,5	--	--	--	--	25,0	--	--	--	--	--	9,80	--	--
		Yazof (1)	--	67,5	0,6	2,7	1,6	--	--	--	--	25,00	--	--	--	--	--	5,60	--	--
		Gaourdak (1)	--	53,5	16,5	--	3,7	--	--	--	--	24,60	--	--	--	--	--	1,70	--	--
		Shor - su (1)	--	23,3	1,10	36,2	4,4	4,7	--	--	--	14,40	--	--	--	--	--	15,90	--	--
		Vodino (1)	--	36,0	15,10	21,6	2,5	--	--	--	--	13,60	--	--	--	--	--	11,20	--	--
		Aleksevska (1)	--	35,9	7,10	36,0	+	--	--	--	--	12,10	--	--	--	--	--	8,90	--	--
	Pol Ita	Tarnobrzeg (2) Sicile (6)	--	61-65	0,5-3	1,36	--	--	--	+	--	18- 30 10-26	0,45	--	1 - 4	0,04	--	10,00	0,34	0,01
C A P R O C K S	U R S S	Ronny (3)	48,00	1,00	--	6,00	3,00	--	24,00	--	4,00	3 - 39	1	9	3	1	3	2 - 17	--	--
		Bezmyanny (4)	--	15- 50	10- 50	6 - 20							--	--	--	--	--	--	--	--
	U S A	Jefferson (5)	+	+	--	+	+	+	--	--	+	+	+	--	+	+	+	+	--	+
		Washington LaS	+	+	--	+	+	+	--	--	+	+	+	--	--	+	--	+	--	+
		Sulfur La (5)	+	+	--	+	+	+	--	--	--	+	--	--	+	--	--	--	--	+
		Avery Is La 5	+	+	--	+	+	+	--	--	+	+	+	--	+	--	--	+	--	+

Tabl. 2 - Composition minéralogique de quelques gisements de soufre d'après (1) SOKOLOV, 1958 ; (2) PAWLOWSKY *et al.*, 1979 ; (3) IVANOV *et al.*, 1971 ; (4) SAMARKIN *et al.* 1981 ; (5) TAYLOR, 1938 ; (6) ROUYEYROL, 1970 et DESSAU *et al.* 1962.

4 - LES ISOTOPES DU SOUFRE ET DU CARBONE

La géochimie isotopique revêt une importance tout à fait particulière dans la gîtologie du soufre. Pour le soufre lui-même, le rapport isotopique $\delta^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ reflète les conditions de gisement et de genèse ; pour le carbone, des valeurs très anormales du rapport $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ peuvent traduire l'origine biogénique du CO_2 des calcites épigénétiques associées au soufre. Ces propriétés sont mises à profit pour la prospection stratégique.

4.1 - QUELQUES RAPPELS

L'oxygène, le carbone et le soufre sont les éléments dont les isotopes stables sont les plus utilisés en géologie sédimentaire d'une manière générale, et en géologie des gisements de soufre natif, en particulier. Les variations de leur abondance relative sont susceptibles de rendre compte des processus géologiques, chimiques, biologiques, paléogéographiques mis en jeu au cours de l'histoire des roches. Cette composition isotopique exprimée en parties par millier est définie de la façon suivante :

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{éch}}}{R_{\text{std}}} - 1 \right) \cdot 10^3$$

$R = (^{34}\text{S}/^{32}\text{S})$ pour le soufre ; $(^{18}\text{O} / ^{16}\text{O})$ pour l'oxygène ; $(^{13}\text{C} / ^{12}\text{C})$ pour le carbone.

Pour le soufre, le standard ($R = 22,220$) est celui exprimé par la troilite, minéral du météorite du Canyon Diablo (CDT). Il est censé représenter le rapport isotopique du soufre terrestre primitif (AULT et JENSEN, 1962).

Pour le carbone, la valeur standard correspond à la calcite d'un rostre d'une Bélemnite de la Pee Dee (PDB), formation du Crétacé de la Caroline du Sud.

Celui de l'oxygène est exprimé aussi bien par rapport au SMOW (Standard Mean Oceanic Water) qu'au PDB. Le fait que deux échelles soient utilisées peut causer certaines confusions ; cependant, les deux échelles peuvent être liées par l'équation suivante :

$$\delta^{18}\text{O} (\text{SMOW}) = 1,031 (\text{PDB}) + 30,8 \text{ ‰} \text{ (in BJORLYKKE, 1989)}$$

Les études effectuées sur les sulfates dissous dans les eaux des océans actuels, prélevées à différentes latitudes et différentes profondeurs montrent que les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{34}\text{S}$ sont très uniformes et homogènes ($\delta^{34}\text{S} \approx 20 \text{ ‰}$; $\delta^{18}\text{O} \approx 9,7 \text{ ‰}$) tant horizontalement que verticalement, à faible et moyenne latitude. Toutefois, les océans Arctique et Antarctique font exception à cette règle (OLSON, 1976).

La valeur de $\delta^{34}\text{S}$ des sulfures est voisine de zéro pour le soufre d'origine magmatique. Elle est beaucoup plus variable, mais généralement très négative, pour les sulfures et le soufre d'origine biogénique et positive pour les sulfates résiduels.

L'utilisation de ce marqueur dans le domaine de la paléogéographie a été d'une grande importance pour définir la genèse et l'origine d'un certain nombre de séries sulfatées telles que celles du bassin de Paris (FONTES et LETOLLE, 1976), du bassin d'Aix (FONTES *et al.*, 1980) et du Messinien (PIERRE et FONTES, 1978 *in* PIERRE, 1982).

Les variations systématiques du $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates au cours des temps géologiques sont démontrées par la compilation d'un très grand nombre de résultats (fig. 7, d'après CLAYPOOL *et al.*, 1980). Les valeurs varient entre +30 ‰ au Cambrien et +10 ‰ au Permien. A certaines époques, les variations rapides enregistrées apparaissent discriminantes vis-à-vis de l'âge, et permettent, éventuellement combinées avec les isotopes de l'oxygène, une certaine datation des sulfates. Cependant les écarts observés de part et d'autre de la courbe moyenne montrent qu'une meilleure calibration est indispensable.

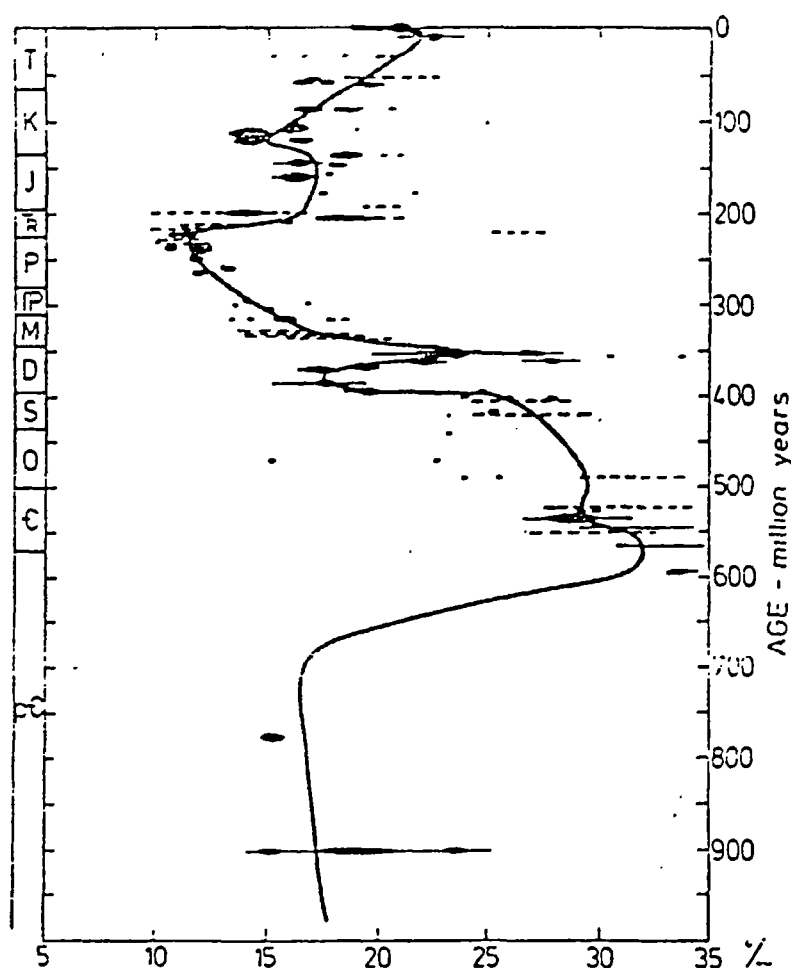


Fig. 7 - Courbe d'évolution du $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates en fonction des temps géologiques. *In* CLAYPOOL *et al.*, 1980.

Les isotopes du carbone constituent un marqueur en paléogéographie, stratigraphie, paléoprofondeur et paléoenvironnement, particulièrement plus fiable et plus représentatif du milieu originel que celui de l'oxygène ; car il est peu dépendant de la température (variation de

0,035 ‰/°C) et peu influencé par la diagenèse (BROECKER, 1982). De la même manière que pour les isotopes du soufre et de l'oxygène, une courbe d'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ au cours des temps géologiques peut être construite (fig. 8, d'après POMEROL et RENARD, 1987). Les valeurs usuelles rencontrées dans les sédiments carbonatés sont comprises entre 0 et 4 ‰. Nous verrons que les carbonates biogènes de diverses origines, mais notamment ceux qui caractérisent les gisements biogènes de S natif, montrent des valeurs très différentes de ceux-ci et fortement négatives, voisines par exemple de -40 ‰ pour le gisement de Tarnobrzeg (MOSSMAN, 1992, note technique BRGM, non publié)

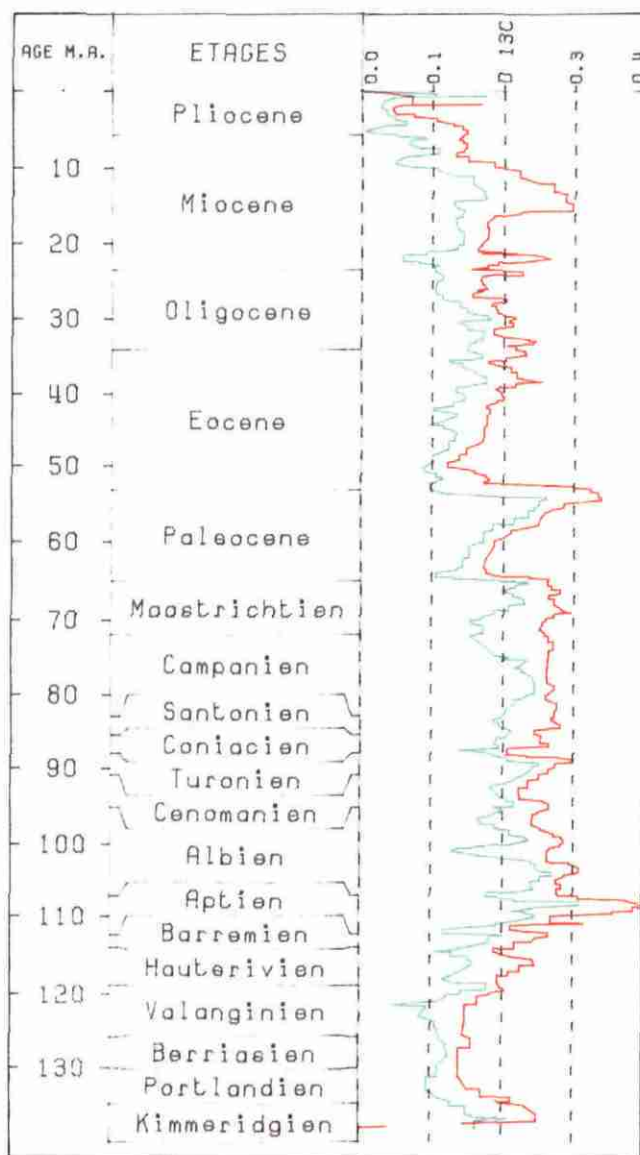


Fig. 8 - Courbe d'évolution de $\delta^{13}\text{C}$ en fonction des temps géologiques (POMEROL et RENARD, 1987).

4.2 - SULFATO-RÉDUCTION ET FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE

La formation des gisements de soufre natif aussi bien dans les cap-rocks que dans les bassins sédimentaires fait intervenir le processus de sulfato-réduction bactérienne. Le *Desulfovibrio desulfuricans* tire son énergie de l'oxydation anaérobie (ou fermentation) d'un composé organique simple, le lactate, lui-même issu d'une chaîne de biodégradation aérobie des hydrocarbures dans le cas qui nous occupe. Les sulfates sont nécessaires à cette réaction en tant qu'accepteurs d'électrons en bout de chaîne. La fermentation bactérienne donne en sous-produit du CO_2 et de l' H_2S . Ce processus s'accompagne d'un fractionnement isotopique. Le CO_2 peut se recombinaison au Ca du gypse pour donner une calcite biogénique dite "calcaire post-gypseux".

4.2.1 - Fractionnement isotopique du soufre

a) - Fractionnement isotopique naturel

Des analyses isotopiques du rapport $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ de différents échantillons (pyrite, soufre natif, sulfates, eaux sulfurées) montrent un faible enrichissement des sulfates en isotopes lourds, par comparaison au soufre libre et à l' H_2S présents dans la même solution (fig. 9). Cette variation entre les différents composés est le résultat d'un fractionnement isotopique naturel résultant des différences dans les propriétés thermodynamiques (physiques et chimiques) de ^{34}S et ^{32}S (THODE *et al.*, 1949).

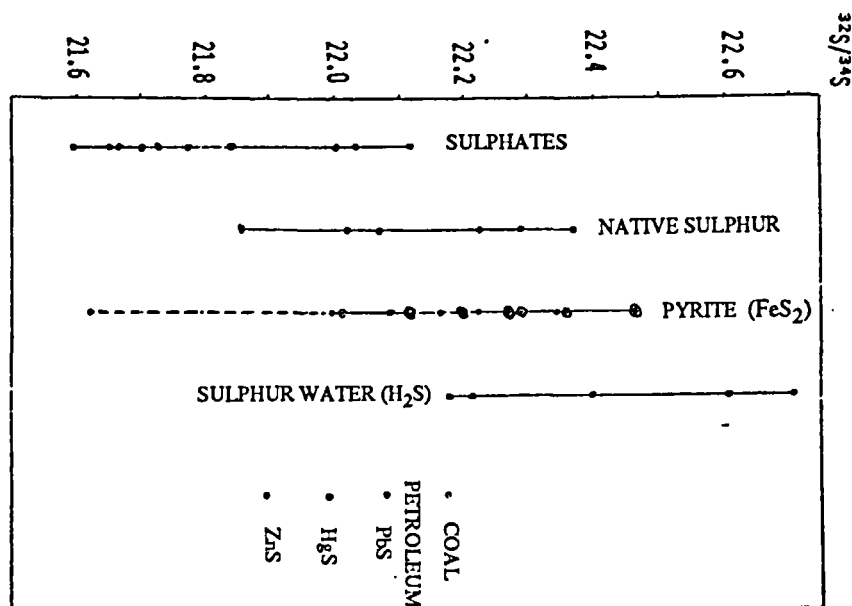


Fig. 9 - Distribution isotopique du soufre 34 dans la nature (THODE *et al.*, 1949).

b) - Fractionnement isotopique biologique

La réduction bactérienne des sulfates est responsable de ségrégations isotopiques très fortes entre les formes oxydées et réduites du soufre. Au cours de leur biosynthèse les bactéries sulfato-réductrices utilisent l'ion sulfate comme accepteur d'électron (source d'oxygène) pour leur métabolisme avec génération de sulfure d'hydrogène. Dans ce cas le soufre isotopiquement léger sera privilégié, avec enrichissement, par effet de bilan des sulfures et du soufre, en ^{32}S (fig. 10). Les sulfates restants s'enrichissent en isotopes lourds ^{34}S . Cet effet sélectif est appelé fractionnement isotopique biologique.

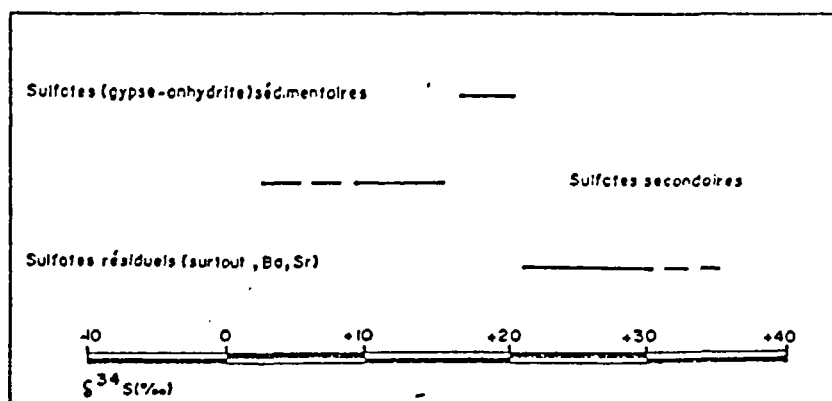
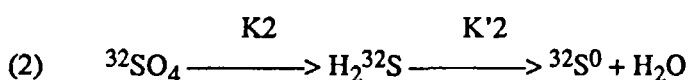
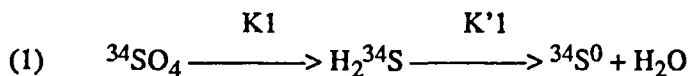


Fig. 10 - Composition isotopique du S des sulfates (d'après NIEC, 1990).

L'utilisation préférentielle des isotopes légers par les bactéries laisse supposer que l'énergie nécessaire pour rompre la liaison $^{32}\text{S}-\text{O}$ est plus faible que celle pour rompre la liaison $^{34}\text{S}-\text{O}$. L'écart du $\delta^{34}\text{S}$ résultant de ce biofractionnement entre H_2S et les sulfates résiduels peut varier respectivement de -30‰ à $+47\text{‰}$ (REES, 1970 ; HARRISON et THODE, 1958 ; KEMP et THODE, 1968 ; KAPLAN et RITTENBERG, 1964). Il en résulte que le soufre sédimentaire, d'origine bactérienne, se caractérise par des valeurs du $\delta^{34}\text{S}$ très dispersées et généralement négatives.

A l'interface entre zone oxydante et zone réductrice (zone de barrière géochimique), les bactéries métabolisant H_2S (*Thiobacillus thioparus*, *Beggiatoa*) peuvent oxyder de préférence H_2S en ^{32}S et H_2O . Le mécanisme réactionnel du biofractionnement isotopique peut être schématisé par les équations suivantes dont la réaction (2) est la plus favorisée :



Des différences de fractionnement du soufre en fonction de la profondeur ont été mises en évidence dans les sédiments marins actuels (fig. 11), où la concentration du soufre augmente et la valeur du δ du soufre total sera de plus en plus dominée par le soufre biogénique léger. A grande profondeur, les valeurs restent constantes, mais la consommation bactérienne des sulfates continue. Le rapport du biofractionnement isotopique est exprimé ainsi :

$$R_t = R_0 \cdot F^{(a-1)}$$

R_0 = composition isotopique initiale en soufre des sulfates lessivés

F = fraction du sulfate restant

a = facteur de fractionnement instantané

Ce facteur de fractionnement instantané entre les deux composés SO_4 et H_2S ($a = K_1/K_2 = 1/T^2$ pour la réaction de réduction et K'_1/K'_2 pour la réaction d'oxydation) dépend :

- des changements dans les niveaux énergétiques entre les deux réactions (1) et (2) ;
- de la quantité de sulfates ;
- de la quantité de matière organique ;
- de la chaîne métabolique considérée ;
- de la durée du temps de fractionnement.

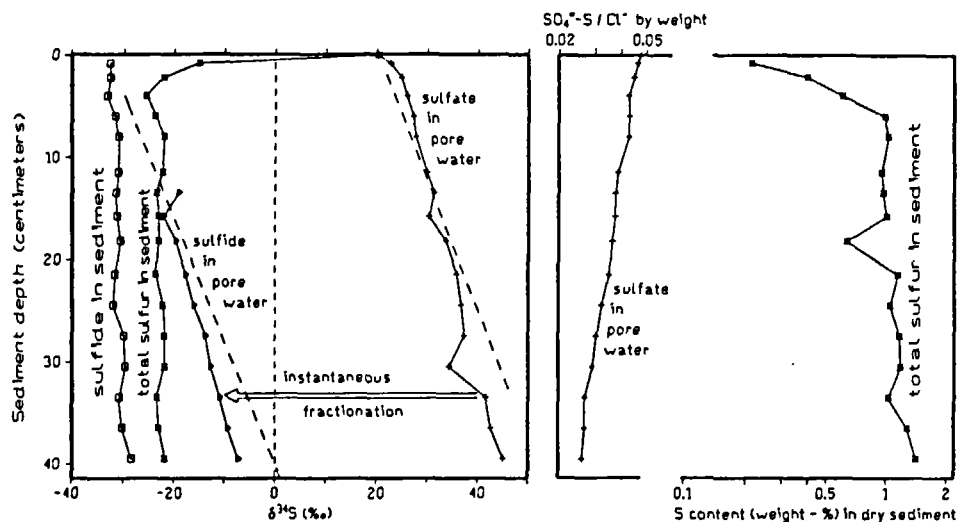


Fig. 11 - Variations de $\delta^{34}\text{S}$ et augmentation de la concentration en S avec la profondeur dans les sédiments marins actuels (d'après HARTMANN et NIELSEN, 1969, in NIELSEN, 1979).

Dans le même environnement biogénique (en association avec le soufre et le calcaire post-gypseux), l'ion sulfate le plus lourd peut donner du gypse secondaire ($\delta^{34}\text{S}$ variant entre +15 à +32 ‰), comme il peut être associé au Ba et au Sr pour donner respectivement de la barytine ($\delta^{34}\text{S} \approx +60$ et +70 ‰) et de la célestite ($\delta^{34}\text{S} \approx +30$ à +60 ‰) (fig. 12, d'après HALAS, 1987).

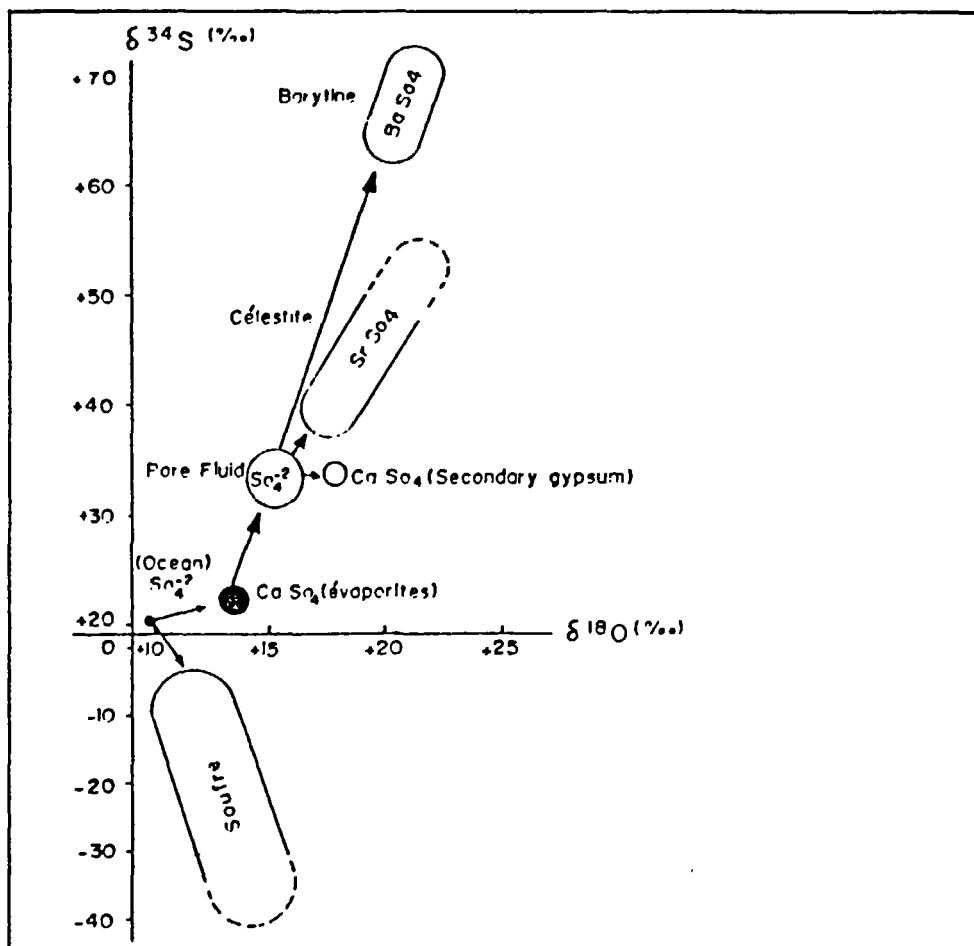


Fig. 12 - Diagramme de fractionnement $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{34}\text{S}$ des minéraux des gisements de soufre natif (d'après HALAS, 1987, complété par DESTÉUCQ et EDDAGDOUGUI, 1991).

4.2.2 - Fractionnement isotopique du carbone

Le fractionnement isotopique du carbone dans la matière organique dépend beaucoup des conditions de maturation de celle-ci. Par exemple, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du méthane issu directement d'une fermentation bactérienne vont de -55 à -100 ‰, alors que le méthane produit par altération thermique possède un $\delta^{13}\text{C}$ de l'ordre de -50 ‰ (STAHL, 1979).

Par voie de conséquence, l'activité biologique se traduit par un enrichissement en ^{12}C et un appauvrissement en ^{13}C (fig 13) ; c'est le cas au cours de la photosynthèse et de la précipitation secondaire de carbonate à partir du CO_2 biogénique.

Dans les gisements de soufre, les carbonates secondaires provenant du remplacement des sulfates peuvent posséder un $\delta^{13}\text{C}$ très proche de celui des hydrocarbures comme par exemple dans la région de Saratov, Volga ($-29,5\text{‰}$, BOTNEVA *et al.*, 1969).

Les valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ aussi bien pour la calcite et le ciment carbonaté que pour les minéraux carbonatés environnants (dolomie, magnésite etc.) varient en rapport avec la quantité de dioxyde de carbone biogénique libéré dans le milieu (*in* SAMARKIN *et al.*, 1983).

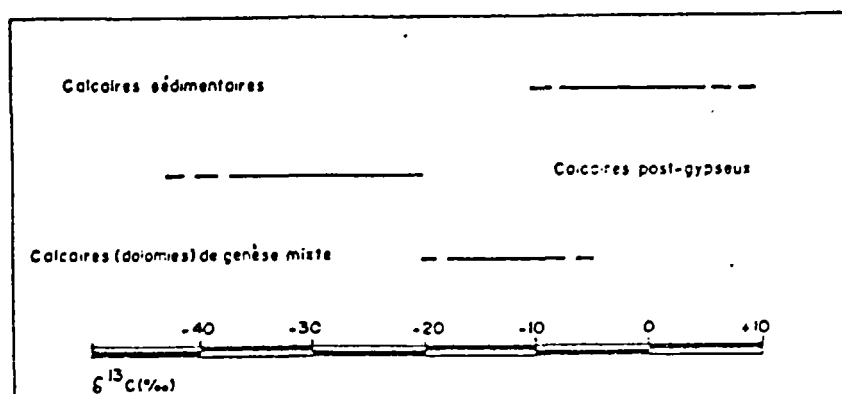


Fig. 13 - Composition isotopique de $\delta^{13}\text{C}$ (‰) des carbonates (*d'* après NIEC, 1990).

4.2.3 - Conclusion

Les grandes différences de $\delta^{34}\text{S}$ et de $\delta^{13}\text{C}$, observées aussi bien à l'échelle des gisements (tabl. 3) qu'à l'échelle microscopique, témoignent de cette réduction bactérienne. C'est le cas du gisement de Gornyslask (GEHELEN et NIELSEN, 1969), où les valeurs de δ excèdent -50‰ . Les valeurs extrêmes et les écarts observés proviennent du fait que les populations bactériennes peuvent se développer sur leur substrat organique en consommant surtout le sulfate disponible dans leur voisinage immédiat.

De plus, les processus secondaires de redistribution du soufre fonctionnent en fait à la faveur de phases tectoniques responsables de la densité des failles, de la quantité d'hydrocarbures migrés et des conditions hydrogéologiques et hydrogéochimiques. La texture du minerai et sa zonation en fonction de la profondeur s'organisent ensuite selon cette configuration.

Plus que d'autres gisements, sulfurés par exemple, le trait propre aux gisements de soufre natif est leur grande instabilité et leur grand dynamisme de transformation en fonction de l'équilibre géochimique du milieu.

VARIATIONS ISOTOPIQUES DE S ET C	δ 34S			δ 13C			
	Anhydrit	Soufre	Sulfures	Calcite	Pétrole	Carbonat Stériles	Carbonat à Soufre
Challenger Knol (1)	+ 30,0	- 14,2		- 21,7 à - 25,0	- 26,6 à - 26,7		
Domes de sel				- 23,8 à - 51,1	- 24,9 à - 27,1		
* Boling dome	+ 12,2 à + 38,2	0 à 4					
* Muss Bluff	+ 14,0 à + 52,7	- 5,2 à - 10,8					
* Spindeltop	+ 17,6 à + 61,7	+ 0,9 à + 15,3					
Bassin de Delaware au Texas (1)	+ 26,6	+ 6,6		- 24,1 à - 38	- 26,1		
Calcaires laminés				+ 0,5			
Coupole de Romny (2)							
* Sulfates de la séquence sel	+ 2,2 à + 2,4					- 0,44 à - 1,16	- 1,41 à - 1,93
* Sulfate de la brèche épi-sel	+ 1,7 à + 3,5						
* Sulfates de la brèche sub-sel	+ 2,98 à + 3,90						
* Argiles carbona- tées pyriteuses			+ 2,32				
* Carbonates à Soufre		-0,57 à -0,96					
* Argiles carbona- tées à soufre et pyrite	- 0,67 à - 0,86	-0,08 à +0,73					

Tabl. 3 - Variations isotopiques de δ 34S et de δ 13C de certains gisements de type cap-rock [(1) d'après DAVIS et KIRKLAND, 1979 et (2) d'après IVANOV *et al.*, 1971].

5 - EXEMPLES DE GISEMENTS DE SOUFRE BIOGÉNIQUE

5.1 - LES PROVINCES À SOUFRE NATIF

Deux types de provinces renferment des gisements de soufre élémentaire (BODENLOS *et al.*, 1979). Il y correspond deux types de gisements dont on trouve des exemples aux USA (fig. 14, d'après RUCKMICK *et al.*, 1979) :

- les provinces à cap-rocks, qui ont été le siège d'une tectonique halocinétique, où le soufre associé à l'anhydrite surmonte des dômes de sel. Un certain nombre de gisements de ce type sont connus dans le monde : sur le pourtour du Golfe du Mexique aux USA et au Mexique (évaporites du Dogger), ceux du bassin de Dniepr - Donetz en ex-URSS (évaporites du Dévonien et du Permien inférieur) ;
- les provinces à soufre interstratifié dans des lits d'anhydrite ou de gypse. Les principaux gisements de ce type sont ceux rencontrés dans le Permien du Texas (USA), le Miocène supérieur de Sicile et de l'avant-fosse précarpatique en Pologne et en ex-URSS et dans le Miocène inférieur et moyen de l'avant-fosse mésopotamienne en Iraq (Mishraq) et en Syrie (Al Shakhiri).

Les dépôts de type stratiforme totalisent à eux seuls environ 80 % des réserves mondiales en soufre biogénique estimées à environ trois billions de tonnes. Les dépôts de soufre biogénique de cap-rock, qui ne présentent un intérêt économique qu'aux USA et au Mexique, représentent seulement 7 % du total des ressources en soufre connues (NIEC, 1986).

5.2 - LES GISEMENTS DE CAP-ROCK, EXEMPLE DE LA GULF COAST

Un nombre important de gisements de soufre de ce type s'étendent au nord et à l'ouest du golfe du Mexique. Ils se localisent le long du littoral (onshore et offshore) des états du Texas et de Louisiane aux USA, ainsi que sur la côte orientale du Mexique (fig. 15). Le sel serait d'âge jurassique moyen.

En dépit de l'importance économique des dépôts de soufre natif des dômes de sel, leurs études restent très fragmentaires et concernent par exemple :

- les caractéristiques isotopiques et le mode de genèse (THODE *et al.*, 1954, FEELY et KULP, 1957 ; IVANOV, 1968) ;
- la classification des amas et les hypothèses chimiques qui conduisent de l'hydrogène sulfuré au soufre natif (RUCKMICK *et al.*, 1979).

Les observations géologiques traitent généralement de la roche hôte et des sédiments associés. Les cap-rocks de la Gulf Coast ont été notamment décrits par KYLE et POSEY (1991).

Plus de 400 dômes sont connus sur le pourtour du Golfe du Mexique dont 85 au Texas et 150 en Louisiane. Seuls une trentaine environ ont donné du soufre (17 au Texas et 13 en Louisiane). Ceux-ci ont produit plus de 300 Mt, "Boling dome" ayant donné à lui seul 80 Mt. Il n'en reste plus qu'une demi-douzaine en exploitation dont les trois principaux (Island Bay et Grand Isle en Louisiane, Boling dome au Texas) produisaient 2 Mt en 1986 (TRENT, 1987). En 1987, une

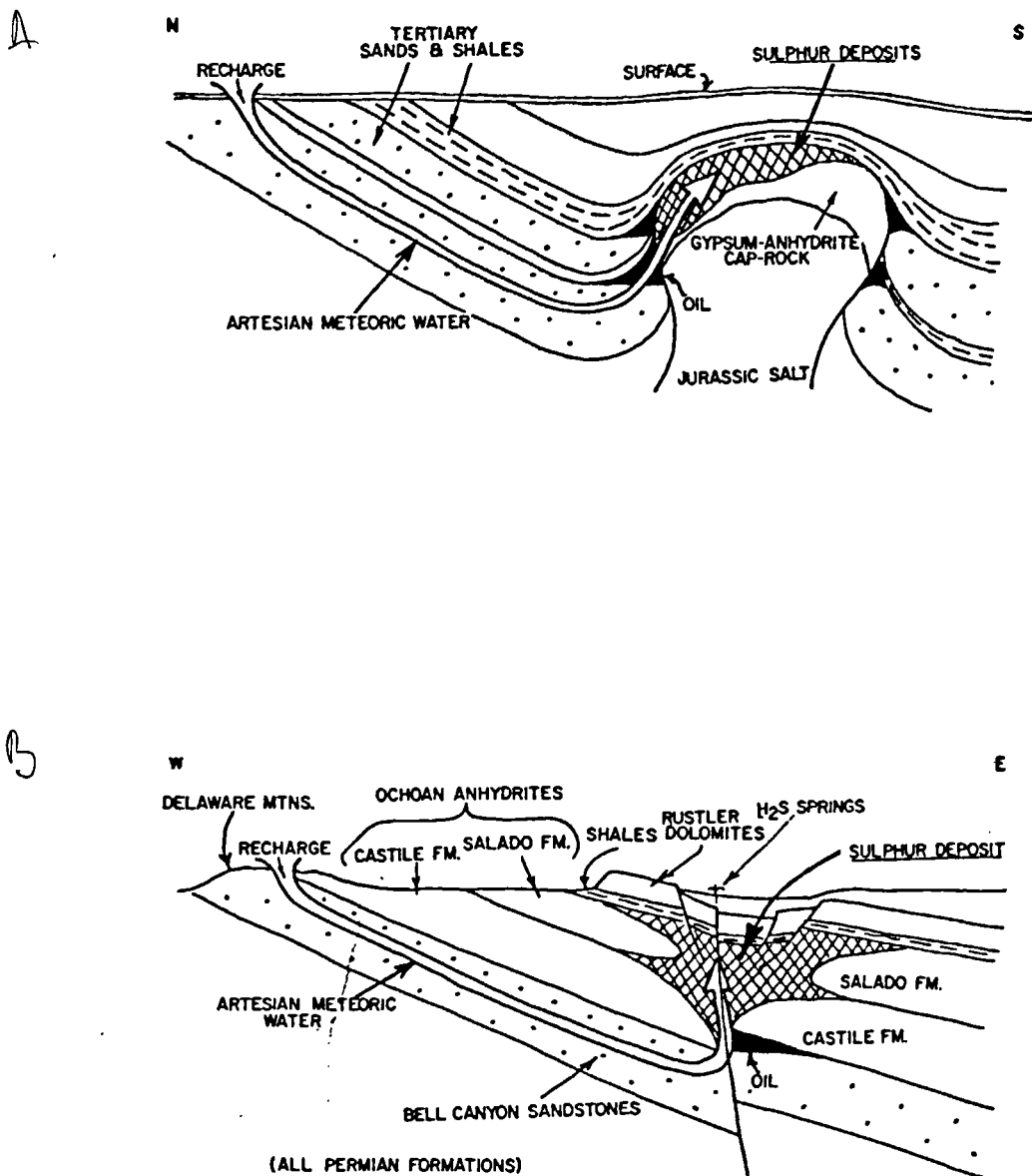


Fig. 14 - Les deux modèles génétiques de gisements de soufre aux USA (d'après RUCKMICK *et al.*, 1979).

(A) Modèle de type "cap-rock" de dôme salifère de la Gulf Coast.

(B) Modèle de type "stratiforme" du bassin de Delaware.

nouvelle découverte était mise à jour par Freeport, au large des côtes de Louisiane (Main Pass) et mise en exploitation récemment. La production cumulée depuis le début du siècle se monte à plus de 200 Mt de soufre alors que leur production annuelle actuelle est de l'ordre de 3 Mt.

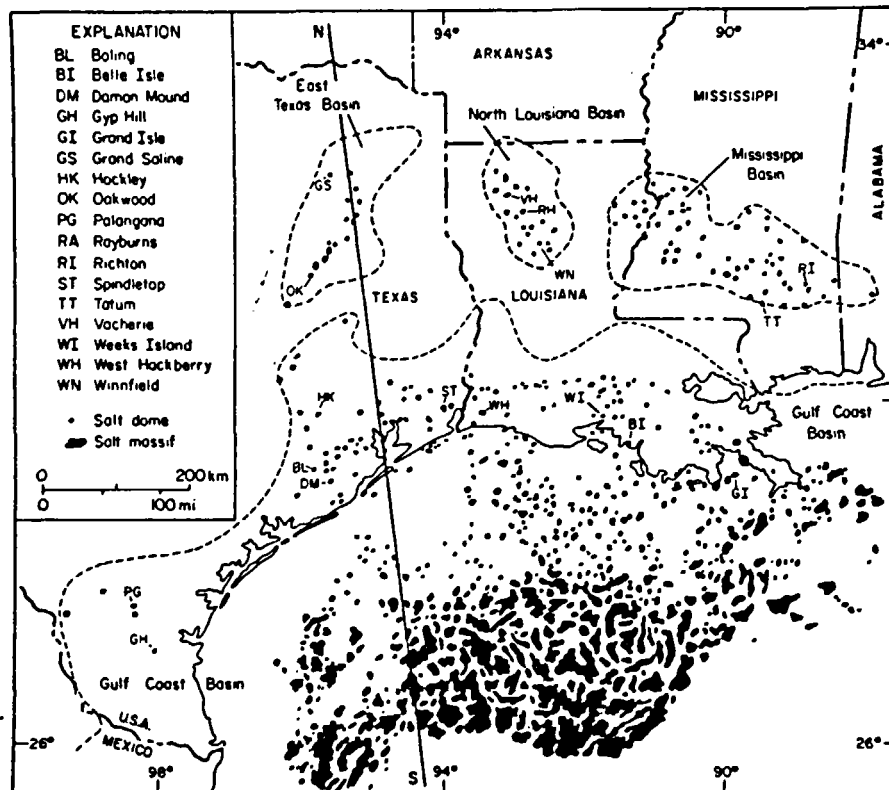


Fig. 15 - Carte de répartition des dômes de sel de la Gulf Coast (USA) (d'après MARTIN, 1978, in POSEY et KYLE, 1988).

5.2.1 - Contexte géologique

L'histoire de cette région est étroitement liée à l'ouverture de l'atlantique nord au cours du Mésozoïque (BUFFLER et SAWYER, 1985), et à la géodynamique de l'arc caraïbe au Cénozoïque. Ce bassin a été le siège d'une forte subsidence durant le Mésozoïque et le Cénozoïque avec déplacement progressif des dépocentres vers l'actuel golfe du Mexique. La couverture sédimentaire d'âge méso-cénozoïque repose sur un socle d'âge paléozoïque, voire précambrien (MARTIN, 1978). Très épaisse, elle se développe en plongeant régulièrement vers le Golfe du Mexique (fig. 16). La série stratigraphique comprend, de la base au sommet :

- reposant en discordance sur la **Ouachita Formation** (Paléozoïque), des dépôts grossiers à la base, des couches rouges à intercalations d'argile et silt ("red beds") et des intrusions basaltiques du Trias terminal : **Eagle Mills Formation** (BERRY-HILL *et al.*, 1968 ; MARTIN, 1978 ; SALVADOR et BUFFLER, 1982 ; SALVADOR, 1987) ;
- une épaisse série évaporitique du Jurassique moyen : **Loann Formation** ;
- une séquence carbonatée de plate-forme d'âge jurassique supérieur qui forme la **Smackover Formation**. Cette formation comprend deux membres ; le membre supérieur ou **Reynolds Oolite** constitue un modèle de réservoir oolithique (fig. 17, d'après AKIN et GRAVES, 1969) ;
- une série carbonatée transgressive, du Crétacé : **Edwards Group**. Une faible subsidence de la plate-forme et une alimentation limitée en terrigènes pendant l'intervalle Aptien-Cénomaniens ont favorisé l'installation de zones récifales complexes sur la marge externe du plateau. Ces faciès sont particulièrement bien développés dans le Sud Texas où ils constituent d'excellents réservoirs d'hydrocarbures (BEBOUT et LOUCKS, 1974). Un modèle des milieux de dépôt de l'Edwards Limestone en plate-forme interne et moyenne a été proposé par KERR (1977). Vers le continent, cette formation, qui constitue un aquifère important, s'amincit progressivement en venant à l'affleurement ; vers l'est, dans le bassin proprement dit, les niveaux équivalents sont pour l'essentiel constitués de détritiques fins.
- le Tertiaire et le Quaternaire sont dominés par une sédimentation détritique de type fluvio-deltaïque. Une des caractéristiques structurales majeures de la Gulf Coast est la présence de failles de croissance contemporaines de la sédimentation qui contrôlent l'épaisseur et la nature des sédiments, la migration des fluides diagénétiques et la répartition de hydrocarbures.

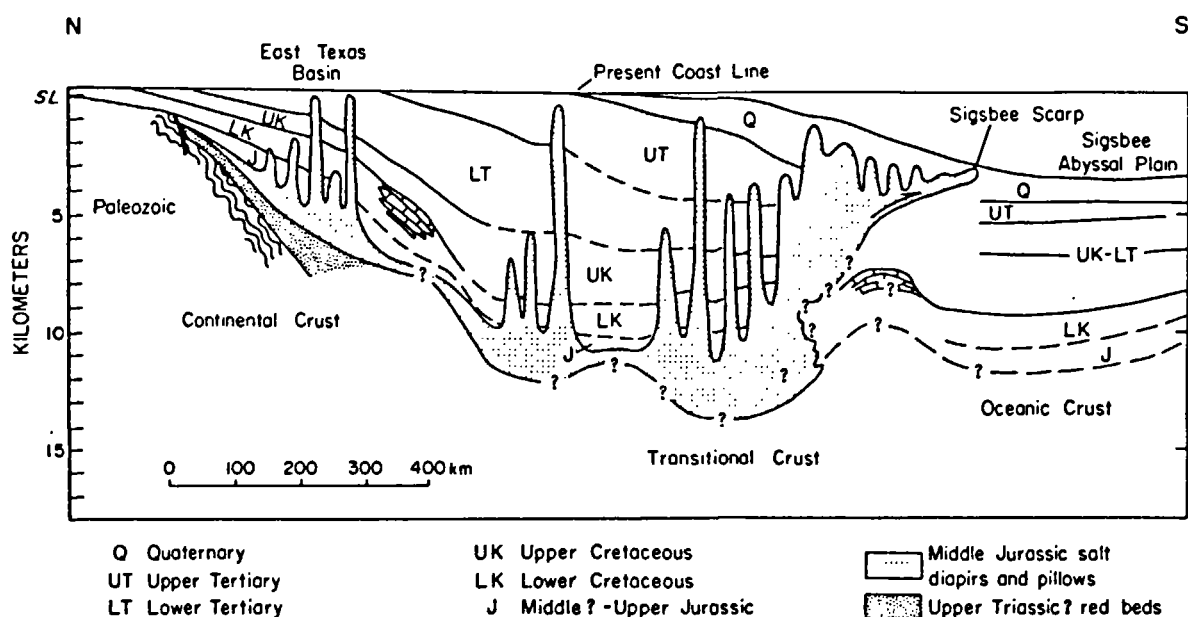


Fig. 16 - Coupe schématique, NW-SE, du bassin de la Gulf Coast (modifié d'après SALVADOR et BUFFLER (1982) in POSEY et KYLE, 1988).

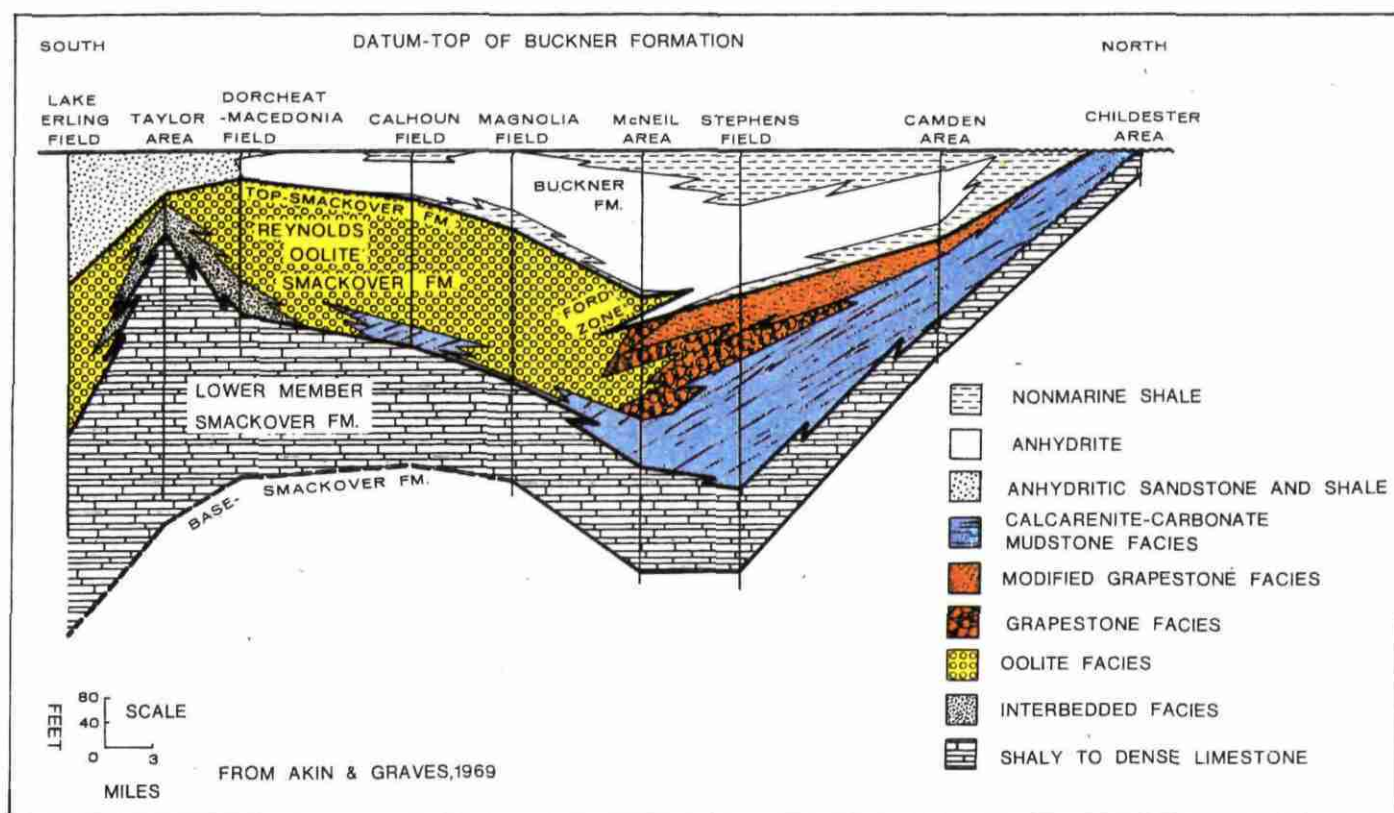


Fig. 17 - Stratigraphie d'une séquence au Jurassique supérieur : la Smackover Formation (d'après AKIN et GRAVES, 1969).

5.2.2 - Halocinèse et formation du cap-rock

Les évaporites du Jurassique moyen ont été recouvertes par une masse importante de sédiments plus récents. La pression lithostatique élevée et inégalement répartie selon l'épaisseur des dépôts, a déclenché la formation de dômes de sel.

L'halocinèse aurait pu débuter dès le Jurassique supérieur dans la partie nord du bassin de Louisiane et dans la partie est du bassin du Texas (GOSE *et al.*, 1985, 1989) ; elle se serait poursuivie pendant le Crétacé pour s'atténuer au Tertiaire. Dans la Gulf Coast, la montée du sel de la Loann Formation s'effectue du Jurassique terminal dans sa partie externe (SENI et JACKSON, 1983 ; KYLE *et al.*, 1987) jusqu'à l'époque actuelle dans sa partie la plus profonde (HUMPHRIS, 1978).

Le coeur du diapir est constitué de 90 à 95 % de sel (NaCl) et de 10 à 5 % d'anhydrite associée à de petites quantités d'autres minéraux tels que la dolomite, la barytine et la célestite. Au cours de la montée du sel et lorsque l'apex du diapir pénètre un aquifère ou atteint le fond de la mer, des phénomènes de dissolution affectent la masse salifère. Les produits moins solubles, principalement l'anhydrite, s'accumulent ainsi pour former le "cap rock".

L'importance du cap rock dépend donc :

- des conditions d'accumulation des évaporites (épaisseur, enfouissement) ;
- de la qualité du sel dissous ;
- de la quantité de résidus insolubles présents dans le sel.

Sauf dans quelques cas (Enculta, Cinco Presidentes) où les cap-rocks ont pu subir un enfouissement postérieur à leur genèse, on les rencontre généralement à des profondeurs inférieures à quelques centaines de mètres (tabl. 4). Parmi les 190 dômes situés le long des côtes du Golfe du Mexique, les deux tiers possèdent des cap-rocks anhydritiques, dont l'épaisseur dépasse la cinquantaine de mètres, favorables à la formation de soufre (NIEC, 1986 b). Le toit des cap-rocks de dômes de sel qui renferme des gisements de soufre se situe à des profondeurs allant de 85 à 550m, le toit du sel étant situé entre 110 et 700 m.

5.2.3 - Les formations de cap-rock et les minéralisations associées

Les cap-rocks des dômes de sel de la Gulf Coast sont généralement formés d'une zone anhydritique de base, à l'apex du stock de halite, et d'une zone calcitique complexe formant l'enveloppe (cf. fig. 18 et 20B).

Des observations et des études pétrographiques (ULRICH *et al.*, 1984 ; KYLE *et al.*, 1987) faites dans la mine de sel du Winnfield dome (Louisiane) ont montré que l'anhydrite du cap-rock est le plus souvent litée. Les lits d'anhydrite sont formés d'un feutrage de cristaux xénomorphes disposés en tous sens et de clastes d'anhydrite primaire litée, déformés au cours de l'halocinèse. L'anhydrite se dépose à l'interface sel/anhydrite au cours des cycles répétés de dissolution de la halite. Son épaisseur croît par accréation de lits successifs à partir du sel. Le cap-rock est ici minéralisé en sulfures (pyrrhotite, blende, galène, pyrite et marcassite) .

La présence du gypse n'est pas constante : Boling Dome, considéré comme le plus important gisement de soufre de ce type, est quasiment dépourvu de gypse alors que ce dernier est bien développé à New Gulf Dome, distant de quelques kilomètres et comportant un cap-rock similaire situé à une profondeur identique (SENI, 1987 *in* KYLE et POSEY, 1991). Lorsque le gypse est présent, il suit plus ou moins le contact calcite/anhydrite où il est associé intimement avec le soufre ; cet ensemble lithologique est appelé conventionnellement "zone de transition" (fig. 18).

Les zones à calcite et à gypse peuvent d'ailleurs faire totalement défaut ; l'interprétation la plus commune dans ce cas est l'absence d'une phase antérieure de sulfato-réduction.

Les cap-rocks exploités pour le soufre sont aussi bien localisés dans la partie apicale du dôme que développés sur ses bordures externes. Les zones minéralisées sont généralement situées à la périphérie (fig. 19 et 20). Ils ont une forme lenticulaire très irrégulière et sont de volume très variable. Leur épaisseur varie de quelques dizaines à quelques centaines de mètres et leur surface de quelques milliers de mètres carrés à plusieurs dizaines de kilomètres carrés (tabl. 4).

Les gisements présentent des formes le plus souvent en lentilles et couches discontinues.

SALT DOME	BASIN	CAP ROCK AREA (km ²)	DEPTH TO CAP ROCK (m)	SALT (m)	OL (10 ⁶ MT)	GAS (10 ⁶ m ³)	COMMERCIAL PRODUCTION SULFUR (10 ⁶ MT)	OTHER	CAP ROCK ACCESSORY MINERALS
Barbers Hill, Texas	GC	7.3	105	305	17.0	107	NR	BR,SF	NR
Belle Isle, Louisiana	GC	3.6	30	10	2.2	20,524	NR	HL	py,cp,ga,sl,ba
Boggy Creek, Texas	ET	17.2	NR	560	0.9	3	NR		NR
Boling, Texas	GC	33.7	115	290	4.7	NR	80.7	SF	S,hr,mc,py,ga,sl,ba,ce
Cairou Isle, Louisiana	GC	4.0	760	835	71.9	16,908	NR		NR
Cinco Presidentes, Tabasco	IS	NR	NR	2,000	28.8	9	NR		NR
Damon Mound, Texas	GC	5.4	0	115	2.9	9	0.1	LS	S,hr,mc,py,po,sl,ba
Enculla, Mississippi	MS	NR	3,595	3,600	5.5	NR	NR		NR
Grand Saline, Texas	ET	5.4	50	65	<0.1	NR	NR	HL	NR
High Island, Texas	GC	4.4	45	370	17.5	17	0.2		S,hr,mc,py,ga,sl,ba
Hockley, Texas	GC	8.5	20	300	0.1	NR	NR	HL	S,hr,ac,mc,py,ga,sl,ba
Humble, Texas	GC	14.3	210	370	22.2	NR	NR		NR
Jalisco, Veracruz	IS	33.4	100	300	NR	NR	30.2		S
Lake Washington, Louisiana	GC	10.0	335	480	27.5	9,578	41.0		S
Palangana, Texas	GC	3.4	115	150	<0.1	22	0.3	BR,U	S,ga,sl,ba,U
South Pass, Louisiana	GC	NR	NR	2,860	36.2	6,964	NR		NR
Spindletop, Texas	GC	1.8	210	360	20.7	17	10.0	BR	S,mc,py,ga,sl,ba
Sulphur Mines, Louisiana	GC	0.5	120	440	3.9	32	9.6	BR,SF	S,mc,py,ga,si
Weeks Island, Louisiana	GC	7.9	0	15	27.6	5,788	NR	BR,HL	NR
Winnfield, Louisiana	NL	1.1	0	105	NR	NR	NR	LS,AN,HL	mc,py,po,ga,sl,ba

EXPLANATION

BASINS MS - Mississippi, GC - Coastal, ET - East Texas, IS - Isthmus, NL - North Louisiana

OTHER PRODUCTS AN - Anhydrite, BR - Brine, HL - Halite, LS - Limestone, SF - Storage Facility

MINERALS ac - acanthite, ba - barite, ce - celestine, cp - chalcopyrite, ga - galena, hr - hauzite, mc - marcasite, po - pyrrhotite, py - pyrite, sl - sphalerite,

S - sulfur, U - uranium (mineralogy unspecified)

Petroleum production data are modified from Habouby (1979) and are current only to 1976. Sulfur production data are from an unpublished compilation by Texasgulf Inc. from public information and are current through 1984. Mineralogic information is from Kyle and Price (1986). NR = None Reported

Tabl. 4 - Caractéristiques géologiques et importance économique des principaux dômes de sel de la Gulf Coast (d'après KYLE et POSEY, 1991).

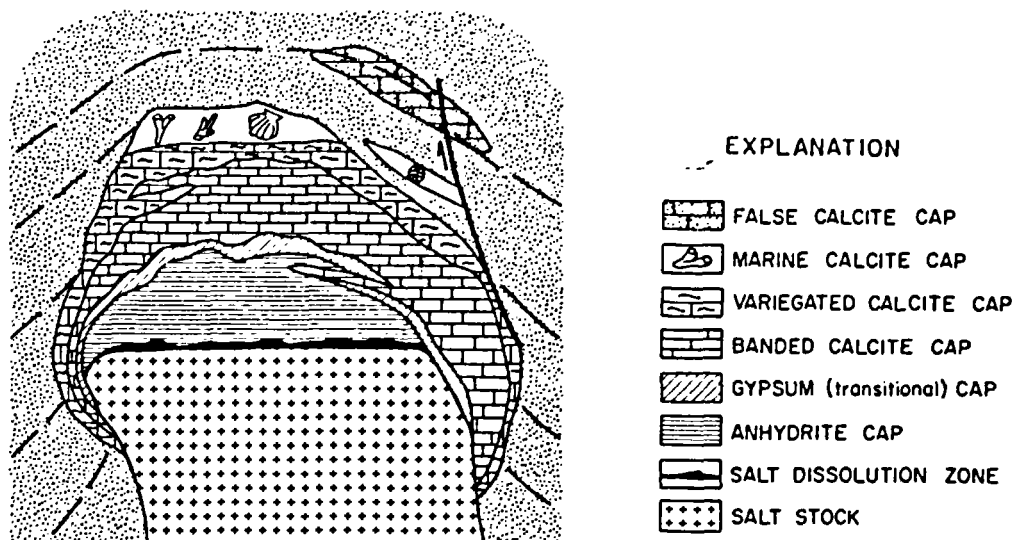


Fig. 18 - Coupe schématique de la partie supérieure d'un diapir de la Gulf Coast montrant une séquence idéale de lithofaciès (d'après POSEY et KYLE, 1988).

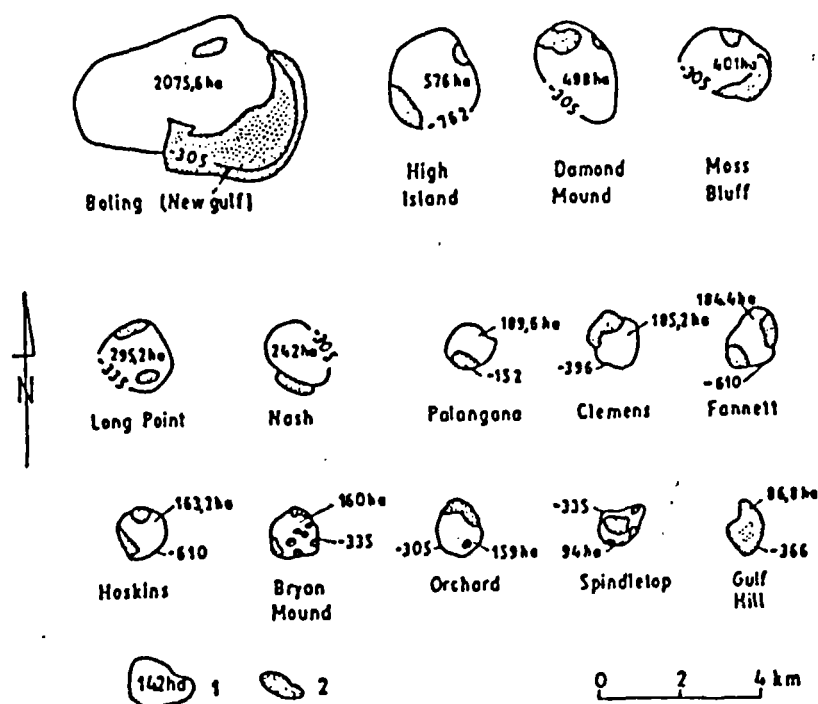


Fig. 19 - Localisation et forme des gisements de soufre au sein de cap-rocks de la Gulf Coast (in NIEC, 1986 b).

1. Contour et superficie (en ha) du dôme de sel à une profondeur donnée (en m) ; 2. gisement de soufre.

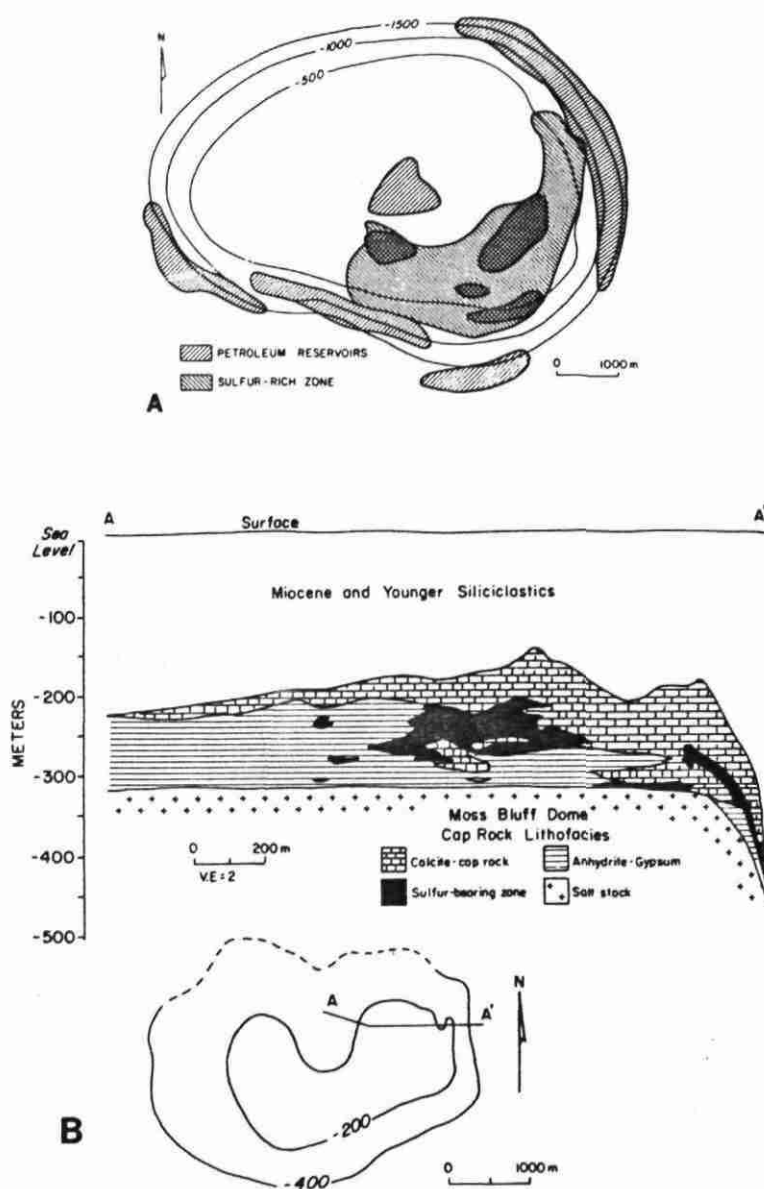


Fig. 20 - Structures géologiques de dépôts de soufre de cap-rock de la Gulf Coast. (SENI, 1987, in KYLE et POSEY, 1991).

A. Carte en isobathe du toit du cap-rock de Boling Dome et localisation des réservoirs à soufre et hydrocarbures.

B. Coupe schématique du cap-rock de Moss Bluff Dome et localisation des zones minéralisées.

Dans le gisement de Grand Écaille, les calcaires à soufre sont disposés en trois couches, d'une épaisseur cumulée de 70 m, au sein d'une zone de 100 m de puissance, à une profondeur de 325 à 500 m. Les teneurs varient de quelques pour-cent à 50 % (NIEC, 1986 b).

A Garden Island, les calcaires à soufre se présentent en 3 niveaux (NIEC, 1986) :

- un niveau supérieur : 15 m à 0,5 - 1,5 % ;
- un niveau médian : 9 m à 19,8 % ;
- un niveau inférieur : 35 m à 36 %.

Les dépôts de soufre natif se localisent généralement dans la partie inférieure de la zone calcitique et dans la partie sommitale de la zone anhydritique (Boling Dome, Moss Bluff Dome - fig. 20, New Gulf Dome et Damon Mound Dome au Texas). La partie supérieure de la zone calcitique stérile peut dépasser 100 m mais elle est généralement de quelques dizaines de mètres (50 m à Boling Dome, 30 m à Grand Isle). Elle est formée de calcaires caverneux qui, lors de l'exploitation par le procédé Frasch des niveaux minéralisés sous-jacents, peuvent être à l'origine d'une consommation excessive d'eau chaude.

Les réserves sont très inégales. Les plus petits cap-rocks exploités contiennent quelques centaines de milliers de tonnes, les plus gros quelques dizaines de millions de tonnes, comme Boling Dome au Texas (80,7 Mt depuis 1929) et Lake Washington Dome en Louisiane (41 Mt depuis 1933). Les réserves moyennes d'un dôme sont de l'ordre de quelques millions de tonnes.

5.2.4 - Les hydrocarbures et le soufre

Quelque 2500 gisements qui totalisent environ $6,4 \cdot 10^9$ t d'huile et $10 \cdot 10^{12}$ m³ de gaz ont été découverts dans l'ensemble de la Gulf Coast ; 62% des réserves d'huile seraient localisées dans des pièges liés aux dômes de sel. Dans la zone côtière, l'habitat des hydrocarbures est particulièrement dispersé et la dimension moyenne des champs est de 2 à 3 Mt d'huile et de 3 à 4 milliards de mètres cubes de gaz seulement. Ce n'est donc qu'au prix d'un effort d'exploration particulièrement intensif que cette province apparaît remarquablement riche (PERRODON, 1985). Parallèlement, d'importants gisements de soufre natif ont été découverts dès le début du siècle.

Au sein des gisements de soufre, on peut trouver des indices de pétrole et de gaz qui sont le plus souvent sans importance économique. En général, ce sont des indices d'huile lourde sulfureuse ou d'asphalte, présents principalement dans les calcaires caverneux stériles situés au toit des gisements.

Il existe, au contraire, de nombreux gisements d'huile ou de gaz à proximité des gisements de soufre. Ils sont généralement situés sur les flancs des diapirs ou plus rarement au-dessus des cap-rocks des dômes salifères. Le plus connu est sans nul doute le gisement de Spindletop, exploité depuis 1901 à une profondeur de 347 m avec une production de 75 000 barils par jour ; le soufre n'a été découvert qu'en 1952.

5.2.5 - L'exemple d'un cas : le dôme de Main Pass

Le dôme de Main Pass est situé au large des côtes de la Louisiane. Il est connu pour sa production d'hydrocarbures, piégés sur ses flancs. Le soufre n'y a été découvert qu'en 1988.

Une campagne de 20 forages, exécutée durant le premier trimestre 1989 et totalisant 11 440 m forés, devait permettre de circonscrire le gisement de soufre et d'en estimer les réserves ; 18 d'entre eux furent positifs. Ce dôme a une forme grossièrement circulaire. Son sommet, relativement plat, est situé à la cote -396 m. Son diamètre est de 3 km à la cote -915 m. L'épaisseur du cap-rock varie entre 37 à 164 m (fig. 21).

La zone à calcite, dont l'épaisseur est comprise entre 25 et 146 m, comprend une partie supérieure stérile ou peu minéralisée (5 à 136 m) et une zone à soufre, située vers la base, dont l'épaisseur, maximale dans la partie sud-est du dôme, peut dépasser 70 m. Les teneurs en soufre varient de 5 à 39 % avec une moyenne à 23,7 %. Les réserves en soufre récupérable sont estimées à 68 Mt.

Au centre et au nord-ouest de la partie la plus élevée du cap-rock, la zone à calcite, fortement poreuse, contient de l'huile et du gaz (méthane). Du gaz est également présent dans de minces lentilles sableuses localisées à l'aplomb du diapir.

La zone anhydritique qui surmonte directement le sel a une épaisseur variable de 0,6 à plus de 40 m. Le toit du sel se situe entre 538 et 588 m sous le niveau de la mer.

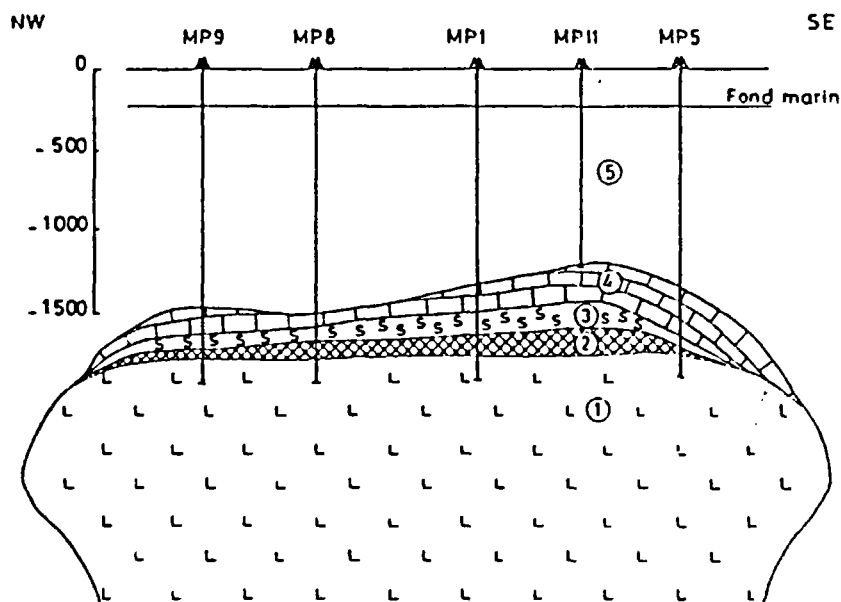


Fig. 21 - Coupe transversale du dôme de Main Pass (USA).

1 : sel - 2 : anhydrite - 3 : calcaires à soufre -
4 : calcaires stériles - 5 : couverture de sédiments récents.

5.3 - LES GISEMENTS DE SOUFRE DE TYPE STRATIFORME

Les bassins permien et néogènes en avant-fosses des grandes chaînes hercyniennes et alpines, sont les zones les plus favorables à la formation de gisements de soufre biogénique. Ces bassins sont plus ou moins plissés et fracturés. Ceci favorise les migrations de fluides et par conséquent les relations entre évaporites et hydrocarbures, lorsqu'ils en contiennent.

Suivant l'intensité et le type de déformation, ROUVEYROL (1970) distingue deux types principaux de gisements de soufre natif :

- les gisements de bassins très plissés : ces gisements, affectés par une tectonique intense, sont le plus souvent, dans un même district, nombreux et petits, de surface variable (0,1 à 0,5 km²) et de faible puissance (1 à 10m). Leur teneur en soufre est faible (10 à 15 %). Leurs réserves sont modestes, de quelques milliers à quelques dizaines de milliers de tonnes. Les gisements miocènes de Sicile en sont le meilleur exemple. L'exploitation y est artisanale et dure depuis l'Antiquité. Bien qu'il y ait encore des réserves non négligeables, la plupart des exploitations sont arrêtées ;
- les gisements de bassins peu plissés en bordure de plate-forme : dans les bassins peu plissés, situés en bordure des plates-formes anciennes et stables, les gisements de soufre sont caractérisés par leur grande étendue (15 à 20 km²), leur épaisseur régulière (quelques dizaines de mètres), leurs teneurs élevées (25 à 30 % ou supérieures dans certains cas). Leurs réserves sont de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de millions de tonnes.

Leur situation en bordure de bassin, côté plate-forme, fait que le recouvrement n'est jamais très important. Des conditions d'exploitation idéales donnent à ces gisements une grande importance industrielle. Les deux plus grands gisements mondiaux sont de ce type. Il s'agit de gisements de l'avant-fosse de la chaîne des Carpates en Pologne, dont le gisement de Tarnobrzeg produit à lui seul 3 Mt/an et le gisement de Mishraq en Iraq qui appartient à l'avant fosse mésopotamienne et se trouve situé entre la zone des nappes au nord-est et la Plate-forme arabe non plissée au sud-ouest.

Nous traiterons deux exemples, choisis pour illustrer des contextes géologiques différents : celui des gisements polonais, dans le Miocène, comme c'est le cas le plus fréquemment, et celui du gisement de Rustler Spring, aux USA, situé dans le Permien.

5.3.1 - Les gisements de Sicile (Italie) (DESSAU *et al.*, 1962)

a) - Le contexte géologique

Ces gisements sont localisés au sein d'une séquence évaporitique d'origine lagunaire, d'âge miocène supérieur (Messinien). La série comprend de la base au sommet :

- des diatomites à passées de marnes et de gypse, exceptionnellement riche en CaCO₃, surmontant les argiles bleues du Tortonien ;
- des calcaires de base cryptocristallins contenant de petites cavités montrant parfois des traces de cristaux de sel. Ces calcaires sont bréchifiés par places. Ils sont caractérisés par leur faible teneur en argile et l'absence de faune ;

- des calcaires à soufre qui reposent soit sur les calcaires de base soit directement sur les diatomites ;
- des alternances de bancs de gypse et de marnes gypseuses (100 m) ;
- des marnes à globigérines du Pliocène inférieur. Cette puissante série transgressive marque le rétablissement des conditions marines.

Ces formations ont été intensément plissées et faillées lors de la phase alpine.

b) - Les calcaires à soufre

Les calcaires à soufre sont formés de calcaire microcristallin, à calcite granuleuse, et de soufre. Ils comprennent de rares intercalations de marnes, d'argiles, de gypse ou de diatomites.

Il s'agit plus précisément :

- soit de fragments irréguliers d'argilite ou de minces plaquettes de calcaire cryptocristallin légèrement coloré (grisâtre à jaunâtre) cimentés par un réseau de veinules ;
- soit de bandes grossièrement parallèles de calcite finement grenue et de nombreux vides ou géodes contenant de petits cristaux de calcite leur donnant un aspect zébré. Les géodes sont généralement, partiellement ou totalement remplies de soufre natif en grains ou en cristaux.

Les limites entre calcaire microcristallin et calcite grenue sont floues. Plusieurs hypothèses ont été avancées pour ce type de minéralisation :

- origine volcanique tout au début ;
- origine biogène, syn- ou épigénétique.

c) - Données isotopiques

La composition isotopique du soufre natif et des sulfates montre respectivement des variations de +10 à -10 ‰ et de 20 à 30 ‰ du $\delta^{34}\text{S}$.

La composition isotopique du carbone de la calcite montre un $\delta^{13}\text{C}$ qui varie de -20 à -30 ‰, alors que celui des carbonates stériles des autres formations est de -5 ‰ caractéristique des calcaires marins.

Ces différentes données démontrent bien l'origine biogène des dépôts de soufre de Sicile.

5.3.2 - Les gisements Polonais (PAWLOWSKI *et al.*, 1979)

De nombreux indices et gisements de soufre sont situés dans les sédiments marins du Miocène du sud-est de la Pologne. Quelques indices ont été également reconnus au sein de dépôts du Permien (Zechstein) et du Jurassique supérieur mais n'ont aucun intérêt économique.

~

Le soufre miocène est exploité depuis le XV^e siècle, la plupart des mines se situant près de Swoszowice, au sud de Cracovie. Jusqu'au XIX^e siècle, les 200 000 t de soufre produites par la Pologne suffisaient à couvrir la demande européenne. A partir du XIX^e siècle, il était supplanté par le soufre sicilien. Après la seconde guerre mondiale, un programme d'exploration est réalisé et débouche en 1953 par la découverte d'importants gisements de soufre natif dans le miocène marin sur la bordure nord de la fosse précarpatique, dans la région de Tarnobrzeg (PAWLOWSKI *et al.*, 1985). Ces mines, ouvertes depuis 1956, produisent actuellement 5 Mt/an. Le gisement de Jeziorko (Tarnobrzeg) a produit à lui seul en 1986 près de 3,4 Mt. Les réserves sont estimées à 900 Mt. Il constitue le plus grand gisement de soufre connu dans le monde, suivi par celui de Mishraq (Iraq).

L'exploitation de ce soufre se fait par le procédé Frasch excepté à Maschow I où il est exploité à ciel ouvert.

a) - Cadre géologique

Durant l'orogénie alpine, une avant-fosse se forme en bordure du front nord des Carpates. Elle est comblée par des sédiments d'âge miocène. Ce bassin asymétrique se prolonge vers l'est en Ukraine, Roumanie et Bulgarie et vers l'ouest en Tchécoslovaquie et en Autriche. En Pologne, il comporte plus de 3000 m de sédiments miocènes dans la partie axiale, en bordure de la zone frontale du chevauchement carpatique.

Sur la bordure nord du Bassin, le Miocène moyen transgresse les massifs mésozoïques et paléozoïques de haute Silésie, des montagnes Sainte-Croix et de la région de Lublin (fig. 22 et 23). La série comporte de la base au sommet :

- des dépôts siliciclastiques, parfois carbonatés (calcaires à *Lithothamnium*) appelés formation de Baranow (quelques dizaines de mètres à 120 m) ;
- une série sulfatée (5 à 60 m) ;
- des argiles et marnes à *Pecten* (quelques mètres à 40 m).

Le Miocène moyen est affecté de failles longitudinales et transversales par rapport au front carpatique, délimitant des blocs qui vont jouer les uns par rapport aux autres (fig. 24). Au cours du Miocène supérieur dont l'épaisseur varie considérablement, vont s'accumuler 3000 m de dépôts molassiques dans l'axe de la fosse. Cette série, composée d'une alternance d'argiles et de grès (surtout au sommet) repose en discordance sur le Miocène moyen et s'amincit progressivement vers le nord (100 m à quelques dizaines de mètres).

Quatre faciès peuvent être distingués au sein de la série évaporitique :

- un faciès *salifère* le long de la marge nord des Carpates Wieliczka, Bochnia, Tarnow, Pilano) ;
- un faciès *sulfaté* qui occupe la plus grande partie de l'avant-fosse précarpatique ;
- un faciès *carbonaté* qui se trouve localisé sur la partie nord de l'avant-fosse ;
- un faciès *détritique* sur sa bordure septentrionale.

La totalité du soufre exploité se trouve au sein de l'unité à gypse (faciès sulfaté) du Miocène moyen.

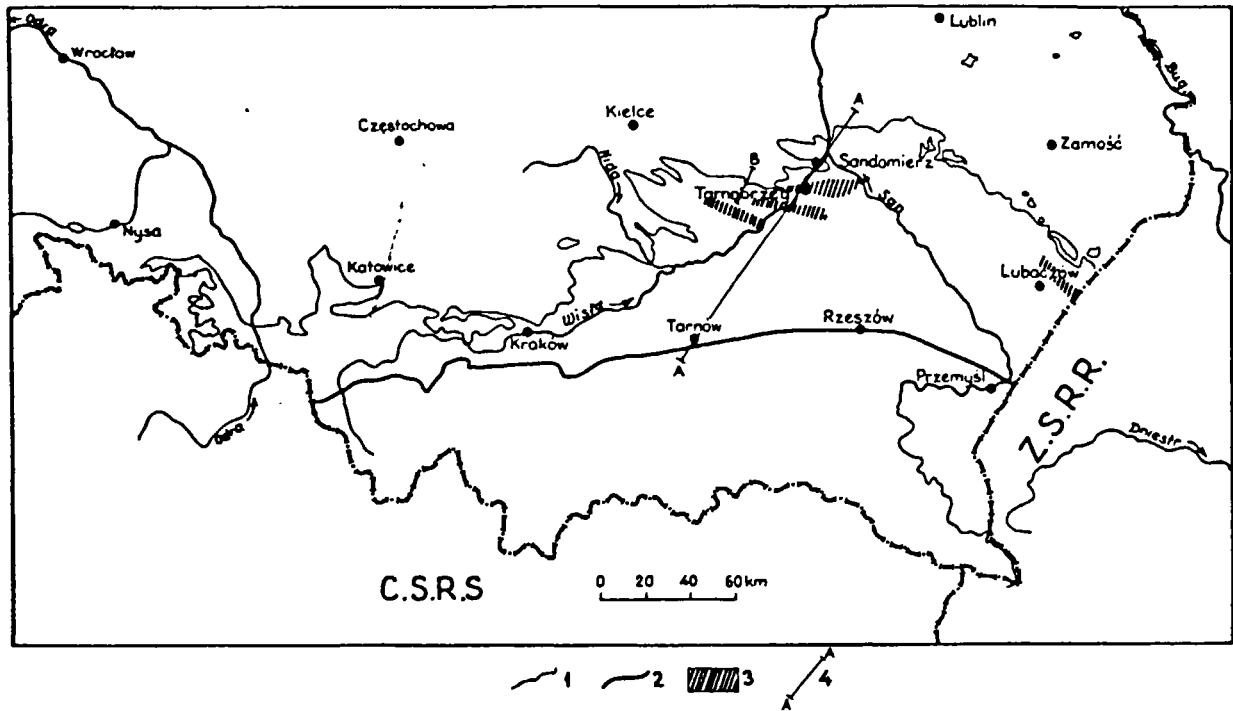


Fig. 22 - Extension des dépôts miocènes de l'avant fosse précarpatique.

Légende - 1 : Limite des dépôts miocènes - 2 : Limite nord des Carpates - 3 : Gisements de soufre - 4 : Coupe A-A' Tarnów - Tarnobrzeg - Sandomierz.

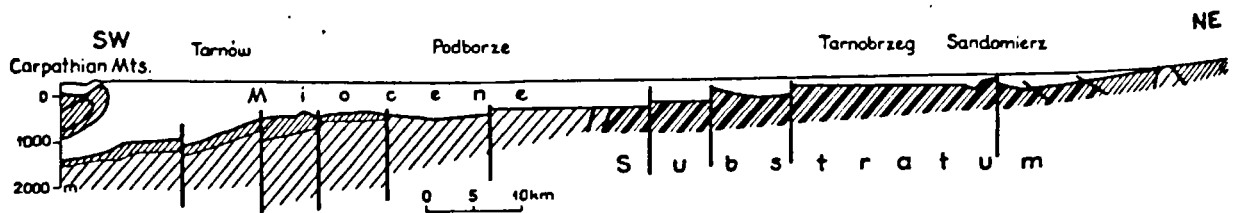


Fig. 23 - Coupe schématique A-A' de l'avant fosse précarpatique.

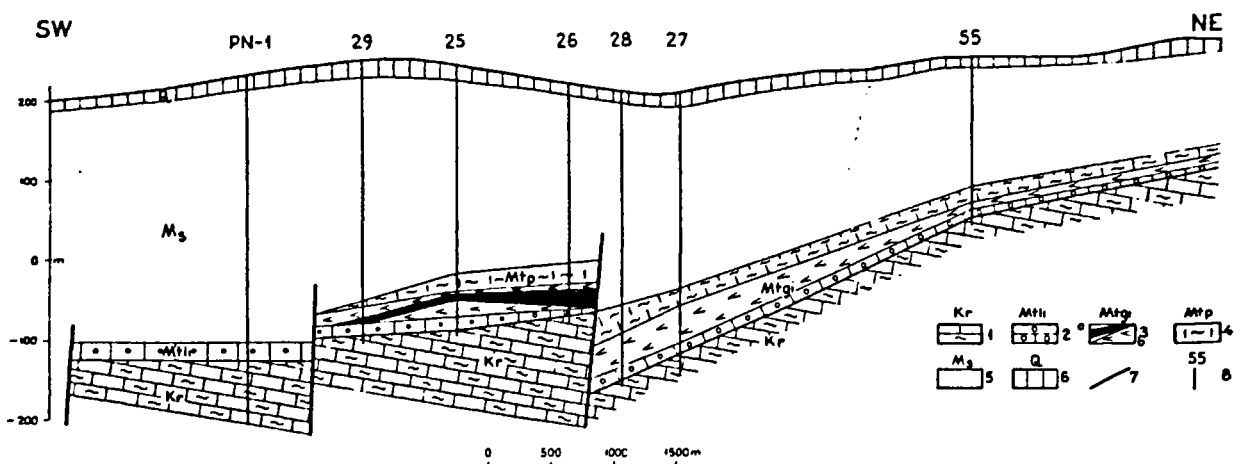


Fig. 24 - Coupe géologique transversale d'un gisement de soufre natif.

Légende - 1 : Crétacé - 2 : calcaires à *Lithothamnium* - 3. Dépôts sulfatés (a : calcaires à soufre, b : gypse) - 4. Couches à *Pecten* - 5. Flysch argilo-marneux du Sarmatien - 6 : Quaternaire - 7 : Failles - 8 : Forages - En noir, les dépôts de soufre.

La série à gypse-anhydrite dont l'épaisseur n'excède pas 60 m (20 à 45 m en moyenne) peut parfois manquer. Elle montre une forte résistivité électrique et constitue un excellent marqueur sismique. Le toit de la série à anhydrite se trouve à des profondeurs variables pouvant aller jusqu'à 2000 m. A des profondeurs inférieures à 200-300 m, seul le gypse est présent, sous deux faciès :

- une partie inférieure à gypse sélénite souvent en mégacristaux métriques, maclés ;
- une partie supérieure à gypse compact finement lité avec des intercalations de brèches gypseuses. Le gypse se distingue parfois par une odeur de bitume.

b) - La minéralisation

Le gypse est localement remplacé en totalité ou partiellement par des calcaires comportant du soufre. Comparés à l'extension de la série à gypse - anhydrite, les gisements de soufre occupent des surfaces restreintes. Les gisements sont liés à des zones hautes en horst du substratum (fig. 24) ou à des structures anticlinales à grand rayon de courbure orientées E-W à E-SE souvent associées à des fractures longitudinales. Le gypse est surmonté par des argiles imperméables.

Les calcaires post-gypseux montrent la composition moyenne suivante :

CaCO ₃ :	60 %
Soufre :	28,5 %
SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MnO, SrO, BaO, CaSO ₄ , K ₂ O, Na ₂ O :	10 %
Bitume :	0,5 %

Le calcaire est le plus souvent microcristallin, plus rarement cristallin. Le remplacement du gypse par le calcaire à soufre serait plutôt iso-volumétrique bien que théoriquement il puisse s'accompagner d'une réduction de volume (NIEC, 1982 et communication orale).

Le soufre remplit des pores, des cavités, des fissures, ou bien s'est déposé le long des plans de stratification. A faible profondeur, il est dans sa plus grande part cryptocristallin, de couleur jaune clair, ou microcristallin à éclats et couleurs variés. A des profondeurs plus importantes, mais inférieures à 100 m, une variété de couleur jaune citron à jaune miel peut être observée assez fréquemment.

La teneur en soufre est variable tant horizontalement que verticalement ; elle est de 20 à 32 % (en moyenne 25 %) dans les zones exploitées. Il existe des zones peu profondes où le soufre a été oxydé par des eaux superficielles avec l'aide de bactéries chimio-lithotrophes sulfo-oxydantes (*Thiobacillus thiooxidans* et *Th. thioparus*).

Les autres minéraux accompagnateurs sont l'aragonite et surtout la célestite et la baryte présentes plus communément à la périphérie des gisements. Les éléments traces les plus typiques sont : Zr, Cr, Mo, Co, Ni; Cu, Ag, Zn, Sn, Pb et Ga. Certains montrent des teneurs anormales : Cu, Cr, Ni, Pb, Mo et Ga.

L'âge du soufre est encore controversé. Selon les auteurs sa formation serait tantôt antérieure à la couverture des argiles du Miocène supérieur, tantôt postérieure et se poursuivrait encore actuellement.

c) - Hydrogéologie et hydrogéochimie (TUREK, 1978 ?)

Deux aquifères principaux sont connus dans la région de Tarnobrzeg, Le premier dans le Quaternaire, le second dans le Miocène : calcaires post-gypseux et sulfates rendus perméables, sables, grès et calcaires à *Lithothamnium* de la formation Baranow. Ces deux aquifères sont isolés par des sédiments argileux du Sarmatien, excepté le long de la bordure nord de la fosse précarpatique où ils se retrouvent en contact par biseautage de la couche imperméable.

Les eaux du réservoir miocène montrent un degré de minéralisation qui augmente progressivement avec l'enfoncement de ce réservoir vers le sud et le sud-est. TUREK y distingue trois zones hydrogéochimiques superposées :

- (1) Une zone supérieure où les eaux ont une minéralisation de 1 à 3 g/l. Ce sont des eaux bicarbonatées-sulfatées-calciques. L'H₂S est présent avec des teneurs variant de quelques milligrammes par litre à quelques dizaines de milligrammes par litre Les pourcentages relatifs des différents ions sont en moyenne :

HCO ₃ ⁻	: 25 %	Mg ⁺⁺	: 5 %
SO ₄ ²⁻	: 18 %	Ca ⁺⁺	: 40 %
Cl ⁻	: 7 %	Na ⁺ + K ⁺	: 5 %
avec H ₂ S	: 25 mg/l		

- (2) Une zone médiane comportant des eaux minéralisées entre 3 et 15 g/l. La minéralisation des eaux augmente et leur composition ionique change avec l'éloignement des zones d'infiltration. Les eaux sulfato-calciques passent à des eaux chlorurées-sulfatées-sodi-calciques dont la composition relative est la suivante :

HCO ₃ ⁻	: 2 à 10 %	Mg ⁺⁺	: 1 à 5 %
SO ₄ ²⁻	: 10 à 35 %	Ca ⁺⁺	: 10 à 35 %
Cl ⁻	: 9 à 35 %	Na ⁺ + K ⁺	: 12 à 37 %
avec H ₂ S	: 35 à 400 mg/l		

- (3) Une zone inférieure caractérisée par des eaux minéralisées entre 15 et 30 g/l du type chloruré-sodique. Leur composition relative moyenne est la suivante :

HCO ₃ ⁻	: 2 %	Mg ⁺⁺	: 2 %
SO ₄ ²⁻	: 8 %	Ca ⁺⁺	: 8 %
Cl ⁻	: 40 %	Na ⁺ + K ⁺	: 40 %
avec H ₂ S	: 400 mg/l		

Dans ces eaux, TUREK note également la présence de Ba (1,5 à 53,5 mg/l), Sr (6 à 53 mg/l) ainsi que Fe, Li et Mn (quelques mg/l), I (< 8 mg/l) et Br (< 3 mg/l). Le CO₂, les nitrates et les nitrites sont absents.

La grande majorité des gisements de soufre se localise dans la zone médiane de l'aquifère miocène, où la perméabilité secondaire des faciès sulfatés est la plus forte. Avec l'approfondissement des formations aquifères, la minéralisation des eaux chlorurées-sodiques de la zone inférieure peut atteindre 120 g/l. Ces réservoirs contiennent également une certaine proportion de méthane.

d) - Méthodologie employée pour l'exploration

En l'absence d'affleurements, les études géophysiques étaient indispensables pour déterminer l'extension, la profondeur et la structure de l'unité à gypse. Deux méthodes ont été employées : la gravimétrie et la sismique réflexion, la gravimétrie s'étant révélée moins efficace pour l'analyse structurale.

Ces études géophysiques ont permis de délimiter des secteurs de recherche à partir des critères suivants :

- zones hautes où le gypse est couvert par des argiles imperméables ;
- unité à gypse d'épaisseur supérieure à 10 m ou calcaires secondaires d'épaisseur supérieure à 7 m.

Les secteurs où l'unité à gypse se trouvait à plus de 500 m et moins de 70 m de profondeur furent éliminés (limites imposées par le système d'exploitation Frasch). Toutefois, du soufre associé à du gypse fut trouvé à des profondeurs supérieures à 1000 m.

Des campagnes de forages furent réalisées dans les secteurs répondant à ces différents critères. Sur chaque forage, des diagraphies ont été réalisées pour permettre des corrélations entre les différents sondages (Gamma Ray, Densité, Neutron, PS et Résistivité).

e) - Résultats de l'exploration et conclusions

L'exploration, puis l'exploitation de ces gisements ont montré la réunion de facteurs favorables qui sont :

- des sulfates abondants sur la bordure nord du bassin ;
- des hydrocarbures ;
- un horizon gréseux sous-jacent aux évaporites, perméable et légèrement faillé qui a permis la montée des hydrocarbures ;
- des pièges à hydrocarbures constitués par des anticlinaux à très large rayon de courbure qui ont favorisé le contact entre les sulfates et des hydrocarbures. Les processus de réduction ont pu ainsi perdurer et aboutir à des teneurs élevées en soufre ;
- une couverture argileuse presque imperméable qui, en limitant l'accès des eaux d'infiltration oxydantes, a créé un milieu favorable à l'activité des bactéries sulfato-réductrices.

Les conditions optimales étaient donc réunies dans ce bassin miocène pour la formation de grands gisements. Ceux de la dépression précarpatique, présents jusque dans la partie est du bassin (gisement de Rozdola en Ukraine occidentale), comptent parmi les plus grands gisements de soufre connus. Une telle conjonction reste malheureusement rare.

5.3.3 - Les gisements de Rustler Springs (Texas, USA)

(DAVIS et KIRKLAND, 1970)

Le district de Rustler Springs est situé sur la bordure occidentale du bassin évaporitique permien de l'Ouest-Texas (fig. 25), séparé du bassin du golfe du Mexique par la zone plissée de Ouachita. Ce bassin est subdivisé en deux par une zone soulevée du socle précambrien (la Plate-forme Centrale) : le bassin de Delaware à l'ouest et le bassin de Midland à l'est. Dans ces deux bassins, se sont déposées d'épaisses formations salifères qui passent vers les bordures et sur la Plate-forme Centrale à des formations sulfatées ou récifales (Capitan Reef, fig. 26, d'après SCHOLLE, 1992). Les gisements de soufre sont situés sur la bordure occidentale du bassin de Delaware, dans le district de Rustler Springs, et sur la bordure orientale du bassin de Midland.

Dans la dépression de Rustler Springs (région de Culberson, Texas), le soufre natif est connu depuis 1854. Il fut signalé pour la première fois par P. BLAKE (*in* DAVIS et KIRKLAND, 1970) dans la Delaware Creek. Utilisé à des fins domestiques à la fin du XIX^e et au début du XX^e siècle, ce n'est que récemment, dans les années 1960, qu'une intense exploration a permis de mettre en évidence plusieurs gisements profonds (300 m). Ces gisements sont situés dans des formations du Permien supérieur.

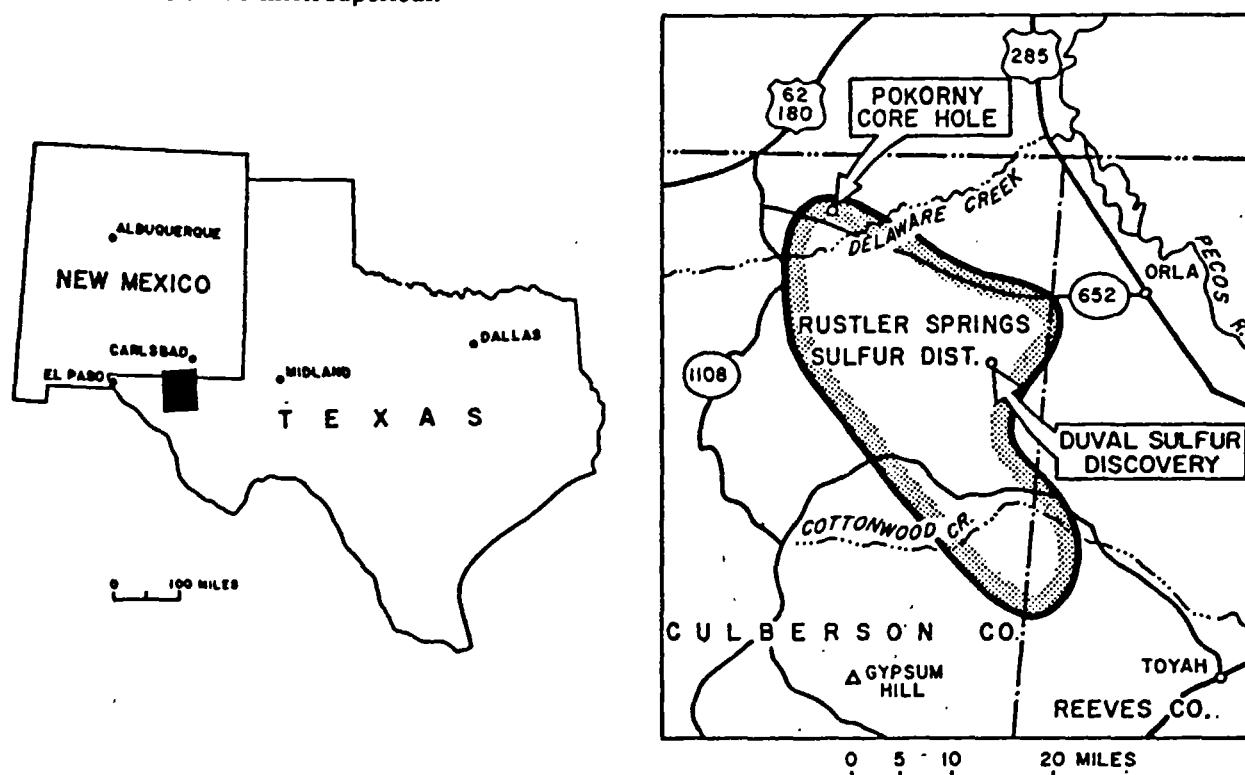


Fig. 25 - Carte de localisation du district à soufre de Rustler Springs et de Pokorny Ranch (d'après DAVIS et KIRKLAND, 1970).

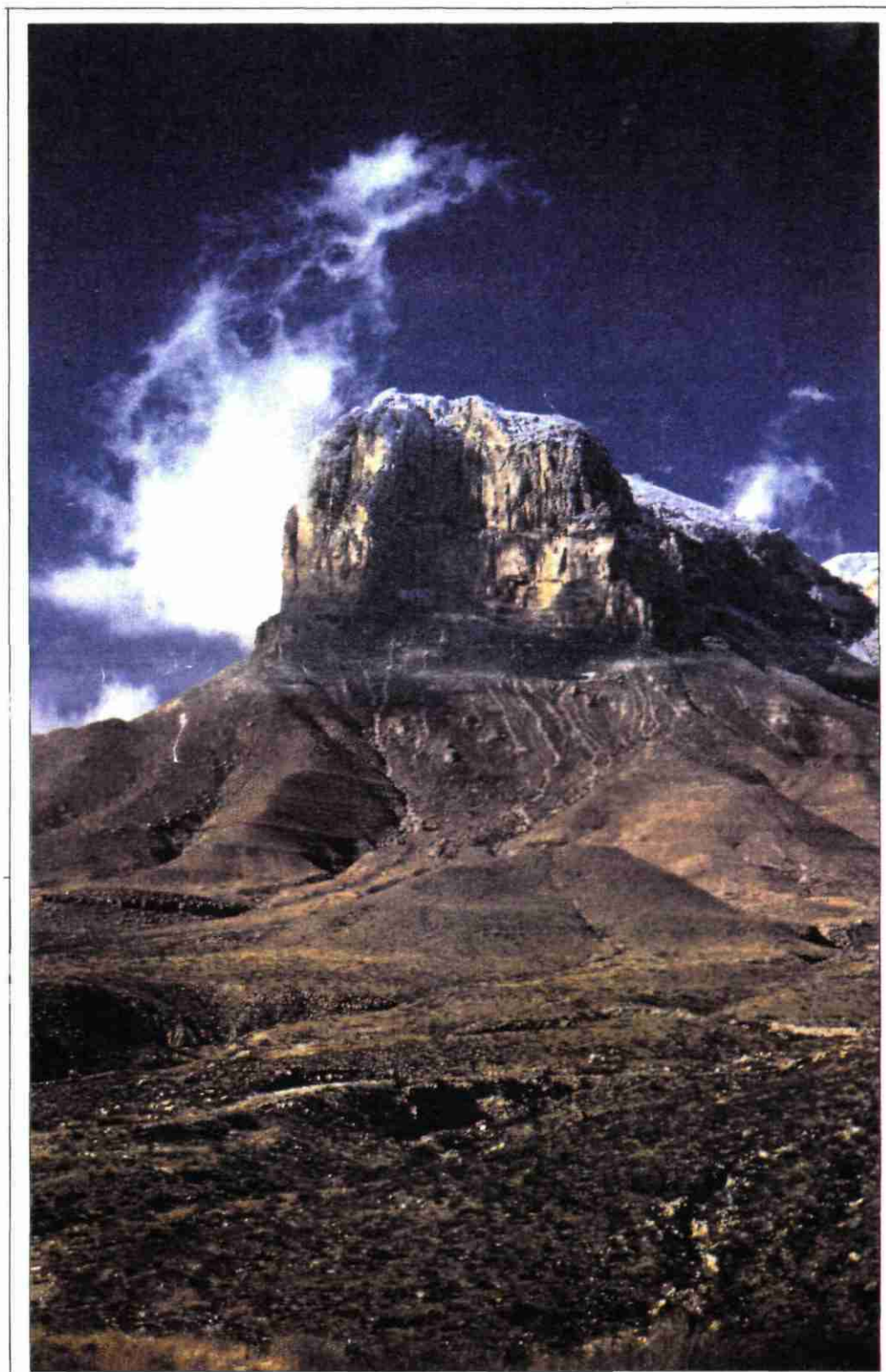


Photo by Peter A. Scholle

Fig. 26 - El Capitan : un exemple classique de transition récif-bassin dans le Permien des Gadsden Mountains (Texas-Nouveau Mexique - Photo de P.A. SCHOLLE, 1992).

a) - Cadre géologique

La série stratigraphique comprend, de la base au sommet, les formations suivantes (fig. 27) :

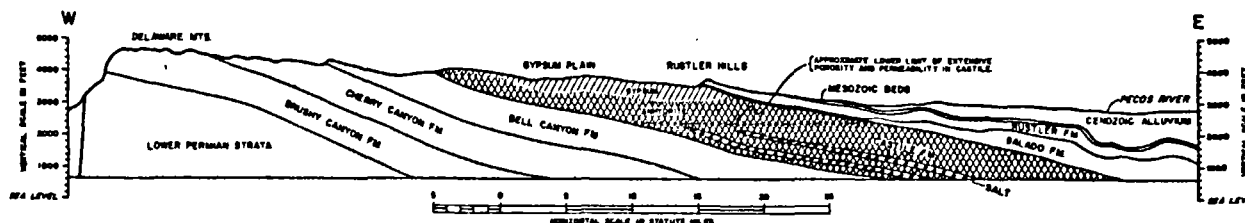


Fig. 27 - Coupe schématique transversale E-W du district de Rustler Springs des montagnes Delaware à la vallée de la Pecos River (D'après DAVIS et KIRKLAND, 1970).

• Bell Canyon Formation

Elle est formée de lits d'argile, de silt, de calcaire et de grès fin. Sa puissance moyenne dans la partie occidentale du bassin est d'environ 275 m. Cinq membres carbonatés ont été distingués, dont le Lamar Member qui est le plus élevé. Le Delaware Sandstone, situé dans la partie supérieure de la Bell Canyon Formation constitue le principal objectif pour la prospection pétrolière.

• Castile Formation

Elle est formée principalement de couches finement laminées d'anhydrite et de calcite avec des intercalations de halite dans l'est du bassin de Delaware. L'actuelle limite occidentale des dépôts salifères est plus ou moins parallèle à la limite est du district à soufre de Rustler Springs. Cette formation s'épaissit vers l'ouest en direction des Monts Rustler où elle peut atteindre 365 m. Dans la région de Culberson, elle est formée d'alternances de lamines claires d'anhydrite relativement pure et de lamines sombres de calcite bitumineuse. Les lits de calcaire bitumineux, d'anhydrite nodulaire et de brèches, d'épaisseur métrique, sont fréquents.

• Salado Formation

Elle est constituée en surface, le long de la bordure est de la Gypsum Plain, par des brèches gypseuses et du gypse massif à rares lamines de calcite tandis que le sel domine dans la partie occidentale.

• Rustler Formation

Elle est subdivisée en deux membres : un membre inférieur fait de dolomie, d'anhydrite, de grès et d'argile ; un membre supérieur anhydritique (ADDAMS, 1944, in DAVIS et KIRKLAND, 1970). Son épaisseur maximale est de l'ordre de 120 m. Les affleurements des Monts Rustler consistent en des calcaires dolomitiques surmontant des dépôts grésos-

conglomératiques (KING, 1948 *in* DAVIS et KIRKLAND, 1970). Vers l'est, en subsurface, les calcaires dolomitiques sont surmontés par de l'anhydrite, des couches rouges et du sel.

La Bell Canyon Formation est d'âge Guadalupien alors que la Castile Formation qui la surmonte, la Salado Formation et la Rustler Formation appartiennent à l'Ochoéen (Permien supérieur).

Les gisements de soufre sont situés pour la plupart dans la Gypsum Plain, où affleure la Castile Formation, limitée à l'ouest par les Monts Delaware formés par la partie la plus élevée d'un bloc basculé de roches paléozoïques et précambriennes, et à l'est par les Monts Rustler qui résultent de la nature résistante des calcaires dolomitiques de la Rustler Formation (fig. 27 et 28). Cette formation est entaillée par de profondes vallées orientées sensiblement E-W, creusées par des affluents de la Pecos River

b) - Caractéristiques géomorphologiques et structurales

Les principaux traits géomorphologiques de la Gypsum Plain résultent surtout de la présence de formations évaporitiques. Le relief est formé par une alternance de dépressions et d'escarpements orientés E-W à ENE-WSW et de collines circulaires dispersées de la Castile Formation. Les dépressions sont profondes de quelques mètres. Leur longueur varie de plusieurs centaines de mètres à plus de dix kilomètres et leur largeur de la centaine de mètres à un kilomètre. Elles seraient le résultat d'effondrements, par suite de la dissolution des sulfates en profondeur. Les escarpements correspondraient à des failles peu profondes à faible rejet. Les collines sont constituées d'un cœur de quelques mètres carrés à quelques hectares de calcaire et de calcite finement lités (ADAMS, 1944 *in* DAVIS et KIRKLAND, 1969) issus de la réduction bactérienne des sulfates et dégagées du gypse environnant par érosion différentielle. La vieille mine de soufre de Grant, 8 km environ au sud-ouest du gisement de Pokorny, en est un exemple typique (PORCH, 1917 *in* DAVIS et KIRKLAND, 1970).

Le district à soufre de Rustler Springs se situe dans une zone monoclinale à faible pendage (10°) vers l'est affectée seulement de quelques ondulations (fig. 27). Le gypse de la Gypsum Plain montre de nombreuses fractures rectilignes qui subdivisent la roche en une mosaïque de blocs (OLIVE, 1957 *in* DAVIS et KIRKLAND, 1970). De nombreuses failles orientées NE-SW sont visibles à proximité du contact entre la Castile Formation et la Canyon Bell Formation et se poursuivent sur quelques kilomètres dans la Gypsum Plain (fig. 28). Ailleurs, ces failles, d'âge cénozoïque, sont probablement masquées par une couche de gypcrete persistante et par les alluvions récentes.

c) - Les dépôts de soufre superficiels

Plus de 50 gisements superficiels ont été exploités à l'intérieur du district à soufre de Rustler Springs. Ils sont le plus souvent regroupés par groupe de 4 à 8. La majorité des gisements connus est concentrée dans la partie nord du district. Ils sont généralement de petite taille (< 0,5 a) et situés au sein de légères dépressions dans la Castile Formation non érodée et dans la couverture de gypcrete et d'alluvions qui occupe de grandes surfaces sur les bords est et ouest

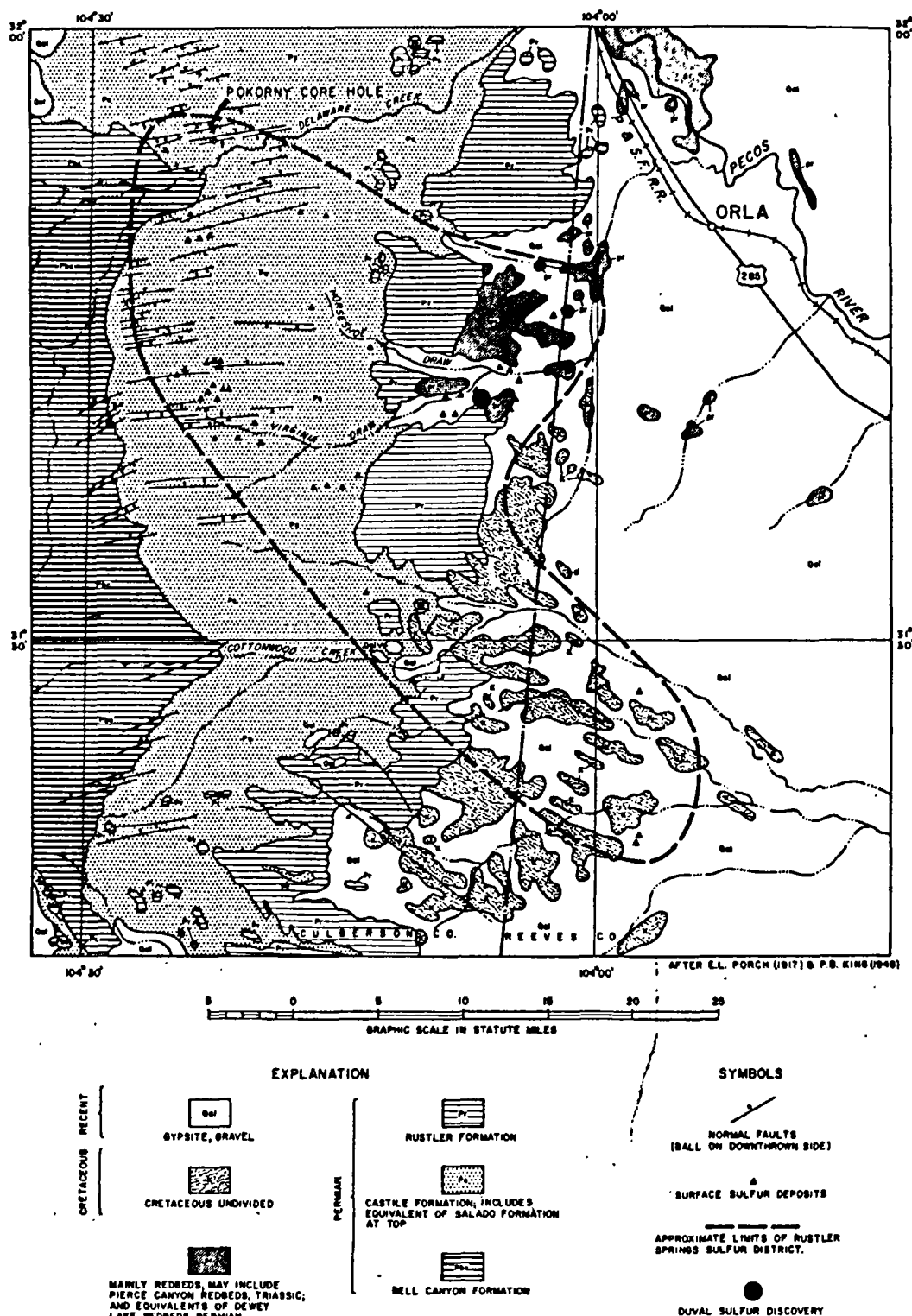


Fig. 28 - Carte géologique générale du district à soufre de Rustler Springs (région de Culberson et Reeves, Texas). D'après DAVIS et KIRKLAND, 1970.

des Monts Rustler. La plaine est recouverte d'un sol de gypcrete de 0,30 à 2 m où sont localisés les plus riches amas de soufre superficiels. Ces concentrations résulteraient de l'oxydation de l' H_2S présent dans les eaux sulfureuses.

De nombreuses sources à l'intérieur du district sont réputées sulfureuses. Certaines sont fonctionnelles, d'autres sont maintenant asséchées. Du soufre se forme actuellement à l'émergence des sources de Delaware qui sourdent le long du contact entre la Castile Formation et la Bell Formation où les eaux riches en H_2S se mélangent aux eaux oxygénées de la rivière Delaware. Ce processus est activé par des bactéries appartenant notamment aux genres *Chromatium* et *Chlorobium* qui ont pu être isolés. De plus, une partie du soufre formé est oxydée en acide sulfurique par *Thiobacillus thiooxidans*. Cette nouvelle étape conduit à une acidification des eaux et des sols.

d) - Les gisements de soufre profonds

L'exploration de ce type de gisement a débuté en 1966 pour aboutir à la découverte en 1968 par la Duval Corporation d'une large zone minéralisée (dite "Rustler Springs") située à environ 30 km au sud-ouest de la ville d'Orla au Texas (cf. fig. 25). Son exploitation par la méthode Frasch débuta en 1969, la production annuelle atteignant 1,5 Mt à plein rendement. Ces minéralisations se situent à l'aplomb de l'ancienne mine de Michigan.

Le gisement de "Rustler Springs" se trouve entre 70 et 380 m de profondeur sur une superficie de l'ordre de 450 ha. Le soufre, associé à de la calcite, se trouve dans le gypse massif et lité de la Castile Formation, mais aussi dans la Salado Formation et dans la Rustler Formation. Les teneurs en soufre sont de 15 à 18 %. Les réserves ont été estimées à 60 Mt (ZIMMERMAN et THOMAS, 1969 in DAVIS et KIRKLAND, 1970).

Trois autres gisements profonds (Pokorny Ranch), de moindre importance, ont été également découverts dans ce même district à 20 km environ du gisement précédent. Le soufre, essentiellement associé à une calcite géodique, se trouve à la base de la Castile Formation, à 200 m de profondeur et à 60 m au dessus du toit de la Bell Canyon Formation. L'épaisseur de la zone minéralisée est de 20 m, la moitié inférieure étant la plus riche avec des teneurs dépassant 20%. La partie supérieure, formée surtout de calcaires caverneux, est pauvre en soufre et renferme par endroits des hydrocarbures. De part et d'autre, persiste le faciès type de la Formation, à lamines d'anhydrite et de calcite bitumineuse. Les réserves sont de l'ordre de 1 Mt.

e) - Les hydrocarbures

Le bassin permien de l'Ouest Texas apparaît comme l'un des plus riches bassins productifs en hydrocarbures avec quelques 10 000 t d'huile et 6 Mm³ de gaz par kilomètre carré. La majorité de ces hydrocarbures est tirée de formations carbonatées permienues. Les principaux champs sont localisés sur la bordure orientale du bassin de Delaware, la bordure occidentale du bassin de Midland ainsi que sur la "Plate-forme Centrale" (PERRODON, 1985).

Les hydrocarbures de Pokorny Ranch se composent de 75% d'hydrocarbures naphéniques et de 16% d'hydrocarbures aromatiques. Cette composition est semblable celle du pétrole produit dans le champ de Rustler Hill à partir de la Castile Formation.

Des indices de gaz naturel ont été également rencontrés au sein d'anciennes exploitations de soufre (Michigan Mine) et plusieurs puits peu profonds ont produit de petites quantités d'huile lourde (PORCH, 1917 *in* DAVIS et KIRKLAND, 1970). Les hydrocarbures exploités sont localisés dans les grès supérieurs de la Bell Canyon Formation. Le piège est constitué par un corps sableux orienté NE-SW, de 5 à 13 km de long sur 1,5 à 5 km de large, situé dans la partie occidentale du bassin de Delaware. Le pétrole aurait été partiellement lessivé par les eaux météoriques et véhiculé dans la Castile Formation où il aurait participé au processus de réduction bactérienne des sulfates.

f) - Données isotopiques

La calcite de la minéralisation et le soufre sont enrichis respectivement en isotopes légers de carbone et de soufre. Les valeurs constatées sont très démonstratives.

• Pour les carbonates

La calcite associée à l'anhydrite de la Castile Formation a un $\delta^{13}\text{C}$ de 0,5 ‰, identique aux calcaires marins. La calcite de la zone imprégnée d'hydrocarbures a un $\delta^{13}\text{C}$ de -24,1 ‰ très voisin des hydrocarbures associés (-26,1 ‰) alors qu'il est de -38 ‰ pour la calcite de la zone minéralisée en soufre.

Le $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates de la Castile Formation est de 1,67 ‰ ; celui des carbonates associés au soufre est de -6,3 ‰. La valeur la plus élevée correspond au carbonate marin de la formation, la valeur la plus basse au carbonate diagénétique, postérieurement formé.

• Pour le soufre

Le $\delta^{34}\text{S}$ de l'anhydrite de la zone minéralisée en soufre est de 26,6 ‰ alors que celui du soufre natif est de 6,7 ‰.

Les données isotopiques obtenues sur les échantillons de carottes provenant de niveaux riches en hydrocarbures et de niveaux minéralisés en soufre de la Castile Formation dans la région de Culberson (Texas) démontrent bien l'origine biogénique des dépôts de soufre.

g) - Aquifères et hydrodynamisme

Les différents aquifères de la Castile Formation empruntent une zone à porosité et perméabilité importantes entre la surface et l'isohypse 795 m qui correspond au développement d'un véritable réseau karstique. Les facteurs hydrogéologiques responsables de tels phénomènes sont :

- l'infiltration des eaux superficielles à partir de la Gypsum Plain au travers d'une zone d'altération gypseuse fortement bréchifiée : la transformation de l'anhydrite en gypse accompagnée d'une augmentation de volume et de la formation de brèches s'est probablement produite au cours de périodes pluviales anciennes, par exemple au Pléistocène (LEOPOLOD, 1951 *in* DAVIS et KIRKLAND, 1970) qui auraient été les plus favorables au développement du réseau karstique ;
- la mise en charge de l'aquifère de la Bell Canyon Formation depuis une zone située en amont vers l'ouest, 300 m au-dessus du niveau de la Gypsum plain, dans les montagnes de Delaware : les eaux s'écoulent en suivant le pendage et au travers du réseau d'accident de la Castile Formation ;
- le réseau hydrographique : les affleurements les plus élevés de la Castile Formation se situent entre 1095 et 1280 m. Le niveau de base représenté par les confluent des rivières qui drainent le district avec la Pecos River se trouve à une altitude comprise entre 915 à 795 m. Le drainage de la Gypsum Plain par le réseau hydrographique se fait donc sur une dénivelée de 300 à 485 m.

Les caractéristiques de ces aquifères, constamment réoxygénés par les eaux météoriques, et leur hydrodynamisme actif ont permis l'oxydation de l'H₂S initialement formé par réduction bactérienne des sulfates (gypse et anhydrite) de la Castile Formation.

h) - Conclusions, conditions de genèse

Trois conditions nécessaires à la formation de soufre biogénique semblent avoir été remplies dans le district de Rustler Springs :

- la présence de grandes quantités de roches sulfatées ;
- la proximité de gisements d'hydrocarbures ;
- un système hydrodynamique permettant une communication entre la roche sulfatée, les eaux de formations enrichies en hydrocarbures et la surface.

Les événements responsables de la formation de l'amas minéralisé pourraient être :

- le développement d'une porosité secondaire dans la Castile Formation ;
- la migration et la biodégradation des hydrocarbures (qui n'a pas été discutée ici) dans les pores et les fractures du gypse et de l'anhydrite ;
- la production d'H₂S et de CO₂ par *Desulfovibrio desulfuricans* et la précipitation de calcite ;
- l'oxydation de l'H₂S par l'oxygène des eaux souterraines régulièrement réoxygénées par les eaux de surface, conduisant au dépôt du soufre.

5.4 - LES GUIDES DE PROSPECTION DES GISEMENTS BIOGÉNIQUES

L'étude des principaux gisements de soufre de ce type, les plus importants à l'échelle mondiale permet de tirer quelques conclusions utiles à la prospection stratégique et tactique.

5.4.1 - Les conditions à réaliser

Trois conditions principales apparaissent indispensables.

a) - De grandes quantités de sulfates

La sulfato-réduction se fait généralement au détriment du gypse dans le cas des gisements stratiformes et de l'anhydrite dans le cas des gisements de cap rock. Dans ce dernier cas, le gypse est considéré comme un minéral plutôt secondaire, le plus souvent postérieur au soufre, qui en colmatant les pores et les vides joue un rôle protecteur vis-à-vis du soufre en empêchant son oxydation.

b) - Des hydrocarbures abondants à proximité immédiate des formations sulfatées

D'après SAINT JOHN *et al.* (1984), la majorité des gisements de soufre biogénique exploités dans le monde sont situés dans les plus grandes provinces productrices d'hydrocarbures : Gulf Coast (USA et Mexique), Ouest Texas (USA), Bassin précarpatique (Tchécoslovaquie, Pologne, Roumanie, ex-URSS), bassin de Kara-Kum (ex-URSS), bassin Dniepr-Donetz (ex-URSS), bassin de Mésopotamie (Iraq, Iran, Syrie, Turquie). Ces différentes provinces ont des productions d'huile supérieure à 500.10^6 barils et des productions de gaz supérieures à 3.10^{12} pet (équivalent pétrole). Les gisements de soufre natif se rencontrent généralement à la périphérie des bassins dans des structures positives de même type que les pièges (anticlinaux, horsts, blocs basculés, failles, etc.).

c) - Un système hydrodynamique favorable

Il doit rendre possible une communication entre les formations sulfatées, les eaux de formation enrichies en hydrocarbures provenant des parties plus profondes du bassin et les eaux météoriques de surface enrichies en oxygène. Ce dispositif est notamment fonctionnel lorsque les sulfates reposent sur une formation poreuse et perméable et sont scellés par une couverture de roches imperméables. Il permet aux eaux de résider suffisamment longtemps au sein des sulfates et favorise ainsi à la fois la sulfato-réduction et la préservation de l' H_2S .

5.4.2 - Les mécanismes de concentration et d'altération

Dans la quasi totalité des gisements de soufre biogénique la production d' H_2S et la précipitation de S^0 se font à des époques différentes mais en un même lieu. Dans le processus général, le remplacement des sulfates par des carbonates, s'accompagne de la création d'une porosité secondaire importante. Les carbonates à forte porosité, serviront de réservoir tant à l' H_2S qu'au soufre localement formé. Dans ce cas, calcaires de remplacement et soufre sont intimement liés.

L'exemple des dépôts de Kara Kum en ex-URSS montre une exception à cette règle. Le dégagement d'hydrogène sulfuré et le dépôt de calcite se sont produits dans les marnes et

calcaires gypseux du Sarmatien. L'H₂S a migré dans les grès de Zaunguz, d'âge pliocène, qui constituent le réservoir où il a été oxydé en S⁰. Ceci explique comment les dépôts de soufre de Kara-Kum sont dépourvus de calcite secondaire et autres carbonates.

Les dépôts de soufre sont hautement instables et sont facilement altérés lorsqu'ils se retrouvent à l'affleurement ou à proximité de la surface. Le soufre peut quasiment disparaître par oxydation directe ou être oxydé par des bactéries sulfo-oxydantes du genre *Thiobacillus*. La partie altérée est communément composée de calcaire caveux stérile ou de calcaire friable avec du gypse secondaire. Les amas économiquement exploitables se trouvent plutôt à une certaine profondeur, sous une couverture imperméable.

5.4.3 - Prospection directe et Indirecte

La prospection des dépôts de soufre reste difficile en raison du très petit nombre de guides directs de prospection tels que : indices de minéralisation ou calcaires caveux stériles à gypse. De petits indices ou corps minéralisés à faible teneur, rencontrés en surface ont déjà été utilisés comme guides tactiques de prospection de dépôts plus profonds (Pologne, Ouest Texas).

Les guides indirects sont plus nombreux (tabl. 5 d'après NIEC, 1986), et permettent, au cours de la prospection stratégique, de sélectionner des zones prometteuses qui devront être ultérieurement forées. Les méthodes géophysiques (sismique, gravimétrie) sont utilisées essentiellement pour la détection des structures : cap-rocks de dômes salifères, anticlinaux, horsts, points hauts de blocs basculés, failles, etc., comme pour la recherche de pièges à hydrocarbures.

Type	Régional	Local
Géotectonique	Zones de failles profondes en bordure de PLATE-FORME proche d'avant-fosses de zones orogéniques Aulacogène en bordure de plateforme Bassin intramontagneux.	
Lithologique et facial	Formations sulfatées en bordure de bassins salifères dans la zone de passage aux faciès carbonatés surmontant des grès ou des carbonates et recouvertes d'argiles. Cap-rock anhydritique de dôme de sel sous couverture argileuse. Guide négatif: faciès "red beds"	Calcaires caverneux à lits grossièrement cristallisés Affleurement de calcaires poreux lessivés avec gypse secondaire (ou autres sulfates en zone aride), au sein de roches rubéfiées (enrichies en oxydes de fer).
Stratigraphie	Formations évaporitiques principalement Tertiaire, Jurassique et Permien.	
Géochimique	Bordures de bassins productifs en huiles et gaz. Occurrences d'asphalte, ozokérite. Pyrite disséminée et soufre au sein de roches comportant des horizons à gypse ou anhydrite	anomalies en composés sulfurés dans les sols, faible pH et Eh. Sources riches en H ₂ S. Anomalies en H ₂ S et SO ₂ de l'air. δ 13C de la calcite < -10‰.
Structural	Pièges à huile, érodés ou faillés (anticlinaux, monoclinaux, horsts) Dôme de sel (bordures externes de cap-rock).	
Hydrogéologique	eaux souterraines et sources avec NaCl, Ca et ions SO ₄ comme principaux constituants, riches en H ₂ S (souvent à températures élevées).	
Paléogéomorphologique	Bordures de paléo-vallées, récentes ou enfouies, remplies de dépôts terrigènes plus jeunes.	

Tabl. 5 - Différents guides indirects de prospection de gisements de soufre biogénique (d'après NIEC, 1986).

6 - QUELQUES ANCIENNES MINES EN FRANCE ET EN ESPAGNE

Le contexte géologique des vieux travaux situés dans le sud de la France a été décrit dans les années 1930 par SCHNEEGANS et ESTIVAL :

- Note préliminaire sur la géologie du gisement de soufre de Malvesy (Bassin de Narbonne) et sur les roches bitumineuses associées par D. SCHNEEGANS (1934).
- Sur les gisements de soufre natif des bassins oligocènes du Midi de la France par J. ESTIVAL et D. SCHNEEGANS - Congrès International des Mines, de la Métallurgie et de la Géologie appliquée, Paris 20-26 oct. 1935, p. 341-349.

6.1 - LE GISEMENT DE MALVESY (BASSIN DE NARBONNE)

Le soufre fut identifié pour la première fois en 1829 par TOURNAL (*in* SCHNEEGANS, 1934) dans des marnes à gypses stampiennes (Oligocène inférieur) surmontées par des calcaires argileux marquant le sommet du Stampien

Les formations oligocènes plongent vers le nord-ouest ; elles reposent en discordance sur un substratum mésozoïque et éocène fortement plissé et érodé. elles sont recouvertes à leur tour en discordance par des sédiments miocènes et quaternaires. Les plissements alpins post-miocènes ne se traduisent plus dans cette région que par des gauchissements à grand rayon de courbure.

La série affleurante montre de bas en haut :

- des marnes versicolores ;
- des marnes et calcaires argileux envahis par des niveaux de gypse de plus en plus nombreux (Stampien) ;
- une formation essentiellement carbonatée représentant probablement le Chattien ;
- des marnes rouges attribuées à l'Aquitaniien ;
- un poudingue à galets calcaires et siliceux alternant avec des argiles à *Ostrea crassissima* d'âge helvétien.

Ce niveau de marnes gypsifiées est remarquable par l'importance qu'y prennent les schistes bitumineux et ligniteux ; il contient à Malvesy des lentilles et imprégnations de soufre natif. Le soufre se présente sous forme de lits minces ou rognonneux, de rognons et de veinules. Il est associé à des hydrocarbures provenant de schistes bitumineux interstratifiés dans la formation, ou d'imprégnation secondaire d'huile dans les calcaires ; on observe également des lignites à la base de la formation : le soufre serait donc d'origine sédimentaire et proviendrait de la réduction du gypse en présence des hydrocarbures (SCHNEEGANS, 1934).

Les teneurs en soufre élémentaire de la minéralisation varient entre 12,5 et 24 % selon les tris opérés. La teneur moyenne du tout-venant est de l'ordre de 17 %.

L'hydrogéochimie de la région traduit la présence du soufre : à Coursan, on connaît une source hydrominérale, sulfurée calcique. Plusieurs puits présentent des dégagements d'H₂S.

6.2 - LES MINES DU BASSIN OLIGOCÈNE D'APT (LES TAPATS ET SAIGNON DANS LE VAUCLUSE)

Elles occupent le flanc nord du synclinal oligocène d'Apt qui s'appuie sur la carapace urgono-aptienne des Monts du Vaucluse. Le soufre est contenu dans une série où alternent faciès saumâtres et lacustres qui comprend, de la base au sommet :

- marnes vertes et rouges lacustres du Ludien ;
- calcaires et marnes de milieu saumâtre du Sannoisien ;
- assise à gypse du Stampien inférieur à soufre natif ;
- lignite et calcaires, marquant le retour des conditions d'eau douce.

Le soufre se rencontre en nodules parfois cernés de veinules de bitume, en lames de quelques millimètres alternant avec des calcaires travertineux. Au soufre cristallisé jaune est parfois associée de la célestine en cristaux hyalins ou blanchâtres.

La minéralisation est lenticulaire, discontinue. Les couches exploitées, au nombre de trois, sont épaisses de 0,5 à 0,8 m avec des teneurs variables (10 % à plus de 20 %). Le soufre à l'affleurement a été oxydé avec libération de H₂SO₄ qui, au contact des calcaires, régénère du sulfate de chaux.

6.3 - LES MINES DE SOUFRE DE CAMIONS ET DES ACCATS (BOUCHES DU RHÔNE)

La formation contenant le soufre est constituée par des calcaires blancs intercalés entre des argiles ligniteuses du Sannoisien et des argiles rouges du Stampien inférieur. Les calcaires blancs alternent avec des marnes et contiennent du gypse et des matières bitumineuses.

Le soufre se trouve sous forme de nodules ou sous forme de lits de 10 à 25 cm par épigénie du gypse en soufre. Il peut constituer également le remplissage de cassures. Les couches exploitables sont au nombre de 6, avec une puissance variant de 0,80 à 1,4 m et des teneurs moyennes en soufre de 8 à 15 %.

6.4 - LES MINES DE SOUFRE DU BASSIN NÉOGÈNE DE L'ANDARAX (PROVINCE D'ALMERIA, ESPAGNE)

Les vieux travaux où était exploité le soufre se situent dans le bassin néogène de l'Andarax et plus précisément dans le périmètre minier dit de Gador (MINELF S.A.).

Géographiquement, les anciennes exploitations sont localisées à proximité de gros bourgs : Alhama de Almeria, Gador, Benahadux, Pechina.

Géologiquement, le bassin de l'Andarax est un graben néogène limité par deux massifs plus anciens : la Sierra d'Alhamilla au nord-est et la Sierra de Gador et au sud-ouest, constituées de matériel bétique (Paléozoïque et Trias) plus ou moins métamorphisé, en grande partie allochtone ; le coeur est plus ancien (Nevadofilabrides), le pourtour est formé par les Alpujarrides. Il existe des cartes géologiques à 1/100 000 (fig. 29, d'après CHAPEL, 1980 *in* MONTENAT édit. 1990), à 1/50 000 et une carte de la zone d'intérêt solfifère à 1/15 000.

D'anciennes exploitations à pyrite, blende, galène sont connues dans la Sierra de Gador au sud-ouest des mines de soufre, ainsi que sur les flancs de la Sierra Alhamilla (autour du village du même nom). Des sources chaudes minéralisées parfois sulfureuses existent à Alhama de Almeria, à Sierra Alhamilla et à Los Baños de Alfaro (km 133 de la route 340 d'Almeria à Tabernas). Le contexte géologique de ces minéralisations a été décrit par JACQUIN (1970) puis BOLZE et de LA CHAPELLE (1988).

Les minéralisations en soufre sont concentrées autour de 2 pôles au contact entre la frange néogène et les Alpujarrides :

- le groupe dit Balsas de Gador, centré sur l'ancienne concession de la Familia, à 5 km au sud-ouest du bourg de Gador ;
- le groupe dit de Benahadux, situé à 2 km au sud-ouest de ce bourg et à 5 km à l'est du premier.

D'un point de vue structural, la zone minière de Benahadux-Gador est subdivisée en trois compartiments dits la Familia, Cantera et El Trovador.

La coupe E-W de la mine de Gador est l'exemple type de la position des minéralisations par rapport à la succession lithostratigraphique locale. Un dispositif identique se retrouve à la Familia. Elle comprend du sommet vers la base :

- des calcaires à algues à éléments de bétique (équivalents de la formation dite des Calcaires à algues ;
- des marnes et calcaires sableux du Tortonien ;
- une dolomie massive sur laquelle ont été construits les fours et entreposées les haldes ;
- les schistes des Alpujarrides, faillés. A proximité de la faille, on observe une altération dans les phyllites avec du gypse.

Les sulfures de fer et le soufre natif sont localisés au contact des phyllites du socle et des dolomies noires sus-jacentes dans une matrice résiduelle d'argile noire à matière organique. La paragenèse minérale comprend du soufre élémentaire, de la pyrite et de la marcassite, et des sulfates basiques d'altération (jarosite etc.)

Malgré l'allusion locale à une "nappe" ou "couche" de soufre qui donne l'impression d'une mise en place stratoïde tant dans la dolomie bétique que dans les calcaires néogènes, le dispositif "stratoïde" semble peu fréquent. Le magasin le plus communément observé est un système de stockwerks qui donnent des amas par coalescence. Ils sont liés à des failles accompagnées d'une fracturation banale ou de griffons. Leur ampleur atteint jusqu'à 35 m verticalement. Dans les séries de la mine, les fractures des dolomies noires montrent deux types de soufre :

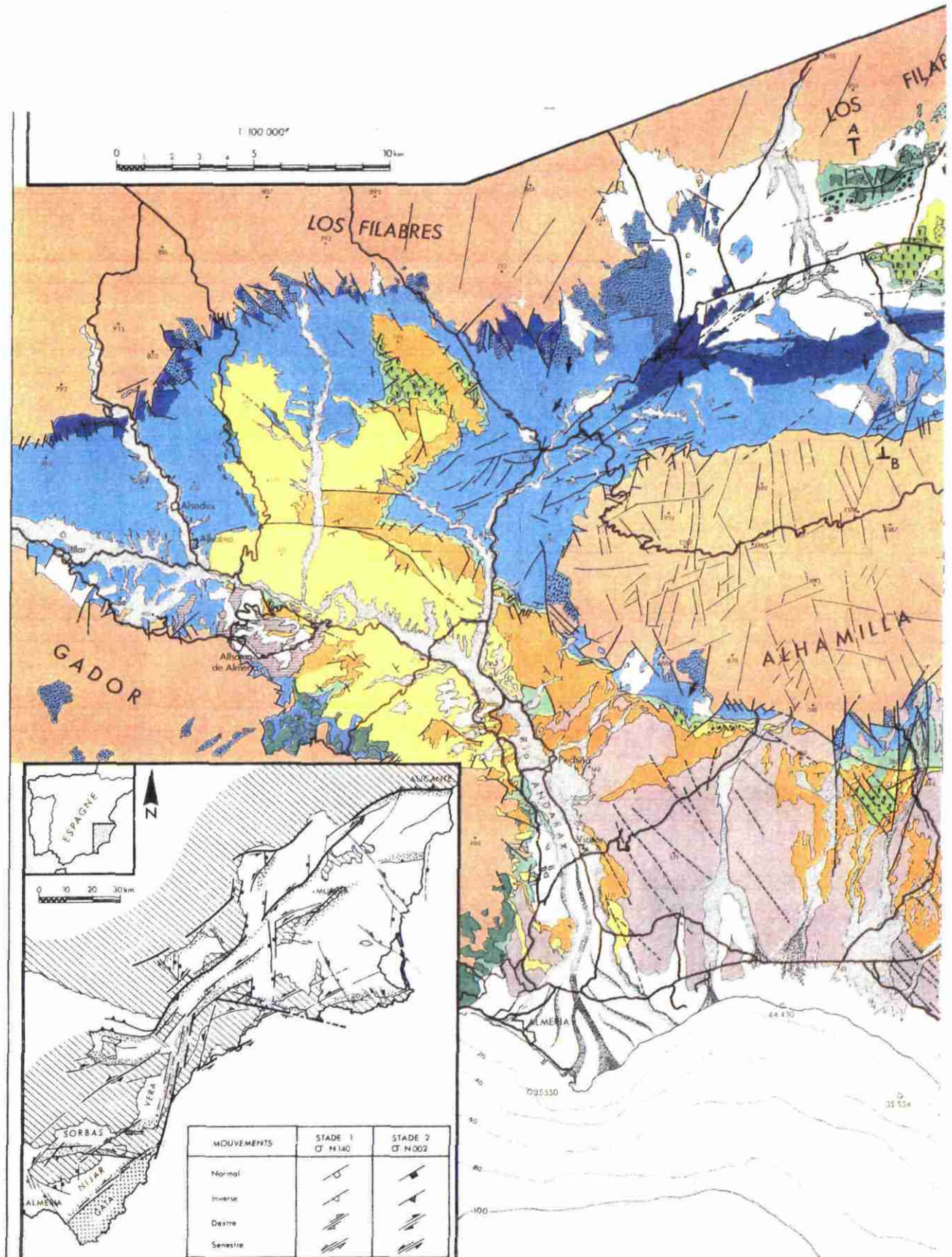


Fig. 29 - Le Bassin néogène de l'Andarax (d'après CHAPEL, in MONTENAT édit., 1990).

- un soufre noir, qui correspond à une métasomatose des éponges ;
- un soufre jaune, dans l'axe des veinules.

On n'observe jamais de calcaire ou de marnes miocènes minéralisés. A Benahadux, cependant, les microconglomérats et grès du Pliocène inférieur possèdent un ciment de soufre (WILLIAMS, 1936). Le gypse épigénétique dans les phyllites fait partie du cortège hydrothermal.

Ces paragenèses correspondent à un assemblage très différent de celui des minéralisations métalliques du Tortonien-Messinien. Au contraire, elles se rapprochent de celles du Japon ou de la Bolivie à soufre, pyrite, et alunite d'âge plio-quatenaire (la phase métallique est alors du Miocène moyen). Chaque compartiment possède ses particularités :

• La Familia

La roche hôte est formée par des dolomies noires, massives, peu litées, au débit en cubes, dégageant une odeur fétide sous le choc et souvent pyriteuses. Des brèches dont l'origine sédimentaire est discutée (OTT d'ESTEVOU, communication orale) sont fréquentes à la base et au milieu de l'horizon. On constate une relation entre la présence de la minéralisation et une couverture miocène très amincie (10 à 20 m, 80 m maximum) ainsi qu'avec la zone broyée qui marque le contact anormal de la base des nappes. Ce dispositif constitue en effet un piège. On n'observe, au contraire, rien de notable dans les phyllites.

• Cantera

Ce compartiment contient deux indices d'alunite et un indice de soufre dans la couverture plio-quatenaire.

• El Trovador

La roche réservoir est la Dolomie de Felix, peu puissante, recouverte de détritiques pliocènes. La minéralisation imprègne la couverture sous forme de ciment dans les conglomérats et les grès grossiers. Ce fait avait été décrit par WILLIAMS (1936). Les conglomérats sont redressés, affectés par des accidents de direction N 130°. Failles et conglomérats sont de la même manière minéralisés en soufre, pyrite et alunite.

Les contrôles invoqués pour la minéralisation sont alors les suivants :

- une roche hôte constituée de dolomie noire, massive, fracturable, contenant de la matière organique. Son caractère non calcique serait un frein à la transformation du soufre en gypse ;
- des accidents mobiles permanents de direction N 130° à N 150° accompagnés d'une microfracturation, qui délimitent des blocs plus ou moins surélevés ;
- une couverture hypofiltrante.

Un autre gisement de soufre également connu en Espagne, est celui de Lorca. La minéralisation est hébergée dans une formation pré-évaporitique à lamines.

7 - LE SOUFRE DES VOLCANS : LE KAWAH IJEN

Le soufre des volcans est principalement l'objet d'exploitations artisanales rendues récemment célèbres par plusieurs séries de reportages. Le Kawah Ijen, à l'est de Java, qui couvre les besoins de l'Indonésie, en produit 10 t par jour. Cet exemple nous est décrit par BOURSEILLER et DURIEUX (1992).

7.1 - LE CADRE GÉOGRAPHIQUE ET GÉOLOGIQUE

Le volcan Kawah Ijen (le "cratère vert") se trouve à 25 km du village de Licin, proche de la grande ville de Banyuwangi à l'extrême est de Java, au coeur de l'archipel indonésien qui compte 28 volcans en activité. Ce cratère appartient au massif volcanique situé dans l'est de Java, au bord du détroit qui sépare cette île de Bali. Il fait partie du massif de Ijen, où il a pour voisins le Raung et le Merapi (fig. 30). Les grands édifices actifs sont localisés en bordure d'une caldeira, parsemée de cônes stromboliens et de coulées de lave, qui résulte de l'effondrement des anciens appareils et s'étend sur plus de 20 km.

Le Kawah Ijen est tout à fait particulier. Son dôme d'extrusion toujours actif est recouvert d'un lac de couleur émeraude, à la surface crevée par des bulles géantes et profond de 200 m. Le lac est alimenté par les pluies, réchauffé par les gaz volcaniques qui s'y dissolvent et donnent naissance à des sels et des acides, chlorhydrique et sulfurique. Sur la berge, au pied d'un panache de fumerolles, le soufre s'accumule (fig. 31). Maurice et Katia KRAFFT, en 1971, après quelques jours de mesures et d'observation, avaient osé naviguer sur le lac de vitriol à bord d'un petit bateau gonflable afin d'en mesurer la profondeur et de prélever des échantillons.

Différentes éruptions jalonnent l'histoire du Kawah Ijen, dont cinq importantes depuis la découverte du volcan en 1796. Ces éruptions sont marquées par des explosions violentes qui vidangent le lac d'acide, causant des dégâts considérables dans tous les alentours, détruisant maisons et cultures. Les volcanologues néerlandais, les premiers à s'être intéressés au volcan, avaient observé une relation directe entre la hauteur du lac dans le cratère et la violence des explosions qui le vidaient. Ils ont donc entrepris d'en abaisser et d'en réguler le niveau par un système de déversoir. Malgré ces précautions, les eaux peuvent encore accumuler des gaz avec formation d'une bulle plus géante encore que les autres, qui en crevant devient meurtrière. En 1976, une bulle de ce type apparut sur la quasi-totalité de la surface du lac. Elle asphyxia quarante neuf personnes sur les cinquante qui étaient dans le cratère ce jour-là. Au mois de février 1989, le même processus fit vingt cinq victimes.

7.2 - L'EXPLOITATION DU SOUFRE

Au bord du plan d'eau, une épaisse colonne de fumée sort d'un vaste dôme, jaune, à la forte odeur d'anhydride sulfureux (SO_2). Des événements qui s'ouvrent sur ses parois, se dégagent des fumerolles très chaudes, riches en gaz sulfureux. Liquéfié par condensation, le soufre s'accumule autour de chaque événement, se refroidit et crée d'énormes dépôts solides.



Fig. 30 - Carte de localisation du Kawah Ijen (d'après les cartes à 1/500 000 Jawa Timur, PT STARNICO et PT BEMBINA, 1986, Jakarta, Indonésie).

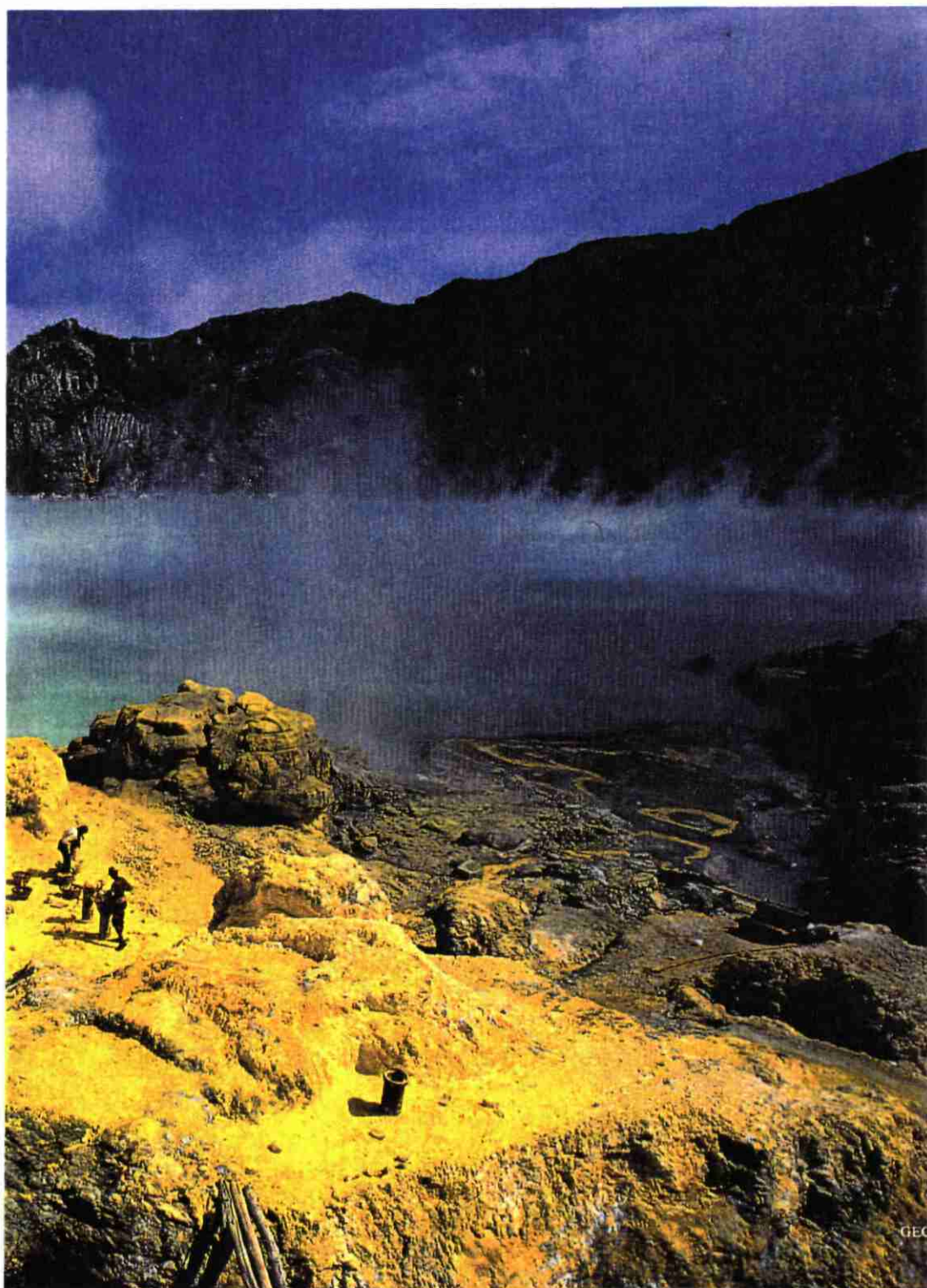


Fig. 31 - Dans le cratère du Kawah Ijen (photo BOURSEILLER et DURIEUX, 1992).

Environ 10 t de matière apparaissent ainsi chaque jour dans le cratère, faisant du Kawah Ijen une véritable usine à soufre.

Les blocs de soufre extraits à la barre à mine sont rangés dans les paniers de portage, pour chaque homme deux corbeilles d'une cinquantaine de centimètres de diamètre, fixées aux deux extrémités d'une perche en bambou de 1,20 m de long. Chaque ouvrier porte de 60 kg jusqu'au double pour les plus forts. L'équilibrage des paniers est primordial : les paniers oscillent à chaque extrémité du bambou ; à chaque oscillation un pied se lève. Il faut monter la paroi du cratère, quasi verticale, haute de 280 m. Pentes raides et escaliers se succèdent dans un dédale de gros blocs ; le sommet de la muraille franchi, la route est encore longue, plus de 20 km. Bientôt quittant la partie haute du volcan, les hommes pénètrent dans la forêt tropicale.

7.3 - LE TRAITEMENT ET L'UTILISATION

Livré, le soufre disparaît dans d'énormes chaudrons. Refondu, il est passé au travers de différents filtres pour éliminer les impuretés. Puis il est répandu sur un sol de béton mouillé d'eau froide et s'y solidifie en feuilles épaisses. Celles-ci sont enfin broyées et mises en sacs. Les usines sucrières où le soufre sert à blanchir le sucre de canne sont la destination première. Le reste sera utilisé pour la pharmacie, l'industrie chimique ou la fabrication d'explosifs.

7.4 - LES ASPECTS ÉCONOMIQUES

L'autorisation d'exploiter le soufre est officiellement accordée à l'armée. Une concession a été allouée à la compagnie exploitante qui reverse des dividendes à l'armée nationale. La compagnie qui exploite le soufre, la PT. Candi Ngrimbi emploie 245 hommes payés au rendement. Au prix du soufre, fixé à 100 roupies le kilo, ils vont toucher entre 6 500 et 10 000 roupies par voyage, soit un salaire mensuel d'environ 75 000 roupies (250 FF) par mois. A Jakarta, un employé de bureau gagne environ 150 000 roupies par mois.

La production du Kawah Ijen couvre tout juste les besoins de l'Indonésie et, selon le directeur de l'usine, il serait souhaitable de trouver d'autre sites d'exploitation. Il y a quelques années, la compagnie a envisagé de mettre à contribution le volcan Egon, sur l'île de Flores, dont la production quotidienne pourrait approcher les 6 t ; mais la mise en exploitation ne semble pas réalisable prochainement, faute d'ouvriers...

8 - ÉCONOMIE

Le soufre étant une des matières premières de base de l'industrie chimique, sa consommation suit sensiblement l'évolution générale de la production industrielle et on la considère comme l'un des indicateurs de cette évolution. De même, par l'implication du soufre dans un très grand nombre de produits industriels, sa consommation constitue un excellent baromètre du degré d'industrialisation d'un pays.

8.1 - ÉVOLUTION DE LA PRODUCTION ET DE LA CONSOMMATION

La consommation mondiale de soufre était en progrès de 4 à 5 % par an avant 1975, de 2 à 3 % par an de 1975 à 1980. Entre 1980 et 1988 (année record avec 62,85 Mt), elle a progressé de plus de 11 % (tabl. 6). Elle a subi toutefois un certain ralentissement en 1981-1982 et 1985-1986. Depuis 1989, elle connaît un net fléchissement (8 %).

8.1.1 - Production

La production de soufre dans le monde s'est sensiblement accrue ces dernières années, en particulier en Amérique du Nord et dans les Pays Arabes. Cet accroissement est dû à l'augmentation du prix du soufre causé par le déséquilibre production - consommation d'une part et à l'augmentation de la demande en énergie des pays hautement industrialisés d'autre part. Celle-ci a en effet favorisé l'utilisation du gaz naturel à forte teneur en H_2S et le raffinage des produits pétroliers lourds riches en soufre aux USA, au Canada et en ex-URSS ainsi que dans les pays du Moyen-Orient (Arabie Saoudite, Koweït, Iran).

La production mondiale de soufre était de 39 Mt en 1970. Elle est passée à 54,5 Mt en 1980 puis à 58 Mt en 1990, avec une baisse sensible entre 1981 et 1982 (50 Mt) (tabl. 1 et fig. 32).

Le soufre élémentaire représente 65 % du total. La part qui revient au "soufre récupéré" à partir des hydrocarbures est sans cesse croissante (35,5% en 1980 à 44 % en 1990). Cette augmentation se fait au détriment du soufre "Frasch" + "Mine" dont la production est en baisse constante (30,5 % en 1980 et 23 % en 1990) ; "pyrite" et "autres formes" restant sensiblement constantes soit 17 à 18% environ.

La production du monde occidental, qui était de 35,86 Mt en 1980 et de 41 Mt en 1989, représentait ainsi plus de 65% de la production mondiale.

8.1.2 - Consommation

La consommation mondiale est passée de 53 Mt en 1979 à 58 Mt en 1990 (fig. 34). Des baisses notables ont été enregistrées en 1982, 1986 et au cours de 1989 et 1990 alors que la consommation record se situe en 1988 avec près de 63 Mt dont plus de 41,5 Mt de soufre élémentaire. La part qui revient à la "pyrite et aux "autres formes" tourne autour de 10 Mt.

ANNEE	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990*
STOCK(prélevé sur)	1.70	2.40	0.44	3.55	4.45	2.27	0.46	0.31	3.69	0.20	1.30
PRODUCTION en Mt	54.78 100%	54.20 100%	51.27 100%	50.05 100%	54.85 100%	55.87 100%	56.24 100%	57.50 100%	60.59 100%	58.69 100%	58.07 100%
A. Soufre элем.	36.08 65.9%	35.19 64.9%	33.33 65.0%	31.84 63.6%	34.91 63.6%	36.50 65.3%	36.29 64.5%	37.26 64.8%	39.31 64.9%	39.71 67.7%	39.16 67.4%
a. Frasch + Natif	16.63 30.4%	15.56 28.7%	13.99 27.3%	12.86 25.7%	14.25 26.0%	15.41 27.6%	14.41 25.6%	14.01 24.4%	14.26 23.5%	14.40 24.6%	13.52 23.3%
b. Récupéré (hydrocarbures)	19.45 35.5%	19.63 36.2%	19.34 37.7%	18.98 37.9%	20.66 37.6%	21.09 37.7%	21.88 38.9%	23.25 40.4%	25.05 41.4%	25.31 43.1%	25.64 44.1%
B. Pyrite (S équivalent)	9.64 17.6%	8.93 16.5%	8.10 15.8%	8.35 16.7%	9.19 16.8%	8.77 15.7%	9.23 16.4%	10.36 18.0%	10.89 18.0%	8.77 15.0%	8.54 14.7%
C. Autres	9.06 16.5%	10.08 18.6%	9.84 19.2%	9.86 19.7%	10.75 19.6%	10.60 19.0%	10.72 19.1%	9.88 17.2%	10.39 17.1%	10.21 17.3%	10.37 17.9%
TOTAL (A + B + C)	54.78	54.20	51.27	50.05	54.85	55.87	56.24	57.50	60.59	58.69	58.07
Plus part prélevée sur le STOCK	56.48	56.60	51.71	53.60	59.30	58.14	56.70	57.81	64.28	58.89	59.37

Consommation Mondiale de S (Mt)	56.42	54.79	50.46	53.66	58.83	57.37	56.17	58.81	62.85	58.77	58.00
Dont Soufre элем.	37.72	35.78	32.52	35.45	38.89	38.00	36.22	38.43	41.57	39.79	39.09

Tabl. 6 - Evolution de la production et de la consommation mondiale de soufre durant la dernière décennie (* voir la mise à jour 1990-1991 dans le texte), compilé par DESTEUQC, EDDAGDOUGUI et MOUMEN (1992).

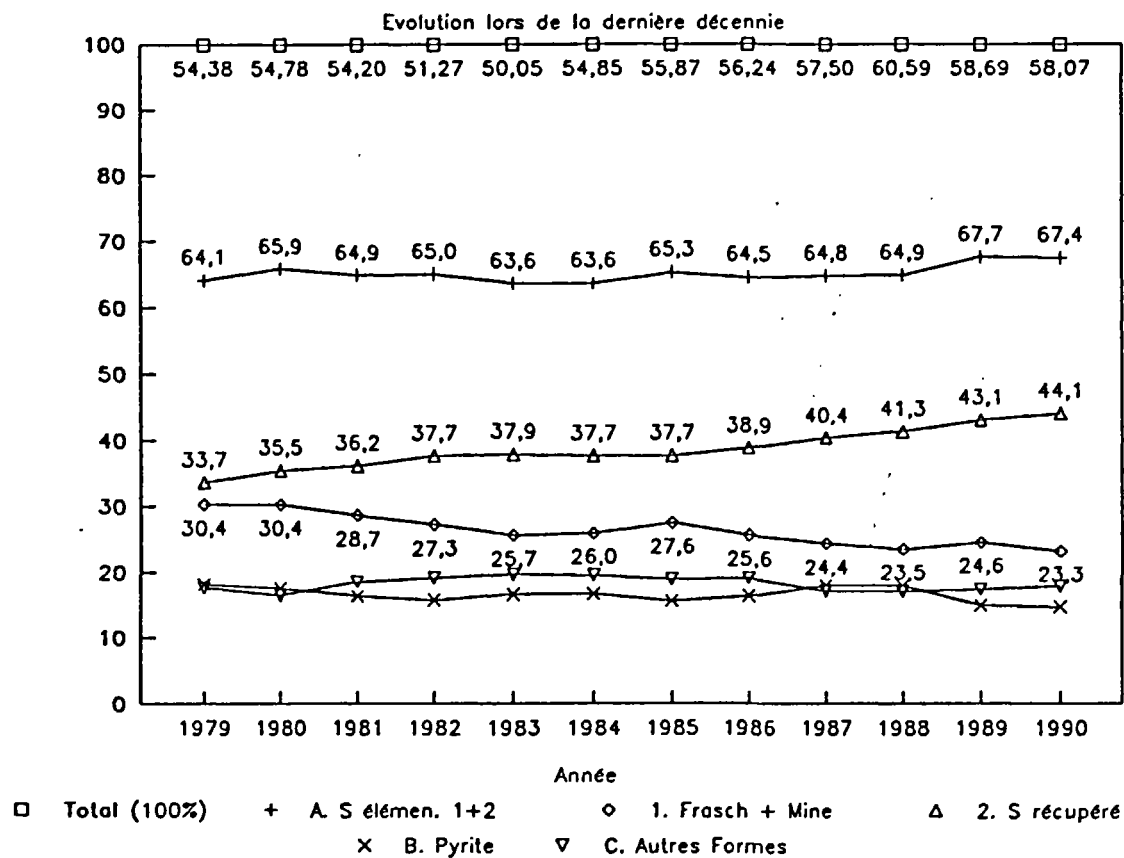
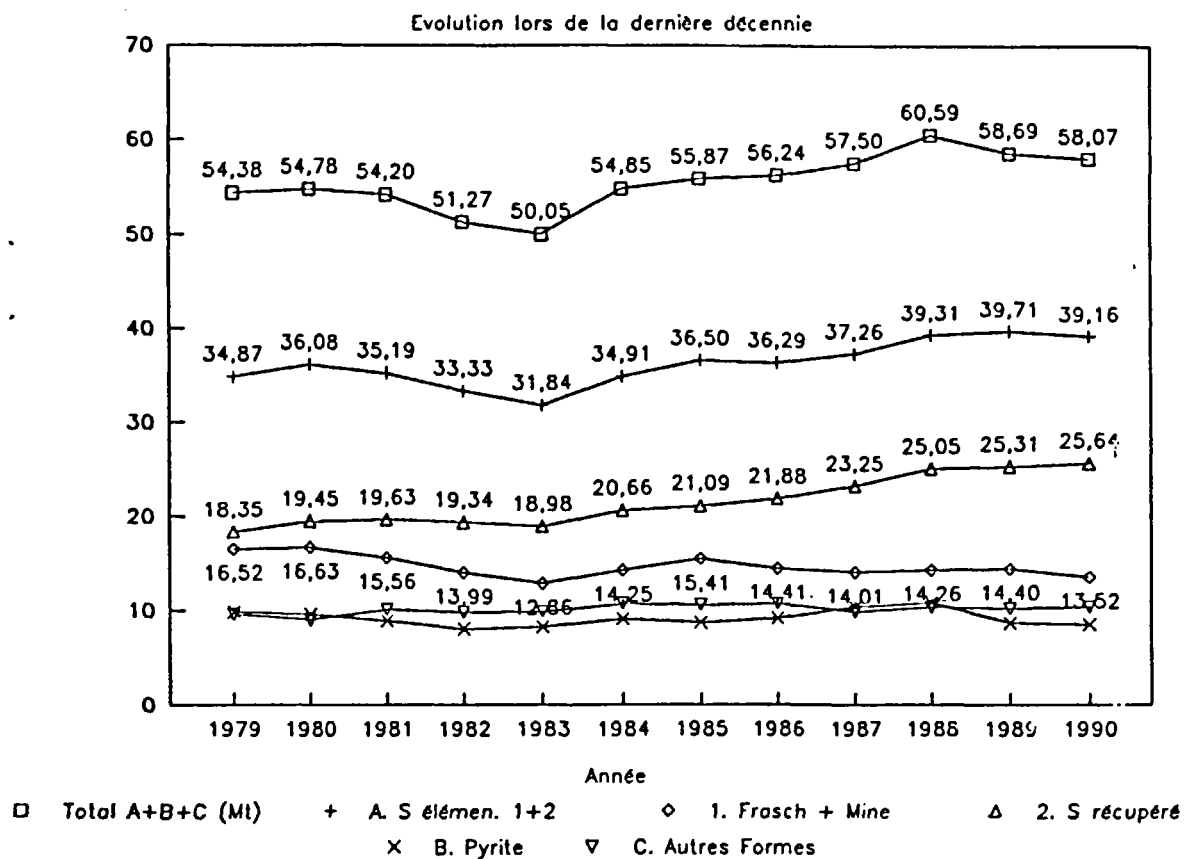


Fig. 32 et 33 - Production mondiale de soufre. Evolution lors de la dernière décennie. (fig. 32 en Mt, fig. 33 en %), compilé par DESTÉUCQ, EDDAGDOUGUI et MOUMEN (1992).

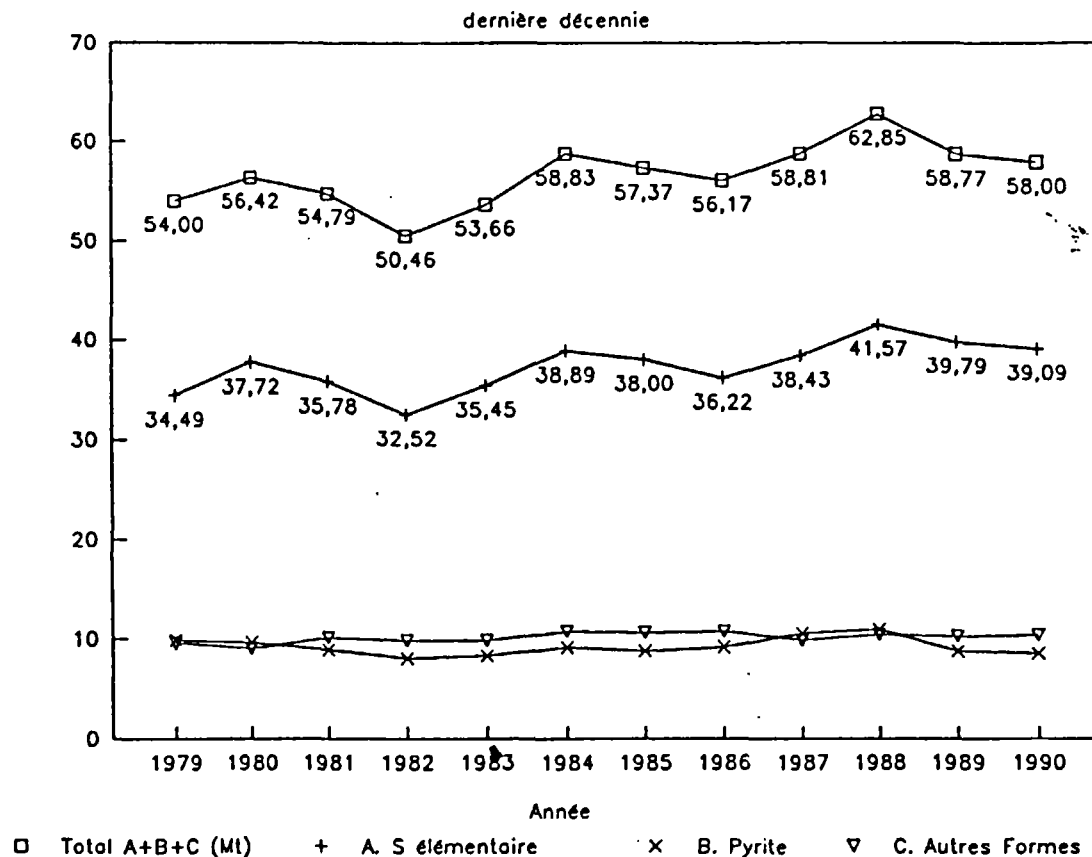


Fig. 34 - Consommation mondiale de soufre, compilé par DESTEUCCQ, EDDAGDOUGUI et MOUMEN (1992).

Pendant les années 1980, 1983-1985 et 1987-1988, la consommation mondiale de soufre fut supérieure à la production ce qui eut pour effet une nette diminution des stocks de certains pays comme le Canada dont le stock est passé de plus de 21 Mt en 1979 à 3,5 Mt 10 ans plus tard (El HADJ BARAKA, 1987 ; BAIN, 1990).

L'évolution de la consommation de soufre élémentaire durant cette dernière décennie (fig. 34) reflète très exactement l'évolution de la consommation mondiale (toutes sources confondues). La consommation du monde occidental est passée de 7 Mt en 1939 à près de 30 Mt en 1969 (ROUYEYROL, 1970) pour atteindre environ 41,5 Mt en 1990, soit plus de 67% de la consommation mondiale.

En 1989, les USA (13,908 Mt) et l'ex-URSS (11,7 Mt) étaient de loin les plus grands consommateurs de soufre (SULPHUR, n° 210, 1990).

8.2 - PRINCIPAUX PAYS PRODUCTEURS (tabl. 7)

8.2.1 - Les USA

Les USA sont à la fois les premiers producteurs et premiers consommateurs de soufre. En 1987, seuls 4 gisements produisaient la majorité du soufre "frash". Ce sont :

- trois gisements de "cap rock" dont deux offshore situés en Louisiane (Island Bay, Grand Isle) et le troisième au Texas (Boling dome). Ce dernier, après avoir produit plus de 80 Mt ne donnait plus que 0,3 Mt en 1985. Ces trois gisements ont produit 2 Mt de soufre en 1986 ;
- un gisement de type stratiforme situé au Texas (Culbertson Mine), dont les réserves sont estimées à 30 Mt. Il produisait 2 Mt en 1986.

Ces 4 gisements produisaient 4 Mt en 1986, soit 38% de la production totale de soufre aux USA (TRENT, 1987).

En 1988, une nouvelle découverte est faite par la Freeport Mc Moran au large des côtes de Louisiane (Main Pass) par 60 m de fond. Ce gisement de cap rock est situé à une profondeur d'environ 460 m sous le niveau de la mer. L'horizon minéralisé est un calcaire à soufre de plus de 70 m de puissance. Les réserves ont été estimées à 68 Mt (Rapport interne de la Mc Moran oil and gaz Company, 1989).

Les USA disposent donc de réserves importantes : soufre élémentaire, 234 Mt ; pyrite 100 Mt (*in* BUCKINGHAM, 1986). Cependant, de nombreux gisements sont seulement sub-économiques.

En 1987, 52% de la production de soufre des USA provenait de la récupération à partir des hydrocarbures (TRENT, 1987). La production totale des USA en 1990 était de 12,342 Mt dont 10,262 Mt de soufre élémentaire.

8.2.2 - L'ex-URSS

L'ex-URSS est passée durant cette dernière décennie au second rang mondial avec une production de plus de 10 Mt en 1989 (dont 65% environ de soufre élémentaire). Grâce à la mise en exploitation des gisements de gaz d'Astrakhan (1986), à très forte teneur en H₂S, pouvant produire jusqu'à 4,5 Mt/an, l'ex-URSS aurait pu assurer sa propre consommation.

8.2.3 - Le Canada

La quasi totalité du soufre produit par ce pays provient des hydrocarbures. Il détient 41% du marché mondial du soufre produit à partir de l'hydrogène sulfuré associé au gaz naturel (5 à 35% d'H₂S) dans la province de l'Alberta, et des huiles des sables bitumineux (Athabasca au nord de l'Alberta).

	1987	1987	1988	1988	1989	1989	1990	1990
	TOTAL S	ELEM.	TOTAL S	ELEM.	TOTAL S	ELEM.	TOTAL S	ELEM.
USA	10538	9362	10746	9618	11592	10398	12342	10262
URSS	10857	6242	11513	7178	10855	6640	10260	6360
Canada	6729	5876	6919	6017	6780	5830	6891	5951
Chine	4575	330	4990	340	5180	350	5423	329
Pologne	5098	4930	5169	5004	5030	4865	4636	4426
Japon	2476	1020	2530	1090	2656	1176	2842	1268
Allemagne	1983	1293	2046	1294	2121	1326	2213	1386
Mexique	2391	2306	2244	2144	2192	2012	2142	2142
Arabie Saoudie	1450	1450	1450	1450	1500	1500	1610	1610
France	1243	1063	1154	974	1067	874	1079	898
Espagne	1223	25	1375	51	1219	65	1065	75
Irak	850	850	1400	1400	1400	1400	1000	1000
Italie	691	241	721	280	754	285	780	297
Afrique Sud	855	175	803	185	815	215	774	180
Finlande	507	50	569	45	679	45	643	46
Iran	240	240	206	206	460	460	635	635
Yougoslavie	551	5	550	5	555	10	427	7
Hollande	327	197	359	220	406	258	382	240
Suède	355	25	328	43	256	45	381	48
Koweït	309	309	353	353	560	560	330	330
Roumanie	381	30	375	30	370	30	312	27
Belgique/lux	299	125	324	135	339	158	308	125
Philippines	292		234		252		305	
Brésil	310	85	330	90	422	90	301	64
Norvège	242	12	201	8	232	15	283	13
Chili	147	37	165	38	175	40	204	28
Grèce	230	159	212	152	210	154	167	152
Inde	113	12	125	23	140	35	134	35

Tabl. 7 - Production de soufre par pays, de 1987 à 1990 et classement 1990 (d'après SULPHUR, n° 216, 1991).

Les réserves de soufre accompagnant le gaz naturel sont estimées à 350 Mt. Plus de 1000 Mt seraient récupérables à partir des sables bitumineux (ROUYEYROL, 1970). D'autres gisements de gaz riches en H_2S sont encore disponibles dans ce pays, mais leur exploitation dépendra de plusieurs facteurs économiques et en particulier de la demande des USA.

En 1990, la production s'élevait à 6,891 Mt dont 5,951 Mt de soufre élémentaire. Après avoir été longtemps le second producteur mondial il est actuellement passé au 3ème rang mondial, derrière l'ex-URSS.

8.2.4 - La Pologne

Ici, le soufre natif est localisé le long d'une ceinture s'étendant sur près de 250 km, à l'est de Cracovie. Les réserves sont estimées à 500 Mt. La Pologne était le quatrième producteur de soufre à l'échelle mondiale, avec 5 Mt, dont 4 millions exportés chaque année (Le gisement de Jezioro dans la région de Tamobrzeg a produit à lui seul 3,370 Mt en 1986).

En 1989, la Pologne passe au 5ème rang mondial, juste derrière la Chine, avec 5,030 Mt dont 4,865 Mt de soufre élémentaire, accusant une baisse notable par rapport à 1988. Cette baisse se poursuit en 1990 (4,636 Mt). La production ne pourra retrouver son plus haut niveau qu'après l'ouverture d'une nouvelle mine prévue en 1992.

8.2.5 - Les Pays arabes

Ces pays disposent d'un potentiel important de soufre sous ses deux formes :

- *soufre natif*, localisé principalement en Iraq. Les réserves seraient estimées à plus de 150 Mt, dont 50% sont récupérables dans les conditions économiques actuelles ;
- *soufre contenu dans le gaz naturel* sous forme d' H_2S et dans les huiles (Arabie Saoudite, Koweït, Iran). Les réserves sont de l'ordre de 140 Mt.

Notons que les installations industrielles de récupération du soufre dans les Pays arabes ont une capacité de 5,264 Mt/an, pour une production actuelle de 2 Mt/an, dont 1,61 Mt pour l'Arabie Saoudite qui se trouve au neuvième rang mondial.

8.3 - LE MARCHÉ

Le marché du soufre est entièrement régi sur le plan international par la loi de l'offre et de la demande (fig. 35).

L'abaissement du prix de revient du soufre élémentaire a entraîné une substitution progressive de celui-ci au soufre des pyrites pour la production d'acide sulfurique. Actuellement, seulement 15 % de la production totale de S provient des pyrites, contre 67 % pour le S élémentaire, incluant S natif, S Frasch et S associé aux hydrocarbures.

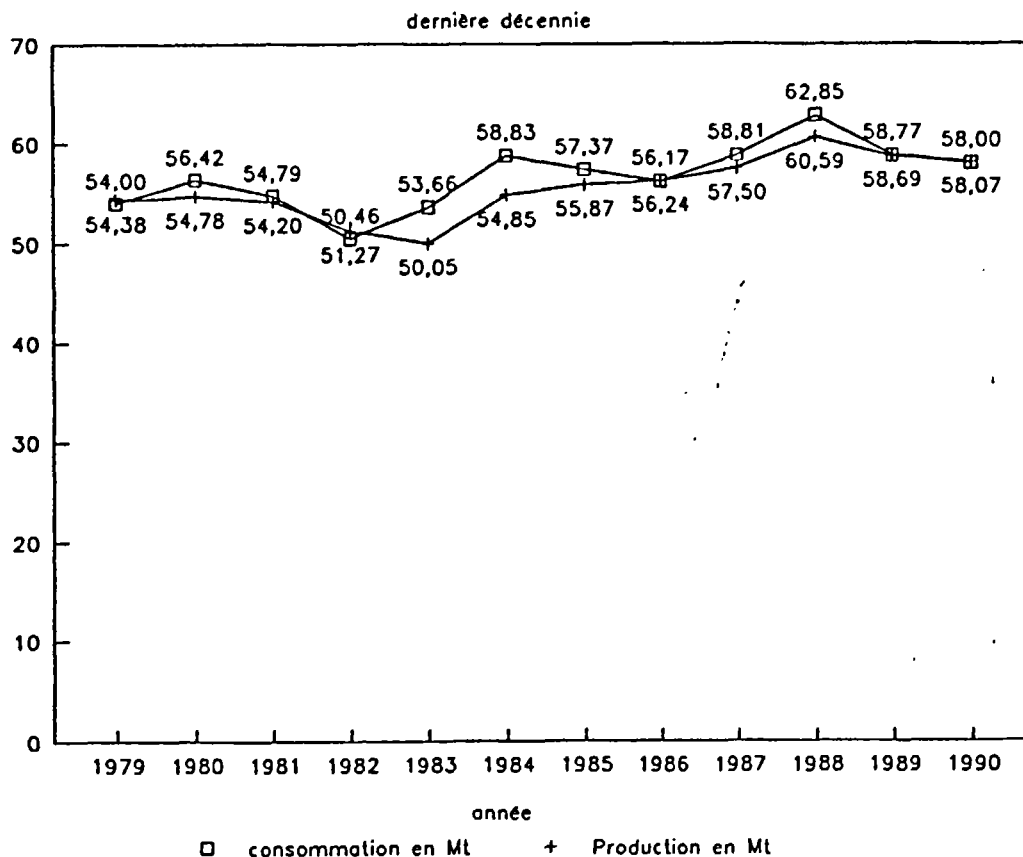


Fig. 35 - Consommation et production mondiales comparées de la dernière décennie, compilé par DESTEUCQ, EDDAGDOUGUI et MOUMEN (1992).

Le soufre de désulfuration des hydrocarbures est apparu un peu avant les années 1950. Sa part dans la production mondiale, sans cesse croissante (44 % actuellement) et ce au détriment de celle du soufre Frasch (23 %), fait que la production mondiale de soufre est de plus en plus liée à celle des hydrocarbures.

Ainsi, dès 1960, cette nouvelle production accentua le déséquilibre du marché et entraîna un abaissement des prix (23 - 24 \$/t, Rotterdam).

A la fin des années 1960, la tendance se renverse ; à la surproduction fait suite la pénurie ce qui entraîne un net redressement des cours (48 \$/t, Rotterdam).

L'augmentation de la production des gisements de gaz sulfureux de l'Alberta et des gisements polonais a pour conséquence de rendre très vite le marché excédentaire; provoquant une nouvelle chute des cours en 1970 (22-23 \$/t, Rotterdam).

Dès 1972 la tendance est à nouveau renversée. Les cours augmentent jusqu'à 75 \$/t en 1975. Le choc pétrolier de 1973 y met un terme. En 1977, le prix était retombé à 57 \$/t (Rotterdam) et restait pratiquement inchangé jusqu'à fin 1978.

Les effets du second choc pétrolier, auquel s'ajoute la baisse de la production polonaise et le conflit Iran - Iraq, se sont traduits par une flambée des prix atteignant 140 - 165 \$/t délivré Méditerranée (fig. 36). Une nette diminution de la consommation en 1982 - 1983 (récession économique, marché des engrais en baisse) et l'arrivée sur le marché de la production d'Arabie Saoudite ainsi que le désir des canadiens de diminuer leurs stocks provoquent une nouvelle chute des prix (100 - 115 \$/t délivré Méditerranée).

A partir de 1984, intervient une nouvelle hausse. Les cours atteignent des taux records (150 - 175 \$/t délivré Méditerranée ex terminal) pour revenir très vite à une valeur variant entre 100 et 130 \$/t de 1987 à fin 1990 (fig. 36). Les prix les plus bas (90-100 \$/t) furent atteints lors du premier semestre 1990, suite aux querelles entre deux des plus grands importateurs de soufre (Maroc et Tunisie) et le plus grand importateur d'acide phosphorique (Inde). Les prix augmentèrent à nouveau fin 1990 - début 1991 (120 \$/t) pour se stabiliser fin 1991 autour de 100 \$/t délivré Méditerranée.

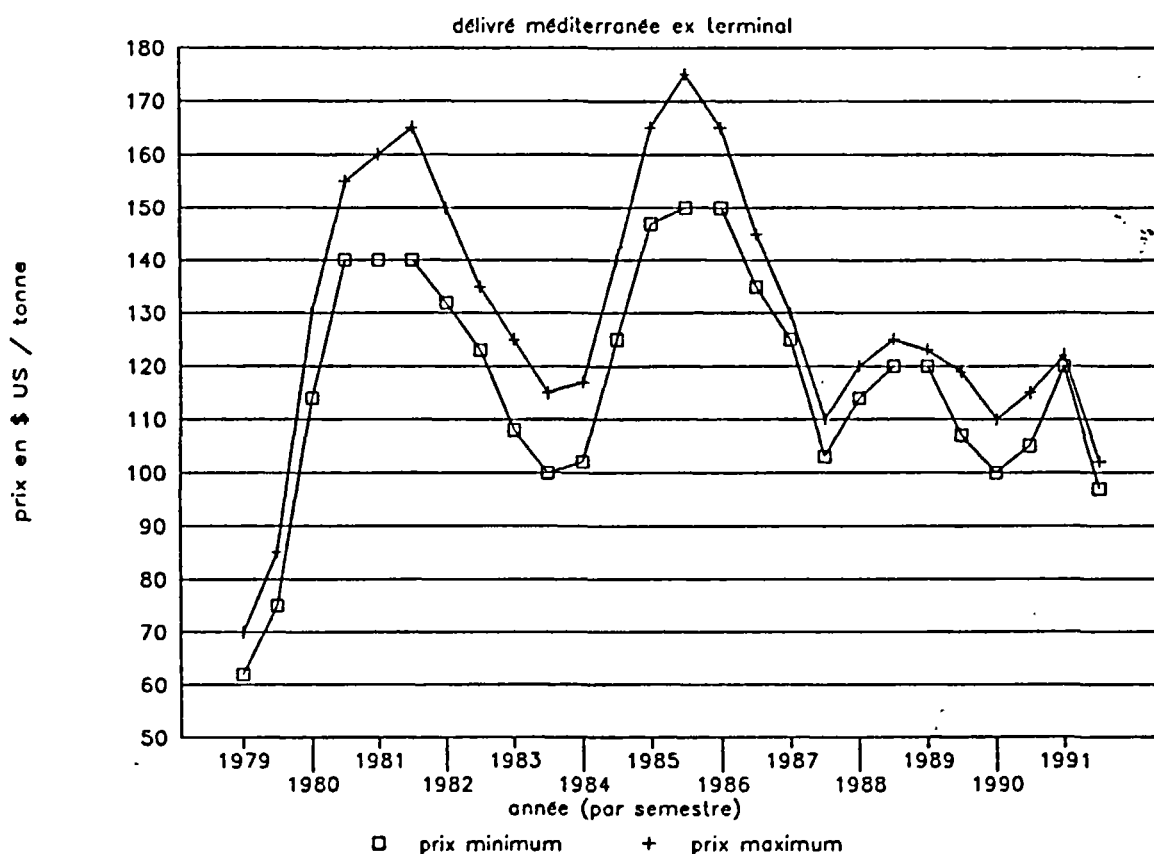


Fig. 36 - Evolution des prix du soufre, compilé par DESTUQC, EDDAGDOUGUI et MOUMEN (1992).

8.4 - IMPORTANCE ÉCONOMIQUE DU SOUFRE POUR LES PAYS PHOSPHATIERS : CAS DU MAROC

L'approvisionnement en soufre est d'une importance capitale pour le Maroc et son industrie des engrais. Le Maroc est le premier exportateur de phosphate et le deuxième importateur de soufre dans le monde.

Les importations de soufre pèsent très lourdement sur la balance commerciale du Maroc (tabl. 8) et devraient encore augmenter dans les dix prochaines années pour atteindre rapidement les 5 Mt.

Année	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
Importations (milliers de tonnes)	1180	1072	1469	1406	2043	2925	1095	2835

*Tabl. 8 - Évolution des importations de soufre au Maroc depuis 1983
(d'après Banque du Maroc, 1984-1991).*

Une forte reprise des activités liée aux phosphates durant l'année 1990 s'est traduite par une progression des expéditions d'acide phosphorique qui ont doublé par rapport à 1989 (environ 2 Mt) et une forte augmentation des importations de soufre qui sont passées de 1,095 Mt à 2,835 Mt en 1990 (L'Opinion économique du 23/01/1991). Ce soufre provient essentiellement du Canada, d'Arabie Saoudite, de Pologne et du Mexique.

Devant cette situation, le Maroc doit chercher des solutions lui permettant de garantir son approvisionnement en soufre. Parmi celles-ci nous pouvons citer :

- exploration du soufre natif lié aux évaporites sur le territoire national dans les régions favorables (Rif, bassin d'Essaouira, bassin de Guercif) ;
- essai de récupération du soufre à partir du gypse et du phosphogypse ;
- valorisation des ressources nationales en sulfures.

8.5 - ÉTATS DE LA PRODUCTION ET DE LA CONSOMMATION EN 1992 (D'après Mining Annual Review, Juin 1992)

8.5.1 - Les USA

Production et importations en millions de tonnes :

Année	1991	Tendance/1990
Production		
Frasch	2,8	-25 %
Récupération	6,6	+1 %
Autre	1,2	-8 %
Importation	1,8	

Import et export en billions de US \$:

Année	1990	1991
Exportation	0,1	0,2
Importation	0,4	0,3

15 % du soufre importé proviennent du Mexique et du Canada (1987-1990)

8.5.2 - Le Canada

a) - Production

En 1991, la production de soufre élémentaire a augmenté de 5,8 %, passant à 6,23 Mt., dont 87,6 % issus du traitement du gaz naturel ; le reste provient des sables bitumineux (8,7 %) et du raffinage des hydrocarbures liquides.

L'essentiel de l'accroissement résulte de la mise en exploitation de nouveaux champs de gaz ; au contraire, la production de soufre lié au gaz à partir des réserves antérieurement établies continue de décroître. La quantité de soufre retirée du gaz dans l'Alberta est passée de 4,77 Mt en 1990 à 5,02 Mt en 1991. En Colombie britannique, la production de soufre à partir du traitement du gaz naturel a augmenté de 7,2 %, les 450 000 t extraites comptant pour 9 % dans la production totale de soufre.

La production de soufre à partir des sables bitumineux (544 000 t) s'est accrue de 9 %, les usines de traitement ayant travaillé à un rythme soutenu au cours de 1991.

La récupération de soufre des raffineries d'hydrocarbures liquides (230 000 t.) a augmenté de 9,5 % ; les 2/3 de l'accroissement sont dus à des opérations menées dans le Canada oriental.

La production de produits soufrés issus des fonderies est estimée à 872 500 t, soit une diminution de 3 % depuis 1990. Au contraire, la production de SO₂ liquide à partir des fonderies a augmenté de 2 % en 1991.

La production d'acide sulfurique a chuté de 3,4 %

b) - Export-import

La quantité de soufre élémentaire exporté a été estimée à une valeur proche de 6,9 Mt, semblable à celle de l'année précédente. L'augmentation significative de l'exportation vers les États-Unis, estimée à 1,67 Mt en 1991, soit une augmentation de 18 % par rapport à 1990, compense la diminution de 5 % des chargements vers l'outremer. Pour la troisième année consécutive, les USA sont restés la principale destination du soufre canadien, comptant pour 27 % des exports totaux.

En 1991, l'exportation vers l'outremer de soufre élémentaire a diminué de 5,5 %, soit 4,58 Mt pour 4,83 Mt en 1990. Le Canada a vendu du soufre à plus de 30 pays, le Maroc se distinguant comme la première destination (24% des parts) suivi par l'Inde (9%) et la Tunisie (9%).

Les livraisons de soufre au Canada ont été de 650 000 t pour l'année.

Sur le plan intérieur, l'événement le plus important de 1991 a été la réorganisation du marketing. Un nouveau consortium, **Prism Sulphur Corporation** sera responsable de l'exportation vers l'outremer de près de 90 % du soufre canadien.

c) - Stocks

Les stocks de soufre canadien, début janvier 1991, étaient estimés à 3,5 Mt, réparties sur 18 sites dans l'Alberta. Durant l'année, des regroupements ont été opérés pour subvenir aux besoins des marchés intérieurs et extérieurs. Malgré quelques recharges des réserves au cours du premier semestre, le bilan de 1991 est un déficit de 700 000 t laissant environ 2,8 Mt.

d) - Quelques chiffres

Production en milliers de tonnes :

Année	1988	1989	1990	1991
S. élémentaire	5981	5750	5822	6029
S. gaz de fonderie	856	809	790	726

8.5.3 - La Chine

Production en milliers de tonnes :

Année	1990	1991
Production	5250	5300

8.5.4 - La Pologne

Les réserves totales en soufre natif de la Pologne sont de 900 Mt réparties dans 22 gisements. Les 5 plus importants représentent à eux seuls 530 Mt. Depuis 1989, la production de soufre "technique" a baissé de 20,2 % : 4,685 Mt en 1989, 4,661 Mt en 1990, 3,882 Mt en 1991. Ces chiffres tiennent compte de la production de soufre brut humide à la mine open-cast de Machow et l'extraction de soufre pur des mines de Jeziorko, Grzybow et Basznia par un procédé Frasch modifié.

L'exportation de soufre par la Pologne en 1991 a décru aussi considérablement : 2,812 Mt en 1991, pour 3,8 Mt en 1990 (-26,3 %) et 3,6 Mt en 1989 (-21,9 %). La consommation du

marché national en soufre pur a augmenté un peu en 1991 (+1.2 %), soit 1,069 Mt, contre 1,056 Mt en 1990.

Production en milliers de tonnes :

Année	1989	1990	1991
Soufre minéral	2 592	2 732	2 700
Soufre total	4 865	4 661	3 882

8.5.5 - Le Mexique

Production en tonnes et exportation en tonnes ou millions d'US \$:

Année	1989	1990	1991
Production	2 086 333	2 047 800	1 685 628
Export. (t)			1 513 811
Export. (M. US \$)			176,69

8.5.6 - La France

Production en millions de tonnes :

Année	1989	1990	1991
Production	0,9	0,9	1,05

Les résultats de la production française sont donnés un peu plus en détail par ELF-AQUITAINE (1992) dans le tableau 9 :

LE SOUFRE EN FRANCE EN 1991 (en milliers de tonnes)			
	Production	ventes	Inventaire à la fin de l'année
Lacq SNEA (P)	794	697	—
Raffineries Elf France	50	50	—
Achats d'autres sources pour revente	181	181	—
Total	1 025	928	1 836*
* terminaux inclus			

Tabl. 9 - Le soufre en France en 1991 (ELF-AQUITAINE, 1992).

8.5.7 - L'ex-URSS

Les principaux gisements actuellement productifs sont les gisements de Eozdol et Yavorov, en Ukraine (carte 2) et le gisement de Gaurdak (carte 3) au Turkménistan.

8.5.8 - Le Brésil

Importation en tonnes et millions de US \$

	Tonnes	M US \$
Importation	1 000 000	98,1

8.5.9 - La Colombie

Production à partir du soufre contenu dans les minerais en tonnes :

Année	1989	1990	1991
Production	41 722	38 686	—

8.5.10 - Le Chili

Production en tonnes :

Année	1989	1990	1991
Production	15 963	28 582	16 884

8.6 - LE MARCHÉ DU SOUFRE AUJOURD'HUI

Nous devons à *Elf-Aquitaine News* ces quelques mots de conclusion sur l'état de la production et de la consommation du soufre en 1992 (bilan de 1991).

Sur le plan international, commencée dans une atmosphère de nervosité entourant la chute de la production au Koweït et l'interruption des exportations de l'Iraq, l'année 1991 s'est montrée décevante pour les producteurs et les consommateurs.

En dépit d'une production accrue de soufre de récupération (pétrole et gaz naturel), la production mondiale totale - environ 57,5 Mt, dont 36 Mt de soufre élémentaire - a chuté faiblement de plus de 2 Mt depuis 1990. Les conditions du marché ont bien sûr forcé les producteurs de soufre Frasch à réviser volontairement leurs objectifs à la baisse. Outre l'Iraq, les USA, la Pologne et le Mexique ont dû se résigner eux-mêmes à adapter leur production. De même, en Europe, plusieurs unités de traitement de pyrite mises en situation critique, ont été arrêtées.

Pour la troisième année consécutive, la consommation de soufre a suivi dès le début de l'année le ralentissement général de l'économie mondiale, la saturation du marché des engrais, la pression de la protection de l'environnement sur l'utilisation industrielle de l'acide sulfurique et les bouleversements politiques de l'Europe de l'Est. La demande avait été estimée à 57,7 Mt, dont 36,2 Mt de soufre élémentaire, avec en plus une chute de 1,5 Mt par rapport à 1990.

Les prix en US \$ qui étaient montés de presque 10 % au premier janvier 1991 (120 \$/t environ), avaient déjà chuté de 25 à 30 % au premier juillet (moins de 100 \$/t).

CONCLUSION

Les considérations gîtologiques et économiques montrent que le soufre nécessaire à l'industrie des matières premières et destiné principalement à la production, dans un premier temps, d'acide sulfurique, provient essentiellement des grands gisements biogéniques de soufre natif et de la récupération à partir des hydrocarbures.

Trois grands types d'exploitants se partagent le marché : les producteurs de soufre Frasch, liquéfié (par exemple Freeport Mc Moran), les mineurs et les compagnies pétrolières (par exemple Elf Aquitaine).

La présence de gisements est conditionnée bien souvent par la présence d'évaporites (permienes, jurassiques ou tertiaires), d'hydrocarbures et de structures jouant le rôle de pièges. Des conditions hydrogéologiques et biogéochimiques particulières déterminent ensuite la formation d'amas minéralisés d'âge probablement tertiaire dans tous les cas, quel que soit celui de la formation porteuse.

Si la prospection stratégique des gîtes de soufre repose sur des critères sédimentologiques, géochimiques (isotopes) et structuraux bien définis, la prospection tactique est beaucoup plus incertaine, bien que le soufre lui-même possède des propriétés géophysiques (densité notamment) théoriquement appréhendables par diagrapie ou gravimétrie.

Bien que d'anciennes mines aient été exploitées dans le sud de la France (bassins oligocènes), notre pays n'est vraiment concerné que par la production issue du traitement du gaz naturel selon les procédés mis au point par Elf Aquitaine et qui représente un peu moins du million de tonnes.

Si le marché se trouve actuellement plutôt déprimé en raison d'une production globale supérieure à la consommation, d'un autre côté les importations de soufre peuvent avoir des répercussions importantes sur la balance commerciale des pays gros utilisateurs, comme les pays phosphatiers. Les sommes mises en jeu, qui peuvent dépasser celles qui sont consacrées aux importations alimentaires, justifient dans ce cas la recherche de ressources sur le territoire national. De la même manière, le jour où la production française de soufre à partir du gisement de Lacq ne suffira plus, il faudra envisager de nouvelles sources.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AKIN R.H. et GRAVES R.W (1969) - Reynolds Oolite of southern Arkansas : *AAPG Bull.*, vol. 53, p. 1909-1922.

AULT W.U. and JENSEN M.L. (1962) - Summary of sulfur isotopic standards. In Biogeochemistry of sulfur isotopes. *Proc. NSF (Symp., Yale Univ.)*, Jensen M.L. (ed.), p. 16-29, New Haven, 1962.

BANQUE DU MAROC (1984 à 1991) - Rapport présenté à sa majesté le Roi. Banque du Maroc, exercices 1984, 1985, 1986, 1987, 1988, 1989, 1990, 1991.

BAIN B. (1980 à 1991) - Sulphur. Metal and minerals, *Mining Annual Review*.

BARIAND P., CESBRON F. et GEFFROY J. (1978) - Les minéraux : leurs gisements, leurs associations. ISBN 2-901183-01-8 (édition complète), 490 p., ISBN 2-901183-04-2 (vol. 3), *Minéraux et Fossiles*, 45130, Meung-sur-Loire, France, vol. 3, Soufre, p. 299 - 302.

BARTON D.C. (1933) - Mechanics of formation of salt domes with Special reference to Gulf Coast salt domes of Texas and Louisiana. *AAPG Bull.*, vol. 17, p. 1025-1083. Gulf Coast oil fields, p. 20-78, AAPG, 1936.

BEBOUT D. et LOUCKS R. (1974) - Stuart city trend, lower Cretaceous, South Texas. A carbonate shelf margin model for hydrocarbon exploration. University of Texas, Austin. *Bur. of Econ. Geol., Rept. Invest.*, 78, 80 p.

BERRY-HILL R.A., CHAMPION W.L., MERERHOFF A.A., SIGLER G.C.? (1968) - Stratigraphy and selected gas field studies of North Louisiana. *Mem. AAPG*, n°9, p. 1099-1137.

BJORLYKKE K. (1989) - Sedimentology and Petroleum Geology. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong-Kong 1989, 363 p.

BODENLOS A.J. et NELSON C.P. (1979) - Sulfur. *Economic Geology*, vol. 74, n° 2, p. 459-461.

BOLZE J., et LA CHAPELLE (de) G., avec la collaboration de P. CASTAIGNE, F. JEHENNE et P. MARCHAL-GRIVEAUD (1988) - Minéralisation en soufre de l'Andarax, Permis minier de Gador. Géologie et potentiel minier. Province d'Almeria, Andalousie, Espagne. Doc. int. n° 57. IGAL, Paris. 33 p., 8 pl. h.t. Mars 1988, inédit.

BOTNEVA P.E., MULLER P.E. et MAAS I. (1969) - Isotope composition of carbon in oils and their fractions. *Geol. Nefti. Gaza*, n° 7, p. 33-39.

BOURSEILLER Ph. et DURIEUX J. (1992) - Forçats du soufre. *GEO* n° 163, septembre 1992. Reportage p. 10-24. 8 ph. 1 carte.

BROECKER W.S. (1982) - Chemical oceanography. Harcourt Brace Jovanovich, Inc. New York, vol. 214, 1982.

BROWN L.S. (1931) - Cap-rock petrography. *AAPG Bull.*, vol. 15, p. 509-529.

BUCKINGHAM D.A. (1986) (Les ressources en soufre élémentaire et en concentrés de pyrite dans les pays à économie de marché.) *Bur. Mines Inf. Circ.*, USA, 1986.

BUFFLER R.T. and SAWYER D.S., (1985) - Distribution of crust and early history, Gulf Coast of Mexico basin. *Trans. Gulf Coast Assoc. Geol. Soc.*, n° 35, p. 333-344.

BUTLIN K.R. et POSTGATE J.R. (1954) - The microbiological formation of sulfur in cyrenaican lakes. In "Biology of desert". London, *Symposia Inst. Biology*, vol. 112.

CLAYPOOL G.E., HOLSER W.T., KAPLAN I.R., SAKAI H. et ZAK I. (1980) - The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem. Geol.*, vol. 28, p. 199-260.

CZERMINSKI J. (1968) - Epigenetic processes within Tortonian sulfur-bearing series. Report of the Twenty-third Session, Czechoslovakia, 23th Inter. Geol. Congress, Prague, vol. 8, p. 121-127.

DAVIS J.B. (1967) - Petroleum microbiology. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York, 1967. 604 p. 160 tabl. 208 fig.

DAVIS J.B. et KIRKLAND D.W. (1970) - Native Sulfur deposition in the Castille formation, Culberson county, Texas. *Economic geology*, vol. 65, p. 107-121.

DAVIS J.B. and KIRKLAND D.W. (1979) - Bioepigenetic sulfur deposits. *Economic Geology*, vol. 74, n° 2, p. 462-468.

DEGOLYER E.L. (1925) - Origin of North American salt domes. *AAPG Bull.*, vol. 9, p. 831-874. *Geology of salt domes oil fields*. p. 1-44, AAPG, 1926.

DESSAU G., JENSEN M.L. et NAKAI N. (1962) - Geology and isotopic studies of sicilian sulfur deposits. *Economic geology*, vol. 57, p. 410-438.

DESTEUCQ C., EDDAGDOUGUI S. et MOUMEN A. (1992) - Le soufre. Données économiques. Sources, production, consommation, marché. Coopération maroco-française. Ministère de l'Energie et des Mines - BRGM. Recherche de soufre natif au Maroc, rap. MEM, n° 3 PS 92, 14 p., 5 fig., 3 tabl. (inédit).

DESTEUCQ C., EDDAGDOUGUI S., TABIT L. et MOUMEN A. (1992) - Synthèse bibliographique sur les principaux gisements mondiaux de soufre biogénique. Coopération maroco-française. Ministère de l'Energie et des Mines - BRGM. Recherche de soufre natif au Maroc, rap. MEM, n° 4 PS 92, 65 p., 32 fig., 3 tab. (inédit).

DHANNOUN E.F et FYFE W.S. (1972) - Reaction rates of hydrocarbons with anhydrite. *Progress in Experimental Petrology*, 2. p. 69-71.

EDDAGDOUGUI S. et DESTEUCC C. (1991) - Typologie et genèse des gisements de soufre élémentaire. Une revue. Coopération maroco-française. Ministère de l'Energie et des Mines - BRGM. Recherche de soufre natif au Maroc, rap. MEM, n° 2 PS 91, 67 p., 17 fig., 5 tab. (inédit).

ELF AQUITAINE, (1983) - Le soufre dans le monde et les activités soufrières d'ELF Aquitaine. *Bull. Men. int., ELF Aquitaine*, ISSN 0012-7701, France, n° 8, p. 4-27.

ELF AQUITAINE (1992) - *Elf-Aquitaine News*. Review of Group Results in 1991 (second complete edition), 28 février 1992. ISSN 0249-1729. 79 p.

EL HADJ BARAKA A. (1987) - Note sur la question du soufre et ses perspectives. *Minis. Energ. et Mines, Rabat, note technique*, DL n° 6.

ESCHER B.G. and KUENEN Ph.H. (1929) - Experiments in connection with salt domes. *Leidsche Geologische Mededeelingen*, Deel 3, Aflevering 3, p. 151-182.

ESTIVAL J. et SCHNEEGANS D. (1935) - Sur les gisements de soufre natif des bassins oligocènes du midi de la France. *Bull. Soc. Etud. Sci., Aude. France. Quarante-septième année*, vol. 1, n° 1, p. 1-11. et Congrès International des Mines, de la Métallurgie et de la Géologie appliquée, Paris, 20-26 oct. 1935, p. 341-349. (Ref GEODE - BRGM. FR-D 3 - 19937)

FEELY H.W. et KULP J.L. (1957) - Origin of Gulf Coast salt dome sulfur deposits. *AAPG Bull.*, vol. 41, n° 8, p. 1802-1853.

FONTES J.C. et LETOLLE R. (1976) - $\delta^{18}\text{O}$ and ^{34}S in the Upper Bartonian Gypsum deposits of Paris Basin. *Chem. Geol.*, vol. 18, p. 285-295.

FONTES J.C., GAUDANT J. et al. (1980) - Données paléoécologiques, teneurs en isotopes lourds et paléohydrologie du bassin gypsifère oligocène d'Aix en Provence. *Bull. Soc. Geol. France*, vol. 22, n° 3, p. 491-500.

FROLVA E.K. (1955) - Magnesite in Lower Permian deposits of the Kuibyshev and Saratov Trans-Volga region. *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Geol.*, n° 5, p. 89-96.

GAJDIN A.M. (1983) - Hydrogéologie des gisements de soufre natif. *Trad. fr. Sov. Geol.* ISSN 003865069, fasc. 3, p. 113-119. — — — — —

GEHLEN K. VON et NIELSEN M.L. (1969) - Sulfur isotopes of some Central African sulfide deposits. *Econ. Geol.*, 60, p. 894-941.

GOLDMAN M.I. (1931) - Bearing of cap-rock on subsidence on clay Creek salt dome, Washington County, Texas, and Chestnut dome, Natchitoches Parish, Louisiana. *AAPG Bull.*, vol. 15, p. 1105-1113.

GOSE W.A., KYLE J.R. et ULRICH M.R. (1985) - A paleomagnetic study of cap rock of the Winnfield salt dome, Louisiana. *Trans. Gulf Coast Assoc. Geol. Soc.*, n° 35, p. 97-106.

GOSE W.A., KYLE J.R. et FARR M.R. (1989) - Direct dating of salt diapir growth by means of paleomagnetism. *Soc. Econ. Paleon. Mineral, Gulf Coast section*, Proc. Tenth Annual Research Conference, p. 48-53.

HALAS S. (1987) - Oxygen and sulfur isotope ratio of sulfate minerals in native sulfur deposits. Institute of physics, Marie Curie-Sklodowska University, Lublin, Poland. PL - 20031, *Isotopenpraxis*, vol. 23, fasc. 7, p. 282-283. (Ref Sci Search 08867214)

HANNA M.A. et WOLF A.G. (1934) - Texas and Louisiana salt dome cap-rock minerals. *AAPG Bull.*, vol. 18, p. 212-225. Gulf Coast oil fields. p. 119-132, AAPG, 1936.

HANNA M.A. et WOLF A.G. (1938) - Aragonite in Texas and Louisiana salt dome cap-rocks. *AAPG Bull.*, vol. 22, p. 217-220.

HARBEN P. (1986) - Sulphur. *Mining Magazine*, oct. 1986, p. 374-379.

HARRISON A.G. et THODE H.G. (1958) - Mechanism of the bacterial reduction of sulfate from isotope fractionation studies. *Trans. Faraday Soc.*, vol. 54, n° 1.

HARTMANN M. et NIELSEN H. (1969) - $\delta^{34}\text{S}$ -Werte in rezenten Meeressedimenten und ihre Deutung am Beispiel einiger Sedimentprofile aus der westlichen Ostsee. *Geol. Rdsch.*, vol. 58, n° 3, p. 621-655, 11 fig., 3 tab.

HOWE H. et Mc GUIRT (1936) - Salt domes of Plaquemines and Saint-Bernard, in Lower Mississippi River Delta, Louisiana. *Dept. Cons. Geol. Parishes*, Bull. n° 8, p. 200-278.

HOWE H.V. and RUSSELL R.J. (1935) - Physiography of coastal southwest Louisiana. In: Reports on the geology of Cameron and Vermilion Parishes, Louisiana Dept. Cons. Geol. Bull., vol. 6, p. 1-72.

HUMPHRIS Jr C.C. (1978) - Salt movement on continental slope, Northern Gulf of Mexico. *AAPG, Study in Geol.*, n° 7, p. 69-85.

IVANOV M.V. (1964) - Microbiological processes in the formation of sulfur deposits (Rol'mikrobiologicheskikh protsessov v genezise mestorozhdenii samorodnoi sery). Edited by S.I. Kuznetsov. Izdatel'stvo "Nauka". Moskva 1964. Translated from russian. Israel Program for scientific translation. Jerusalem 1968. 298 p. 70 tabl. 106 fig.

IVANOV M.V. (1968 a) - Bacterial fractionation of sulfur isotopes and the role of microorganisms in the formation of sulfur and secondary calcite in the cap-rock of saline domes. In IVANOV (1964) trad. angl. 1968, ch. 8, p. 92-107.

IVANOV M.V. (1968 b) - The role of the microorganisms in the oxydation of the native sulfur deposits. In IVANOV (1964) trad. angl. 1968, ch. 16, p. 264-268.

IVANOV M.V., LEIN A.Yu., GRINENKO V.A., GALIMOV E.M. et VETRV Yu. I. (1971) - Origin of native sulfur in the cap-rock of the Romny salt dome. *Lithol. Miner. Resour.* (n° 6, p. 569-579. 1 3)

JACQUIN J.P. (1970) - Contribution à l'étude géologique et minière de la Sierra de Gador (Almeria, Espagne). Thèse Sci., Univ. Nantes, 485 p.

KAPITONOV M.D. et SOKOLOV A.S (1969) - Représentation graphique de la classification génétique des gisements de soufre natif. *Zhizn. Zemli. SSSR, Sun.*, 1969, n°. 5, p. 42-51 (réf. GEODE-BRGM 70-03-00-1595).

KAPLAN I.R. et RITTENBERG S.C. (1964) - Microbiological fractionation of sulfur isotopes. *J. Gen. Microbiol.*, vol. 34, p. 195-212.

KEMP A.L.W. and THODE H.G. (1968) - The mechanism of the bacterial reduction of sulfate and of sulfide from isotope fractionation studies. *Geochim. Cosmoch. Acta*, vol. 32, p. 71-91.

KERR R.S. (1977) - Development and diagenesis of lower Cretaceous bank complex, Edwards Limestone, north central Texas, in D. Bebout and L. Loucks, edit., "Cretaceous carbonates of Texas and Mexico". Austin, Texas. Bureau Econ. Geol. p. 216-233.

KIYOSU Y. (1980) - Chemical reduction and sulfur isotope effects of sulfate by organic matter under hydrothermal conditions. *Chemical Geology*, 30, p. 47-56.

KOSYGIN YU.A. (1946) - Tectonics of salt uplifts of the Dneprovsk-Donets basin. *Byull. Mosk. Obshch. Ispyt. Prirody, Otd. Geol.*, vol. 21, n° 3.

KOSYGIN YU.A. et BLANK M.I. (1958) - Types of structures of the Dneprovsk-Donets basin. *Byull. Mosk. Obshch. Ispyt. Prirody, Otd. Geol.*, vol. 33, n° 6.

KOWALSKI W., OSMOLSKI T., PILICHOWSKI E. (1980) - Stroncjany z złozi siarki kopalni Machow (Eng. Sum.). (Strontianite from the sulfur deposit of the Machow Mine - SE Poland). *Arch. Miner.*, vol. 36, n° 2, p. 310-325.

KYLE J.R., ULRICH M.R. et GOSE W.A. (1987) - Textural and paleomagnetic evidence for the mechanism and timing of anhydrite cap rock formation, Winnfield salt dome, Louisiane. In "Dynamical geology of salt and related structures". Academic Press, Orlando, p. 497-542.

KYLE J.R. et AGEE W.N. (1988) - Evolution of metal ratio and $\delta^{34}\text{S}$ composition of sulfide mineralization during anhydrite cap-rock formation, Hockley dome, Texas, USA. *Chem. Geol.*, 74, p. 37-56.

KYLE J.R. et POSEY H.H. (1991) - Halokinesis, cap-rock development and salt dome mineral resources. In "Evaporites, petroleum and mineral resources". *Developments in sedimentology*, n° 50, J.L. MELVIN edit., Elsevier, Amsterdam, p. 413-474, 20 fig., 1 tabl.

LAHEE F.H. (1931) - Chestnut dome, Natchitoches Parish, Louisiane. *AAPG Bull.*, vol. 15, p. 277-278.

LARSEN E.S. et BERMAN H (1934) - The microscopic determination of the nonopaque minerals. *U.S. Geol. Survey Bull.*, 848, 2d ed.

LASZKIEWICZ A. (1957) - Siarka i Celestyn z Tamobrzega i Szydlowa. (Sulfur and celestite from Tarnobrzeg and Szydlow - Poland). *Arch. Miner.*, vol. 20, n° 2, p. 95-119.

MARTIN R.G. (1978) - Northern and eastern Gulf of Mexico continental margin : stratigraphic and structural framework. *AAPG, Stud. in Geol.*, n° 7, p. 21-42.

MARX A. (1936) - Hoskins Mound salt dome, Brazoria County, Texas. *AAPG Bull.*, vol. 20, p. 155-178. Gulf Coast oil fields, p. 833-856. AAPG 1936 -

MAYHEW L.D. (1978) - Sulphur : new patterns in production and trade. *Industrial minerals*, Nov. 1978, p. 19-43.

MONTENAT C., édité (1990) - Les bassins néogènes du domaine bétique oriental (Espagne). Tectonique et sédimentation dans un couloir de décrochement. Première partie : étude régionale. *Doc. et Trav. IGAL*, Paris, n° 12-13, 392 p., 3 cartes h.t. couleur.

MURATOV M.V. (1946) - Eléments de base de la structure de géosynclinal Alpin de la région Sud de l'URSS. *Izv. An., SSSR, Serv. Geol.* n° 1.

NETTLETON L.L. (1934) - Fluid mechanics of salt domes. *AAPG Bull.*, vol. 18, p. 1175-1204. In Gulf Coast oil fields, p. 79-108, AAPG 1936.

NIEC M. (1982) - Problemy genezy biochemogenicznych zloc siarki na przykladzie zloza Mishrak w Iraku. *Akad. Gorniczo - Hutnicza. Im. S. Staszica w Krakowie*, n° 28, 163 p.

NIEC M. (1984) - Secondary processes in the genesis of biogenic native sulfur deposits. Meshduradnnyj geologicheskij kongress, 27/1984/Moskva. *Sun, Moscow. Nauka*, 1984, vol. 2, p. 153-154 (réf. GEODE-BRGM 2.84-2-0394898).

NIEC M. (1986 a) - In Suroxe Mineral Swiata. Siarka. S. *Wydawnictwa Geologiczne. Warszawa*, 482 p.

NIEC M. (1986 b) - Geology of sulphur deposits. In "Fertiliser minerals in Asia and the Pacific. Mineral concentrations and hydrocarbon accumulations in the Escape region," United Nation, Economic and Social Commission for Asia and the Pacific. Bangkok, vol. 1, p. 84-92. et 140-143.

NIELSEN H. (1979) - Sulfur isotopes. In "Lecture in isotope geology". E. Jäger and C. Hunziker (edit.). Springer Verlag. Berlin, Heidelberg, New York, p. 283-313, 14 fig.

O'DONNELL L. (1935) - Jefferson Island salt dome, Iberia Parish, Louisiana. *AAPG Bull.*, vol. 19, p. 1602-1644. In: Gulf Coast oil Fields, p. 983-1025, AAPG, 1936.

OLSON E.R. (1976) - Oxygen and Sulfur isotope geochemistry of marine evaporites. Ph.D. Thesis, McMaster University, 1976.

ORR W.L. (1974) - Changes in sulfur content and isotopic ratio of sulfur during Petroleum maturation : a study of Big-Horn Basin Paleozoic oils. *AAPG Bull.*, vol. 50, p. 2295-2318.

ORR W.L. (1982) - Rate and mechanism of non-microbial sulfate reduction. Comm. présentée au colloque "The geochemistry of organic matter in ore deposits". *Geol. Soc. Am., Annual Meeting abstracts*, n° 14.

PARAFINIUK J. (1982) - Kalcyt ze złoza siarki rodzimej Machow kolo Tamobrzega (Calcite du gisement de soufre natif à Machow près de Tamobrzeg - Pologne du Sud-Est). *Archiwum Mineralogiczne*, ISSN 006-6912, Pol., vol. 38, n° 1, p. 95-103, 4 h.t., 6 réf. bib. (réf. PASCAL-GEODE-BRGM 83-2-0285281).

PAWLOWSKI (1968) - Geology of sulphur deposits in Poland. Int. Geol. Cong. Report on the 23d session, Czechoslovakia, 1968, vol. 8, p. 249-267 (réf. GEODE-BRGM 68-03-024349).

PAWLOWSKI S. (1979) - Les gisements de soufre. In "Géologie et Gîtes minéraux en Pologne". *Inst. Geol. Bull.*, n° 251, Varsovie, 1980. Ouvrage collectif sous la rédaction scientifique de Roman OSIKA, p. 583-604, 16 ill., 1 tabl., réf. bib..

PAWLOWSKI S. (1980) - Les gisements de soufre natif en Pologne. *Inst. Geol. Bull.*, 1980, p. 583-604.

PAWLOWSKI S., PAWLOWSKA K. et KUBICA S. (1979) - Geology and genesis of the polish sulfur deposits. *Economic Geology*, vol. 74, p. 475-483, 14 ill. 9 réf. bib (réf. PASCAL-GEODE-BRGM 80-2-0119593).

PAWLOWSKI S., PAWLOWSKA K. et KUBICA S. (1985) - Budowa geologiczna tamobrzieskiego złoza siarki rodzimej (Structure géologique du gisement de soufre natif de Tamobrzeg). *Prace Inst. Geol.*, ISSN 0208-645 X, n° 114, 109 p. Abs. rus/eng., 2 p., bib., 12 tab. (réf. PASCAL-GEODE-BRGM 85-0396486).

PERRODON A. (1985) - Géodynamique pétrolière. Genèse et répartition des gisements d'hydrocarbures. Masson, 385 p.

PIERRE C. (1982) - Teneurs en isotopes stables et conditions de genèse des évaporites marines. Application à quelques milieux actuels et au Messinien de la Méditerranée. Thèse, Univ. Paris-Sud, Orsay, 1982, n° 2587, 266 p.

~~POMEROL Ch. et RENARD M. (1987) - Stratigraphie : méthodes, principes et applications. Masson, 3ème édition, 1987.~~

POSEY H.H and KYLE J.R. (1988) - Fluid-rock interactions in the salt dome environment : an introduction and review. *Chem. Geol.*, vol. 74, n° 1-2, dec. 30, 1988, p. 1-24.

REES C.E. (1970) - The sulfur isotope balance of the ocean : an improved model. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 7, p. 366-370.

RYKA W. (1988) - The origin of the Tarnobrzeg native sulfur deposits in the light of petrographic studies. *Biul. Inst. Geol.*, ISSN 0366-0710, Pol., vol. 359, p. 7-19, 7 h.t., 15 réf. bib. (rég. PASCAL-GEODE-BRGM 88-0326372).

ROUVEYROL P. (1970) - Le soufre. Réserves et production. Différentes sources. Gîtologie des gisements sédimentaires. Rapport BRGM 70 SGN 167 GIT, 15 p.

RUCKMICK J.C., WIMBERLY B.H. et EWDARDS A.F. (1979) - Classification and genesis of biogenic sulfur deposits. *Econ. Geol.*, vol. 74, p. 469-474, 4 fig.

SAMARKIN V.A., BONDAR V.A., MATROSOV A.G. et RIVKINIAE E.M. (1983) - Conditions of native sulfur development in the Bezymyannyi dome, Saratov province. Institute of the Biochemistry and Physiology of Microorganisms, n° 1, p. 66-70.

Resources (USSR) - 1983 vol. 18 n° 1 p. 48-52 (Re? GEODE BRGM 84.2.08019)

SAINT JOHN B., BALLY A.W. et KLEMME H.D. (1984) - Sedimentary provinces of the World. Hydrocarbon productive and non productive. Published by AAPG.

SALVADOR A. (1987) - Late Triassic-Jurassic paleogeography and origin of Gulf of Mexico basin. *Bull. AAPG*, n° 71, p. 419-451.

SALVADOR A. et BUFFLER R.T (1982) - The Gulf of Mexico basin. *Geol. Soc. Am., Decade of North American Geology*, p. 157-162.

SCHOLLE P.A. (1992) - El Capitan, a classic example of Permian reef to basin strata transition in the Texas-New Mexico Guadalupe Mountains. Photo de P.A. Scholle. *Explorer*, vol. 13, n° 12, déc. 1992, p. 1 et 3. AAPG.

SCHNEEGANS D. (1934) - Note préliminaire sur la géologie du gisement de soufre natif de la Malvesy (bassin de Narbonne) et sur les roches bitumineuses associées. C.R. Séances du Groupe des Géologues Pétroliers de Strasbourg, 2ème année, n° 3-4, p. 22-27.

SENI S.J. and JACKSON M.P.A. (1983) - Evolution of salt structures, East Texas diapir province. *Bull. AAPG*, n° 67, p. 1219-1244.

SHAT-SKII N.S. (1931) - The Petroleum of the origin of the Romny gypsum and rocks of the Isachkovsk Kholm in the Ukraine. *Byull. Mosk. Obshch. Ispyt. Prirody. otd. Geol.*, vol. 9.

SOKOLOV A.S. (1958) - Lois fondamentales de la structure géologique et de la répartition des gîtes sédimentaires de soufre natif. *Soviet. Geol.*, n° 5, p. 80-103. trad. BRGM n° 4788.

SOKOLOVA G.A. et KARAVAIKO G.I. (1964) - Physiology and geochemical activity of *Thiobacilli* (Fiziologiya i geokhimicheskaya deyatel'nost' tionovykh bakterii). *Izdatel'stvo "Nauka"*, Moskva 1964. Translated from russian. Israel Program for Scientific Translation, Jerusalem, 1968. 283 pp., 114 tabl. 64 fig. Ref. bib.

STAHL W.J. (1979) - Carbon Isotopes in Petroleum Geochemistry. In "Lectures in Isotope Geology". E. Jäger and J.C. Hunziker (edit.). Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, 1979, p. 274-282.

SULPHUR (1980 - 1991) - n° 148, 1980. n° 154, 1981. n° 160, 1982. n° 166, 1983. n° 172, 1984 n° 178, 1985. n° 184, 1986. n° 190, 1987. n° 196, 1988. n° 202, 1989. n° 208, 1990. n° 210, 1990. n° 214, 1991 et n° 216, 1991.

TAYLOR R. (1938) - Origin of the cap-rock of Louisiana salt domes. *Geological Bull.*, n° 11. Published by department of conservation. Louisiane Geological Survey, New Orleans, 1938, 191 p.

TEAS L.P. (1931) - Hockley salt shaft, Harris County, Texas. *AAPG Bull.*, vol. 15, p. 465-469 in Gulf Coast oil fields, p. 136-140, AAPG. 1936 -

THODE H.G., MACNAMARA J et COLLINS C.B. (1949) - Natural variations in the isotopic content of sulfur and their significance. *Canadian Journal of Research*, vol. 27, sec. B, p. 361-373.

THODE H.G., WANLESS R.K. et WALLOUCH R. (1954) - The origin of native sulphur deposits from isotope fractionation studies. *Geochim. Cosmochim. acta*, 5, p. 286-289.

TOLAND W.G. (1960) - Oxidation of organic compounds with aqueous sulfate. *Am. Chem. Soc. Jour.*, vol. 82, n° 8, p. 1911-1916.

TRENT V.A. (1987) - Sulfur. *Mining Annual Review*.

TRUDINGER P.A. (1981) - Organic of sulphide in sediments. *Geophysics*, n° 6, p. 279-285.

TUREK S. (1978 ?) - Analiza związku warunkow hydrogeologicznych w utworach miocenskich z wystepowaniem w nich zloz siarki na obszarze zapadliska przedkarpackiego. *Hydrogeologia i geologia inzynierska*, p. 482-484.

ULRICH M.R., KYLE J.R. et PRICE P.E. (1984) - Metallic sulfide deposits in the Winnfield salt dome, Louisiane. *Trans. Gulf Coast Assoc. Geol. Soc.*, 34, p. 435-442.

UKLONSKIY A.C. (1928) - Die Lagerstätte Schor-Su. Publication of the Central Asiatic Section of the Geological Committee, Tashkent, p. 3-24.

WILLIAMS D. (1936) - Sulphur deposits of the Sierra de Gador. Province of Almeria, Spain. Inst. of Mining and Metallurgy, London.

WINCHELL A.N. (1933) - Elements of optical mineralogy. Part 2 : Description of minerals. New york, John Wiley and Sons, Inc., London. Chapman and Hall, Ltd.

WOLF A.G. (1925) - Big Hill salt dome, Matagorda County, Texas. *AAPG Bull.*, vol. 9, p. 711-737, in *Geology of salt dome oil fields*. p. 691-717, AAPG 1926.

WOLF A.G. (1926) - Hauerite in a salt dome cap-rock. *AAPG Bull.*, vol. 10, p. 531-532.

ZIMMERMAN J.B. and THOMAS E. (1969) - Sulfur in West Texas: its geology and economics. *Bur. Econ. Geol.*, cir. 69-2, 35 p.