



**HAL**  
open science

# Interactions fluide-roche à l'origine des gisements à F-Ba à l'interface socle-couverture sédimentaire du sud-est du Bassin de Paris

Louise Lenoir

► **To cite this version:**

Louise Lenoir. Interactions fluide-roche à l'origine des gisements à F-Ba à l'interface socle-couverture sédimentaire du sud-est du Bassin de Paris. Minéralogie. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT : 2022UPASJ019 . tel-03813619

**HAL Id: tel-03813619**

**<https://theses.hal.science/tel-03813619v1>**

Submitted on 13 Oct 2022

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

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

# Interactions fluide-roche à l'origine des gisements à F-Ba à l'interface socle-couverture sédimentaire du sud-est du Bassin de Paris

*Fluid-rock interactions at the origin of F-Ba deposits at the basement-  
sedimentary cover interface of the southeastern Paris Basin*

## Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay

École doctorale n° 579 Sciences mécaniques et énergétiques,  
matériaux et géosciences (SMEMaG)

Spécialité de doctorat : Terre solide : géodynamique et enveloppes supérieures,  
paléobiosphère

Graduate School : Géosciences, climat, environnement et planètes

Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **GEOPS (Université Paris-Saclay, CNRS)**,  
sous la direction de **Jocelyn BARBARAND**, Professeur,  
la co-direction de **Benjamin BRIGAUD**, Professeur,  
et le co-encadrement de **Thomas BLAISE**, Maître de conférences

**Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 14 Septembre 2022, par**

**Louise LENOIR**

### Composition du Jury

<b>Alexandra COURTIN</b> Professeure, Université Paris-Saclay	Présidente du jury
<b>Anne-Sylvie ANDRÉ-MAYER</b> Professeure, Université de Lorraine	Rapporteur & examinatrice
<b>Johan YANS</b> Professeur, Université de Namur	Rapporteur & examinateur
<b>Philippe BOULVAIS</b> Maître de conférences, HDR, Université de Rennes	Examineur
<b>Eric GAUCHER</b> Docteur, Chercheur associé, Université de Berne	Examineur
<b>Jocelyn BARBARAND</b> Professeur, Université Paris-Saclay	Directeur de thèse

---

*« Le succès n'est pas final, l'échec n'est pas fatal.  
C'est le courage de continuer qui compte.*

Winston Churchill

---

## Remerciements

Me voilà arrivée au terme d'un chapitre de ma vie, et quel chapitre ! Ces quatre années de travail ont été un long chemin parfois semé d'embûches synonyme d'un projet scientifique riche et passionnant. Alors même si la narration finale me revient, je n'aurais pas pu écrire ce manuscrit sans la participation de bon nombre de protagonistes rencontrés au cours de ces dernières années et que je me dois aujourd'hui de remercier très chaleureusement.

Tout d'abord un très grand merci à mes deux rapporteurs pour avoir pris le temps de lire et commenter avec passion le fruit de mon travail. Merci **Anne-Sylvie André-Meyer** pour votre rapport complet, détaillé et minutieux sur l'ensemble des 400 pages de ce manuscrit ! Chapeau et merci ! Merci **Johan Yans** pour votre temps infiniment précieux et pour le vif intérêt que vous avez manifesté pour mon travail par votre rapport et même par écran interposé depuis la Belgique.

Merci aux trois examinateurs de ce travail, **Alexandra Courtin** (merci d'avoir présidé ce jury) ainsi que **Philippe Boulvais** (merci pour votre livre !) et **Eric Gaucher**. Merci d'avoir fait le déplacement jusqu'à Orsay ainsi que pour nos échanges passionnés et très enrichissants. Votre intérêt pour cette thèse m'incite à remettre continuellement en question ma réflexion scientifique et par conséquent de progresser toujours plus.

Merci à **Morgane Gigoux** d'avoir participé à ce riche échange scientifique en tant qu'invitée de cette soutenance de thèse à une heure bien matinale outre-Atlantique. J'espère t'avoir rappelée de bons souvenirs concernant ta propre thèse réalisée au même endroit quelques années auparavant. Merci pour l'intérêt que tu as porté à la suite de ce travail et pour tes conseils avant même le début de la thèse.

Un grand merci à **Maurice Pagel** qui a permis que cette thèse voie le jour. Vos conseils avisés et vos remarques souvent déstabilisantes n'ont eu de cesse de me faire progresser.

Je souhaite exprimer ici ma profonde reconnaissance à ma « dream team » comme j'aime à les appeler, les 2B3 qui ont assuré chacun à leur manière le bon encadrement de ce projet pendant 4 ans :

**Jocelyn Barbarand** pour votre flegme légendaire, votre façon de tout dédramatiser quand j'avais l'impression d'être face à une montagne. Merci pour votre écoute quand au nom de mes camarades non-permanents j'essayais de faire remonter nos besoins de changements. Merci pour vos « c'est bien » à la fin d'une présentation ou d'une répétition. Jamais de fioritures, j'admire votre façon d'aller toujours droit au but. J'en ferai de même avec un : merci infiniment.

**Benjamin Brigaud**, merci de m'avoir fait découvrir le Morvan et accompagné lors de ma toute première sortie de terrain à Pierre-Perthuis en janvier 2018 dans le froid et sous la pluie (avec l'eau qui passe par-dessus les bottes !). Merci pour vos retours et corrections pointilleuses qui n'ont eu de cesse de pousser toujours plus loin ma réflexion.

Enfin et surtout, un immense merci à **Thomas Blaise**. Merci de m'avoir tout de suite donné ma chance quand je suis arrivée à Orsay déjà pour mon stage de Master 2. L'aventure a commencé à ce moment-là alors que toi aussi tu venais d'arriver à GEOPS. Tu m'as initiée aux multiples facettes de la géochimie mais aussi à un vocabulaire original comme le terme « spritzer » (à prononcer « chpritzer » bien sûr) que je n'oublierai jamais tellement il m'a laissé pantoise. Merci pour ta confiance, ta patience et ton aide tout au long de ce travail. Ta disponibilité à tout moment et ton investissement m'ont permis d'avancer étape par étape avec des retours réguliers pour me faire progresser. Je me souviendrai toujours de notre rencontre avec une couleuvre (ou était-ce une vipère ?) à la Roche Percée ou encore de notre semaine de manips à SOLEIL avec des retrouvailles devant la machine à 3h du matin (avec des petits yeux fatigués il faut se l'avouer). Merci pour cette phrase que je

---

garderai toujours en mémoire « *Notre talent et notre génie proviennent de notre amateurisme* ». C'est vrai qu'on a parfois tâtonné mais quelle fierté d'en être arrivés là aujourd'hui. Merci aussi de m'avoir rassurée dans les moments où j'avais un peu moins la pêche. Merci d'avoir pris ton rôle très au sérieux durant ces quatre années. Je suis ravie d'avoir été ta première thésarde et j'espère aujourd'hui t'avoir rendu fier ! À bientôt chef !

À ceux qui m'ont donné le goût de la géologie il y a un paquet d'années maintenant dans l'université du Mans, je commencerai par **Gérard Cattaneo**. Les expéditions et missions de terrain que vous nous avez contées et qui ont mis des paillettes dans nos yeux de jeunes étudiants de L1 sont à l'origine de mon choix pour la géol' !

**Pierre Strzerzynski**, mon mentor. Merci pour tes conseils avisés lors de mes moments de doute (bon aussi parce que je n'avais parfois pas écouté tes avertissements...) qui m'ont toujours permis de rebondir et d'en arriver jusqu'ici ! J'espère que tu es fier de mon parcours depuis ma L1 et ce stage de M1 qui m'a ouvert les portes des circulations de fluides dans les bassins ! Merci pour ton soutien, ton temps et tes conseils !

J'ai eu la chance de vadrouiller dans plusieurs labos au cours de ma thèse ce qui m'a permis de rencontrer des personnes indispensables pour acquérir ces belles données mais aussi pour prendre du recul sur mon travail, me remettre en question et ... décompresser aussi !

À Géoressources (Université de Lorraine) : Un profond et sincère merci à **Alexandre Tarantola**, pour m'avoir suivie depuis mon stage de master 2 et durant toute ma thèse à travers les fameux comités de suivi ! Merci pour les retours critiques et justes sur mes données notamment sur les inclusions fluides ! **Antonin Richard** merci beaucoup pour ton expertise notamment pour la mise en place du protocole de crush-leach à GEOPS et d'avoir pris le temps de m'y initier lors de l'une de mes venues à Nancy. Merci pour tes nombreuses relectures sur le papier fluide, même s'il reste encore du boulot !

Au CRPG : Merci infiniment à **Thomas Rigaudier**, pour m'avoir ouvert les portes de ton labo des isotopes stables. J'ai passé au total 5 semaines à apprendre à tes côtés la rigueur nécessaire pour quantifier les isotopes de l'eau de mes inclusions fluides. Ce fut une des expériences les plus enrichissantes de mes 4 années de thèse. Je n'ai presque plus peur de me brûler les mains avec l'azote ou au chalumeau (c'est faux !). Merci pour ton oreille attentive qui m'a aidée à appréhender un peu plus sereinement les montagnes russes émotionnelles de la thèse. **Pierre Baillet** merci pour ce surnom flatteur de « saucisses » que vous nous avez attribué avec mon binôme, pour tes références musicales et cinématographiques (presque) toujours de bon goût ! Grâce à toi en plus j'ai découvert le Klevner de Heiligenstein ! Merci à la team sonde ionique pour votre accueil : **Johan Villeneuve, Nordine Bouden** et tous ceux qui passent une tête pour dire bonjour ou discuter autour d'un café.

Au synchrotron Soleil : Merci à **Andréa Somogyi** et **Kadda Medjoubi**, pour votre disponibilité, votre patience et de nous avoir initiés à l'utilisation de la ligne Nanoscopium ! C'était quand même sacrément stressant d'aller mettre les échantillons dans la « cabane » surtout à 3h du mat' mais ça en jette tellement ces cartographies élémentaires à l'échelle nanométrique dans la fluorite ! Un vrai plaisir de vous avoir rencontré et une très grande admiration pour votre travail !

A l'IPGP : Merci à **Pierre Agrinier** et **Gérard Bardoux** pour votre accueil, pour votre temps à m'expliquer les différentes étapes du protocole de quantifications des isotopes du chlore dans les inclusions fluides. Je n'ai pas encore tout compris sur ces fractionnements isotopiques mais on avance !

À GEOPS enfin, mon laboratoire d'accueil :

Tout d'abord merci à tous d'avoir été les volontaires désignés pour tester mes différentes lubies en matière de pâtisserie. Les fourrages de ganache, confection de choux (beaucoup de choux), réalisations

d'entremets ont été il faut le dire des périodes de décompression nécessaires pour mon bien-être mental au cours de cette thèse. Néanmoins, mes chaleureux remerciements :

-aux membres de **l'équipe RBR : Carlos Pallares**, merci pour tes explications passionnées sur l'altération des granites du Morvan et sur les bénéfices de la course à pied pendant la thèse (ma silhouette montre à quel point je t'ai écouté, encore faux !). **Antonio Benedicto**, merci pour votre investissement et l'intérêt que vous avez porté à mon travail notamment durant les comités de suivi ou les JDD ! **Philippe Sarda**, je suis une des privilégiés vous ayant vu traverser le couloir du 1<sup>er</sup> étage en trottinette électrique (preuve à l'appui) et ça n'a pas de prix ! **Yves Missenard** merci pour vos encouragements depuis le master 2 et vos compliments concernant cette soutenance. **Bertrand Saint-Bézar**, merci notamment pour ce superbe stage terrain dans l'Atlas marocain (un délicieux souvenir !). **Cédric Bailly**, merci pour tes mots rassurants et ton partage d'expérience concernant la thèse, pour avoir normalisé mes émotions parfois si bouleversantes notamment dans les derniers mois.

-à tous les ingénieurs qui font tourner les labos et qui guident les thésards avec brio ! **Frédéric Haurine**, merci d'avoir si patiemment répondu à toutes mes questions qui commençaient par « *et pourquoiiiii ?* » et d'avoir toléré que je n'enfile pas les crocs hideux très pratiques à l'ICP (même si tu t'es sacrément vengé après, bien joué !). Merci pour ton soutien sans faille et pour m'avoir faite grandir (SCIENTIFIQUEMENT j'entends...). Merci pour tous nos échanges professionnels et amicaux qui ont savamment rythmé ces quatre années de thèse. **Claire Boukari** qui a été un vrai couteau suisse pour me sortir de toutes les galères pratico-pratiques de cette thèse. Merci d'être la petite « maman » des thésards. On serait bien perdu sans toi et moi la première. Merci aussi et surtout pour ta douceur, ta bienveillance, ta générosité et toutes tes petites attentions au quotidien qui ont tant adouci la rugosité du quotidien dans un laboratoire de recherche. Mon aventure n'aurait certainement pas été la même sans toi ! **Gaël Monvoisin**, merci pour m'avoir expliqué (et réexpliqué) le fonctionnement de la chromatographie ionique, de la spectrométrie d'absorption atomique. Merci de former chaque année les thésards sur toutes les règles de sécurité qui seront indispensables pour le bon déroulement de nos travaux. Merci aussi pour tous tes petits mots (et jeux de mots) bienveillants que je garde bien précieusement dans ma boîte mail. **Aurélie Noret**, merci d'abord pour les plus de 6 mois que nous avons passé ensemble à travailler sur le Picarro. Bien que je n'aie pas réussi à dompter la bête et valoriser ces résultats, ce stage de M2 et ces premiers mois de thèse ont été un grand apprentissage pour moi. Ta bonne humeur contagieuse et ton obstination (parfois fructueuses) pour faire fonctionner de vieilles bécasses sont une grande source d'inspiration. Et puis merci madame convivialité ! Les pauses gâteaux ont été de vrais chouettes moments de partage dans ce labo qui manque parfois de brassage humain ! **Valérie Godart** je n'oublierai jamais que tu fais partie des meilleures : tu es née un 20 décembre ;) Merci pour toutes les lames utilisées durant cette thèse. Ne plus t'entendre râler va définitivement me faire me sentir bien seule dans ce rôle ! **Julius Nouet** et **Serge Miska**, merci pour votre aide, votre gentillesse, vos réponses à mes diverses questions ou encore juste d'avoir pris le temps de discuter avec moi au détour d'une porte ou d'un couloir ! Merci à **Nathalie Aucuit** pour nos innombrables discussions sur un tas de sujet. Merci pour ta gentillesse et ta douceur, tes encouragements surtout dans la dernière ligne droite de cette aventure !

-à tout le personnel qui a permis par leurs inestimables compétences administratives de contribuer au bon déroulé de ce travail : Merci à **Xavier Q. et Kim H.** pour votre aide indispensable face aux démarches dans ADUM, dont je n'ai toujours pas compris la logique après 4 ans je l'admets. « Je comprends vite mais faut m'expliquer longtemps ! » **Merci à Mylène V., Chantal R., et Catherine T.** Enfin merci à **Georgette R.** de m'avoir si régulièrement sortie d'une impasse, d'avoir été si patiente et si réactive pour toutes mes demandes de dernières minutes. Tes « *Oh ma p'tite Louise !* » quand j'arrivais dans ton bureau vont me manquer !

Il faut bien se le dire la thèse c'est aussi et surtout une aventure humaine qui dépasse largement les murs du labo. Alors un chaleureux merci aux **doctorants de GEOPS**, mes compagnons de galère qui ont

---

largement contribué à tenir la barque à flot pendant les tempêtes ! Les docteurs partis trop tôt : **Maxime V., Floriane A., Inès B., Claire F, Axel B. et Elodie L. Mustéphane** pas besoin d'évoquer les Mustafettes qui ont fait ta réputation légendaire ! Ton pragmatisme et ta zenitude sont à l'opposé de moi c'est sûrement pour ça que je te porte tant d'admiration. Merci pour tous ces moments partagés notamment nos soirées d'anniversaires ! **Maxence D.**, merci pour avoir apporté tant de classe dans ce labo de géol parfois un peu boueux on ne va pas se mentir. Merci pour ton humour décoiffant et de m'avoir fait découvrir l'existence du prince Albert (ça pique). **Maximilien M.** merci pour ton rire contagieux. Je te souhaite le meilleur à l'autre bout de la planète sous ton cocotier ! **Alexis D.**, j'ai essayé d'assurer la relève de votre engagement et de votre investissement sans précédent pour les non-permanents et j'espère avoir été à la hauteur de votre héritage ! À **Margaux M.** (alias **Gomar** pour les intimes), merci pour ton soutien et pour cette ultime repet' de ma soutenance en visio dans l'amphi Blandin ! Merci pour tous les moments et litres de bières que nous avons partagés et pour tous ceux encore à venir. **Hadrien T.**, je suis tellement flattée que tu penses à moi en enfilant tes chaussettes tous les matins, vraiment ! Ta présence au labo a largement contribué à maintenir (voir exploser) mon quota de rire journalier, sans toi tout ça aurait été nettement moins fun. Reste comme tu es (mais fais ta paperasse dans les temps stp ! T'es stressant).

Les **3A** on a tous été dans le même bateau **Claire A., Trixie H., Lara H-A** (je ne me suis pas remise de tes cookies aux lardons et de ton flow quand tu dévalés les pistes de ski) et **Oriane P.** (celle qui avait le moins confiance en elle mais qui nous a toujours mis à l'amende depuis le M2 et dont on s'inspire). Et puis tous ceux qui ont contribué à des journées (ou soirées) plus légères ! **Kévin et Mara**, merci pour tous ces apéros clandestins pendant les confinements, ça m'a grandement permis de tenir la marée. **Perrine M.**, la touche de fraîcheur de l'équipe, ma filleule de thèse, n'oublie pas que tu es la relève féminine de la team Briguette. J'ai confiance en toi et promis je ne te lâche pas ! Merci aux petits nouveaux, arrivés plus récemment : **Virgile M.** (le plus grand des petits nouveaux) et **Titouan H.**, tu es un concentré d'énergie et quelques minutes à ton contact, boost pour la fin de journée ! **Gaël** je sais que l'acclimatation n'est pas des plus simples mais c'est un vrai plaisir de côtoyer ta chaleur calédonienne sous la grisaille parisienne ! Et puis tous ceux qui par quelques mots ont fait la différence : **Farès, Stephen, Jamal.** Je terminerai par mon co-bureau chéri, **Maxime Leblanc** alias « mon p'tit loup » depuis le Master 2. Notre rencontre a été une évidence et ce voyage au Maroc a scellé notre amitié. Le choix du bureau 108 a été indiscutable et aura fait parler entre nos éclats de rire, notre installation de sol en vinyle et nos guirlandes à Noël (si seulement il n'y avait que de guirlandes...). Je m'y suis sentie tellement bien grâce à toi ! Merci de m'avoir toujours suivie dans mes coups de folies et soutenue dans les coups de mou. Merci pour ta confiance et pour toutes ces confidences depuis des années. Et surtout souviens toi que nos goûts musicaux n'appartiennent qu'à nous et personne ne peut comprendre ! « All I want for Christmas is youuuuuuuuuuu » !!

Merci à **Diana Chourio-Camacho** (maintenant expatriée à Fontainebleau) qui a assuré comme une cheffe nombre de données obtenues par crush-leach lors de son master 2 et ce n'était pas une mince affaire ! Merci pour ton enthousiasme et ton sourire contagieux. Travailler avec toi a été un réel plaisir et je te souhaite le meilleur pour la suite et pour ta thèse que tu réussiras avec brio sans aucun doute.

Et puis il y a ceux de longue date, qui m'accompagnent depuis de nombreuses années maintenant et qui ont largement contribué à mon équilibre psychologique. Mon soutien de la première heure avec par ordre d'apparition :

**Jérôme** mon ami fidèle depuis le lycée. Sache que tu pourras toujours compter sur moi. Je souhaite à tout le monde d'avoir un ami comme toi. Celui qu'on ne voit pas pendant plusieurs mois mais qu'on retrouve comme si on l'avait laissé la veille. Le temps nous va bien et notre amitié m'est infiniment précieuse. Ma **Nolven** en étant au plus proche des plus beaux événements de votre vie ces dernières années tu m'as offert tant de

moments de bonheur dont je te serai infiniment reconnaissante. Merci à toi et **Corentin** d'avoir un été refuge ô combien précieux avec des shoots d'amour inestimables à chacun de mes passages chez vous. Où que la vie me mène je serais toujours là pour vous. Ma **Kakile**, merci pour les tonnes de sushis que nous avons partagées, les heures de massage et les innombrables séances de manucure qui ont grandement participé au maintien de notre côté girly parfois si malmené dans le cadre de la recherche fondamentale en géologie. Par-delà les frontières, de Nantes à Stockholm en passant par Berlin où que sais-je, sache qu'où tu iras j'irai. Il n'y a pas de plus belle revanche aujourd'hui que d'être docteurs toutes les deux ! Merci à **Alex, Romain, Marine, Thomas, Sarah, Laura, Jordan** pour votre soutien et vos petites attentions. Merci à ceux arrivés plus récemment mais qui ont été si importants. **Steeve et Marine** pour l'hébergement de nombreuses fois chez vous après une soirée, pour les brunchs, les balades, mes débuts en jeux de société, les discussions à pas d'heure et à n'en plus finir... **Rémi** pour l'initiation à la salsa et à l'espagnol, à ces mémorables soirées cocktails chez toi (du moins celles dont je me souviens...). Tous ces sas de décompression indispensables à mon équilibre mental. Merci les amis.

Mes presque derniers mots iront à ma famille, **mes grands-parents** qui m'ont accueillie chez eux pendant un an et demi. Vous avez été les meilleurs coloc' que j'aurais pu espérer. Merci mamie pour tous ces bons petits plats et grand-père pour ta constante curiosité sur mes études. J'ai la chance de partager ça avec toi, la passion des beaux cailloux. Merci à mes sœurs **Adèle et Annabelle** pour votre soutien, j'espère vous avoir rendues fières ! Je vous aime infiniment. Mes remerciements du fond de mon cœur à **mes parents**, sans qui rien de tout cela n'aurait été possible. Ça paraît un peu bateau dit comme ça mais je pèse mes mots. Merci de m'avoir encouragée et parfois portée pendant les bonnes et moins bonnes expériences de mes études supérieures. Merci de m'avoir toujours poussée à donner le meilleur de moi-même. **Papa** ma plus grande fierté est celle que tu ressens aujourd'hui en lisant les lignes de ce manuscrit. **Maman** merci pour ton œil de lynx et le temps que tu as passé à chercher les fautes d'orthographe des premiers chapitres de ce manuscrit. Surtout merci de m'avoir si souvent répété pendant mes moments de doute « Je sais donc je vais réussir », ce sont les derniers mots que je me suis entendu prononcer dans ma tête avec de commencer mon speech le jour J. Vous rendre fiers a été pour moi le let motiv de l'aboutissement de ce travail. Je vous aime.

Et enfin, last but not least... Merci à celui qui partage ma vie depuis quelques années maintenant, **Quentin**. Vivre l'expérience d'une thèse est quelque chose d'intense mais la vivre tous les deux en même temps c'était un pari risqué. Nous n'avons pas dû nous quitter plus d'un mois cumulé sur les trois dernières années, ne se quittant même plus durant le travail puisque nous avons fini dans le même bureau. On aurait pu croire que ça nous aurait mis à rude épreuve mais rien ne m'a semblé plus doux que ces derniers mois si fusionnels à tes côtés. Merci d'être ce roc sur lequel je peux tant m'appuyer, merci de toujours croire en moi et de me soutenir sans cesse. Merci de m'avoir fait découvrir ton sud (ses calanques, ses panisses et son vélodrome) et d'avoir toujours ravis mes oreilles avec ton goût musical prononcé pour les rappeurs marseillais ! Peuchère je ne sais pas si tu réalises dans quelle histoire tu t'es fourré en tout cas il me tarde de voir toutes les aventures que la vie nous réserve. Wakatépé Baboune !

J'ai maintenant hâte d'écrire un nouveau chapitre, qui je l'espère sera aussi enrichissant et pleins d'émotions que celui qui vient de s'achever, accompagnée de certains dont j'espère recroiser le chemin et de nouveaux que j'ai déjà hâte de rencontrer.

---

À vous les curieux lecteurs qui vous aventurez au cœur de cette thèse j'espère que vous y trouverez quelques réponses à vos questions et prendrez plaisir à lire quelques pages de ce travail que j'ai tant de fierté à voir maintenant concrétisé par ce manuscrit.

**Bonne lecture !**

---

## Avant-propos

Ce manuscrit constitue une étude métallogénique ciblée sur les gisements à F-Ba de la bordure sud du Bassin de Paris. Par approche pluridisciplinaire mêlant des observations pétrographiques, structurales, géochimiques et géochronologiques, cette étude propose de déterminer un modèle géologique conceptuel robuste pour contraindre les sources des fluides responsables des minéralisations à F-Ba ainsi que leurs paramètres physico-chimiques, leurs conditions de transport, dépôt et leur âge.

Cette thèse a été supervisée par Thomas Blaise (encadrant de thèse), par Jocelyn Barbarand (dicteur de thèse) et Benjamin Brigaud (co-directeur de thèse) qui ont alimentés ce travail par des échanges scientifiques tout au long de mon avancée. Ces travaux ont été menés au sein du laboratoire Géosciences – Paris-Saclay (GEOPS). Elle s'intègre dans une recherche générale menée par l'équipe Reliefs, Bassins, Ressources (RBR) du laboratoire GEOPS autour de la compréhension des circulations de fluides dans les bassins méso-cénozoïques et les batholites hercyniens.

Les financements de la part de Maurice Pagel, Benjamin Brigaud et Jocelyn Barbarand (salaire de thèse, colloques et missions) et de projets portés par Thomas Blaise et financés par l'INSU-CNRS (analyses) ont permis le bon déroulement de ce travail.

La qualité et la quantité des résultats présentés dans cette thèse sont le fruit de plusieurs collaborations dont les différents protagonistes m'ont transmis la rigueur et la volonté d'obtenir des résultats propres, précis et fiables. Je me dois de rendre le mérite de l'acquisition des données à différents contributeurs sans qui ce travail n'aurait pas été possible :

### Chapitre 4 : Évidence de la mise en place polyphasée d'un gisement à F-Ba

-Les mesures par SIMS des isotopes stables du soufre sur pyrites ont été obtenues à Nancy en collaboration avec Nordine Bouden et Johan Villeneuve (CRPG).

-L'imagerie en 3D des cratères d'ablation laser a été réalisée au laboratoire GeePs par Aurore Brézard-Oudot.

-Les données traces de fission sur fluorite ont été obtenues par Claire Boukari (GEOPS).

-Les cartographies élémentaires de fluorescence X par rayonnement synchrotron ont été obtenues avec l'aide d'Andréa Somogyi et Kadda Medjoubi (Synchrotron SOLEIL).

---

### Chapitre 5 : Évolution paléohydrologique de système minéralisateur

-Les concentrations en éléments majeurs et traces des eaux piégées en inclusion dans la fluorite ont été obtenues pour moitié par Gael Monvoisin (GEOPS) et pour l'autre par Romain Millot et Thibault Conte (BRGM) sur des solutions préparées par Diana Chourio-Camacho (Mines Paris Tech) et Samantha Fernando (GEOPS).

-Les mesures des isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène des inclusions fluides des fluorites par microéquilibration ont été obtenues à Nancy sous la supervision de Thomas Rigaudier (CRPG).

-Le protocole d'écrasement-lessivage a été mis en place à GEOPS grâce aux conseils d'Antonin Richard (Université de Lorraine) en collaboration avec Gael Monvoisin (GEOPS).

-Les mesures des isotopes du chlore ont été réalisées en collaboration avec Pierre Agrinier et Gérard Bardoux (IPGP) sur des solutions préparées en partie par Diana Chourio-Camacho (Mines Paris Tech).

### Chapitre 6 : Traçage des sources des métaux dans les gisements à F-Ba

- Les mesures par SIMS des isotopes stables du soufre sur sulfures et sulfates ont été obtenues à Nancy par Nordine Bouden et Johan Villeneuve (CRPG).

### Chapitre 7 : Les éléments des terres rares : traceurs des interactions fluide-roche

-Les données des terres rares par LA-ICP-MS ont été acquises en collaboration avec Frédéric Haurine (GEOPS).

Les principaux résultats de cette thèse sont présentés sous forme d'articles publiés ou en préparation. Un article a été publié dans le journal *Geochronology* et compose le cœur du chapitre 4 visant à comprendre l'incorporation de l'uranium dans la fluorite et les implications dans la validité de la méthode U-Pb sur cette matrice minérale par ablation laser couplée à un spectromètre de masse (LA-ICP-MS). La partie III sur les sources des fluides et interactions avec les roches responsables des minéralisations à F-Ba est articulée autour de trois chapitres. Le chapitre 5 est composé d'un article prêt à être soumis dans la revue *Mineralium Deposita*. Les deux derniers chapitres sont des articles en préparation, le chapitre 7 s'intéresse aux éléments des terres rares comme traceur des interactions fluide-roche tandis que le chapitre 6 cible le traçage des interactions fluides-roches pour comprendre l'enrichissement en sulfures et sulfates de ces gisements à F-Ba et l'évolution du stock de soufre dans le système au cours du temps.



# L'ÉNIGME DE LA ROCHE PERCÉE (1/2)



Thèse conduite et adaptée en BD par : Louise LENOIR | co-scénarisation et illustrations : Marine SPAAK

Avec l'accompagnement de : université PARIS-SACLAY | LA DIAGONALE

# L'ÉNIGME DE LA ROCHE PERCÉE (2/2)

Nos témoins (comme tous les minéraux sur Terre) sont issus d'un fluide... ou plutôt d'un cocktail de fluides !



EAU DE MER  
EAU DE PLUIE  
NAPPE

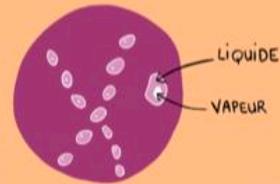
Un petit verre, enquêtrice ?

Jamais pendant les missions !

Mh... Et il reste du fluide dans les cristaux des MILLIONS d'années plus tard ?



Heureusement pour nous, oui ! Ces gouttelettes s'appellent des « inclusions fluides »...



À nous deux, témoin !  
Place à l'étape la plus excitante...

La torture ?!



Euh... non.

Juste une bonne panoplie d'analyses scientifiques !



Alors, détective Lou, parviendrez-vous à le faire parler ?

Le cristal de fluorite me révèle toute l'histoire de sa formation !



Et bien plus encore...

Il me donne de précieux indices sur la formation des métaux essentiels à toutes les activités humaines modernes



Rien que ça !!

En plus d'apporter notre pierre à l'édifice de l'étude du Morvan...



Nos problématiques concernent d'énormes enjeux politico-économiques !

Thèse conduite et adaptée en BD par : Louise LENOIR | co-scénarisation et illustrations : Marine SPAAK

Avec l'accompagnement de :

université  
PARIS-SACLAY

LA DIAGONALE



# Table des matières

<b>Avant-propos</b> .....	<b>I</b>
<b>Ma thèse en bande dessinée</b> .....	<b>IV</b>
<b>Table des matières</b> .....	<b>VII</b>
<b>Liste des figures</b> .....	<b>XVII</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>XXVII</b>

<b>Chapitre 1 : Introduction et état de l'art</b> .....	<b>- 1 -</b>
1. Contexte général .....	- 3 -
2. Contexte économique de l'étude .....	- 4 -
2.1 Les besoins en matières premières minérales .....	- 4 -
2.2 Les exploitations en France .....	- 5 -
2.3 La fluorite.....	- 10 -
2.4 La barite .....	- 11 -
3. Les gisements dans la croûte superficielle.....	- 12 -
3.1. Les fluides : principaux acteurs des gisements.....	- 13 -
3.1.1 La croûte terrestre : zone préférentielle d'échanges des fluides .....	- 13 -
3.1.2 Les circulations de fluides dans les bassins sédimentaires.....	- 14 -
3.1.3 Les gisements hydrothermaux à la discordance socle-couverture .....	- 15 -
3.1.3.1 Les gisements SEDEX (Pb-Zn).....	- 15 -
3.1.3.2 Les gisements d'uranium liés à la discordance .....	- 16 -
3.1.3.3 Les gisements de type Mississippi Valley (Pb-Zn-Cu) .....	- 17 -
3.1.3.4 Quelles différences entre ces classifications ? .....	- 18 -
3.2. Et les gisements à F-Ba ?.....	- 20 -
3.2.1 Concentrations en F-Ba dans les fluides géologiques .....	- 22 -
3.2.1.1 Sources de fluor et de baryum .....	- 22 -
3.2.1.2 Phénomènes d'enrichissement en fluor et baryum.....	- 22 -
3.2.2 Origine de la salinité des fluides géologiques.....	- 23 -
3.2.3 Moteurs des circulations de fluides .....	- 24 -
3.2.4 Mécanismes de précipitations du F et du Ba .....	- 24 -
3.2.4.1 Changement de température.....	- 24 -
3.2.4.2 Changement de pression .....	- 25 -
3.2.4.3 Changement de pH .....	- 25 -
3.2.4.4 Phénomènes de dilution .....	- 25 -
3.2.4.5 Interactions fluide-roche .....	- 26 -

4. Limites des connaissances.....	- 26 -
4.1. Les outils pour l'étude des minéralisations à F-Ba.....	- 27 -
4.1.1 La géochronologie.....	- 27 -
4.1.1.1 Rappels sur les principes de la datation radiométrique .....	- 27 -
4.1.1.2 Méthode des isochrones .....	- 29 -
4.1.1.3 Géochronomètre traditionnel pour la fluorite : Sm-Nd.....	- 30 -
4.1.1.4 Thermochronomètre non-conventionnel : U-Th(-Sm)/He.....	- 32 -
4.1.2 Compositions élémentaires et isotopiques des phases solides .....	- 33 -
4.1.2.1 Les rapports isotopiques .....	- 33 -
4.1.2.2 Les éléments des terres rares .....	- 36 -
4.1.3 Les inclusions fluides : archives du fluide minéralisateur.....	- 36 -
4.1.3.1 Définition .....	- 36 -
4.1.3.2 Prérequis et postulats.....	- 37 -
4.1.3.3 Analyses pétrographiques .....	- 39 -
4.1.3.4 Composition chimique et isotopique de la phase fluide.....	- 39 -
4.1.3.5 Limites.....	- 42 -
4.2 Différents modèles conceptuels.....	- 43 -
4.2.1 Modèle synsédimentaire de surface.....	- 44 -
4.2.2 Expulsion d'eau par compaction des argiles.....	- 44 -
4.2.3 Modèle par ébullition.....	- 45 -
4.2.4 Mélange de fluides chimiquement différents.....	- 46 -
4.2.5 Fluides météoriques contrôlés par la géodynamique du Crétacé inférieur .....	- 47 -
4.3 Contraintes temporelles .....	- 49 -
4.4 Contraintes lithostratigraphiques.....	- 50 -
4.5 Contraintes géochimiques.....	- 50 -
5. Problématiques de la thèse.....	- 50 -
6. Axes de recherche.....	- 51 -
7. Composition détaillée du mémoire de thèse .....	- 53 -
<b>Partie I : Contexte géologique et méthodes .....</b>	<b>- 57 -</b>
<b>Chapitre 2 : Contexte géologique et géodynamique de la bordure sud-est du Bassin de Paris .....</b>	<b>- 59 -</b>
1. Présentation de la bordure sud-est du Bassin de Paris .....	- 61 -
1.1 Le Massif du Morvan .....	- 61 -
1.1.1 Structure actuelle .....	- 61 -
1.1.2 Histoire géologique simplifiée.....	- 65 -
1.2 Le Bassin de Paris.....	- 69 -
1.2.1 Structure actuelle .....	- 69 -
1.2.2 Histoire géodynamique .....	-70-

1.2.3 Variations des environnements sédimentaires .....	- 72 -
1.3 Cadre stratigraphique de la bordure nord-ouest du Morvan .....	- 75 -
1.3.1 Le socle.....	- 75 -
1.3.2 Le Trias.....	- 76 -
1.3.3 L'Hettangien .....	- 77 -
1.3.4 Le Sinémurien .....	- 77 -
1.3.5 Le Pliensbachien .....	- 78 -
1.3.6 Le Toarcien.....	- 78 -
1.3.7 La fin du Jurassique et le Cénozoïque .....	- 78 -
1.4 Les gisements à F-Ba .....	- 79 -
<hr/>	
<b>Chapitre 3 : Matériel et méthodes .....</b>	<b>- 83 -</b>
Introduction .....	- 85 -
1. Présentation des gisements .....	- 85 -
1.1 Pierre-Perthuis.....	- 87 -
1.2 Carrière de l'émeraude .....	- 90 -
1.3 La Collancelle .....	- 92 -
2. Méthodologie .....	- 93 -
3. Préparations des échantillons .....	- 96 -
3.1 À partir des sections polies (minces et épaisses) .....	- 96 -
3.2 À partir des cristaux de fluorite .....	- 96 -
3.2.1 Les plots en résine .....	- 97 -
3.2.2 Les solutions par écrasement-lixiviation .....	- 99 -
3.2.3 Les cristaux bruts.....	- 100 -
4. Analyses sur phases solides .....	- 100 -
4.1. Calage temporel : la datation U-Pb par LA-ICP-MS.....	- 100 -
4.1.1 Incorporation de l'uranium dans la fluorite.....	- 100 -
4.1.1.1 Cartographie traces de fission .....	- 101 -
4.1.1.2 Cartographie par rayonnement synchrotron .....	- 103 -
4.1.2 La datation Uranium-Plomb .....	- 105 -
4.1.2.1 Test des paramètres d'ablation .....	- 106 -
4.1.2.3 Protocole analytique.....	- 107 -
4.1.3 Incertitudes et corrections.....	- 109 -
4.1.3.1 Le biais de masse .....	- 109 -
4.1.3.2 Le fractionnement inter-élémentaire .....	- 109 -
4.1.3.3 Le problème du plomb commun.....	- 109 -
4.1.3.4 Traitement des données et corrections .....	- 110 -
4.2 Éléments des terres rares par LA-ICP-MS.....	- 111 -

4.3 Isotopie du soufre.....	- 111 -
4.3.1 Protocole analytique.....	- 111 -
4.3.2 Corrections.....	- 112 -
5. Analyses des inclusions fluides.....	- 113 -
5.1 La microthermométrie.....	- 113 -
5.1.1 Principe et fonctionnement.....	- 113 -
5.1.2 Protocole analytique.....	- 114 -
5.1.3 Corrections.....	- 114 -
5.2 Anions-cations majeurs.....	- 115 -
5.2.1 Spectrométrie d'absorption atomique.....	- 115 -
5.2.1.1 Protocole analytique.....	- 115-
5.2.1.2 Corrections.....	- 115 -
5.2.2 Chromatographie ionique.....	- 115 -
5.2.2.1 Protocole analytique.....	- 115 -
5.2.2.2 Corrections.....	- 116 -
5.2.3 Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS).....	- 116 -
5.3 Les isotopes stables de la molécule d'eau.....	- 117 -
5.3.1 Principe.....	- 117 -
5.3.2 Protocole analytique.....	- 117 -
5.3.3 Corrections.....	- 121 -
5.4 Isotopie du chlore.....	- 122 -
5.4.1 Principe.....	- 122 -
5.4.2 Protocole analytique.....	- 122 -
5.4.3 Corrections.....	- 125 -
<b>Partie II : Géochronologie.....</b>	<b>- 127 -</b>
Chapitre 4 : Évidence de la mise en place polyphasée d'un gisement à F-Ba.....	- 129 -
Introduction.....	- 133 -
1. ARTICLE 1:.....	- 135 -
"Uranium incorporation in fluorite and exploration of U–Pb dating ".....	- 135 -
Résumé :.....	- 135 -
Abstract.....	- 137 -
1.1. Introduction.....	- 138 -
1.2. Geological setting.....	- 140 -
1.3. Materials and methods.....	- 141 -
1.3.1 Sampling strategy.....	- 141 -
1.3.2 Petrographic observations.....	- 143 -
1.3.3 Uranium distribution mapping.....	- 143 -

1.3.4 Scanning synchrotron radiation X-ray fluorescence nano-imaging .....	- 144 -
1.3.5 Sulfur stable isotope composition of pyrite .....	- 145 -
1.3.6 In situ U–Pb geochronology .....	- 146 -
1.4 Results.....	- 148 -
1.4.1 Petrographic observations .....	- 148 -
1.4.2 Sulfur stable isotope composition .....	- 151 -
1.4.3 SR-XRF mapping.....	- 151 -
1.4.4 Laser ablation U–Pb geochronology .....	- 153 -
1.5 Discussion .....	- 155 -
1.5.1 Uranium and lead incorporation in fluorite.....	- 155 -
1.5.2 Fluorite U–Pb geochronology .....	- 157 -
1.5.2.1 Retention of U in fluorite .....	- 157 -
1.5.2.2 In situ LA-ICP-MS U–Pb dating.....	- 158 -
1.5.3 U–Pb age significance and wider considerations regarding radiometric dating of ore deposits .....	- 160 -
1.6. Conclusion .....	- 161 -
1.7. Appendix A .....	- 161 -
2. Données complémentaires.....	- 171 -
2.1 Analyses U-Pb des cristaux de fluorite à la Carrière de l'Émeraude .....	- 171 -
2.2 Résultats et discussion .....	- 171 -
3. Intérêts de la datation U-Pb sur fluorite .....	- 173 -
3.1 Dilution isotopique versus ablation laser .....	- 173 -
3.2 Prérequis.....	- 174 -
Conclusion .....	- 175 -
<b>Partie III : Sources et interactions fluide-roche à l'origine des gisements à F-Ba .....</b>	<b>- 177 -</b>
<b>Chapitre 5 : Influence majeure des roches crustales profondes dans les dépôts à F-Ba .....</b>	<b>- 179 -</b>
Introduction .....	- 183 -
ARTICLE 2:.....	- 185 -
From granite hydrothermal alteration to stratabound fluorite-barite mineralization in the south of the Paris Basin .....	- 185 -
Résumé.....	- 185 -
Abstract.....	- 187 -
1. Introduction.....	- 189 -
2. Geological context.....	- 191 -
3. Material and methods.....	- 192 -
3.1 Sampling strategy and fluid inclusion petrography.....	- 192 -
3.2 Fluid inclusion microthermometry .....	- 195 -

3.3 Fluid inclusion oxygen and hydrogen stable isotope composition .....	- 196 -
3.4 Major dissolved ions in fluid inclusions .....	- 197 -
3.5 Fluid inclusion chlorine stable isotope composition.....	- 198 -
4. Results.....	- 198 -
4.1 Fluid inclusion petrography .....	- 198 -
4.2 Fluid inclusions trapping temperatures and compositions .....	- 200 -
4.3 Oxygen and hydrogen stable isotope composition of fluid inclusion water .....	- 203 -
4.4 Ion composition.....	- 203 -
4.5 Chlorine stable isotope composition of fluid inclusions .....	- 205 -
5. Discussion.....	- 206 -
5.1 Data significance .....	- 206 -
5.1.1 Crush-leach solutions .....	- 206 -
5.1.2 Oxygen stable isotope compositions.....	- 207 -
5.2 Origin and physical-chemical characteristics of mineralizing brines.....	- 208 -
5.2.1 Temperatures and salinities of reacting fluids.....	- 208 -
5.2.2 Focus on the O and H stable isotope composition of fluid inclusion water .....	- 210 -
5.2.3 Calcic-brine origin and sources of Si, F and Ba.....	- 212 -
5.2.4 Sources of dissolved chlorine.....	- 214 -
5.2.5 Cause of fluorite precipitation .....	- 217 -
5.3 Comparison with present-day pore waters in the Paris Basin and the Rhine graben .....	- 217 -
5.4 Conceptual model for F-Ba ore deposition .....	- 219 -
6. Conclusion .....	- 222 -
Appendix .....	- 223 -
<hr/>	
Chapitre 6 : Les éléments des terres rares : traceurs des interactions fluide-roche.....	- 231 -
ARTICLE 3 : .....	- 233 -
« Éléments des terres rares dans la fluorite : traceurs des interactions fluides-roches ».....	- 233 -
Résumé :.....	- 233 -
1. Introduction.....	- 235 -
2. Matériel and méthodes.....	- 236 -
2.1 Stratégie d'échantillonnage .....	- 236 -
2.2 Observations pétrographiques .....	- 237 -
2.3 Compositions in-situ en ETR de la fluorite.....	- 239 -
3. Résultats.....	- 239 -
3.1 Distribution en ETR des fluorites de Pierre-Perthuis.....	- 241 -
3.3 Spectres des ETR dans le filon de La Collancelle.....	- 242 -
4. Discussion.....	- 243 -
4.1 Validité des analyses par LA-ICP-MS.....	- 243 -

4.2 Origine du spectre en cloche .....	- 245 -
4.3 Similarités et différences entre les générations .....	- 247 -
4.4 Appauvrissement en ETR.....	- 251 -
4.5 Signification des anomalies.....	- 252 -
4.5.1 Anomalie en europium .....	- 252 -
4.5.2 Anomalie en cérium .....	- 253 -
4.6 Conditions de cristallisation.....	- 254 -
4.7 Comparaison avec d'autres gisements à F-Ba.....	- 255 -
5. Conclusion .....	- 256 -

---

**Chapitre 7 : Évolution du stock de soufre en solution et conditions redox associées dans le système minéralisateur à F-Ba à la bordure sud-est du Bassin de Paris .....**

ARTICLE 4 : .....	- 261 -
“Évolution du stock de soufre en solution et conditions redox associées dans le système minéralisateur à F-Ba à la bordure sud-est du Bassin de Paris “ .....	- 261 -
1. Introduction.....	- 261 -
2. Matériel and méthodes.....	- 262 -
2.1 Stratégie d'échantillonnage .....	- 262 -
2.2 Observations pétrographiques .....	- 264 -
2.3 Compositions en isotopes stables du soufre des sulfures et sulfates.....	- 264 -
3. Résultats.....	- 265 -
3.1 Observations pétrographiques des phases porteuses de soufre.....	- 265 -
3.1.1 Phases sulfurées .....	- 266 -
3.1.2 Phases sulfatées.....	- 267 -
3.2 Séquence paragénétique .....	- 267 -
3.2.1 Stade précoce de sulfure S <sub>2</sub> .....	- 268 -
3.2.2 Stade S <sub>3</sub> .....	- 268 -
3.2.3 Stade S <sub>4</sub> .....	- 269 -
3.2.4 Stade tardif de sulfate Br <sub>t</sub> p.....	- 269 -
3.3 Composition en isotopes stables du soufre .....	- 269 -
3.3.1 Stades de la galène .....	- 273 -
3.3.2 Stades de la chalcopyrite .....	- 274 -
3.3.3 Stade de la pyrite globulaire .....	- 274 -
3.3.4 Stade de la barite rose en éventail.....	- 274 -
4. Discussion.....	- 275 -
4.1 Origines potentielles du soufre dans les fluides minéralisateurs.....	- 275 -
4.1.1 Les sulfures co-précipités avec la fluorite géodique.....	- 277 -
4.1.2 Les pyrites globulaires de la fluorite de surcroissance.....	- 278 -

4.1.3 La barite rose massive .....	- 278 -
4.2 Évolution du stock de soufre dans le système minéralisateur .....	- 281 -
5. Conclusion .....	- 284 -
<hr/>	
<b>Chapitre 8 : Synthèse et perspectives .....</b>	<b>- 287 -</b>
1. Rappels de la problématique et des enjeux principaux .....	- 289 -
1.1 Paléo-circulations de fluides .....	- 289 -
1.2 Lacune dans le calendrier absolu des circulations de fluides .....	- 290 -
2. Synthèse des résultats obtenus .....	- 291 -
2.1 Nature des sources et conditions de mobilisation des métaux .....	- 291 -
2.2 Conditions de dépôts des minéralisations à F-Ba .....	- 292 -
2.3 Lien entre l'histoire polyphasée du gisement et la dynamique du bassin .....	- 293 -
2.4 Développement analytique .....	- 294 -
2.4.1 Applicabilité de la datation U-Pb par LA-ICP-MS sur fluorite .....	- 326 -
2.4.2 Quantification des isotopes du chlore dans les inclusions fluides .....	- 295 -
3. Analogies avec les gisements Pb-Zn-Cu-U .....	- 327 -
4. Les perspectives .....	- 296 -
4.1 Préciser les sources des fluides et interactions fluide-roche .....	- 296 -
4.2 Mieux contraindre le calendrier des évènements minéralisateurs .....	- 297 -
4.3 Considérations méthodologiques .....	- 298 -
4.3.1 Composition des inclusions fluides .....	- 298 -
4.3.2 Axes d'amélioration pour la méthode U-Pb par LA-ICP-MS sur fluorite .....	- 299 -
Références bibliographiques .....	- 301 -
Annexe 1 : Article 1 : Supplementary Data .....	- 343 -
Annexe 2 : Article 2 : Supplementary data .....	- 355 -
Annexe 3 : Article 3 : Informations complémentaires .....	- 367 -
Annexe 4 : Article 4 : Informations complémentaires .....	- 381 -





# Liste des figures

## Chapitre 1

- Figure 1.1 : Augmentation de la complexité des assemblages métalliques dans les technologies (d'après Reuter et Van Schaik, 2013). ..... - 5 -
- Figure 1.2 : Carte géologique simplifiée de la France métropolitaine représentant la répartition des principales mines anciennement exploitées (Charles et al., 2017 d'après le BRGM). ..... - 6 -
- Figure 1.3 : Répartition des ressources minérales présentes dans le sous-sol de France métropolitaine sur fond de carte géologique simplifiée (BRGM). ..... - 7 -
- Figure 1.4 : Répartition des exploitations minières actives en France au 15/02/2017 sur fond de carte géologique simplifiée (d'après DGALN et BRGM, Charles et al., 2017). L'ouverture de la mine de fluorite sur le plateau d'Antully, initialement prévue en 2018, n'a finalement pas vu le jour. .... - 8 -
- Figure 1.5 : Classification des matières premières minérales critiques pour l'Union Européenne selon leur importance économique et leur risque d'approvisionnement (modifié d'après le rapport de la Commission Européenne (2020). ETR : éléments des terres rares, EGP : éléments du groupe du platine. .... - 9 -
- Figure 1.6 : Répartition a) des productions mondiales de fluorite (source USGS, 2019) et b) des importations européennes de fluorite par producteurs (source Wits Mining Institute de Johannesburg, 2019). ..... - 11 -
- Figure 1.7 : Répartition selon les producteurs de barite a) de l'extraction mondiale (source USGS, 2019) et b) des importations européennes (source WITS, 2019). ..... - 12 -
- Figure 1.8 : Compositions des principaux fluides circulant entre les différents réservoirs de la croûte terrestre (Laurent, 2015 ; modifié d'après Cathelineau et al., 2011). Cependant le chlore ne Figure 1. pas alors qu'il apparait critique pour le transport des métaux. .... - 14 -
- Figure 1.9 : Modèle conceptuel général pour la formation des dépôts du socle et ceux encaissés dans des carbonates à proximité de la discordance entre le socle et le bassin sédimentaire (Boiron et al., 2010). ..... - 19 -
- Figure 1.10 : Composition des fluides minéralisateurs évoqués dans différents types de gisements liés aux bassins sédimentaires. a) salinité et température des fluides hydrothermaux (encadré plein : composition les plus fréquentes), b) diagramme ternaire NaCl-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> (Kesler, 2005). MVT : Mississippi Valley Type, Sedex : système sédimentaire exhalatif, VMS : Volcanogenic massive sulfide ore et U : Uranium. .... - 19 -
- Figure 1.11 : a) Variation de la concentration en Zn dans les fluides crustaux en fonction de la température (Yardley, 2005 et références associées) et b) Variation de la concentration en Pb, Zn et Cu en fonction de la concentration totale de sels dissous (Hanor, 1994). ..... - 20 -
- Figure 1.12 : Carte géologique simplifiée de l'Europe de l'ouest, présentant les occurrences de fluorite ainsi que les âges obtenus par différents radiochronomètres directement sur cristaux de fluorite (modifié d'après mineral4eu.eu ; Navarro, 2017 ; Neubauer, 2009). Âges Sm-Nd : Castorina et al., 2020 ; Galindo et al., 1994 ; Gigoux et al., 2015 ; Munoz et al., 2005 ; Ostendorf et al., 2019 ; Piqué et al., 2008 ; Sanchez et al., 2010 ; Walter et al., 2018, âges (U-Th-Sm)/He : Wolff et al., 2015. .... - 21 -
- Figure 1.13 : Schéma de la décroissance radioactive d'un couple père-fils en fonction du temps (quand la composition en isotopes fils est nulle à la fermeture du système). .... - 28 -

Figure 1.14 : Évolution théorique de la droite de régression dans le diagramme des isochrones au cours du temps d'un couple père-fils radioactif utilisé en géochronologie. ....	- 30 -
Figure 1.15 : Représentation schématique de la cicatrisation d'une micro-fracture ouverte dans le minéral hôte aboutissant à un plan d'inclusions fluides secondaires. a) Remplissage d'une fracture par un fluide, b) Processus de dissolution-précipitation sur les parois de la fracture piégeant des petites inclusions fluides, c) cicatrisation progressive de la fracture avec des inclusions fluides de forme très irrégulière et d) cicatrisation de la fracture avec seulement les inclusions fluides qui subsistent et forment un plan secondaire (d'après Roedder, 1984). ....	- 38 -
Figure 1.16 : Schéma de l'élongation (stretching) d'une inclusion fluide lors de son refroidissement (de la température de piégeage $T_0$ à température ambiante $T_4$ ) aboutissant à son étranglement (necking-down) et la formation de plusieurs inclusions fluides hétérogènes (d'après Roedder, 1962). ....	- 43 -
Figure 1.17 : Modèle de mise en place des minéralisations à F-Ba dans un piège carbonaté à l'interface socle-couverture par expulsion d'eau des niveaux argileux triasiques du centre du bassin lors de l'extension du Jurassique inférieur (Nigon, 1988). ....	- 45 -
Figure 1.18 : Modèle métallogénique du gisement à F-Ba de Chaillac par ébullition d'un fluide hydrothermal en profondeur donnant une succession de deux fluides chimiquement très distincts (Sizaret et al., 2009) ....	- 46 -
Figure 1.19 : Modèle métallogénique de mélange de deux fluides à l'interface socle-couverture proposé par Boiron et al., 2010. ....	- 47 -
Figure 1.20 : Modèle métallogénique de fluides météoriques contrôlés par la géodynamique du Crétacé inférieur (Gigoux, 2015). ....	- 48 -

## Chapitre 2

---

Figure 2.1 : a) Carte de localisation des différentes unités géologiques composant le Massif du Morvan (les zones en pointillées sont des sous-unités géochimiques identifiées, modifié d'après Combes, 1987), b) Carte des principaux accidents affectant le socle Morvandiau (modifié d'après Combes 1987) F. : Faille et S. : Synclinal. ....	- 63 -
Figure 2.2 : a) Carte géologique du Morvan (modifiée d'après la carte de la France au millionième, Chantraine et al., 2003), b) Coupe géologique simplifiée transversale N-S du Massif du Morvan (modifié d'après Lardeaux et al., 2014). ....	- 64 -
Figure 2.3 : Deux modèles géodynamiques schématiques possibles proposés pouvant expliquer la distribution spatiale et temporelle des roches plutoniques ignées varisques dans la partie orientale du Massif central au cours du Carbonifère (340-300 Ma) a) : un retrait vers le sud d'une dalle mantellique lithosphérique, après la subduction au Dévonien moyen (>360 Ma) de la croûte continentale maintenant exhumée à la limite UGU/LGU (mise en évidence par la ligne pointillée) ; ou b) une "rétro-délamination" du manteau lithosphérique en réponse au retrait de la plaque inférieure (c. e., la plaque "Laurussia") après la collision (Laurent et al, 2017). ....	- 65 -
Figure 2.4 : Chronologie tectono-metamorphique, magmatique et sédimentaire du Silurien au Carbonifère dans le Morvan (Lardeaux et al., 2014). ....	- 66 -
Figure 2.5 : Modèle de reconstruction géodynamique illustrant la double subduction océanique vers le sud sous le Gondwana et la formations d'arc et bassin d'arrière-arc dans le nord-est du Massif central au Dévonien (Faure et al., 2009). ....	- 68 -
Figure 2.6 : a) Carte géologique simplifiée du Bassin de Paris mettant en évidence les dépôts sédimentaires concentriques dont il est composé ainsi que les différents massifs cristallins et bassins	

sédimentaires qui le délimitent (modifié d'après la carte géologique de la France au millionième, Chantraine et al., 1996), b) coupe géologique ouest-est d'après le trait de coupe AB indiqué en (a) modifié d'après Gély et Hanot (2014). .....	- 70 -
Figure 2.7 : Log stratigraphique synthétique du Bassin de Paris à partir du puit « La Folie de Paris » (Guillocheau et al., 2000). .....	- 74 -
Figure 2.8 : Coupe schématique W-E de la bordure nord-ouest du Massif du Morvan au Sinémurien (Nigon, 1988). .....	- 75 -
Figure 2.9 : Cadre stratigraphique des gisements de fluorite stratifiés en Bourgogne, au nord-ouest du Massif du Morvan (Gigoux et al., 2016 modifié d'après Soulé de Lafont et Lhégu, 1980). .....	- 79 -
Figure 2.10 : Répartition des principaux gisements de fluorite dans le Massif central (d'après Sizaret, 2010). .....	- 80 -
Figure 2.11 : Répartition des principaux gisements de fluorite dans le Massif du Morvan (Gigoux, 2015, modifié d'après Soulé de Lafont et Lhégu, 1980). .....	- 81 -

### Chapitre 3

Figure 3.1 : Cartes géologiques simplifiées du Bassin de Paris et des principaux massifs au pourtour (en haut) et du Massif du Morvan (en bas) indiquant la localisation des trois gisements étudiés dans cette thèse (modifiées d'après Soulé de Lafont et Lhégu, 1980 et Gigoux, 2015). .....	- 86 -
Figure 3.2 : a) Carte géologique du nord du Massif du Morvan, b) Carte géologique du site de Pierre-Perthuis présentant les trois sites minéralisés à l'affleurement, c) Photographie illustrée de la Roche Percée et des différentes lithologies et d) Photographie illustrée du profil d'altération du granite à deux micas et de l'arène granitique. ....	- 87 -
Figure 3.3 : Paragénèses des minéralisations fluorées situées sur les bordures nord et ouest du Massif du Morvan précédemment établies (modifié d'après Nigon, 1988 et Gigoux et al., 2016). S=sulfures, Fl=fluorite, Brt=barite, Qz=quartz, Py=pyrite, Cal= calcédoine. ....	- 88 -
Figure 3.4 : Log synthétique de la zone de Pierre-Perthuis (d'après Gigoux, 2015) associées à des photographies des minéralisations à F-Ba caractéristiques avec a) les différentes générations de fluorite, b) les enclaves de granite altérées dans l'Assise de Chitry silicifiée et c) le granite à deux micas et des minéralisations de fluorite géodique. Cu=cuivre, Fl=fluorite, Ba=barite, S=sulfures, Qz=quartz. ....	- 89 -
Figure 3.5 : a) Carte géologique du nord du Massif du Morvan, b) carte géologique du site de la carrière de l'Émeraude, c) et d) photographies de cristaux de fluorite géodique millimétriques dans l'Assise de Chitry, e) Photographie en lumière transmise d'un cube pluri millimétrique de fluorite géodique surmonté de la fluorite en surcroissance (Fl <sub>og</sub> ), f) Photographies en cathodoluminescence de deux cristaux de fluorite géodique avec la fluorite en surcroissance (Fl <sub>og</sub> ). .....	- 91 -
Figure 3.6 : a) Carte géologique du nord du Massif du Morvan, b) Carte géologique du site de La Collancelle, c) Photographie du canal du Nivernais. ....	- 92 -
Figure 3.7 : Photographie d'échantillons provenant du filon excavé de la Collancelle présentant a) des minéralisations massives de fluorite et barite et b) le recoupement de l'Assise de Chitry silicifiée par les minéralisations de fluorite géodique et la présence de sulfures (galène). .....	- 93 -
Figure 3.8 : Stratégie méthodologique globale utilisée pendant cette étude. ....	- 95 -
Figure 3.9 : Schéma du protocole mis en place pour la préparation des échantillons pour analyse sur la ligne Nanoscopium du synchrotron SOLEIL. ....	- 98 -

Figure 3.10 : Schéma du protocole d'écrasement-lixiviation mis en place pour la préparation de solution servant à l'analyse des eaux piégées en inclusion dans les cristaux de fluorite. IF : inclusions fluides..... - 99 -

Figure 3.11 : Mécanismes de formation des traces de fission selon le modèle des pointes d'explosions ioniques et protocole de révélation des traces induites (modifié d'après Fleischer et al., 1975), a) Capture neutronique, b) Fission de  $^{235}\text{U}$  et émission de deux particules, c) déplacement électrostatique, d) relaxation et contrainte élastiques, e) bombardement neutronique des échantillons de fluorite associés à un détecteur de muscovite, f) formation des traces latentes dans la fluorite et le détecteur par fission de  $^{235}\text{U}$  (modifié d'après Tagami and O'Sullivan, 2005) et g) révélation des traces induites sur le détecteur de muscovite par attaque acide (Gleadow, 1981). ..... 102

Figure 3.12 : a) Schéma d'une image composée de 1290 pixels et d'un spectre correspondant à un pixel particulier et b) Schéma d'une image composée de 936 pixels pour laquelle 3 ROI (region of interest) correspondant à trois phases minérales sont définis avec leurs spectres moyens associés recalculés. .... - 105 -

Figure 3.13 : Image par MEB montrant les cratères d'ablation obtenus sur la fluorite en lame mince pendant les différents tests selon la variation du diamètre (en  $\mu\text{m}$ ), de la fluence (en  $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) et de la fréquence (en Hz) du faisceau laser. .... - 107 -

Figure 3.14 : Illustration d'une partie d'une séquence d'analyses réalisées par LA-ICP-MS et traitées sur Iolite<sup>®</sup> montrant le signal global intégré (en bleu) de standards encadrant les échantillons de fluorite et les signaux élémentaires d'une analyse complète. .... - 108 -

Figure 3.15 : Schéma de la ligne d'extraction sous vide des fluides dans les cristaux de fluorite pour l'analyse des rapports  $\delta^{18}\text{O}$ -  $\delta\text{D}$  utilisée au CRPG..... - 119 -

Figure 3.16 : Schéma de la ligne de séparation et quantification sous vide des espèces sous forme gazeuse utilisée au CRPG. .... - 120 -

Figure 3.17 : Schéma de la séparation de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  dans une ampoule et dans un tube en silice respectivement. Le tube scellé au chalumeau est d'abord placé dans un four pour réduction de  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{H}_2$  par le chrome puis sur la ligne présentée en Figure 3.16..... - 121 -

## Chapitre 4

Figure 4.1 : (a) Geological map of the Morvan massif with the location of the strata-bound fluorite ore of Pierre-Perthuis (modified according to the 1: 1 000 000 geological map, BRGM) and its (b) stratigraphic log modified according to Soulé de Lafont and Lhégu (1980). .... - 141 -

Figure 4.2 : (a) Location of the mineralized outcrops at Pierre-Perthuis and (b) a W-E geological profile localized on the geological map by the red line, modified according to the 1: 50 000 geological map of Avallon (Horon et al., 1966; Gigoux et al., 2016; Soulé de Lafont and Lhégu, 1980). .... - 142 -

Figure 4.3 : Photographs of the fluorite stages from the Pierre-Perthuis ore. (a) Geode in the altered granite with milky white cubic crystals ( $\text{Fl}_{\text{geo}}$ ) and the translucent fluorite overgrowth ( $\text{Fl}_{\text{og}}$ ) delimited by a thin purple band. The euhedral fluorite (Fleuh) forms patches in the Avallon granite (from Gigoux et al., 2015). (b) Centimetric cubes of  $\text{Fl}_{\text{geo}}$ , (c) transmitted light microscopy photography of  $\text{Fl}_{\text{geo}}$  and the overgrowth corresponding to  $\text{Fl}_{\text{og}}$ , (d) photography of the limit between  $\text{Fl}_{\text{geo}}$  and  $\text{Fl}_{\text{og}}$  with a pyrite crystal affected by a fracture and oxidized, and (e) transmitted light microphotograph of a geodic fluorite crystal with the two stages constituting  $\text{Fl}_{\text{og}}$ : (1) a translucent fluorite initiated by one or several purple rims ( $\text{Fl}_{\text{og}1}$ ) and (2) a final growth stage of laminar fibrous fluorite with pyrite inclusions ( $\text{Fl}_{\text{og}2}$ ). (f) Microphotograph in transmitted light focused on  $\text{Fl}_{\text{og}2}$  showing a laminar texture, (g) photography in transmitted light of an irradiated crystal of  $\text{Fl}_{\text{geo}} + \text{Fl}_{\text{og}}$ , and (h) corresponding

interpreted map of the induced fission-track distribution in a crystal illustrated in panel (g) with a zoom into the muscovite detector. ....	- 150 -
Figure 4.4 : Location of SIMS analyses and the $\delta^{34}\text{S}$ measurements ( $\%_{\text{OV-CDT}}$ ) for (a) sample PP18S3 and (b) sample PP18S7. Microphotographs in the upper half are in transmitted plane-polarized light, and microphotographs at the bottom are gold metallized zoomed areas in reflected plane-polarized light. ....	- 151 -
Figure 4.5 : Transmitted plane-polarized light microphotographs and corresponding synchrotron radiation X-ray fluorescence elemental maps through a transect from the core crystal of $\text{Fl}_{\text{geo}}$ to the $\text{Fl}_{\text{og}}$ rim from (a) sample PP18S7 and (b) PP18S15. Black areas indicate a concentration below the limit of detection of the element. Globular pyrite crystals are included in $\text{Fl}_{\text{og}2}$ . ....	- 152 -
Figure 4.6 : SR-XRF imaging of the transition between $\text{Fl}_{\text{og}1}$ and $\text{Fl}_{\text{og}2}$ in PP18S15 showing the distribution of Fe, Th, Sr, Pb, Y and U contents. Map dimensions are $261 \mu\text{m} \times 122 \mu\text{m}$ . ....	- 152 -
Figure 4.7 : Copper, arsenic and nickel distribution maps of pyrite included in $\text{Fl}_{\text{og}2}$ . Map dimensions are $52 \mu\text{m} \times 76 \mu\text{m}$ . ....	- 153 -
Figure 4.8 : Tera-Wasserburg diagram of LA-ICP-MS data for fluorite. (a–d) U–Pb ages of the four fluorite overgrowth ( $\text{Fl}_{\text{og}2}$ ) samples. (e) Isochron obtained from the compilation of all data illustrated in panels (a)–(d); n is the number of analytical spots for each sample. ....	- 154 -
Figure 4.9 : Conceptual model of U incorporation in the fluorite lattice. (a) Uranium is leached by F-rich solutions flowing through the granitic basement and reaching $\text{Fl}_{\text{geo}}$ in the basement–cover interface. (b) Formation of purple layers on the fluorite surface by F-bearing fluids. (c) Crystallization of $\text{Fl}_{\text{og}1}$ . (d) A local redox front is generated by BSR. (e) S species react with Fe oxyhydroxides or dissolved Fe to form pyrite. (f) U is incorporated in $\text{Fl}_{\text{og}2}$ . ....	- 156 -
Figure 4.10 : Transmitted plane-polarized light photography from PP18S7 and corresponding synchrotron X-ray fluorescence elemental maps. The area of the XRF scan is outlined by a red box on the photograph. Map dimensions are $80 \times 80 \mu\text{m}$ . ....	- 157 -
Figure 4.A1 : Various crater aspects induced by laser ablation on different fluorite sample (a) 3D surface images of craters reconstructed by an optical profilometer. (b) Corresponding 2D axial section with the measurement of crater depth thanks to two markers: R (the average value of the planar surface around the crater) and M (the deepest point in the crater) expressed as $\Delta z$ ( $\mu\text{m}$ ); illustrated in grey is the volume below a crater diameter of $85 \mu\text{m}$ . (c) The corresponding LA-ICP-MS signal intensity of $^{238}\text{U}$ , $^{206}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}$ during the laser ablation. Analyses PPVi5 no. 8, PPVi5 no. 1 and PPVi2 no. 6 were included in the Tera–Wasserburg diagrams, while PP15 no. 14 is an example of an analysis discarded due to variable $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ . ....	- 166 -
Figure 4.A2 : Tera–Wasserburg diagrams of secondary calcite reference materials. (a, b) Tera–Wasserburg diagrams displaying corrected ages for the calcite of the Gondrecourt graben AUG-B6 measured during the two analytical sessions. (c, d) Tera–Wasserburg diagram displaying the Duff Brown Tank corrected ages measured during the two analytical sessions. ....	- 167 -
Figure 4.A3: Tera–Wasserburg diagrams of secondary fluorite reference materials; HK13 fluorite dated at $290 \pm 10 \text{ Ma}$ by Wolff et al. (2016). ....	- 168 -
Figure 4.A4: Microphotography of the fluorite stages from the Pierre-Perthuis ore showing the contrast in fluid inclusion concentrations between $\text{Fl}_{\text{geo}}$ and $\text{Fl}_{\text{og}}$ . Py: pyrite. ....	- 168 -
Figure 4.A5 : Scatter plot of Pb as a function of Th (blue) and U (red) in pixel intensities, corresponding to the scanned area illustrated in Figure 4.6. ....	- 169 -
Figure 4.11 : Diagrammes Tera-Wasserburg obtenus à la carrière de l'Émeraude sur (a) la fluorite géodique $\text{Fl}_{\text{geo}}$ et (b) la fluorite de surcroissance ( $\text{Fl}_{\text{og}}$ ). ....	- 172 -

## Chapitre 5

- Figure 5.1 : Geological map of the Morvan massif with the location of the fluorite deposits from Pierre-Perthuis and La Collancelle (modified according the 1:1 000 000 geological map, French Geological Survey). AM : Armorican Massif, FMC : French Massif Central, PB : Paris Basin ..... - 192 -
- Figure 5.2 : Location of the mineralized outcrops at (a) Pierre-Perthuis fluorite deposit and (b) La Collancelle fluorite site. (c) Cubic centimeters of geodic fluorite from Pierre-Perthuis (Gigoux 2016, sample PP16). (d) Fluorite-barite sample from La Collancelle. (e) Mineralized sample from Pierre-Perthuis. The silicified host rock (circled in black) contains clasts of the underlying altered granite (circled in white). The micro-photograph in reflected light at the bottom right is a magnification of small sulphide crystals included in barite. (f) Microphotographs in plane polarized light (top) and cathodoluminescence microscopy (bottom) illustrating two fluorite stages. Fl<sub>euh</sub> is the first euhedral fluorite generation showing sector zoning and this was not considered in this study. Fl<sub>geo</sub> is the second fluorite generation, showing homogeneous and dull cathodoluminescence, corresponding to the geodic crystals illustrated in (c) and (e). Fl: fluorite; Ba: Barite; Qz: Quartz; Mal: Malachite; Ccp: Chalcopyrite; Ga: Galena..... - 194 -
- Figure 5.3 : Fluorite fluid inclusion petrography. (a) Schematic presentation of typical fluid inclusion assemblages in fluorite from La Collancelle. (b) Clusters of large opened and leaked inclusions along sub-parallel fractures in a fluorite crystal from Pierre-Perthuis. (c) Illustration of a complex fluid inclusion assemblage in fluorite samples example from Pierre-Perthuis. (d) and (e) Isolated fluid inclusion interpreted as primary from Pierre-Perthuis. Blue dashed line indicates a pseudo-secondary plane. (f) Fluid inclusion assemblage of liquid-vapor aqueous inclusions aligned along a growth direction represented by the green dashed line from La Collancelle. (g) Cluster of fluid inclusions, where decrepited, one-phase and two-phases inclusions coexist, illustrated as red dashed lines in (a) from La Collancelle. (h) Fluid inclusion plane containing monophasic aqueous-liquid inclusions from Pierre-Perthuis ..... - 200 -
- Figure 5.4 : (a) Frequency histogram of homogenization temperatures (Th) according to the type of fluid inclusions from Pierre-Perthuis and La Collancelle (b) Fluid inclusion composition in the H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> system from Pierre-Perthuis and La Collancelle ..... - 201 -
- Figure 5.5 : Histogram of pressure-corrected temperatures from fluid inclusions microthermometry (green) and calculated by Na/K geothermometers from the composition of water obtained by crush-leach (grey tones)..... - 209 -
- Figure 5.6 : Stable hydrogen and oxygen isotope composition of water from fluid inclusions in fluorite crystals and from contemporaneous waters in the French Massif Central basement and in Triassic aquifers from the Paris Basin. Seawater evaporation trend is from Pierre (1982) and Global Meteoric Water Line is from Craig (1961)..... - 212 -
- Figure 5.7 : Cl/Br molar ratio (crush-leach solutions) as a function of chlorine concentration (microthermometry) from fluid inclusions in fluorite from Pierre-Perthuis and La Collancelle deposits, seawater evaporation trend according to Fontes and Matray 1993..... - 215 -
- Figure 5.8 : Cl/Br molar ratio as a function of Na/Br molar ratio (crush-leach solutions) from fluid inclusions in fluorite from Pierre-Perthuis and La Collancelle deposits ..... - 216 -
- Figure 5.9 :  $\delta^{37}\text{Cl}$  values from fluid inclusions in fluorite from Pierre-Perthuis and La Collancelle deposits, compiled with data from the Triassic aquifers in the Paris Basin. The range for chlorides in evaporite salts is from Eggenkamp et al. (2019). 90 % of the evaporite salts have  $\delta^{37}\text{Cl}$  in the [-0.5, 0.5] ‰, only the tail of the precipitation of salt, when MgCl<sub>2</sub> precipitates, has  $\delta^{37}\text{Cl}$  values lower than -0.5 ‰ ..... - 216 -

Figure 5.10 : Chemical analysis comparison of present-day geothermal fluids in the Paris Basin and the Rhine Graben with paleo-fluids from Pierre-Perthuis and La Collancelle fluorite deposits (a) Na/Ca ratios and (b) temperature ranges of sampling waters and calculated temperatures by Na/K geothermometers from the composition of water.....	- 219 -
Figure 5.11 : Conceptual model for Early Cretaceous massive F-Ba deposit on the northwestern edge of the French Massif Central.....	- 221 -
Figure 5.12 : Variation of chlorine concentration as a function of a) dilution volume (PP16-11 to PP16-15) for a constant mass and b) sample mass (PP16-1 to PP15-10) for a constant volume.....	- 227 -
Figure 5.13 : P-T plots in the H <sub>2</sub> O-NaCl system illustrating the pressure correction applied on fluid inclusions (modified after Goldstein and Reynolds 1994) .....	- 228 -

## Chapitre 6

Figure 6.1 : Illustration de la stratégie d'échantillonnage menée par ablation laser ICP-MS sur les cristaux de fluorite des gisements de la bordure nord-ouest du Morvan pour la quantification des éléments des terres rares, a) photographie en cathodoluminescence de cristaux de Fl <sub>geo</sub> et Fl <sub>eu</sub> disséminés dans l'Assise de Chitry silicifiée à Pierre-Perthuis, b) Photographie en lumière naturelle de Fl <sub>geo</sub> et Fl <sub>og</sub> à Pierre-Perthuis, c) Photographie en lumière naturelle de Fl <sub>geo</sub> et Fl <sub>og</sub> à la Carrière de l'Émeraude, d) Photographie en lumière transmise de bande de croissance de fluorite dans le filon de La Collancelle et e) Photographie en lumière naturelle de cristaux de fluorite géodique au contact avec l'Assise de Chitry silicifiée à La Collancelle. ....	- 238 -
Figure 6.2 : Distribution des terres rares normalisées au PAAS pour les fluorites de Pierre-Perthuis.....	- 241 -
Figure 6.3 : Distribution des terres rares (ETR) normalisées au PAAS pour les fluorites de la Carrière de l'Émeraude.....	- 242 -
Figure 6.4 : Distribution des terres rares normalisées au PAAS pour les fluorites du filon de La Collancelle. Les numéros font référence à la position des spots d'analyse présentée en Figure 6.2.d pour l'échantillon COL19-1b. L'enveloppe grise correspond aux analyses effectuées aléatoirement dans les cristaux géodiques de l'échantillon COL19-2 qui ne présentent pas de zonation. ....	- 243 -
Figure 6.5 : Distribution des terres rares normalisées au PAAS de l'échantillon PP16 provenant de Pierre-Perthuis. En gris les données obtenues par LA-ICP-MS (cette étude) en noir les valeurs obtenues par dissolution-ICP-MS (Gigoux, 2015). ....	- 244 -
Figure 6.6 : Comparaison quantitative des concentrations en ETR obtenues sur fluorite entre les analyses par LA-ICP-MS et la dissolution-ICP-MS (Gigoux et al, 2015). En gris sont représentées toutes les analyses par LA-ICP-MS rapportées à celle par dissolution ICP-MS et en bleu la moyenne sur toutes les analyses. Les barres d'erreur représentent l'erreur 2sigmas sur les concentrations pour chaque élément.....	- 245 -
Figure 6.7 : Distributions des terres rares normalisés au PAAS des fluorites analysées durant cette étude (courbes noires). L'enveloppe grise correspond aux distributions des ETR des granites du nord du Morvan (modifié d'après Gigoux, 2015, données absentes pour Tb et Tm), l'enveloppe rose aux compositions des eaux ayant lessivé des roches granitiques (Schwinn and Markl, 2005) et l'enveloppe bleue correspond aux gammes des distributions des ETR pour l'eau de mer actuelle dans l'océan Atlantique (Mitra et al., 1994). ....	- 247 -
Figure 6.8 : Diagramme Y/Ho vs. La/Ho (d'après Bau and Dulski, 1995) des différentes générations de fluorite à la bordure nord-ouest du Morvan.....	- 248 -

Figure 6.9 : Spectres des terres rares normalisés au PAAS des fluorites provenant de Pierre-Perthuis associées au stade Fl <sub>eu</sub> .....	- 249 -
Figure 6.10 : Spectres des terres rares normalisés au PAAS des fluorites provenant des trois gisements à F-Ba du nord du Morvan associées au stade Fl <sub>geo</sub> . ....	- 274 -
Figure 6.11 : Spectres des terres rares normalisés au PAAS des fluorites provenant de la carrière de l'Émeraude et de Pierre-Perthuis associées au stade Fl <sub>og</sub> . ....	- 251 -
Figure 6.12 : Anomalies en Eu en fonction des anomalies en Ce normalisées au PAAS (Eu/Eu* <sub>PAAS</sub> et Ce/Ce* <sub>PAAS</sub> ). ....	- 254 -
Figure 6.13 : Log (Tb/Ca) vs log (Tb/La) des fluorites des gisements du nord Morvan analysés durant cette étude (modifié d'après Möller et al., 1998).....	- 255 -

## Chapitre 7

Figure 7.1 : Cartes géologiques simplifiées de (a) la bordure nord du Massif du Morvan avec la localisation des trois sites étudiés (b) la région de Pierre-Perthuis et (c) la région de la carrière de l'Émeraude et du filon de La Collancelle (modifié d'après les cartes au 1: 50 000 d'Avallon ; Horon et al., 1966 et de Clamecy ; Debrand-Passard et al., 1990). ....	- 263 -
Figure 7.2 : Photographie des échantillons représentatifs des différents stade de sulfures et sulfates dans la paragenèse des gisements stratiformes de Pierre-Perthuis et de la carrière de l'Émeraude et du filon de La Collancelle. (a) Photographie en lumière naturelle et zoom en lumière réfléchi de cristaux de galène à La Collancelle associés à la minéralisation massive de fluorite. (b) Photographies en lumière transmise et zoom en lumière réfléchi de cristaux de chalcopyrites hématisées. (c) Photographie en lumière naturelle d'un échantillon de barite rose associé à des cristaux de chalcopyrites. (d) Photographies de cristaux de pyrites globulaires, Brt : Barite, Ccp : Chalcopyrite, Fe-oxide ; oxyde de fer, Fl : Fluorite (geo : géodique, og : overgrowth), Ga : Galène, Py ; pyrite, Qz : Quartz (f : frange), Si : roche encaissante silicifiée (Assise de Chitry).....	-266-
Figure 7.3 : Séquence paragenétique des deux sites stratiformes (Pierre-Perthuis et la carrière de l'Émeraude) et du filon de La Collancelle situés en Bourgogne (modifié d'après Gigoux et al., 2016). S : Sulfure, Brt : Barite, Fl : Fluorite, He : Hématite, Qz : Quartz. Les générations en violet correspondent à celles dont le $\delta^{34}\text{S}$ a été analysé durant cette étude. ....	- 268 -
Figure 7.4 : Observations microscopiques (en lumière réfléchi et lumière transmise) des différents stades sulfurés provenant des dépôts de fluorite du nord-ouest du Massif du Morvan avec localisation des données $\delta^{34}\text{S}$ (‰ <sub>ov-CDT</sub> ) obtenues par SIMS, a) et b) cristaux de chalcopyrite provenant de Pierre-Perthuis, c) cristaux de pyrite globulaires du stade S <sub>3</sub> à Pierre-Perthuis, d) barite rose provenant de La Collancelle. Les points rouges indiquent l'ensemble des analyses réalisées mais seules quelques valeurs ont été indiquées sur la figure par soucis de clarté. ....	- 270 -
Figure 7.5 : Observations microscopiques (en lumière réfléchi) des différents stades sulfurés provenant des dépôts de fluorite du nord-ouest du Massif du Morvan avec localisation des données $\delta^{34}\text{S}$ obtenues par SIMS exprimée en ‰ <sub>ov-CDT</sub> , a) et b) cristaux de chalcopyrite inclus dans de la barite provenant de Pierre-Perthuis, c) cristaux de galène du stade S <sub>4</sub> à la carrière de l'Émeraude, d) cristaux de chalcopyrite et de galène provenant de la carrière de l'Émeraude. Les points rouges indiquent l'ensemble des analyses réalisées mais seules quelques valeurs ont été indiquées sur la figure par soucis de clarté.....	- 271 -
Figure 7.6 : Synthèse des compositions en $\delta^{34}\text{S}$ des différentes phases minérales sulfurées analysées dans trois gisements situés à la bordure nord-ouest du Massif du Morvan.....	- 273 -

- 
- Figure 7.7 : Diagramme log  $fO_2$ -pH montrant les champs de stabilité pour la barite (hachuré), les oxydes et sulfures de Fe, la galène et la sphalérite pour une solution à 100°C et une salinité de 20 % en poids dans les proportions de l'eau de mer (Hanor, 2000, modifié d'après Cooke et al., 1998). ..... - 276 -
- Figure 7.8 : Compositions en  $\delta^{34}S$  des différentes phases minérales sulfurées dans trois gisements du nord-ouest du Morvan. La composition de l'eau de mer à l'Éocène est d'après Claypool (1980) et celles des évaporites du Trias et du Permien d'après Matray (1988). ..... - 277 -
- Figure 7.9 : Distributions en  $\delta^{34}S$  des cristaux de barite provenant des trois gisements étudiés à la bordure nord-ouest du Massif du Morvan comparées à l'évolution de la signature isotopique du sulfate aqueux provenant de l'eau de mer au cours du temps (modifié d'après Claypool et al., 1980). - 280 -
- Figure 7.10 : Évolution de la composition en isotopes stables du soufre des différentes phases minérales sulfurées et sulfatées de trois gisements situés à la bordure nord-ouest du Morvan au cours du temps. .... - 282 -
- Figure 7.11 : Variations en  $\delta^{34}S$  des différentes phases minérales sulfurées et sulfatées de trois gisements situés à la bordure nord-ouest du Morvan, comparées à des données issues de la littérature (Massif du Morvan : Gigoux, 2015 ; Bassin de Paris : Fontes et Matray, 1993, Ploquin, 2011 ; Massif central : Tardy et al., 1982, Sizaret, 2002, Aquilina et al., 2011 ; Allemagne : Staude et al., 2011 ; Espagne : Canals et al., 1992, Galindo et al., 1994, Sanchez et al., 2010) ..... - 283 -

## Chapitre 8

---

- Figure 8.1 : Carte de distribution du brome dans une inclusion fluide piégée dans un cristal de fluorite géodique. L'inclusion fluide mesure 45  $\mu m$  de longueur. En blanc la phase liquide de l'inclusion mise en évidence par la concentration en brome et le rond noir correspond à sa phase vapeur..... - 298 -



## Liste des tableaux

### Chapitre 3

Table 3.1 : Récapitulatif des données obtenues sur les matériaux de références et les échantillons inconnus correspondants lors des 5 journées d'analyses à la SIMS du CRPG.....	- 113 -
Table 3.2 : Récapitulatif des compositions isotopiques certifiées en $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta\text{D}$ sur les matériaux de références utilisés en microéquilibration au CRPG, Nancy.....	- 121 -

### Chapitre 4

Table 4.1 : Sample location, sulfur stable isotopic composition of pyrite, fluorite U–Pb age, fission track and scanning SR-XRF of fluorite (N.D. – not determined).....	- 143 -
Table 4.A1 : Data used to calculate the correction factor for U concentration in fluorite using induced fission-track mapping in SRIM® software. (a) Mass (MA) and energy (E0) of heavy (Hv) and light (Lt) nuclides produced by the fission of $^{235}\text{U}$ . (b) The formula and density (d) of the two simulated materials. (c) The latent track lengths (2R) obtained by adding the simulated range lengths of both nuclides. (d) Uranium concentration correction factor ( $F_{\text{corr}}$ ) calculated for fluorite with glass standard material (Enkelmann et al., 2005). .....	- 161 -
Table 4.A2 : Fission-track analytical results. Counted areas are distributed along $\text{Fl}_{\text{og}2}$ on different samples. The correcting factor employed for U concentration calculation on each sample depends on the counted area and followed a bracketing method (thanks to the two CN5 standards certified at 12.17 ppm).....	- 162 -
Table 4.A3 : Information depth estimation ( $\mu\text{m}$ ) and measured X-ray line (keV) of the SR-XRF method in fluorite for each element.....	- 163 -
Table 4.A4 : Data for fluorite LA-ICP-MS U-Pb analysis at University Paris-Saclay, GEOPS laboratory- 164 -	-
Table 4.A5: Statistical analysis of crater depths induced by laser ablation for U–Pb dating by an optical profilometer. The total crater depths and volumes include the 7 s pre-ablation (N.D. – not determined).....	- 165 -

### Chapitre 5

Table 5.1: Sample names, locations, methods and number of analyses that were applied in the present study.....	- 195 -
Table 5.2 : Summary of certified (cert.) and measured (meas.) phase change temperatures of two synthetic standards used for microthermometric study .....	- 223 -
Table 5.3 : Summary of petrographic and analytical information for oxygen and hydrogen stable isotope composition analyses .....	- 224 -
Table 5.4 : Summary of tested materials for different blank solutions and major ions compositions measured. *=rinsed five times. bdl = below detection limits .....	- 225 -
Table 5.5 : Anions and cations concentrations measured in crush-leach solutions from PP16-1 to PP16-10 samples (same volume of dilution and variable sample mass) and from PP16-11 to PP16-15 (variable volume of dilution and same sample mass). bdl = below detection limits .....	- 226 -
Table 5.6 : Summary of conducted analyses of crush-leach leachates.....	- 227 -

Table 5.7 : Summary of microthermometric data for fluid inclusions from Pierre-Perthuis (data of this study compiled with those of Gigoux et al. 2016) and La Collancelle, according to the type of fluid inclusions ..... - 202 -

Table 5.8 : Hydrogen and oxygen isotopic compositions of fluid inclusions in fluorite from Pierre-Perthuis and La Collancelle deposits ..... - 203 -

Table 5.9 : Average chlorine concentration in ppm of fluid inclusions computed from the average of microthermometric measurements ..... - 229 -

Table 5.10 : Ion concentrations (in mg/L) from fluorite crystals of Pierre-Perthuis and La Collancelle measured in crush-leach solutions and recalculated from chlorine concentration obtained by microthermometry (in ppm). Total dissolved chlorine content was calculated from the concentrations in NaCl and CaCl<sub>2</sub> (equation 1 and Table 5.9) ..... - 205 -

Table 5.11 : Summary of  $\delta^{37}\text{Cl}$  ( $\%_{\text{OSMOC}}$ ) values from fluorite fluid inclusions ..... - 206 -

## Chapitre 6

---

Table 6.1 : Noms et localisations des échantillons étudiés et générations de fluorite analysées par LA-ICP-MS d'après la paragenèse de Gigoux et al., 2016 ..... - 237 -

Table 6.2 : Concentrations en éléments des terres rares (en ppm) mesurées par LA-ICP-MS sur fluorite, n : nombre d'analyses par ablation laser. .... - 240 -

## Chapitre 7

---

Table 7.1 : Noms des échantillons avec leur location et les méthodes appliquées. Ba : Barite, Ccp : Chalcopyrite, Py : Pyrite et Ga : Galène. .... - 263 -

Table 7.2 : Résumé des rapports isotopiques du soufres certifiées et mesurées sur les différents matériaux de référence pour chaque séquence d'analyses réalisées au CRPG par sonde ionique au cours de cette étude et les facteurs de correction correspondant par session d'analyse ..... - 265 -

Table 7.3 : Tableau descriptif des valeurs en isotopie stable du soufre et des caractéristiques pétrographiques des différentes phases minérales observées pour chaque échantillon étudié. -272-

## Annexe 1

---

Table S1.1 : Table of U-Pb data for primary reference material (WC-1). Individual spot analysis for Duff Brown are given with  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratios corrected from the baseline and their standard error (2s). See full-text for Tera- Wasserburg diagrams of Duff-Brown ..... - 346 -

Table S1.2 : Table of U-Pb data for primary reference material (WC-1). Individual spot analysis for Duff Brown are given with  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratios corrected from the baseline and their standard error (2s). See full-text for Tera- Wasserburg diagrams of Duff-Brown ..... - 347 -

Table S1.3 : Table of U-Pb data for secondary reference material (Duff Brown). Individual spot analysis for Duff Brown are given with  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratios corrected from the baseline and their standard error (2s). See full-text for Tera- Wasserburg diagrams of Duff-Brown ..... - 348 -

Table S1.4 : Table of U-Pb data for secondary reference material (Duff Brown). Individual spot analysis for Duff Brown are given with  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratios corrected from the baseline and their standard error (2s). See full-text for Tera- Wasserburg diagrams of Duff-Brown ..... - 349 -

Table S1.5 : Table of U-Pb data for secondary reference material (Duff Brown). Individual spot analysis for Duff Brown are given with  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratios corrected from the baseline and their standard error (2s). See full-text for Tera- Wasserburg diagrams of Duff-Brown ..... - 350 -

Table S1.6 : Table of U-Pb data for secondary reference material (B6). Individual spot analysis for Duff Brown are given with  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratios corrected from the baseline and their standard error (2s). See full-text for Tera- Wasserburg diagrams of Duff-Brown..... - 351 -

Table S1.7 : Table of U-Pb data for sample HK13. Individual spot analysis for Duff Brown are given with  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratios corrected from the baseline and their standard error (2s). See full-text for Tera- Wasserburg diagrams of Duff-Brown. .... - 352 -

Table S1.8 : Table of U-Pb data for sample PPVi5 and PPVi2. Individual spot analysis for each sample are given with  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratios corrected from the baseline and their standard error (2s). See full-text for Tera-Wasserburg diagrams of samples. .... - 353 -

Table S1.9 : Table of U-Pb data for sample PP1802 and PP15. Individual spot analysis for each sample are given with  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratios corrected from the baseline and their standard error (2s). See full-text for Tera-Wasserburg diagrams of samples. .... - 354 -

## Annexe 2

---

Table S2.1 : Metadata for microthermometric analyzes with measured and corrected temperatures.- 361 -

-

Table S2.2 : Metadata for oxygen and hydrogen isotopic analyzes by micro-equilibration and mass spectrometry..... - 362 -

Table S2.3 : Metadata for chlorine isotopic composition measured by mass spectrometry..... - 363 -

Table S2.4 : Metadata for crush-leach analyzes (in mg/L) and reconstructed fluid composition (in ppm) from chlorine concentrations and leachate of samples from Pierre-Perthuis..... - 364 -

Table S2.5 : Metadata for crush-leach analyzes (in mg/L) and reconstructed fluid composition (in ppm) from chlorine concentrations and leachate of samples from La Collancelle. .... - 365 -

## Annexe 3

---

Table S3.1 : Tableau de valeurs des concentrations brutes en éléments des terres rares obtenues par LA-ICP-MS sur la génération de la fluorite euhédrale ( $F_{\text{euh}}$ )..... - 371 -

Table S3.2 : Tableau de valeurs des concentrations brutes en éléments des terres rares obtenues par LA-ICP-MS sur la génération de la fluorite géodique ( $F_{\text{geo}}$ )..... - 377 -

Table S3.3 : Tableau de valeurs des concentrations brutes en éléments des terres rares obtenues par LA-ICP-MS sur la génération de la fluorite en surcroissance ( $F_{\text{log}}$ ). .... - 381 -

## Annexe 4

---

Table S4.1 : Rapports isotopiques du soufre mesurés sur les standards de galène et facteurs de correction associés par SIMS..... - 383 -

Table S4.2 : Rapports isotopiques du soufre mesurés sur les standards de barite et facteurs de correction associés par SIMS..... - 384 -

Table S4.3 : Rapports isotopiques du soufre mesurés sur les standards de pyrite et facteurs de correction associés par SIMS..... - 384 -

Table S4.4 : Rapports isotopiques du soufre mesurés sur les standards de chalcopyrite et facteurs de correction associés par SIMS..... - 385 -

Table S4.5 : Rapports isotopiques du soufre mesurés par SIMS sur les échantillons de galène et erreurs associées..... - 387 -

Table S4.6 : Rapports isotopiques du soufre mesurés par SIMS sur les échantillons de barite et erreurs associées..... - 389 -

Table S4.7 : Rapports isotopiques du soufre mesurés par SIMS sur les échantillons de pyrite et erreurs associées..... - 389 -

Table S4.8 : Rapports isotopiques du soufre mesurés par SIMS sur les échantillons de chalcopyrite et erreurs associées. .... - 391 -







# Chapitre 1

## **Introduction et état de l'art**





## 1. Contexte général

À l'heure où les besoins en ressources minérales croissent de façon exponentielle, nos sociétés ne cessent de s'intéresser à l'exploitation du sous-sol. Générées – pour certaines – par la circulation de fluides à travers les couches superficielles de la Terre, les ressources minérales sont de plus en plus critiques pour notre économie mondiale. Les concentrations minérales économiquement exploitables sont largement étudiées pour définir des modèles métallogéniques, indispensables à la compréhension des circulations de fluides responsables des gisements. La compréhension des systèmes minéralisateurs est un enjeu crucial pour la prédiction de nouveaux gisements afin de répondre à cette demande croissante.

La caractérisation des minerais a naturellement évolué depuis les débuts de la métallogénie au XX<sup>ème</sup> siècle, avec l'amélioration des techniques d'analyses et le développement de nouveaux concepts géologiques. Cependant trois aspects restent fondamentaux pour les décrire : 1) l'âge du gisement et 2) la source du ou des fluides et 3) les interactions fluides-roches responsables du transport en solution puis du dépôt des espèces minérales.

Les minéralisations localisées à l'interface entre le socle et la couverture sédimentaire sont appelées « gisements de discordance ». Les gisements encaissés dans des roches sédimentaires, dits stratiformes, sont les plus étudiés et notamment ceux de type Mississippi Vallée (MVT). Il s'agit très généralement de gisement de type plomb-zinc encaissés dans des carbonates, où la fluorite est présente en faible proportion, voire absente. Les gisements de métaux de base dans les carbonates constituent la famille de gisements dont la genèse est parmi la plus controversée (*Jébrak et Marcoux, 2008*).

Dans les années 50, l'importance des minéralisations de fluorite et de leurs cortèges de minéraux associés de la bordure sud du Bassin de Paris est découverte pour la première fois par Jean Lhégu et Andrée Lefavrais-Raymond grâce aux programmes du levé de la carte géologique de France et de l'inventaire des ressources minérales. Le Massif central et ses bordures renferme de grands volumes de minéralisations, largement étudiées par la suite notamment par les chercheurs d'Orléans et de Toulouse grâce à d'excellents affleurements (*Burnol et Lhégu, 1957 ; Combes, 1987 ; Lhégu et al., 1982 ; Munoz, et al., 1994, 1997, 1999 ; Scolari, 1966 ; Sizaret, 2003, 2004, 2009 ; Soulé de Lafont et Lhégu, 1980 ; Valette, 1983*). Le Massif du Morvan renferme à lui-seul 5.5 millions de tonnes de fluorite et des gisements de classe mondiale comme celui de Pierre-Perthuis (*Soulé de Lafont et Lhégu, 1980*). Plusieurs modèles de formation ont été proposés, notamment par *Joseph (1974) et Nigon (1988)* mais il existe néanmoins un certain nombre de lacunes dans ces modèles. Elles concernent la chronologie, les processus de transport et de dépôt et les chemins de percolation des fluides géologiques minéralisateurs.

Après des hypothèses de gisements synsédimentaires précurseurs attribuées à une grande majorité des dépôts stratiformes, un âge Crétacé inférieur a été établi par *Gigoux et al. (2015)* par

géochronologie Sm-Nd sur une génération de fluorite géodique, réfutant ainsi l'origine synsédimentaire. Cependant, cette première contrainte géochronologique ne concerne qu'une portion du volume de la minéralisation en fluor. De récentes études montrent que les contraintes temporelles obtenues sur une phase minérale ne représentent pas systématiquement l'âge d'un gisement, ce dernier pouvant être formé de manière polyphasée. En effet, la multiplication des méthodes radiochronologiques nous pousse à imaginer des systèmes plus complexes résultant de flux pulsatiles en réponse à des épisodes de circulation de fluides en lien ou non avec événements tectoniques variés et multiples (*Chi et al., 2018 ; Walter et al., 2018*).

De plus, un certain nombre de questions restent en suspens concernant les fluides minéralisateurs. Ces minéralisations sont localement très massives notamment en fluor et baryum et plusieurs modèles proposent différentes sources pour ces éléments. En effet concernant le fluor, *Nigon (1988)* suppose l'expulsion d'eaux connées provenant des argiles bariolées du Bassin de Paris quand *Gigoux (2015)* propose une origine plus profonde. Cependant, les conditions de transport de ces éléments dans les fluides minéralisateurs sont rarement contraintes. L'origine de certains éléments comme le chlore pourtant connu pour être un important agent complexant des cations métalliques dans les fluides crustaux (*Yardley, 2005*) n'est pas contrainte. Des paradoxes existent : les fluides minéralisateurs sont essentiellement définis comme salés (de 82 000 à 115 000 ppm de Cl en moyenne, *Gigoux et al., 2016*) mais une origine météorique est proposée pour ces fluides qui est une source quasiment dépourvue de chlore (0.1 à 2 ppm de Cl localement, *Delbart 2014*).

L'enjeu central de cette thèse est de préciser les sources, les conditions de transport, de dépôt et les interactions des fluides avec les roches encaissantes à l'interface socle-couverture pour proposer un modèle métallogénique des minéralisations à F-Ba.

## **2. Contexte économique de l'étude**

### **2.1 Les besoins en matières premières minérales**

Depuis le Néolithique, l'humanité évolue en développant ses connaissances sur les matières premières minérales. Depuis l'âge du bronze, elle exploite les minerais pour se défendre, pour se nourrir, pour produire de l'énergie et fabriquer des objets et structures qui font partie des éléments indispensables de son quotidien.

L'explosion des besoins en matière première minérale depuis la révolution industrielle est notamment liée aux transitions énergétiques puis numériques, et plus récemment à la mobilité électrique (*Figure 1.1*). Avec des associations d'éléments toujours plus complexes, l'Homme développe de nouvelles technologies nécessitant l'exploitation du sous-sol. L'ingénierie que l'Homme ne cesse de

faire évoluer lui permet d'accéder à des ressources qui lui étaient jusqu'alors inaccessibles (ressources trop profondes, trop peu concentrées).

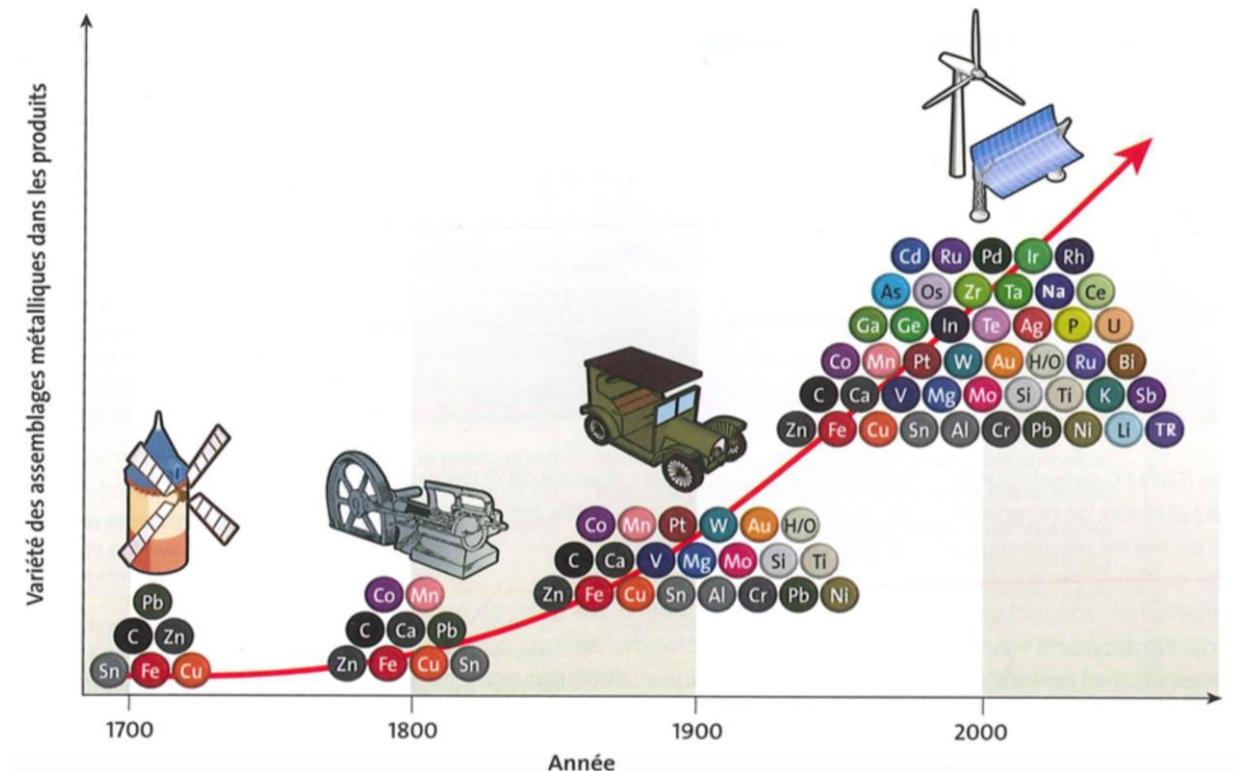


Figure 1.1 : Augmentation de la complexité des assemblages métalliques dans les technologies (d'après Reuter et Van Schaik, 2013).

## 2.2 Les exploitations en France

La France importe une grande partie des ressources minérales dont elle a besoin. Elle a cependant joué un rôle considérable dans l'économie de ces matières premières à certaines époques sur la scène internationale. Producteur incontournable au cours du XX<sup>ème</sup> siècle grâce à des volumes majeurs de certaines substances (or, tungstène, antimoine, fluorite-barite), la France a également exploité de façon moins dominante des gisements d'arsenic, d'uranium, de plomb-zinc, fer, étain etc. au cours de son histoire (Figure 1.2).

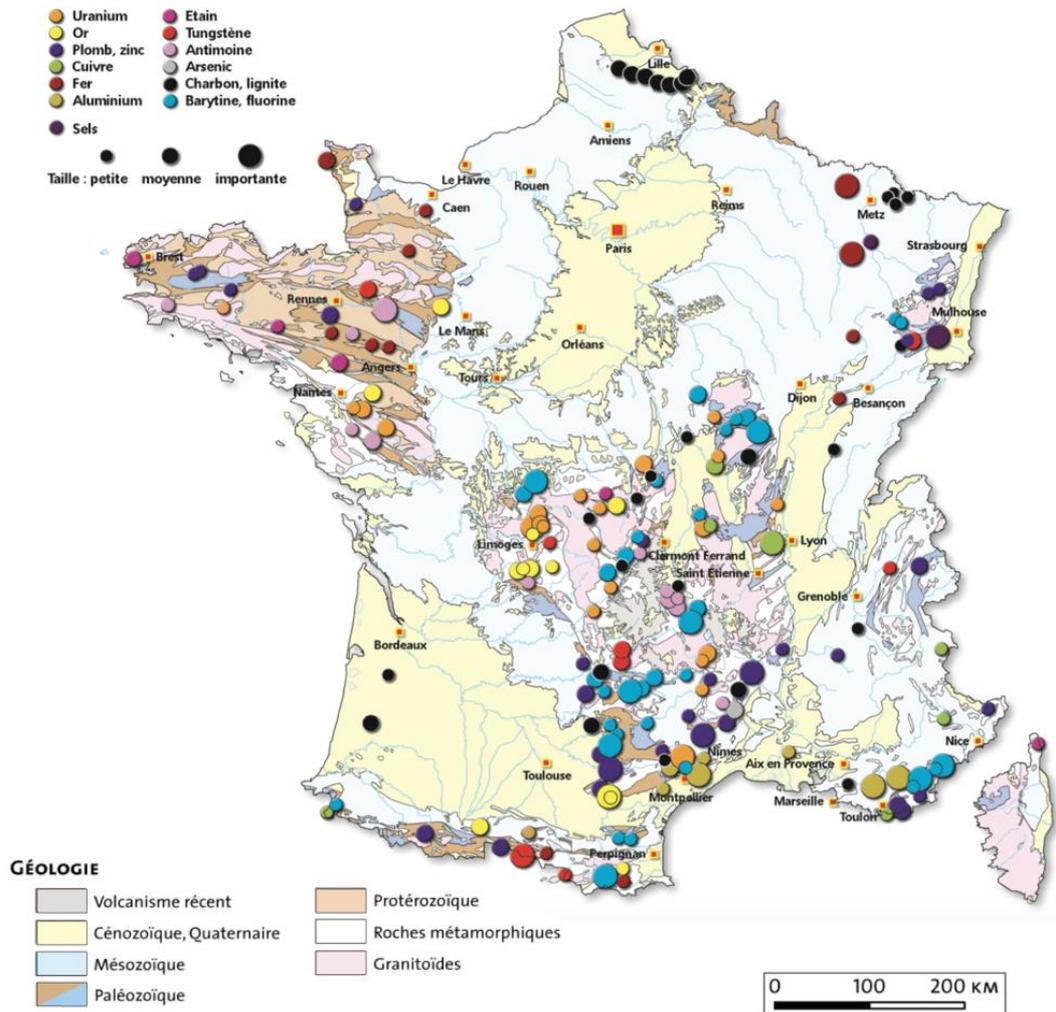


Figure 1.2 : Carte géologique simplifiée de la France métropolitaine représentant la répartition des principales mines anciennement exploitées (Charles et al., 2017 d'après le BRGM).

Bien que productrice, la France est essentiellement importatrice et se rend compte des menaces concernant l'approvisionnement en matières premières minérales consécutivement au premier choc pétrolier. L'État lance en 1975 un inventaire national des ressources minérales en France métropolitaine qui s'arrêta en 1992. Les objectifs étaient 1) d'estimer le potentiel national en certaines substances minérales et 2) d'inciter les opérateurs à lancer des prospections pour le valoriser, avec pour objectif de doubler, à terme, la production minière en métaux non ferreux (Bertrand et al., 2016). Ces travaux ont fourni un recensement détaillé bien qu'inachevé des ressources disponibles dans le sous-sol français (Figure 1.3). Ils ont amené à l'attribution de 61 permis exclusifs de recherches supplémentaires sur les 3144 concessions accordées pour l'exploitation de substances minérales et énergétiques (hydrocarbures compris). Il est notable que la totalité des concentrations minérales définies comme exploitables sont localisées dans le socle ou à l'interface entre le socle et la couverture sédimentaire.

## POTENTIEL MINIER DE LA MÉTROPOLE

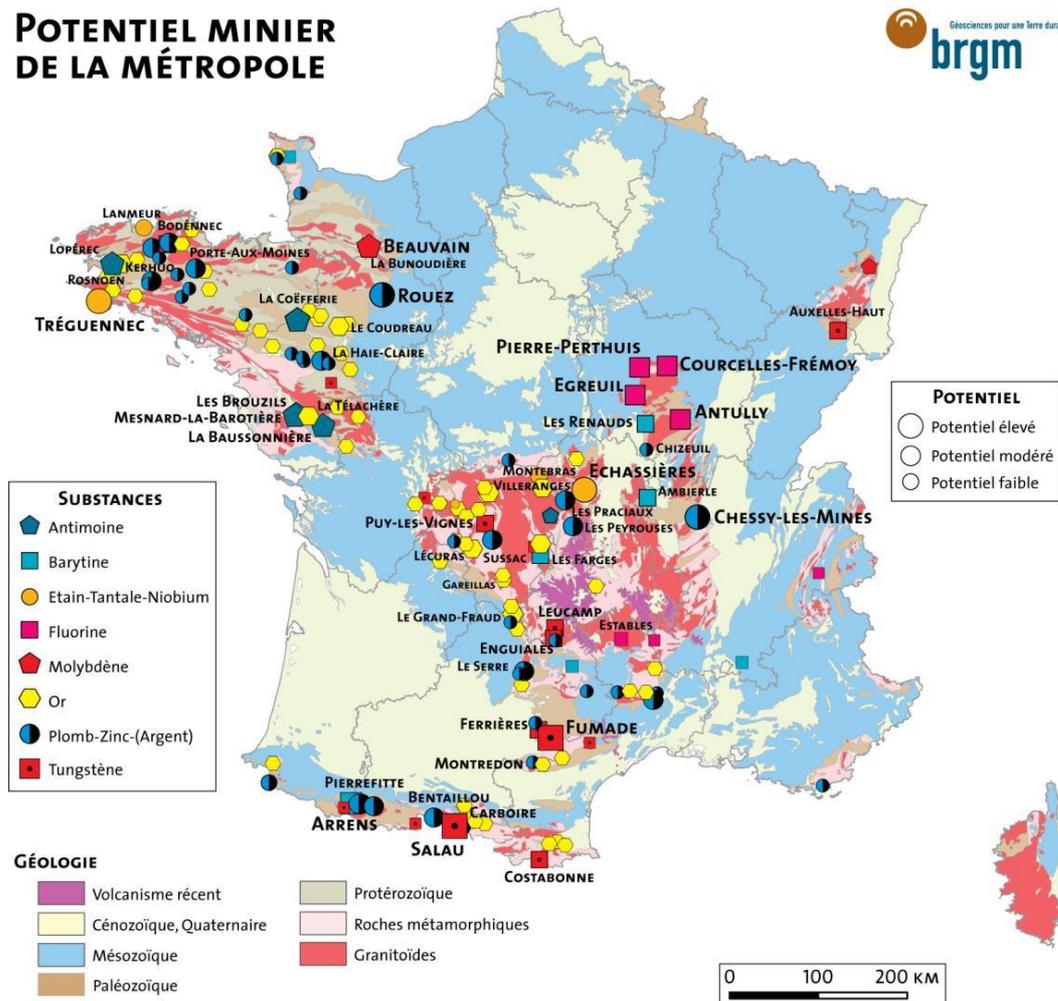


Figure 1.3 : Répartition des ressources minérales présentes dans le sous-sol de France métropolitaine sur fond de carte géologique simplifiée (BRGM).

La mise en place d'un projet minier est conditionnée au respect d'une succession d'étapes indispensables (Galín et al., 2017) :

- l'acquisition, le traitement et la diffusion de données géologiques, géochimiques à l'échelle régionale et l'identification de la zone à fort potentiel minéral,
- l'exploration multi-méthodes, multi-échelles de la ressource minière (en considérant l'étude des impacts environnementaux et sociaux),
- des études économiques et techniques permettant de définir la viabilité du projet, sa faisabilité et sa réhabilitation (ou reconversion) grâce à l'ensemble des paramètres techniques, économiques, environnementaux et sociaux,
- la définition détaillée de l'ingénierie nécessaire à la totalité de l'exploitation (de l'extraction à l'évacuation),
- la capacité de montage de financement nécessaire au projet minier,

-la définition des possibilités de réhabilitation et/ou reconversion du site après exploitation.

Toutes ces étapes sont soumises aux échanges entre plusieurs parties prenantes que sont les riverains, les élus locaux, les associations et ONG de protection de la nature, les services de l'État et l'opérateur minier dans le respect d'un cadre fiscal et législatif strict qui ne cesse d'évoluer.

Malgré un XX<sup>ème</sup> siècle marqué par une forte augmentation de la consommation en minerais, les activités minières en France sont extrêmement limitées. Le sel, la bauxite, l'étain, le tantale et le niobium sont les seuls minerais exploités aujourd'hui en France métropolitaine (Figure 1.4).

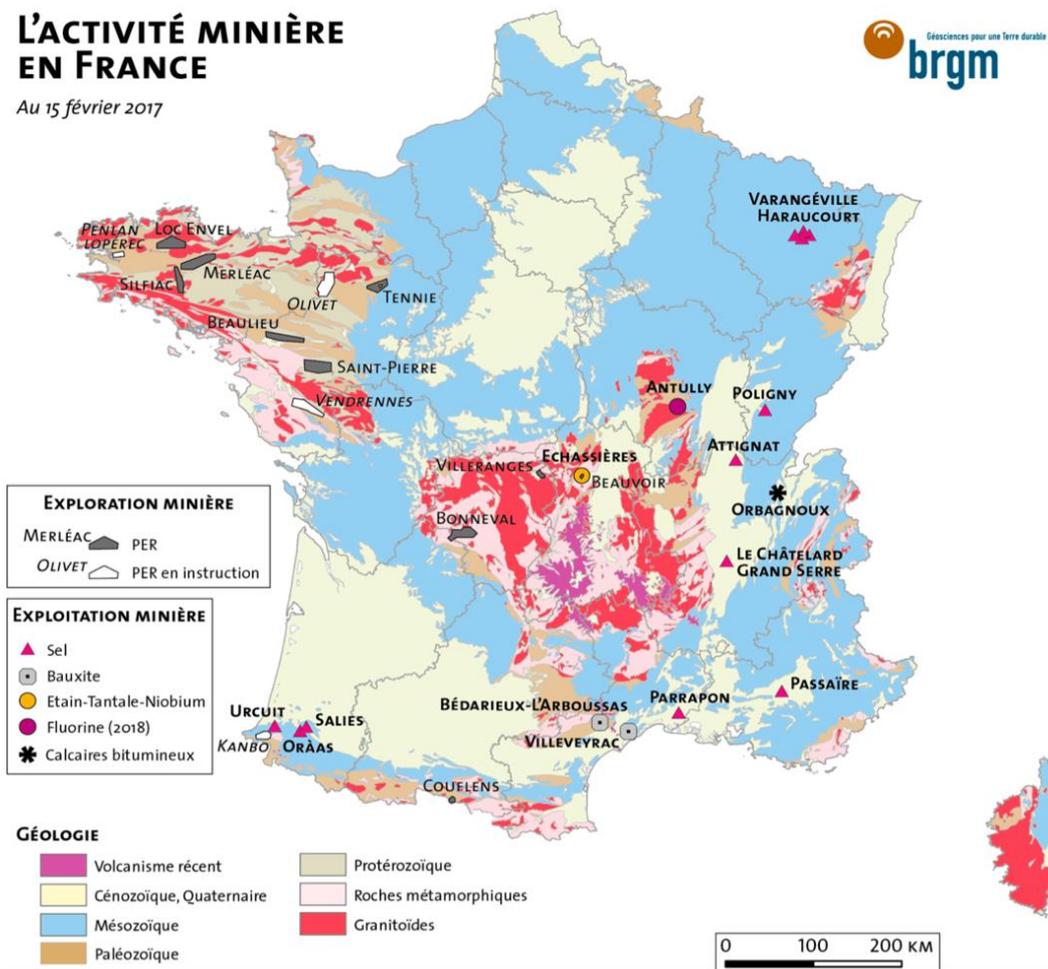


Figure 1.4 : Répartition des exploitations minières actives en France au 15/02/2017 sur fond de carte géologique simplifiée (d'après DGALN et BRGM, Charles et al., 2017). L'ouverture de la mine de fluorite sur le plateau d'Antully, initialement prévue en 2018, n'a finalement pas vu le jour.

Cependant, l'absence d'exploitation en ressources minérales sur le territoire et l'accroissement de leurs demandes pour les différents secteurs de l'activité industrielle notamment, rend certains pays européens, dont la France, en état de dépendance face aux pays exportateurs. La commission européenne a donc identifié en 2020 un ensemble de 30 ressources dites critiques (Figure 1.5) étant

donné leur risque d'approvisionnement (ressources disponibles, stabilité des pays exportateurs) et par leur importance économique (secteur industriel stratégique, volume nécessaire...) (COM (2020) 474 final de la commission Européenne, 2020). Elle en avait listé 14 en 2011, 20 en 2014 et 27 en 2017. Un regain d'intérêt est observé depuis quelques années en France avec de nouveaux permis exclusifs de recherches déposés pour des substances variées (antimoine, tungstène, or, plomb-zinc-cuivre et étain-tantale et niobium (Figure 1.4 ; Charles et al., 2017).

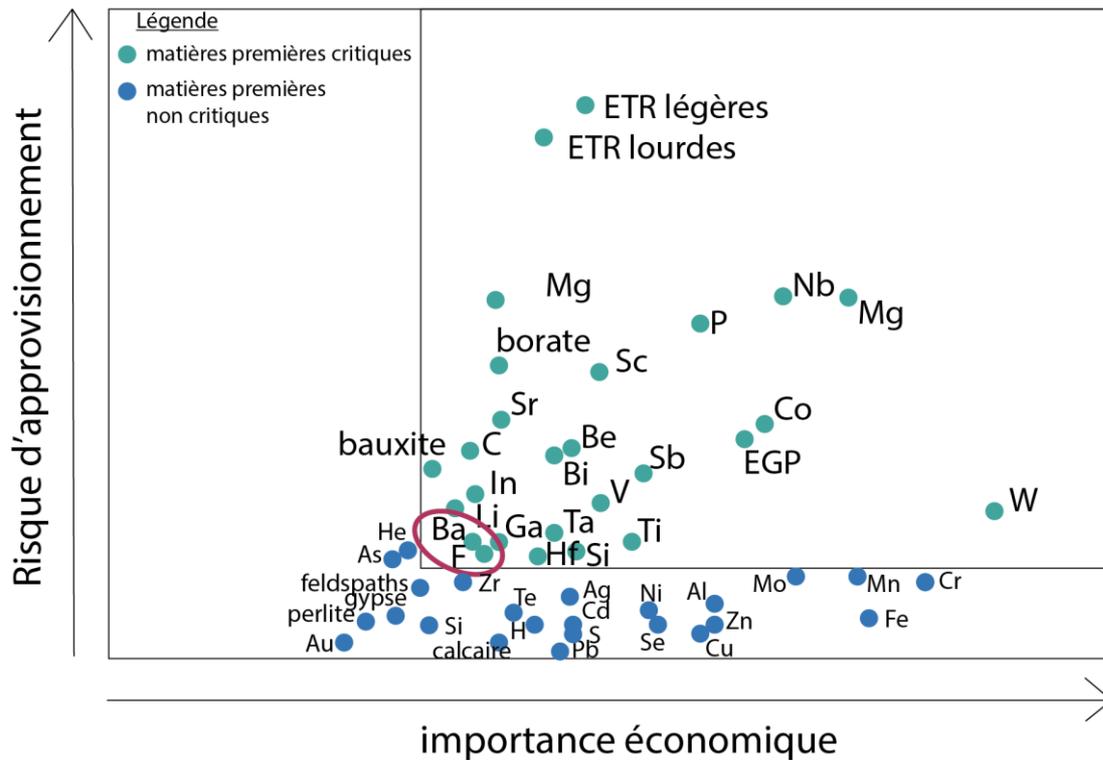


Figure 1.5 : Classification des matières premières minérales critiques pour l'Union Européenne selon leur importance économique et leur risque d'approvisionnement (modifié d'après le rapport de la Commission Européenne (2020). ETR : éléments des terres rares, EGP : éléments du groupe du platine.

Plus récemment, un appel à projets « métaux critiques » a été lancé dans le cadre du plan d'investissement France 2030 et à la suite de la remise au gouvernement du rapport Varin le 10/01/2022. Il a pour objectif de réduire la dépendance aux métaux critiques de l'industrie pour les politiques prioritaires de la France dans les champs industriels, environnementaux et climatiques. Ces études répétées montrent que la connaissance du sous-sol français et la compréhension des modèles métallogéniques sont un enjeu crucial pour l'économie européenne dans les années à venir.

## 2.3 La fluorite

La fluorite est un fluorure de calcium et de formule chimique idéale  $\text{CaF}_2$  cristallisant dans le système France. La France a été un important producteur par l'exploitation d'une soixantaine de sites sur son territoire et était le 7<sup>ème</sup> producteur mondial en 2003 avec 90 kt/an de qualités acides et métallurgiques (*USGS*) grâce aux mines de Chaillac (Indre), de Mont-Roc et du Moulinal (Tarn).

Ce minéral est essentiellement utilisé dans l'économie industrielle et son usage varie selon sa pureté :

- >97% de  $\text{CaF}_2$  (qualité dite acide) pour créer de l'acide fluorhydrique par réaction avec l'acide sulfurique, il est utilisé comme décapant des métaux ou dans le cycle de combustion nucléaire pour enrichir l'uranium.
- De 85% à 95% (qualité métallurgique) pour aider à baisser le point de fusion de matières premières utilisées dans la production de l'acier. Aide pour éliminer les impuretés et dans la production d'aluminium.
- De 60 à 85% (qualité céramique et verrerie) pour opacifier le verre, l'émail et les ustensiles de cuisine. Il est également utilisé dans la fabrication des lentilles d'astronomie et des objectifs photographiques pour limiter les aberrations chromatiques.

De façon plus anecdotique, la fluorite est utilisée de façon ornementale pour des objets, des bijoux ou encore pour la construction dont les plus remarquables ouvrages sont les balcons surplombant le grand escalier de l'opéra Garnier de Paris ornés par 189 colonnettes monolithiques au vert profond fabriquées avec des matériaux extraits de la mine de Voltennes (sud-est du Morvan ; *Chermette, 1982*).

Ce minéral a été classé par la commission européenne comme minéral à criticité élevée puisqu'il est très important pour l'Europe et à fort risque d'approvisionnement (*Figure 1.5*). En effet, 84% des 6,62 millions de tonnes de fluorite extraites chaque année dans le monde sont produites par trois nations que sont la Chine (58%), le Mexique (16%) et la Mongolie (10%). L'Union Européenne importe 586 000 tonnes de fluorite par an (*Figure 1.6*) essentiellement au Mexique (85%) mais également à la Chine (7%) et au Pakistan (5%). Cependant, les nombreuses concentrations identifiées de fluorite, en particulier dans le nord du Massif central (*Soulé de Lafont et Lhégu, 1980*), font de la France le 6<sup>ème</sup> pays en termes de ressources disponibles au monde (avec 5,5 millions de tonnes aux bordures du massif cristallin du Morvan).

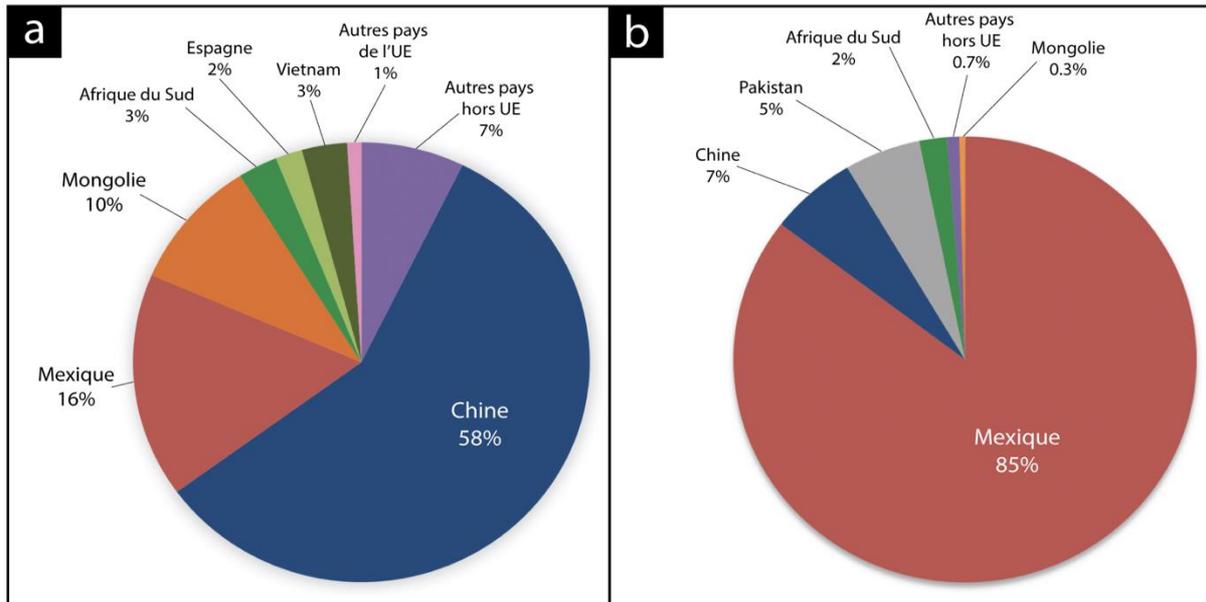


Figure 1.6 : Répartition a) des productions mondiales de fluorite (source USGS, 2019) et b) des importations européennes de fluorite par producteurs (source Wits Mining Institute de Johannesburg, 2019).

## 2.4 La barite

La barite est un sulfate de baryum de formule chimique idéale  $BaSO_4$ . Elle cristallise dans le système orthorhombique mais forme des amas de taille et géométrie très variées (globulaire, fibreuses ou lamellaires).

Ce minéral est essentiellement utilisé dans l'économie industrielle :

- 80 % de la production mondiale sert comme additif dans l'élaboration de boue de forages dans l'industrie pétrolière pour densifier les fluides, alléger le poids du train de tige et éviter les fuites de gaz (Marteau et al., 2014),
- 10% comme minéral de charge dans la fabrication du papier, des peintures, des plastiques et du caoutchouc (le marché automobile en est le principal consommateur pour la fabrication de produits insonorisant (tapis et caisses d'habitacle) mais aussi les plaquettes de frein,
- 10% dans la chimie du baryum avec de très nombreuses applications (traitement des métaux, verres spéciaux, épuration des eaux industrielles, pyrotechnie, photographie etc...).

De façon plus anecdotique en termes de volume mais crucial en termes d'application, la barite sert à la fabrication de bétons lourds utilisés comme ouvrages pour protéger des radiations. Enfin, la confection de solutions barytées comme agents de contraste aux rayons X favorise la qualité de l'imagerie médicale. Ce minéral a été classé depuis 2017 par la commission européenne comme minéral à criticité élevée puisqu'il a de multiples applications et est à fort risque d'approvisionnement. Trois nations se partagent les deux tiers de la production mondiale, à savoir la Chine (31%), l'Inde (22%) et le Maroc (12%). L'Union

Européenne importe 535 400 tonnes de barite par an (Figure 1. 7) et 88% des 8,37 millions de tonnes de barite extraites chaque année dans le monde sont produites par deux nations que sont la Chine (50%), et le Maroc (38%).

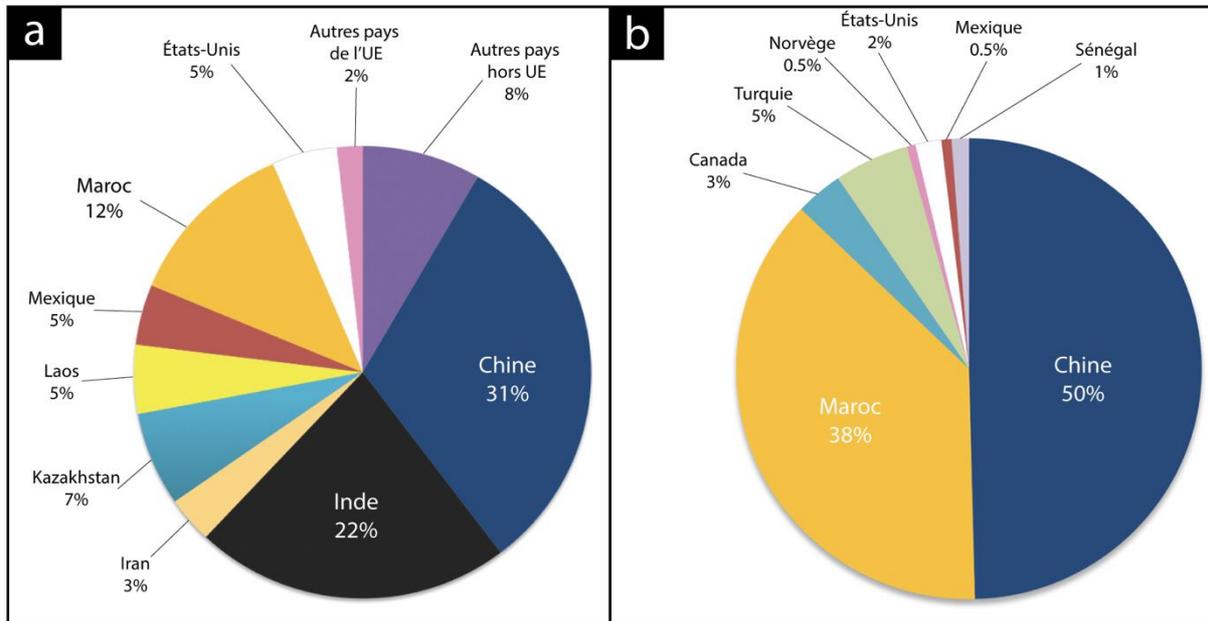


Figure 1.7 : Répartition selon les producteurs de barite a) de l'extraction mondiale (source USGS, 2019) et b) des importations européennes (source WITS, 2019).

### 3. Les gisements dans la croûte superficielle

De toutes tailles, de toutes natures et de toutes morphologies, les gîtes minéraux sont des objets d'étude aussi différents que nombreux. Néanmoins, et depuis au moins l'époque égyptienne, l'humanité distingue et classe les gisements de façon pragmatique et descriptive. Différentes classifications ont été proposées depuis les travaux de *Georg Bauer (1556)* qui présente le premier traité sur l'étude génétique et naturaliste des gîtes minéraux « *De Re Metallica* ». Au XVII<sup>ème</sup> siècle, deux théories s'affrontent, la « plutonienne » défendue par James Hutton et la « neptunienne » défendue par Abraham Gottlob Werner. Toutes deux s'inspirent des divinités romaines pour définir la provenance des roches et des concentrations minérales, de Pluton le dieu des enfers (roches ignées) et de Neptune, le dieu de la mer. Plus tard, grâce à l'avènement de la géologie moderne, une classification est proposée par *Lindgren (1933)* qui s'appuie sur les températures de formations avec 1) les gisements à basse température « épithermaux » comprises entre 50 et 200°C, 2) les gisements à moyennes températures « mésothermaux » (200-300°C) et 3) les gisements « hypothermaux » à températures élevées (>300°C).

Également, les gisements sont parfois séparés en deux domaines d'étude (endogène *versus* exogène) évoquant des profondeurs de formations et des processus distincts (*Figure 1.1*). Les études métallogéniques montrent que les ressources minérales sont parfois un mélange entre ces deux origines. Connaître les mécanismes responsables de la formation des gisements facilite la découverte de gîtes similaires et permet à l'Homme de prédire la localisation et la nature d'autres gisements, ce qui lui confère un avantage économique et politique capital. En ce sens, les gisements représentent de formidables archives pour la compréhension du système Terre.

### 3.1. Les fluides : principaux acteurs des gisements

#### 3.1.1 La croûte terrestre : zone préférentielle d'échanges des fluides

Couche superficielle solide de la Terre, la croûte est une zone soumise à de nombreux transferts de matières et d'énergie. Avec une épaisseur de 5 km pour la croûte océanique, de 30 km pour une croûte continentale « normale », de 70 km pour une croûte continentale dans une chaîne de montage. La croûte terrestre est le lieu d'interactions entre des composants fluides et solides présentant des compositions chimiques et des caractéristiques physiques très diverses (*Figure 1.1*). Ces interactions entre fluides et/ou roches sont souvent liées à des processus géodynamiques qui affectent la croûte terrestre en réponse à des contraintes mécaniques importantes dues à la tectonique des plaques et qui amènent à la formation de nombreuses concentrations minérales.

La présence d'eau est critique pour le transport des espèces en solution et la formation des ressources qui composent les gisements. Les grands types de fluides identifiés dans l'ensemble de la croûte terrestre présentant des compositions chimiques distinctes sont divisés en sept catégories (*Figure 1.8, Cathelineau et al., 2011*) :

- les eaux météoriques dites de « recharge » percolant depuis la surface à partir d'aquifères superficiels,
- l'eau de mer piégée dans l'espace poral des sédiments,
- l'eau de mer évaporée, formée par certaines conditions climatiques et/ou géomorphologiques ou piégée dans des minéraux évaporitiques,
- les fluides de bassins multiples dérivés de l'eau de mer,
- les fluides magmatiques ou les liquides résiduels formés lors de la cristallisation de magmas,
- les fluides métamorphiques, en équilibre avec les roches encaissantes,
- les fluides profonds (mantelliques).

Ces fluides se situent en partie dans les bassins sédimentaires progressivement enfouis au cours de leur histoire où des fluides provenant de différents réservoirs de la lithosphère peuvent y interagir pour

former des gisements. Ces phénomènes de circulations de fluides sont englobés dans le terme « hydrothermalisme » qui regroupe alors tous les mécanismes de transport et dépôt de minerais dans tous les environnements géologiques sans distinction. Les fluides hydrothermaux seront définis durant tout ce manuscrit comme des fluides en déséquilibre thermique avec les roches encaissantes. Ces fluides sont au moins 10 °C plus chauds que les roches à travers lesquelles ils circulent.

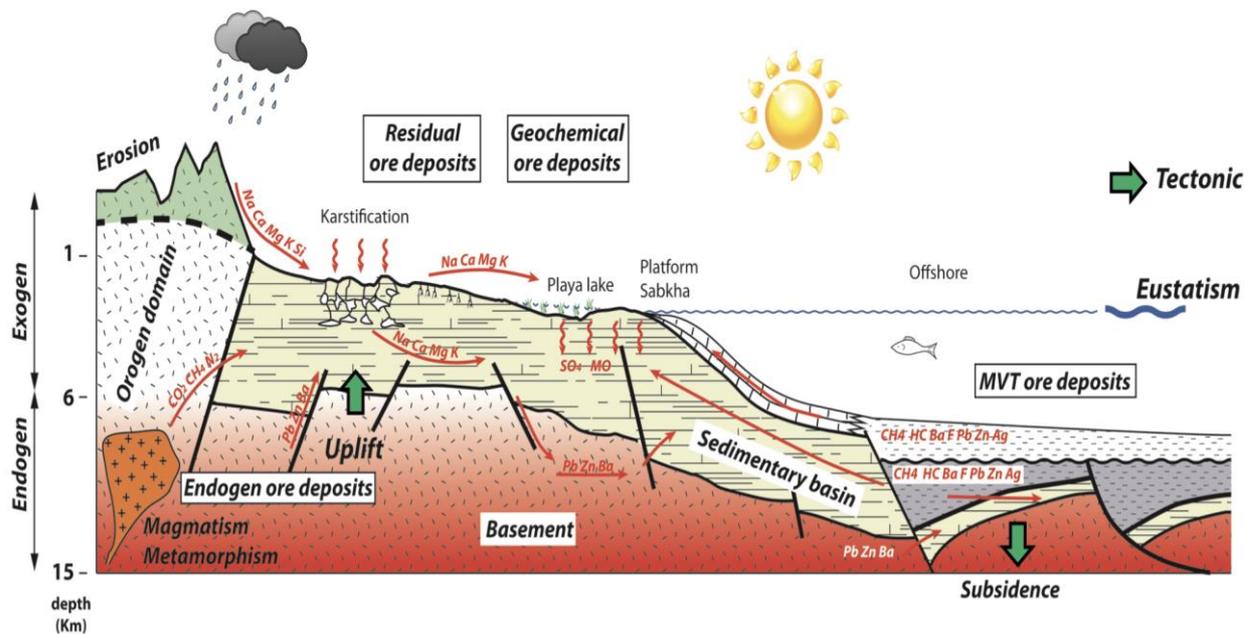


Figure 1.8 : Compositions des principaux fluides circulant entre les différents réservoirs de la croûte terrestre (Laurent, 2015 ; modifié d'après Cathelineau et al., 2011). Cependant le chlore ne figure pas alors qu'il apparaît critique pour le transport des métaux.

### 3.1.2 Les circulations de fluides dans les bassins sédimentaires

Les fluides qui percolent dans les bassins sédimentaires sont initialement marins ou météoriques et vont être piégés dans les sédiments lors de leur enfouissement pour former les eaux dites connées (Bath and Edmunds, 1981 ; Brown, 1957 ; Nigon, 1988 ; Wiltschko et al., 2009). Cependant, une multitude de fluides peut percoler dans les bassins sédimentaires, les fluides dominants dans les premiers kilomètres de la lithosphère sont les fluides météoriques dits « de recharge » faiblement salés. La salinité des fluides dans les bassins indique une très grande gamme de valeurs. Ces sels proviennent essentiellement de l'eau de mer, des eaux dérivées de son évaporation ou encore de l'eau piégée dans les minéraux évaporitiques ou les minéraux hydratés comme les argiles (Cathelineau et al., 2011). Leurs circulations peuvent s'effectuer horizontalement grâce aux biseaux stratigraphiques et verticalement entre les zones perméables. Les failles peuvent également jouer un rôle de drains qui facilitent la communication entre les différents compartiments du bassin ou à l'inverse un rôle de barrière entre les aquifères. Ces fluides peuvent résider dans les différents aquifères pendant des durées longues

(plusieurs centaines de millions d'années) et migrer sur des distances importantes (centaines de kilomètres) sous l'action de différentes contraintes mécaniques ou par gradient de densité (*Jébrak et Marcoux, 2008*). L'action de ces fluides n'est donc pas limitée au bassin mais peut également affecter le socle.

### 3.1.3 Les gisements hydrothermaux à la discordance socle-couverture

Parmi le grand nombre de types de minerais existants, certains sont moins étudiés notamment par la complexité d'obtenir des contraintes chronologiques et par la difficulté d'accessibilité. Les gisements dits de discordance, c'est-à-dire situés à l'interface entre le socle et la couverture sédimentaire, sont souvent moins appréhendables car habituellement situés en profondeur et étudiés principalement par des forages qui ne sont toujours qu'une petite représentation du gisement. La particularité de ces gisements dits « de discordance » est qu'ils sont situés à des profondeurs actuelles comprises entre la surface et jusqu'à quelques kilomètres. Deux types de fluides sont classiquement évoqués dans ces contextes géodynamiques 1) des fluides à faibles teneurs en sels dits « de recharge » et 2) des saumures résultantes de l'évaporation de l'eau de mer, expulsées lors d'évènements géodynamiques compressifs ou distensifs majeurs et qui ont percolé profondément à travers le socle. Ces saumures ont notamment le potentiel pour mobiliser et transporter les métaux (*Wilkinson et al., 2009*). Ainsi, pour la genèse de minerais dans des contextes géologiques de discordance, mais dont la nature des minéralisations est très différente, les modèles métallogéniques proposés impliquent des processus géologiques et géochimiques relativement similaires (*Boiron et al., 2010*).

Cependant, les modèles métallogéniques des gisements de discordance et d'autant plus ceux formés à basse température sont encore débattus et équivoques. Le calendrier absolu de la circulation des fluides, les moteurs qui contrôlent leur migration, le contrôle exercé par la tectonique régionale dans la mobilisation et le piégeage des fluides sont tout autant de questions qui sont sujets à controverse. Il existe cependant un certain nombre d'outils disponibles pour l'étude des gisements comme les radiochronomètres basés sur la décroissance radioactive d'éléments piégés lors de la cristallisation pour obtenir un ou plusieurs âges, ou encore les éléments des terres rares, les compositions chimiques et isotopiques de l'eau piégée en inclusion dans les minéraux authigènes pour obtenir des indices sur la source des fluides et leurs interactions avec les roches encaissantes.

#### 3.1.3.1 Les gisements SEDEX (Pb-Zn)

Les gisements de type SEDEX (pour système sédimentaire exhalatif) présentent des minéralisations encaissées dans des roches clastiques (« Broken Hill ») ou carbonatées (« Irish-Type ») associées à un volcanisme discret ou absent dans un contexte de rift intracontinental ou de marge

continentale (*Carne et Cathro, 1982 ; Large, 1980*). Les minéralisations sont riches en Pb, Zn, Cu, Ag et Ba et stratiformes. Elles sont parfois épigénétiques pour les gisements de type irlandais (inférieur à 5 Ma ; *Jebrak and Marcoux, 2008*).

Les modèles évoqués pour ces gisements impliquent une eau de mer évaporée qui percole à travers le socle pour s'enrichir en métaux, K et Ca par interactions fluide-roche (*Banks et al., 2002 ; Blakeman et al., 2002*) à des profondeurs comprises entre 5 et 10 km (*Russel, 1978 ; Boiron et al., 2010*). Cependant des études montrent que plusieurs sources peuvent être à l'origine d'un tonnage aussi important en plomb : le socle mais également des sédiments détritiques du bassin (*Gigon et al., 2020*). En plus des conditions de pression-température et de la salinité du fluide, la nature réduite des fluides est un des facteurs à l'origine du transport d'éléments économiques comme l'or, l'étain ou le baryum contrairement aux fluides oxydés qui peuvent transporter de l'argent en solution (*Cooke et al., 2000 ; Leach et al., 2010*).

Les modèles impliquent également des saumures superficielles riches en H<sub>2</sub>S formées par l'activité bactérienne dans des zones fracturées à la discordance socle-couverture (*Blakeman et al. 2002 ; Wilkinson et al. 2005*). L'accent est mis sur le rôle des zones de rift et du régime extensif local dans l'écoulement. La convection thermo-haline est proposée comme principal moteur du mouvement des fluides.

### 3.1.3.2 Les gisements d'uranium liés à la discordance

*Cuney et al. (2021)* proposent une nouvelle classification pour les gisements d'uranium et indiquent que ces gisements peuvent se former dans de nombreux contextes géologiques avec des gammes de température et de salinité extrêmement variées (de 10 à 750°C et de 0 à 35 wt% eq. NaCl). Cependant, concernant les gisements d'uranium liés à une discordance entre le socle et la couverture sédimentaire, de nombreuses études font consensus sur le modèle métallogénique associé.

Ces gisements d'uranium étudiés sont majoritairement situés dans le bassin d'Athabasca (Canada), le bassin de Franceville (Gabon) et les bassins de McArthur et de Kombolgje (Australie). Ces gisements se trouvent à proximité de l'interface entre le socle métamorphique archéen à protérozoïque inférieur et la couverture sédimentaire gréseuse protérozoïque (*Kyser and Cuney, 2008*).

Les études pluridisciplinaires menées sur les gisements discordants du bassin d'Athabasca (Canada) impliquent (notamment grâce à la microthermométrie) la participation de deux saumures très salées, jusqu'à 10 fois la salinité de l'eau de mer (*Pagel 1975 ; Pagel and Jaffrezic 1977 ; Derome et al. 2005 ; Richard et al. 2010*). Ces saumures sont fortement liées à des interactions fluide-roche dans le socle qui sont à l'origine de la transition entre une saumure initiale majoritairement sodique à une saumure secondaire calcique et à la réduction des solutions. Les saumures percolent profondément à travers un

socle fracturé ce qui permet de larges phénomènes de lixiviation et un enrichissement majeur en métaux dissous (*Mercadier 2008*).

Les résultats des études menées en Australie dans le bassin du Ranger et de Kombolgie impliquent la participation de deux saumures très similaires à celles évoquées dans le bassin d'Athabasca (Canada) bien que moins salées (*Derome et al., 2003, 2007 ; Durak, 1983, Gigon et al., 2019*). Les modèles proposés pour les gisements d'uranium dans le bassin de Kombolgie font appel à un troisième fluide faiblement salé (*Derome, 2002*) intervenant dans des processus de mélange avec les saumures salées et étant à l'origine des minéralisations.

Au Gabon, le bassin de Franceville présente des minéralisations en uranium également dans des réservoirs gréseux (*Mathieu et al., 1999*). Ces concentrations sont le résultat d'un mélange entre des eaux météoriques qui ont lessivé les minéraux accessoires du réservoir avec des saumures profondes expulsées latéralement lors de l'enfouissement du bassin qui rencontrent finalement des fluides riches en hydrocarbures en surpression (*Mathieu et al., 2000*).

### **3.1.3.3 Les gisements de type Mississippi Valley (Pb-Zn-Cu)**

Les gisements définis comme *Mississippi Valley Type* (MVT) présentent des concentrations importantes de plomb et zinc dans des roches encaissantes carbonatées, accompagnées de fluorite et/ou barite, pyrite, chalcopryrite (*Jemmali et al., 2017 ; Leach et al., 2006 ; Sanchez et al., 2009 ; Tritlla et al., 2006*). Les dépôts MVT sont ainsi nommés car les plus grands et les plus étudiés des districts à Pb-Zn sont situés dans le bassin de drainage de la rivière Mississippi. *Anderson (1978)* puis *Anderson and Macqueen (1982)* listent les premiers paramètres géologiques à considérer pour la prédiction des gisements MVT. Le contexte de roches carbonatées dans un grand et profond bassin sédimentaire reposant en discordance nette sur un socle présente l'avantage de créer plus facilement des structures karstiques et des brèches et donc la mise en place de gisements épigénétiques. Les gisements MVT qui sont les gisements les plus courants (*Leach et al., 2005*) se forment à partir de fluides dont le pH ne permet pas le transport des métaux et du soufre réduit simultanément, ce qui implique un second fluide porteur du soufre dissous (*Sverjensky, 1984 ; Anderson and Garven, 1987*). La présence de niveaux évaporitiques et dolomitiques proches ainsi que des cavités préexistantes dans les roches encaissantes (*Choquette and Pray, 1970 ; Callahan, 1967*) et/ou des figures de dissolution facilitent les circulations de fluides. Enfin, la présence de matière organique et de fronts carbonatés (*Taylor et al., 1975*) favoriserait la précipitation des espèces grâce à la présence d'H<sub>2</sub>S et d'espaces ouverts. Les gisements MVT peuvent couvrir des centaines de kilomètres carrés et se trouvent dans la plupart des grands bassins sédimentaires. Ils se situent plus précisément sur les bordures des bassins à de faibles profondeurs (de quelques centaines de mètre à un kilomètre ; *Anderson and Macqueen, 1982*) et sont spatialement liés à

la stratification ou aux strates, c'est-à-dire de type « stratabound ». Les études des inclusions fluides de ces gisements ont permis de contraindre deux paramètres importants concernant leur mise en place (Roeder, 1967, 1976 ; Basuki and Spooner, 2002 ; Leach et al., 2005b). Tout d'abord, des saumures très salées jusqu'à dix fois la salinité de l'eau de mer contribuent au transport du plomb et le zinc simultanément (Sverjensky et al., 1979) ou séparément en solution à l'origine des dépôts. Puis, des températures de cristallisation relativement faibles allant de 80 à 150 °C et jusqu'à 250 °C (Basuki and Spooner, 2002 ; Leach et al., 2005b) mais supérieures aux températures de l'encaissant associées à un gradient géothermique local moyen (White, 1974 ; Macqueen, 1976) ont été mises en évidence.

#### **3.1.3.4 Quelles différences entre ces classifications ?**

Tous les types de gisement exposés précédemment évoquent cependant les mêmes types de processus. Boiron et al. (2010) proposent un modèle métallogénique général mettant en évidence de grandes similarités dans les modèles de formation encaissés dans les carbonates à la limite socle-couverture (Figure 1.9).

Ils indiquent qu'une couche d'évaporites située parmi les premières formations sédimentaires au-dessus de la discordance ou plus éloignée latéralement fournit un réservoir direct de saumures pour le système métallogénique.

La fracturation du socle jusqu'à plusieurs kilomètres de profondeur est un second paramètre majeur pour la circulation des saumures et leur interaction avec les roches hôtes. Elles s'infiltrent dans les roches encaissantes via la réactivation des failles ou la microperméabilité.

La convection thermique est un facteur favorisant la percolation de saumures ou de fluides de recharge à grande échelle intervenant comme agent de dilution au niveau de la discordance socle-couverture ou le long des failles majeures.

L'absence d'homogénéité dans la composition de la saumure implique un apport pulsatoire de fluide dans le système avec des origines variées.

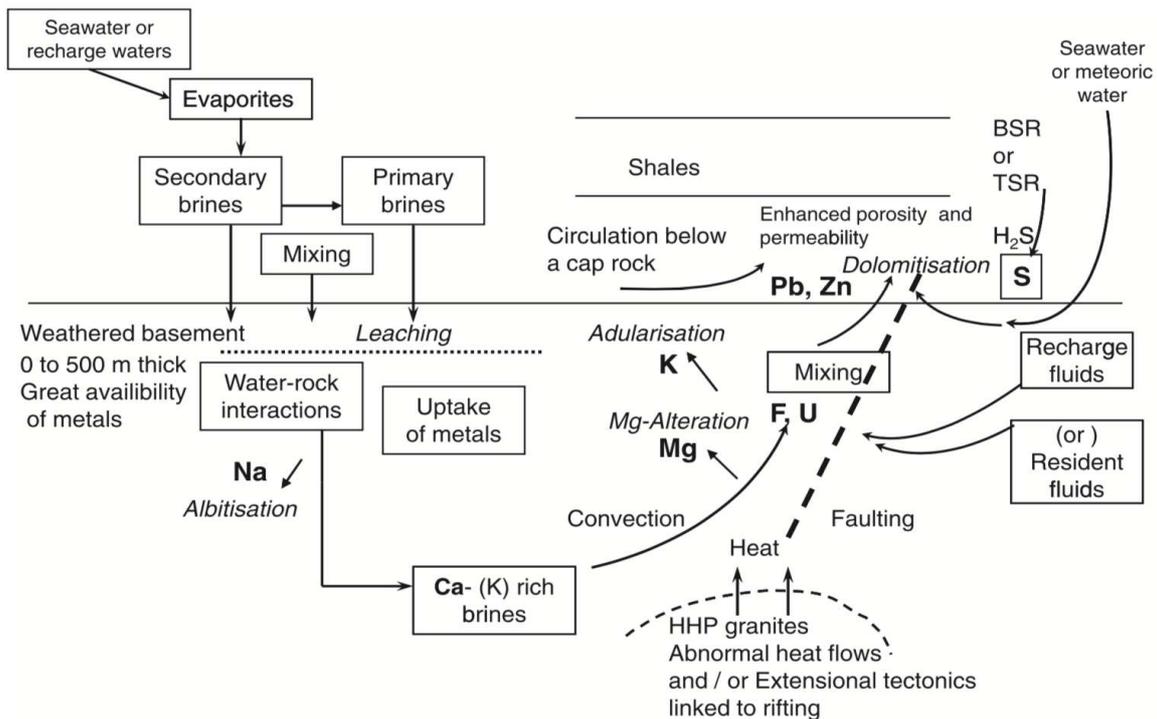


Figure 1.9 : Modèle conceptuel général pour la formation des dépôts du socle et ceux enrichis dans des carbonates à proximité de la discordance entre le socle et le bassin sédimentaire (Boiron et al., 2010).

Kesler (2005) propose une étude comparative entre les gisements MVT, les grands gisements d'uranium et les gisements SEDEX (Figure 1.10). Il indique que les gisements SEDEX présentent des températures plus élevées (200-400°C) et des salinités plus faibles (proche de celle de l'eau de mer) que les gisements MVT et d'uranium. La différence de température est supposée être associée au plus petit volume de socle à l'origine des gisements SEDEX mais n'explique pas leur salinité.

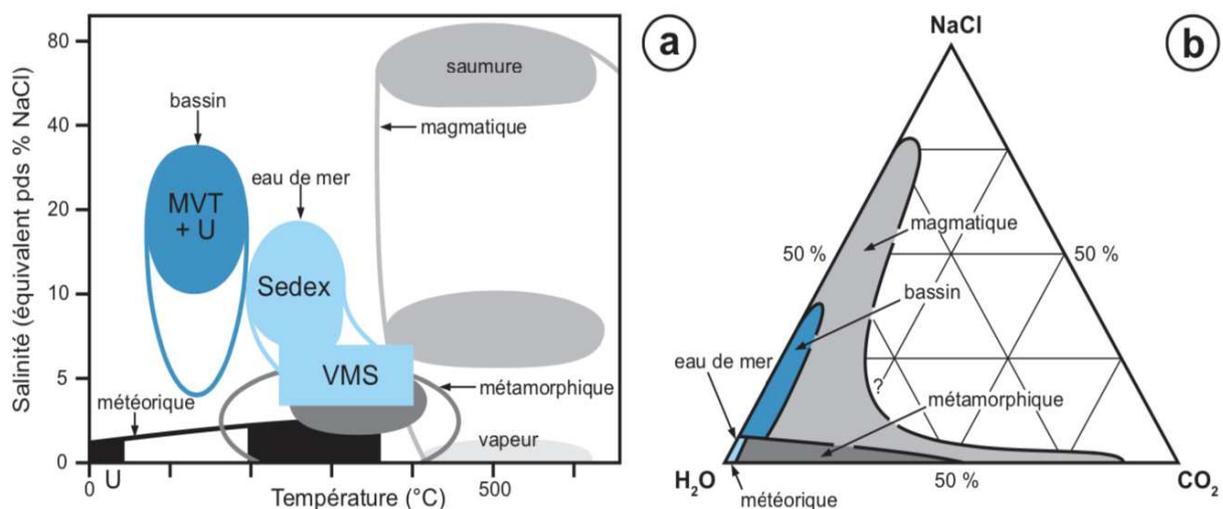


Figure 1.10 : Compositions des fluides minéralisateurs évoqués dans différents types de gisements liés aux bassins sédimentaires. a) salinité et température des fluides hydrothermaux (encadré plein : composition les plus fréquentes), b) diagramme ternaire NaCl-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> (Kesler, 2005). MVT : Mississippi Valley Type, Sedex : système sédimentaire exhalatif, VMS : Volcanogenic massive sulfide ore et U : Uranium.

En se basant sur la compilation de nombreuses données géochimiques sur des fluides provenant de tous types de contextes géologiques, *Yardley (2005)* montre que plus les fluides sont chauds, plus ils sont riches en métaux dissous. De même plus les fluides minéralisateurs sont salés plus les gisements présentent d'importants tonnages de métaux. La température et la concentration totale de sels dissous du fluide apparaissent comme deux paramètres indépendants mais majeurs dans la teneur en métaux des fluides profonds (*Figure 1.11 ; Hanor, 1994 ; Yardley, 2005*).

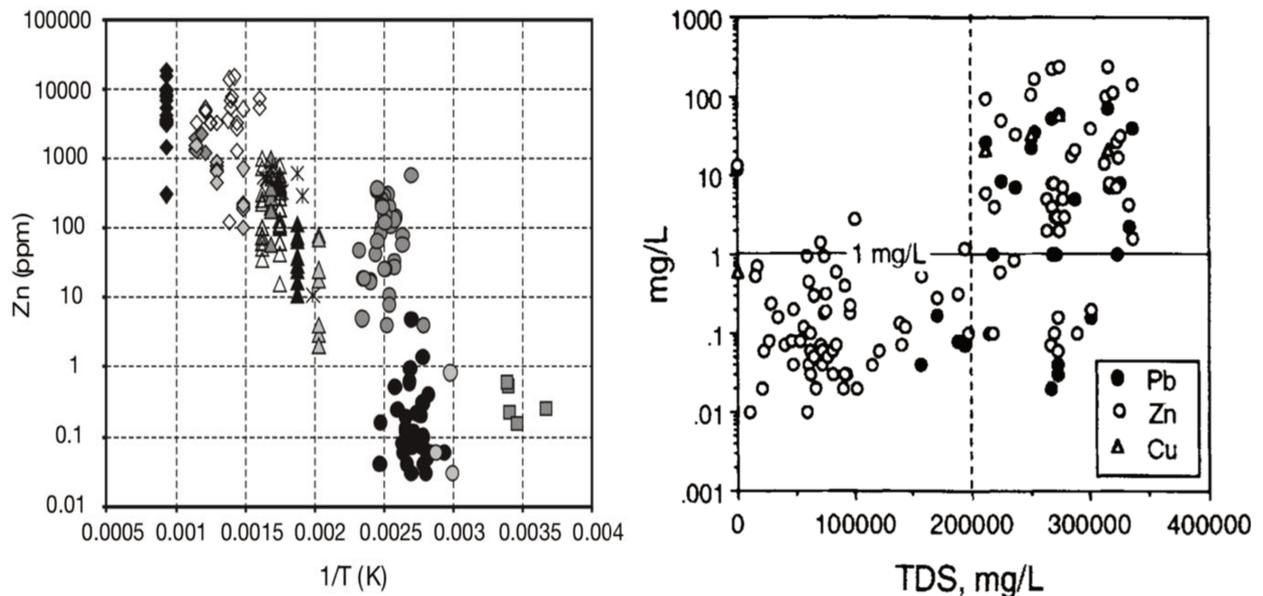


Figure 1. 11 : a) Variation de la concentration en Zn dans les fluides crustaux en fonction de la température (*Yardley, 2005* et références associées) et b) Variation de la concentration en Pb, Zn et Cu en fonction de la concentration totale de sels dissous (*Hanor, 1994*).

### 3.2. Et les gisements à F-Ba ?

Les gisements à F-Ba sont retrouvés dans de nombreux contextes géologiques sur Terre que ce soit dans les bassins sédimentaires ou dans les socles. Ces gisements se présentent sous des structures variées et sont essentiellement 1) liés à la stratification, 2) liés à l'interface socle-couverture et 3) sous forme de filons dans des roches encaissantes du socle. Les caractéristiques physico-chimiques des fluides à l'origine des gisements à F-Ba ainsi que les conditions lithologiques seront exposées plus en détails dans la suite de ce chapitre.

Parmi la multitude d'indices minéralisés à F-Ba connus notamment en Europe de l'Ouest, une très faible proportion a été datée par différents radiochronomètres directement appliqués à la fluorite (*Figure 1.5 ; Galindo et al., 1994 ; Gigoux et al., 2015 ; Munoz et al., 2005 ; Ostendorf et al., 2019 ; Piqué et al., 2008 ; Sanchez et al., 2010 ; Subias et al., 2015 ; Walter et al., 2018 ; Wolff et al., 2015*). En effet, la majorité des gisements à F-Ba datés ne l'est que par des phases minérales co-précipitées comme des

adulaires ou des argiles (Baubron *et al.*, 1980 ; Joseph, 1973 ; Marcoux *et al.*, 1990). Ces minéralisations à F-Ba ont été pour la plupart associées aux phénomènes d'extension liés à l'ouverture de l'océan Atlantique et du golfe de Gascogne (Marignac and Cuney, 1999 ; Boiron *et al.*, 2010) avec cependant un décalage temporel proportionnel à la distance de la zone de déformation et la propagation du champ de contrainte du rift (Burisch *et al.*, 2022). La Figure 1.12 recense les âges géochronologiques obtenus directement sur la fluorite et démontre que l'étude des gisements à F-Ba est confrontée à un certain nombre de challenges autant méthodologiques que conceptuels qui sont présentés dans la suite de ce chapitre.

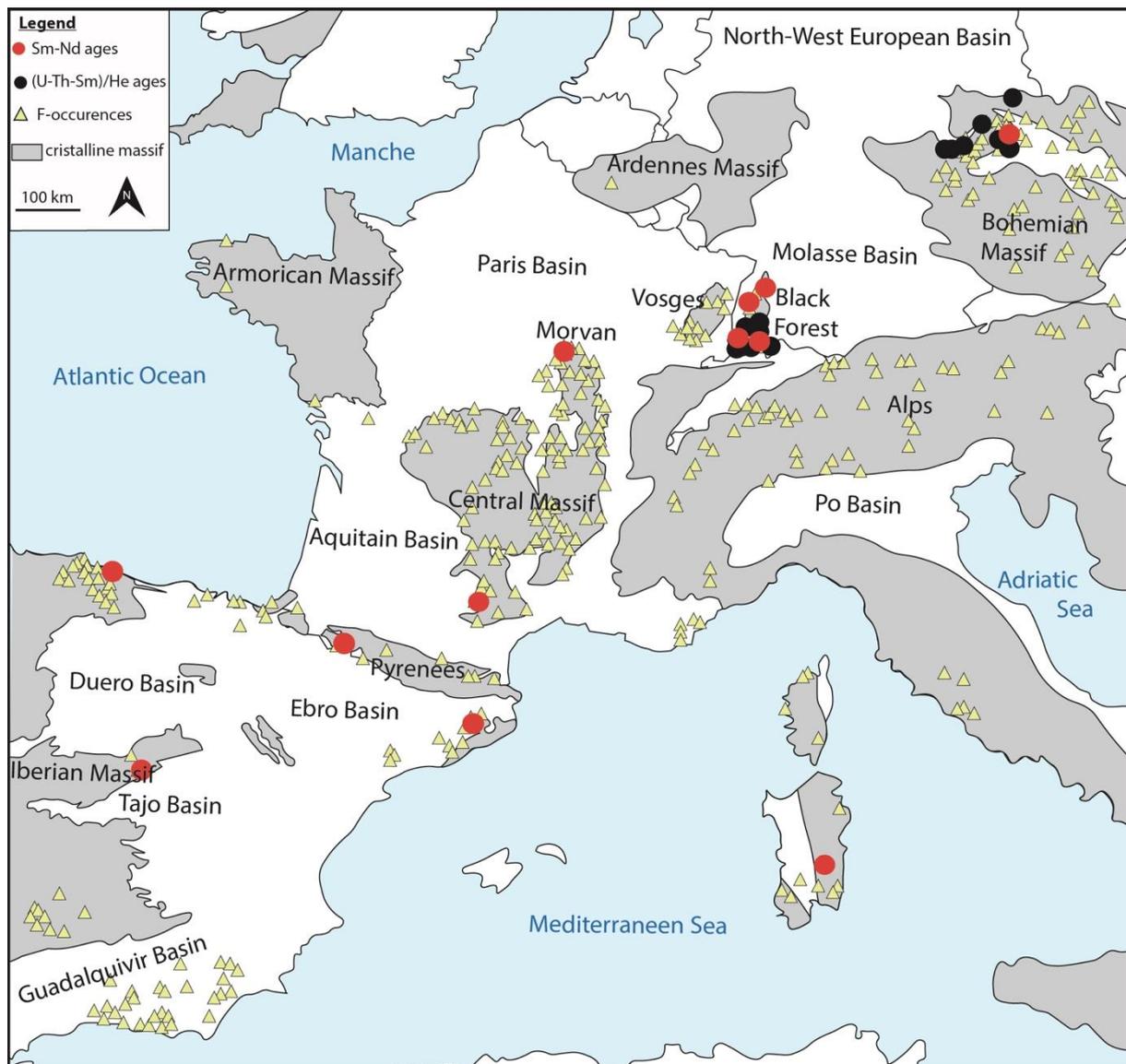


Figure 1.12 : Carte géologique simplifiée de l'Europe de l'Ouest, présentant les occurrences de fluorite ainsi que les âges obtenus par différents radiochronomètres directement sur cristaux de fluorite (modifié d'après mineral4eu.eu ; Navarro, 2017 ; Neubauer, 2009). Âges Sm-Nd : Castorina *et al.*, 2020 ; Galindo *et al.*, 1994 ; Gigoux *et al.*, 2015 ; Munoz *et al.*, 2005 ; Ostendorf *et al.*, 2019 ; Piqué *et al.*, 2008 ; Sanchez *et al.*, 2010 ; Walter *et al.*, 2018, âges (U-Th-Sm)/He : Wolff *et al.*, 2015.

### 3.2.1 Concentrations en F-Ba dans les fluides géologiques

La formation de minerais nécessite l'enrichissement d'un fluide source en espèces minérales dissoutes. En effet, aucun fluide sur Terre (eaux de pluie, eau de mer, eaux de bassin) n'est naturellement (et sans aucune interaction fluide-roche) riche en fluor. La compréhension de l'enrichissement des fluides géologiques par différentes réactions physico-chimiques est un aspect crucial de la métallogénie.

#### 3.2.1.1 Sources de fluor et de baryum

L'abondance élémentaire dans la croûte terrestre du fluor est de 550 ppm tandis qu'il est de 350 ppm pour le baryum (Cox, 1989). Sur Terre, les minéraux les plus courants contenant du fluor sont la fluorite ( $\text{CaF}_2$ ), la cryolite ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), la sellaïte ( $\text{MgF}_2$ ) et la villiaumite ( $\text{NaF}$ ) (Cox, 1989). Cependant le F se trouve également au sein de nombreux minéraux notamment la fluorapatite qui est un phosphate parfois abondant dans les roches ignées (Evans, 1969). Les minéraux les plus répandus contenant du baryum sont la barite  $\text{BaSO}_4$ , la benstonite ( $\text{Ba}_6\text{Ca}_6\text{Mg}(\text{CO}_3)_{13}$ ), la norséthite ( $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), la sanbornite ( $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ ) et la withérite ( $\text{BaCO}_3$ ). Comme la fluorite, l'ion baryum divalent est présent en substitution dans des minéraux magmatiques tels que les micas et les feldspaths (l'orthose notamment, Černý, 1994). Les eaux libres (eau de mer, eaux météoriques) provenant de la surface terrestre montrent de très faibles concentrations en fluor et baryum. L'eau de mer présente des concentrations en fluor légèrement supérieures à 1.2 mg/L (Thompson et Taylor, 1933) et le reste des eaux libres des concentrations inférieures à 1 mg/L (Barbier, 2012 ; Barnard et Nordstrom, 1982 ; Legrand, 2002 ; Salminen, 1998). Les interactions entre les fluides et la croûte terrestre à grande échelle sont donc responsables de la redistribution des éléments et donc de la formation de gisements.

#### 3.2.1.2 Phénomènes d'enrichissement en fluor et baryum

De nombreux auteurs ont étudié la solubilité du fluor et tous indiquent qu'il est moyennement soluble dans l'eau pure (Booth and Bidwell, 1950 ; Ellis and Mahon, 1964 ; Macdonald and North, 1974) plus soluble dans les solutions composées de chlorures de sodium ( $\text{NaCl}$  ; Strübel, 1965 ; Strubel and Schaefer, 1975) ou chlorures de calcium ( $\text{CaCl}_2$  ; Anikin and Shushkanov, 1963) et très solubles dans les solutions acides (Mikheeva et al., 1956 ; Malinin, 1976).

La température est également un facteur clé dans la solubilité du fluor puisque les deux paramètres évoluent conjointement. Cette influence a été mise en évidence par des calculs théoriques de la solubilité de la fluorite à partir de données de terrain sur des gisements à F-Ba (Richardson and Holland, 1979a) ainsi que par un modèle numérique basé sur les données thermodynamiques du fluor (Zhang et al., 2015). Le transport du fluor en solutions salées ou acides pour des solutions portées à des

températures inférieures à 300°C peut se faire de différentes manières. Il peut être sous forme de complexes fluorés ( $\text{CaF}^+$ ,  $\text{MgF}^+$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{F}^+$ ,  $\text{HF}$  et  $\text{HF}_2^-$ ) ou d'ions fluorure libres ( $\text{F}^-$ ) (*Richardson and Holland, 1979a*). La ou les solution(s) porteuse(s) doit(vent) donc aussi nécessairement être riche(s) en ions calcium et sodium.

Dans les solutions très acides ( $\text{pH} < 3$ ) la moitié du fluor en solution est sous forme  $\text{HF}_{(aq)}$  (*Richardson and Holland, 1979a*). Cependant les conditions de pH des dépôts de type MVT sont généralement comprises entre 4 et 7 (*Banaszak, 1975 ; Helgeson, 2015*).

Le fluor peut également se complexer avec des métaux tels que l'U, le Fe (*Xing et al., 2019*) pour être transporté en solution.

### 3.2.2 Origine de la salinité des fluides géologiques

Tous les phénomènes exposés précédemment ne sont cependant rendus possibles que par une concentration en ligands suffisante dans le(s) fluide(s) pour l'extraction efficace du fluor et du baryum ainsi qu'un déséquilibre avec les roches porteuses des éléments (*Cathelineau et al., 2011*). Il est ici question du chlore, du calcium et du sodium.

Les gammes de salinité des fluides dans les bassins sédimentaires sont extrêmement larges car elles correspondent à des processus géologiques très variés. L'eau de mer est un des apports majeurs de salinité dans la croûte avec en particulier une contribution en ions chlorures ( $\text{Cl}^-$ ) et sodium ( $\text{Na}^+$ ) mais également en ions sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ), calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et potassium ( $\text{K}^+$ ). De plus les compositions de l'eau de mer ont alterné au cours du temps entre des "mers riches en  $\text{CaCl}_2$ " notamment durant le Crétacé et des "mers riches en  $\text{MgSO}_4$ " telles qu'actuellement (*Kovalevych et al., 2006 ; Lowenstein et al., 2001*). Elles sont à l'origine d'eaux de mer évaporitiques aux compositions très distinctes l'une étant très riche en calcium et l'autre en magnésium et sodium (*Lowenstein et al. 2001 ; Lowenstein et Timofeeff 2008*).

De plus, les interactions fluide-roche, comme la dissolution de minéraux évaporitiques, certains silicates ou de roches carbonatées peuvent être à l'origine d'un enrichissement en chlore et/ou calcium (*Kullerud et al., 2000*). D'autres phénomènes de dissolution-recristallisation, comme par exemple les phénomènes d'albitisation dans les roches felsiques sont à l'origine des échanges entre calcium et sodium dans les fluides (*Helgeson, 2015 ; Land et Milliken, 1981 ; Allaby et Allaby, 1990*).

Enfin, la formation de minéraux hydratés à partir de l'altération de certains silicates (exemple : formation de kaolinite par dissolution du feldspath) consomme  $\text{H}_2\text{O}$  et favorise la genèse de fluides géologiques très concentrés (*Stober and Bucher, 2004*).

### 3.2.3 Moteurs des circulations de fluides

La question des mécanismes à l'origine des circulations de grands volumes de fluide en profondeur est une question majeure en métallogénie (Robb, 2005). Les circulations des fluides dans les bassins sédimentaires sont provoquées par des gradients thermiques, chimiques, topographiques, de pression etc. Ils sont largement développés grâce à des travaux de modélisation menés par exemple par Oliver et al., (2006). Les fluides peuvent être mis en mouvement par 1) des différences de topographie dans le bassin ou dans le socle où les fluides vont percoler par gravité, ou 2) des cellules de convection thermique dans le bassin, dans le socle ou le long des failles qui font remonter les fluides vers la surface (Pauwels et al., 1993 ; Person and Garven, 1992). Le rôle des failles et la mise en surpression de fluides peut également être produits par 3) des événements géodynamiques extensifs ou compressifs ou encore par 4) la compaction de la pile sédimentaire. Ces circulations de fluides vont produire leur migration latérale et verticale dans les bassins sédimentaires (Nigon, 1988 ; Renard et al., 2019 ; Salardon et al., 2017 ; Strzeczynski et al., 2020). Enfin, 5) les différences de densité des fluides génèrent des gradients de flottabilité qui entraînent les fluides plus denses en profondeur.

### 3.2.4 Mécanismes de précipitations du F et du Ba

Les mécanismes de précipitation des fluides riches en fluor sont principalement dus à 1) un changement de pression et/ou température, 2) un mélange avec un ou plusieurs fluides de composition chimique différente et 3) des interactions avec les roches encaissantes (Richardson & Holland 1979b). Le mélange entre une eau chaude riche en baryum et l'eau de mer qui contient des sulfates peut provoquer la précipitation directe de la barite (Koski et al., 1985).

#### 3.2.4.1 Changement de température

La diminution de la température du fluide minéralisateur provoque la diminution de la solubilité de la fluorite et par conséquent sa précipitation (Freas, 1961 ; Strübel, 1965 ; Strübel and Schaefer, 1975 ; Richardson and Holland, 1979). Pour les solutions contenant des sels chlorurés sodiques et calciques, les complexes  $MgF^+$ ,  $CaF^+$  et  $NaF$  deviennent tous moins stables (Richardson and Holland, 1979) lorsque la température diminue et libèrent des ions fluorure libres qui peuvent se combiner en particulier avec le calcium présent en solution pour précipiter la fluorite. Ce phénomène est provoqué par trois processus possibles, 1) la remontée du fluide qui s'accompagne d'une diminution progressive de la température (Sizaret, 2006), 2) la percolation du fluide dans une roche encaissante plus froide (Nigon, 1988) ou 3) le mélange entre un fluide chaud avec un fluide plus froid (de même composition chimique ou non). Cette

troisième hypothèse est largement évoquée pour la mise en place de gisements à F-Ba à l'interface socle-couverture (*Bons et al., 2014 ; Fourcade et al., 2002 ; Gigoux, 2015 ; Sizaret, 2006*).

#### **3.2.4.2 Changement de pression**

Des études expérimentales ont montré que la solubilité de la fluorite diminue avec la pression (*Macdonald and North, 1974*) comme la plupart des minéraux de gangues (*Holland, 1967*). Cependant le delta de pression connu associé aux gisements de fluorite est extrêmement réduit et ne dépasserait pas 10 à 50 bars (correspondant à une plage verticale de 100 à 500 m en considérant un gradient hydrostatique, *Strübel, 1965 ; Rumyantsev et Rumyantseva, 1969 ; Macdonald and North, 1974*). La baisse de solubilité associée semblerait donc significativement moins importante que celle entraînée par la baisse de température (*Richardson and Holland, 1979*). Cependant des phénomènes de surpression de fluides dans les bassins peuvent être à l'origine de décompression brutale par fracturation et de précipitation de fluorite (*Strzeczynski et al., 2020*).

#### **3.2.4.3 Changement de pH**

Comme vu précédemment, le fluor est très soluble dans les solutions acides. Ainsi le mélange de fluides avec une solution au pH plus faible peut faire baisser la solubilité du fluor et provoquer sa précipitation (*Richardson and Holland, 1979*). Les conditions de pH des dépôts de type MVT sont généralement comprises entre 4 et 5 pour des températures comprises entre 70 et 200 °C (*Banaszak, 1975 ; Helgeson, 2015*). La localisation à l'interface socle-couverture et donc la proximité avec des roches encaissantes carbonatées permet d'envisager une augmentation du pH des fluides par dissolution de  $\text{CaCO}_3$  (*Al-Droubi et al., 1978*) qui provoquerait la baisse de la solubilité de la fluorite et donc sa précipitation.

#### **3.2.4.4 Phénomènes de dilution**

Il est évoqué ici un processus de dilution par un fluide à la même température mais de composition chimique différente (*Boiron et al., 2002 ; Fusswinkel et al., 2013 ; Sizaret et al., 2009*). Les travaux de *Richardson and Holland (1979)* indiquent que le mélange d'une saumure ( $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2$  de force ionique 4M) avec de l'eau pure de façon isotherme cause la précipitation d'environ 1 mg de fluorite par kg d' $\text{H}_2\text{O}$ . En revanche, pour des saumures moins concentrées, la dilution va avoir pour conséquence de former un mélange sous-saturé par rapport à la fluorite et donc de provoquer à l'inverse la dissolution de la fluorite. Si ces saumures sont diluées avec des solutions saturées vis-à-vis de  $\text{CaF}_2$  alors des volumes légèrement plus importants de fluorite vont précipiter (*Richardson and Holland, 1979*).

Nous ne prenons pas en compte ici la variation de température déjà évoquée précédemment bien que la dilution puisse en être accompagnée (cf § 2.4.1). Des études montrent que le mélange le plus efficace en termes de quantité de fluorite précipitée par rapport au volume de fluide nécessaire est celui d'une saumure riche en fluor avec une saumure riche en calcium (*Azaroual and Fouillac, 1999 ; Richardson and Holland, 1979*).

### 3.2.4.5 Interactions fluide-roche

Dans les cas de dépôts à F-Ba, des solutions acides peuvent être à l'origine de la dissolution de roches carbonatées impliquant un enrichissement des solutions en calcium. Différentes hypothèses expliquent l'origine du fluor soit par interaction avec des roches ignées en profondeur (*Boiron et al. 2002 ; Nigon, 1988*) soit par interaction avec des marnes et évaporites (*Nigon, 1988*). Ainsi, l'interaction entre solutions fluorées et roches riches en calcium sont à l'origine de la précipitation de  $\text{CaF}_2$  (*Richardson and Holland, 1979*).

## 4. Limites des connaissances

Il existe un certain nombre d'études sur les gisements à F-Ba localisés à proximité de l'interface entre le socle hercynien et la couverture sédimentaire qui font l'objet d'études multi-méthodes sur les continents européen et nord-africain. C'est le cas par exemple dans le district d'Aouli au Maroc (*Bouabdellah et Margoum, 2016*), en Allemagne dans la forêt noire (*Bons et al., 2014 ; Ostendorf et al., 2019 ; Walter et al., 2018 ; Wolff et al., 2015*), dans les Asturies en Espagne (*Piqué et al., 2008 ; Sanchez et al., 2009*) et bien sûr en France, dans les Vosges (*Edel, 1997 ; Fritz, 1981 ; Lougnon, 1974*) et dans le sud du Massif armoricain (*Strzeczynski et al., 2020*).

Le Massif central présente l'avantage de regrouper un grand nombre de gisements à F-Ba sur son pourtour mais également des gisements filoniens en intrusion dans le socle (*Figure 1.12*). À l'ouest des études ont été menées sur les gisements du Seuil du Poitou (*Boiron et al., 2002 ; Cathelineau et al., 2012 ; Fourcade et al., 2002*), au nord à la bordure avec le Bassin de Paris (*Sizaret, 2006 ; Zisermann, 1977*) et au sud dans l'Albigeois (*Deloule, 1988 ; Munoz et al., 1995, 1999*).

Dans le Morvan, des études ont été menées à partir des années 1950 (*Burnol et Lhégu, 1957*), puis dans les années 70-80 pour déterminer la morphologie des gisements stratiformes localisés à la bordure nord-ouest, les contrôles paléostratigraphiques qui en sont à l'origine et les conditions géochimiques des fluides minéralisateurs (*Joseph, 1974 ; Soulé de Lafond et Lhégu, 1980 ; Boirat et al., 1980, Davaine, 1980, Nigon, 1988 ; Ziserman, 1982*). Plus récemment, des études approfondies ont été entreprises au regard des nouvelles techniques analytiques disponibles par *Gigoux (2015)* et *Gigoux et al. (2015, 2016)* pour tenter d'apporter des contraintes notamment géochronologiques pour définir des modèles

métallogéniques robustes. Largement étudiés par de nombreuses méthodes depuis plus de 60 ans, les processus génétiques des gisements à F-Ba font cependant toujours débat dans la communauté scientifique. Une revue détaillée des limites inhérentes aux outils utilisés pour l'étude de ces gisements ainsi que la présentation de différents modèles conceptuels permettront d'appréhender les problématiques qui restent à élucider.

#### **4.1. Les outils pour l'étude des minéralisations à F-Ba**

La métallogénie a connu un net essor au début du XX<sup>ème</sup> siècle avec le développement de la géologie économique. Caractériser les gisements par leur localisation, leur structure et les sources qui en sont à l'origine est incontournable. Les principales notions qui définissent les gîtes minéraux ont été décrites dans les travaux de *Louis de Launay (1913)*. Cette partie n'a pas pour vocation de lister de façon exhaustive les différents outils développés en métallogénie mais d'exposer ceux traditionnellement utilisés pour l'étude des gisements à F-Ba. Par une revue bibliographique, les limites de chaque méthode seront exposées, permettant ainsi d'appréhender l'intérêt des axes et problématiques choisis pour ce travail de thèse et qui seront présentés à la fin de ce chapitre.

##### **4.1.1 La géochronologie**

L'étude des gisements à F-Ba a longtemps été limitée à des observations de chronologie relative. La découverte de la radioactivité et par conséquent de la datation absolue par des géochronomètres présents dans les minéraux a permis d'améliorer les modèles métallogéniques. Contraindre dans le temps la mise en place des gisements apporte de précieux indices en termes de cinétique de formation et constitue une pièce majeure du puzzle à reconstituer pour obtenir un modèle conceptuel robuste.

###### **4.1.1.1 Rappels sur les principes de la datation radiométrique**

Certains isotopes possédant un excès d'énergie (noyau père radioactif) se transforment selon différents modes de désintégration en un isotope fils radiogénique stable (par une désintégration ou une cascade de désintégrations) en émettant une particule et/ou un rayonnement électromagnétique. La période radioactive  $T$  (ou temps de demi-vie  $t_{1/2}$ ) d'un élément correspond au temps nécessaire pour que la moitié des noyaux pères se désintègrent. Ainsi, il existe des couples père-fils définis dont les ratios sont fonction du temps, constituant des géochronomètres (*Figure 1.13*).

Pour pouvoir dater un système par géochronologie, deux postulats doivent être respectés :

- Le système est resté clos depuis sa fermeture, c'est-à-dire depuis la cristallisation du minéral (*Jahn & Cuvellier, 1994*).

- L'équilibre séculaire a été atteint (dans le cas de chaîne de désintégration), c'est-à-dire que pour tous les isotopes intermédiaires il y a autant de noyaux intermédiaires détruits par désintégration radioactive que de noyaux fils produits. Cet équilibre est atteint au bout d'un temps égal à 6 fois la plus longue période des isotopes intermédiaires (*Richards et al., 1998*).

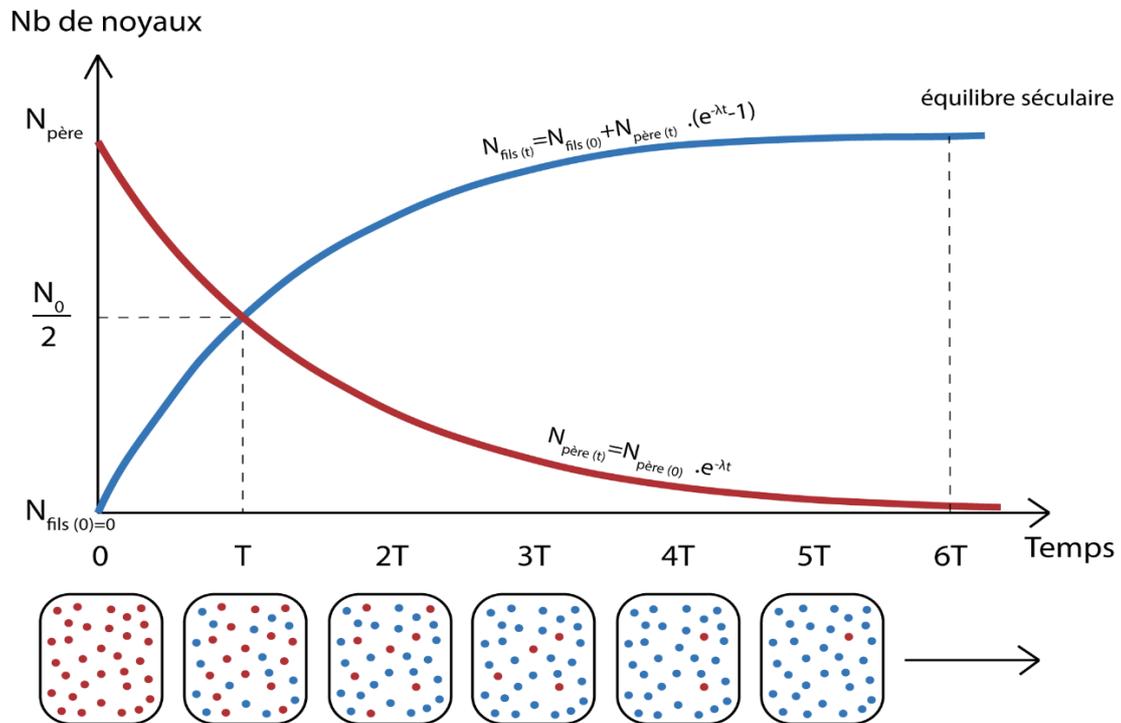


Figure 1.13 : Schéma de la décroissance radioactive d'un couple père-fils en fonction du temps (quand la composition en isotopes fils est nulle à la fermeture du système).

Ainsi, a été définie la loi de décroissance radioactive comme suit :

$$N_{\text{père}}(t) = N_{\text{père}}(0) \cdot e^{-\lambda t} \quad \text{équation n°1.1}$$

Où  $N_{\text{père}}(t)$  et  $N_{\text{père}}(t_0)$  sont les nombres d'atomes de l'isotope radioactif père à l'instant  $t$  et à l'instant initial respectivement et  $\lambda$  est la constante de désintégration de l'élément.

Aussi à l'équilibre séculaire on sait que :

$$N_{\text{fils}}(t) = N_{\text{fils}}(0) + N_{\text{père}}(0) - N_{\text{père}}(t) \quad \text{équation n°1.2}$$

Où  $N_{\text{fils}}(t)$  et  $N_{\text{fils}}(t_0)$  sont les nombres d'atomes de l'isotope radioactif fils à l'instant  $t$  et à l'instant initial de fermeture du système respectivement.

Pour déterminer un âge, les équations 1 et 2 sont normalisées par rapport à un isotope de l'élément fils (REF) tel que :

$$\frac{N_{\text{fils}}(t)}{\text{REF}} = \frac{N_{\text{fils}}(0)}{\text{REF}} + \frac{N_{\text{père}}(t)}{\text{REF}} \cdot (e^{-\lambda t} - 1) \quad \text{équation n°1.3}$$

Où REF sera par exemple le  $^{86}\text{Sr}$  pour le géochronomètre Rb-Sr ou le  $^{144}\text{Nd}$  pour le système Sm-Nd ou encore le  $^{204}\text{Pb}$  pour le système U-Pb.

#### 4.1.1.2 Méthode des isochrones

La méthode de datation la plus couramment utilisée en géochronologie isotopique est celle des isochrones. Considérant la formation d'un échantillon ou de différents échantillons co-génétiques :

- A l'instant  $t_0$ , le rapport  $N_{\text{père}}/\text{REF}$  est variable mais les différentes analyses sont alors alignées selon une droite de pente nulle mais dont le rapport  $N_{\text{fils}}/\text{REF}$  est identique (Figure 1.14).
- A l'instant  $t$ , dans la condition où le système reste clos, du fait de la désintégration radioactive pour chaque échantillon, le rapport  $N_{\text{père}}/\text{REF}$  diminue tandis que le rapport  $N_{\text{fils}}/\text{REF}$  augmente (Figure 1.14).
- Ainsi les ratios mesurés à l'instant  $t$  pour les différents échantillons représentés dans un diagramme  $N_{\text{père}}/\text{REF}$  en fonction de  $N_{\text{fils}}/\text{REF}$  s'alignent sur une droite appelée isochrone (Figure 1.14).

On en déduit d'après les équations précédentes que :

$$t = \frac{\ln(\alpha+1)}{\lambda} \quad \text{équation n°1.4}$$

Et d'après la relation entre la période et la constante radioactive :

$$\lambda T = \ln 2 \quad \text{équation n°1.5}$$

On obtient :

$$t = T \frac{\ln(\alpha+1)}{\ln 2} \quad \text{équation n°1.6}$$

Où  $\alpha$  est le coefficient directeur de la droite obtenue par régression linéaire à partir des différents points de mesure sur le diagramme isochrone et donne le temps écoulé depuis le stade initial de la formation des roches ou du minéral et donc leur âge (Figure 1.14).

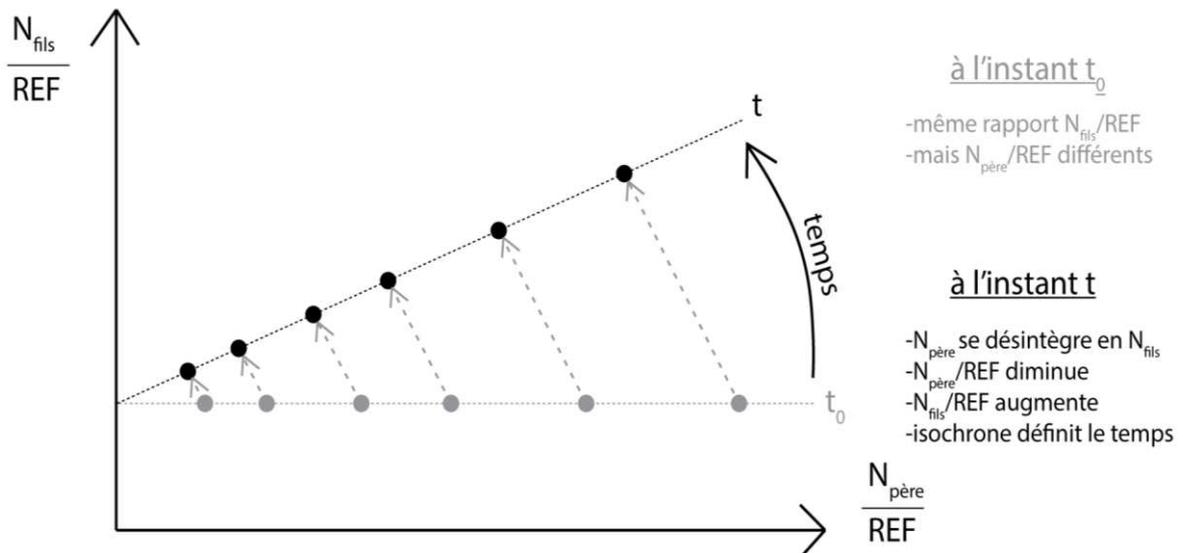


Figure 1. 14 : Évolution théorique de la droite de régression dans le diagramme des isochrones au cours du temps d'un couple père-fils radioactif utilisé en géochronologie.

#### 4.1.1.3 Géochronomètre traditionnel pour la fluorite : Sm-Nd

La datation samarium-néodyme repose sur la désintégration alpha (avec émission d'un noyau d'hélium) de l'isotope  $^{147}\text{Sm}$  en  $^{143}\text{Nd}$  avec une demi-vie de  $1.06 \times 10^{11}$  ans et une constante de désintégration  $\lambda$  de  $6.54 \times 10^{-12} \text{ an}^{-1}$  (Gupta and Macfarlane, 1970). Le  $^{144}\text{Nd}$  a une demi-vie de  $2.29 \times 10^{15}$  ans. Cette demi-vie très longue en fait une méthode idéale pour la datation de roches très anciennes (> 1 Ga) et jusqu'à environ 100 Ma.

##### - Principe

La quantification du samarium et du néodyme en géochronologie a été pour la première fois utilisée par Notsu et al. (1973a, b) pour la datation d'éclogite et d'achondrite puis décrite par Richard et al. (1976) pour la datation de roches varisques granitiques, de carbonatite, de basaltes alcalins et de tholéites. Elle consiste en la dissolution d'échantillons par de l'acide puis la dilution isotopique, la séparation des éléments par résines échangeuses d'ions. Enfin les rapports isotopiques sont mesurés par spectrométrie de masse.

D'après l'équation n°1.3, on a :

$$\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_t = \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_0 + (e^{\lambda t} - 1) \cdot \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_t \quad \text{équation n°1.7}$$

Pour obtenir un âge on quantifie les isotopes pères  $^{147}\text{Sm}$  et fils stables  $^{143}\text{Nd}$  en fonction de l'isotope de référence  $^{144}\text{Nd}$  par spectrométrie de masse pour obtenir une isochrone et définir un âge (cf § 3.1.2 Méthode des isochrones).

Les intérêts de cette méthode sont dus à :

- la résistance des terres rares au lessivage
- la faible sensibilité du couple Sm-Nd aux variations thermiques
- la très grande précision que peut apporter l'utilisation de TIMS (spectrométrie de masse à ionisation thermique) notamment.

- Applications

Cette méthode a été employée pour la première fois sur la fluorite, avec plus ou moins de succès, par *Chesley et Halliday* de l'université du Michigan (États-Unis) notamment, sur des gisements de type Mississippi Valley (*Chesley et al., 1991, 1994 ; Halliday et al., 1990, 1991*).

Cette méthode a été réutilisée par la suite sur des filons de socle (*Galindo et al., 1994 ; Menuge et al., 1997 ; Munoz et al., 2005*).

Actuellement, cette méthode reste largement utilisée (*Dill et al., 2011 ; Gigoux et al., 2016 ; Ostendorf et al., 2019 ; Walter et al., 2018*) toujours sur des minéralisations phanérozoïques. *Gigoux et al. (2015)* ont sélectionné des cristaux de fluorite monogéniques provenant du gisement stratiforme de l'interface socle-couverture de Pierre-Perthuis dans le nord-ouest du Morvan pour une datation par isochrones Sm-Nd. L'utilisation de cristaux monogéniques pour la datation Sm-Nd a été un succès (*Gigoux et al., 2015*), par rapport à plusieurs études qui ont utilisé des méthodes de datation similaires mais en utilisant divers stades de croissance de fluorite, parfois caractérisés par des distributions d'éléments des terres rares différentes (*Alm et al., 2005 ; Chesley et al., 1994 ; Dill et al., 2011 ; Galindo et al., 1994*).

- Limites

- Un gramme d'échantillon est nécessaire pour chaque analyse par ICP-MS, rendant la datation de phases microcristallines ou de phases de croissance impossible.
- La pureté de l'échantillon est cruciale (Il faut éviter les contaminations en terres rares pouvant apparaître notamment à cause d'inclusions solides et/ou des fractures en surface et au cœur des cristaux.)
- Le temps de préparation est très long et demande notamment la réalisation de certaines étapes en salle blanche afin d'éviter diverses contaminations.
- Les rapports Sm/Nd sont parfois insuffisamment hétérogènes (*Pi et al., 2005*) et la gamme de rapport Sm/Nd est trop limitée dans de nombreux cas pour définir une isochrone. Le fait qu'une gamme suffisante de rapports Sm/Nd existe est potentiellement dû au contrôle des coefficients de partage entre la fluorite et les éléments des terres rares du fluide par la complexation des fluorures. En effet, les éléments des terres rares lourds sont plus fortement retenus par les complexes de fluorures que les éléments des terres rares légers (*Möller et Morteani 1983*). Cependant Sm et Nd ont un comportement

chimique très similaire par leur rayon atomique très proche (1.06 Å et 1.04 Å respectivement, *Whittaker and Muntus, 1970*). Les rapports Sm/Nd sont donc souvent peu différenciés.

- Cette homogénéité des rapports Sm/Nd implique l'utilisation de différentes générations de fluorite qui parfois montrent des signatures élémentaires hétérogènes et contredisent ainsi le caractère co-génétique nécessaire à l'utilisation de cette technique (*Alm et al., 2005 ; Chesley et al., 1994 ; Galindo et al., 1994 ; Nägler et al. 1995*).
- La faible précision des isochrones Sm-Nd obtenues sur des roches ou minéraux jeunes.
- Les erreurs sur l'âge obtenu sont rarement meilleures que 5%.

#### 4.1.1.4 Thermochronomètre non-conventionnel : U-Th(-Sm)/He

##### - Principe

Initiée pour la première fois après la caractérisation de la désintégration  $\alpha$  comme émission d'un noyau d'hélium à partir du noyau d'uranium (*Strutt, 1905*) cette méthode évolue avec la prise en compte de la contribution du thorium puis du samarium dans la production d'hélium. Tout comme la préservation des traces de fission, la rétention de l'He dans les minéraux dépend en partie de la température. Il s'agit ainsi d'un thermochronomètre (*Damon and Green, 1963*).

##### - Applications

Des études sur les traces de fission et leur cartographie dans la fluorite ont été menées pour déterminer les concentrations en uranium et les histoires thermiques (*Harder, 1987 ; Grønlie et al., 1990*). Aussi, plus récemment, des auteurs ont cherché à définir la faisabilité de la datation de la fluorite par le thermochronomètre (U-Th)/He (*Pi et al., 2004 ; Evans et al., 2005*). Un âge a été déterminé sur des cristaux de fluorite verte riches en sodium et en élément des terres rares provenant du gisement de Horni Krupka en République tchèque (*Wolff et al., 2015*).

##### - Limites

- Une dizaine de milligrammes minimum est nécessaire pour la préparation d'aliquotes.
- Les inclusions fluides peuvent contenir une importante quantité de gaz rares dissous (*Ozima et Podosek, 2002*) et notamment de l'He non lié à la radioactivité *in situ* de l'uranium et du thorium.
- L'histoire thermique de la roche est également critique car la diffusion des atomes est un processus thermiquement activé qui suit la loi d'Arrhenius dans les minéraux. La rétention complète, la rétention partielle ou la perte complète sont toutes possibles dans différents scénarios thermiques (*Dodson, 1973*).
- Il a été montré que la diffusion de l'hélium dans la fluorite varie en fonction de la substitution élémentaire dans le réseau cristallin (*Wolff et al., 2016*).

Les gisements à F-Ba n'apparaissent donc pas comme de bons candidats pour la datation géochronologique et celle-ci peut être périlleuse puisque le peu de méthodes applicables présentent un certain nombre de limites. Le calage temporel des gisements de fluorite relève donc du challenge analytique.

## 4.1.2 Compositions élémentaires et isotopiques des phases solides

### 4.1.2.1 Les rapports isotopiques

#### - Rappels généraux

Les fractionnements qui s'opèrent entre les différents isotopes d'un élément (en particulier entre les deux isotopes stables les plus abondants) sont liés à la différence de masse et sont de trois sortes ; les fractionnements thermodynamiques, cinétiques ou liés au transport.

Historiquement basé sur l'étude des isotopes de cinq éléments (S, N, O, C et H), le développement de techniques analytiques toujours plus performantes ont donné accès à des traceurs métalliques comme Li, B, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Se, Sr et Mo (*Johnson et al., 2004*).

Ces mesures trouvent notamment des applications comme traceurs car les plus grands réservoirs de la planète (océan, manteau, eaux météoriques, matières organiques etc.) présentent des signatures isotopiques distinctes et caractéristiques. Des fractionnements sont caractéristiques de certaines réactions (évaporation, diffusion, interactions avec certains types de roches) et permettent de remonter à la signature du fluide minéralisateur.

Les rapports isotopiques sont communément exprimés par la notation Delta ( $\delta$ ) qui exprime leur variation dans l'échantillon (éch) en fonction d'un matériel de référence ou standard (std) reportée en pour mille (‰).  $\delta$  permet de comparer des variations de l'ordre de  $10^{-5}$  qui sont moins faciles à étudier sans cette notation (*Coplen, 2011*).

$$\delta X = \frac{\left(\frac{b_X}{a_X}\right)_{ech} - \left(\frac{b_X}{a_X}\right)_{std}}{\left(\frac{b_X}{a_X}\right)_{std}} \quad \text{équation n°1.8}$$

où  ${}^aX$  et  ${}^bX$  sont les isotopes d'un élément chimique X (avec  ${}^aX$  majoritaire).

#### - Quelques traceurs isotopiques

Utilisés comme des traceurs géochimiques, les rapports en isotopes stables permettent de discuter des sources et des interactions avec les roches des fluides minéralisateurs (*Hoefs, 1997*).

1) L'oxygène étant un des constituants majeurs des fluides géologiques et de la matrice de la barite (la fluorite en est dépourvue) la quantification de ses isotopes dans la phase solide est un traceur

géochimique idéal. L'océan constitue la référence du standard Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW, *Baertshi, 1976*) défini à 0 ‰. Les compositions isotopiques des eaux météoriques varient en fonction de l'altitude et de la latitude (*Craig, 1961* et références associées), vers des valeurs de plus en plus négatives. Un fluide résiduel issu d'une eau de mer évaporée a une signature isotopique  $\delta^{18}\text{O}$  positive (+5 ‰ à + 10 ‰), distincte des eaux émises dans des contextes métamorphiques caractérisées par des  $\delta^{18}\text{O}$  positive (+20 ‰ à + 30 ‰) (*Pierre, 1982 ; Taylor, 1974*). Par ailleurs, lors du processus de cristallisation (calcite, barite, quartz), un fractionnement isotopique dépendant de la température se produit entre la composition en  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau et du minéral précipité. Ce fractionnement est thermodépendant. Si la température de piégeage du fluide est connue, la signature en isotopes stables de l'oxygène dans la barite ou le quartz permet via des équations d'état thermodépendantes de remonter à la signature isotopique du fluide aqueux minéralisateur ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et donc de contraindre sa source.

2) Les isotopes du strontium sont utilisés dans la barite et dans la fluorite provenant de nombreux contextes géologiques. Après les travaux précurseurs de *Hedge (1974)*, de nombreux auteurs se sont attelés à quantifier les isotopes du strontium car cette méthode permet de discuter de l'origine du strontium et du baryum en évoquant notamment les différents chemins de percolation en profondeur. En effet, avec un rayon ionique proche de celui du calcium, il est présent en substitution essentiellement dans les plagioclases, l'apatite et les carbonates de calcium (*Faure, 1986*). L'isotope 87 du strontium, dit « radiogénique » est produit par la désintégration  $\beta$  du  $^{87}\text{Rb}$ , qui se substitue au potassium au sein de certains phyllosilicates ou de l'orthose notamment. Les deux isotopes  $^{87}\text{Sr}$  et  $^{86}\text{Sr}$  ne fractionnant pas lors des processus de dissolution et cristallisation, la composition  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  d'un cristal peut directement être interprétée comme reflétant celle du fluide à partir duquel il a précipité. Il est alors possible d'interpréter ces compositions en termes d'origine du fluide, de chemins de migration à travers les différentes roches d'un bassin sédimentaire et de son socle, et les interactions entre ce fluide et ces roches de natures variées.

3) Les isotopes du soufre sont essentiellement utilisés sur la barite et peuvent fournir des informations sur les mécanismes de formation tels que les processus redox et les températures de l'aquifère dérivées des différences isotopiques sulfure-sulfate (*Ohmoto et Lasaga, 1982*) ou *Schwinn et al., 2006*). Ces signatures isotopiques permettent de déterminer la source du sulfate puisqu'il en existe trois possibles à savoir 1) les sulfates marins dissous, 2) les sulfates issus de la dissolution des évaporites et 3) les sulfates formés par l'oxydation des sulfures (*Seal et al., 2000*). Aussi, elles permettent de discuter des taux, des mécanismes de réduction (*Machel, 2001 ; Worden et al., 1995*) et du stock de sulfate disponible dans le système grâce à la variabilité du  $\delta^{34}\text{S}$  au sein d'un cristal (*Canals and Cardellach, 1993*).

### - Applications

Les isotopes du strontium dans la fluorite et la barite ont été notamment développés pour des gisements liés à des carbonatites (*Deans et Powell, 1968 ; Simonetti et Bell 1995 ; Walter et al., 1995*) et se sont ensuite largement répandus à des contextes variés tels que les filons de socle (*Barker et al., 2009 ; Canals et Cardellach, 1993 ; Galindo et al., 1994 ; Kesler et al., 1988 ; Sanchez et al., 2010*) et les MVT (*Bau et al., 2003 ; Souissi et al., 2010 ; Subias et al., 2015*). Cette méthode est encore aujourd'hui un des outils privilégiés pour l'étude des gisements à F-Ba et a d'ailleurs été utilisée pour caractériser les dépôts et gisement du pourtour du Massif central (*Sizaret et al., 2009 ; Gigoux, 2015*).

Appliquée pour la première fois sur barite par *Rafter et Mizutani* de l'Institut des sciences géologiques et nucléaires de Lower Hutt (GNS Science, Nouvelle-Zélande) à la fin des années 60, la méthode de mesure simultanée du  $\delta^{34}\text{S}$  et du  $\delta^{18}\text{O}$  consiste à réduire la barite initialement par du graphite afin de produire *in fine* du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{SO}_2$  qui seront analysés par spectrométrie de masse (*Rafter et Mizutani, 1967*). Elle a été améliorée quelques années plus tard notamment pour supprimer les effets mémoire sur la signature en oxygène dus à des échanges isotopiques entre le  $\text{CO}_2$  produit et les parois chaudes des tubes en quartz utilisés pour l'extraction (*Sakai et Krouse, 1971*). Les protocoles de réduction de la barite pour analyse de l'oxygène et/ou du soufre sont multiples avec par exemple l'utilisation de vanadium, de brome ou de cuivre (*Clayton et Mayeda, 1963 ; Coleman et Moore 1978 ; Giesemann et al., 1994 ; Johnson et al., 2004*). Largement utilisées depuis pour des minéralisations de barite qu'elles soient stratiformes ou filoniennes (*Aquilina et al., 2011 ; Galindo et al., 1994 ; Gigoux, 2015*), ces quantifications de signatures en isotopes stables de l'oxygène et/ou du soufre ont néanmoins été développées également à l'échelle ponctuelle grâce à l'utilisation de système d'analyse in-situ (*Fallick et al., 1992 ; Canals and Cardellach, 1993 ; Zou et al., 2022*) avec des protocoles qui ne cessent d'évoluer et de s'adapter aux nouveaux instruments.

### - Limites

Ces rapports isotopiques mesurés sur les matrices minérales sont utilisés pour recalculer la signature du fluide minéralisateur et impliquent l'utilisation d'équations de fractionnement solide-liquide qui sont thermodépendantes. C'est le cas par exemple, pour l'intégration de l'oxygène dans la barite (e.g. *Zheng, 1999*) mais aussi pour le soufre dans les sulfures et sulfates (e.g. *Li et Liu, 2006 ; Ohmoto et Rye, 1979* respectivement). Les températures de formation utilisées ne sont parfois que des estimations et induisent donc des incertitudes dans les signatures isotopiques recalculées pour le(s) fluide(s) minéralisateur(s).

#### 4.1.2.2 Les éléments des terres rares

La répartition des éléments des terres rares (ETR) par rapport à un matériel de référence est couramment utilisée pour discuter des interactions fluide-roche. En effet, leurs rayons atomiques sous forme trivalente (compris entre 1.13 Å et 0.94 Å) sont tout à fait comparables à celui de l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  (1.08 Å) auquel ils peuvent largement se substituer dans la matrice de la fluorite (*Whittaker and Muntus, 1970*). Les fluorites d'origine hydrothermale présentent d'importants fractionnements entre les éléments des terres rares légères et lourdes et des anomalies variables en europium et cérium qui sont liées aux interactions fluide-roche telles que la dissolution-précipitation des minéraux porteurs d'ETR, la sorption de surface, ou la complexation lors de la migration des fluides (*Bastos Neto et al., 1991a ; Bau and Dulski, 1995 ; Constantopolous, 1988 ; Grappin et al., 1979 ; Marchand et al., 1976 ; Möller, 1991 ; Möller et al., 1998 ; Sallet et al., 2000 ; Scheffer et al., 2019 ; Strong et al., 1984*). Ces signatures en ETR permettent donc de remonter à la composition en ETR du fluide minéralisateur et donc de discuter des sources et interactions fluide-roche (*Möller et al., 1998 ; Schwinn and Markl, 2005 ; Zhang et Nozaki, 1996*).

#### 4.1.3 Les inclusions fluides : archives du fluide minéralisateur

Les fluides qui percolent à travers la croûte terrestre sont les voies privilégiées de mobilisation et de transport des métaux et sont à l'origine de la majorité des gisements métalliques. Par leur nature, il est difficile d'accéder à la composition de ces fluides minéralisateurs car difficilement échantillonnables de façon directe. Les développements analytiques récents notamment pour l'étude des inclusions fluides et des matrices minérales permettent d'accéder à la quantification des éléments majeurs et traces pour remonter à la composition chimique de ces fluides. Ces avancées permettent de mieux contraindre les paramètres qui contrôlent la solubilité des métaux dans les fluides géologiques et leur mode de transport. Les inclusions permettent en outre de connaître la température et la pression du fluide au moment du piégeage, deux grandeurs physiques importantes comme vu précédemment.

##### 4.1.3.1 Définition

Les inclusions fluides sont des cavités intra-cristallines microscopiques qui renferment une ou plusieurs phases fluides (liquide ou gaz) et parfois une ou plusieurs phases solides à température ambiante. Les inclusions fluides observables dans les minéraux translucides au microscope optique mesurent quelques micromètres à plusieurs dizaines voire centaines de micromètres. Diverses expériences de synthèse d'inclusions fluides ont montré la rapidité à laquelle elles se forment (de quelques jours à quelques mois dans le quartz synthétique, *Sterner and Bodnar, 1984 ; Schmidt et al.,*

1995). Elles enregistrent les conditions de pression, température et la composition du fluide à partir duquel elles se sont formées.

#### 4.1.3.2 Prérequis et postulats

Il est important de noter qu'un minéral peut connaître plusieurs passages de fluides de nature et de composition variées au cours de son histoire. Les différentes inclusions en résultant n'auront donc pas la même signification géologique, il est donc primordial de caractériser de façon précise les inclusions étudiées (forme, nature, composition, génération...). Les inclusions fluides apportent de précieuses informations permettant de contraindre un modèle métallogénique mais qui, associées à une mauvaise étude pétrographique, fausseront totalement le modèle élaboré.

Les inclusions fluides sont classées en deux grandes familles 1) les inclusions primaires et 2) les inclusions secondaires.

Les inclusions fluides dites primaires sont des archives du fluide minéralisateur et l'eau piégée en inclusion est celle à partir de laquelle les minéraux ont cristallisé. Elles apportent dans ce cas des informations sur les conditions de température et de pression lors de leur piégeage. Elles sont souvent associées aux zones de croissances du minéral hôte ou disséminées dans la matrice.

Les inclusions fluides secondaires sont quant à elles formées par cicatrisation de micro-fractures dues à des contraintes mécaniques ou thermiques affectant les minéraux. Ces plans d'inclusions ont tendance à former des cavités dont la géométrie est contrôlée par le réseau cristallin du minéral hôte (« negative crystal shape »). Ainsi elles recoupent postérieurement les zones de croissance et les plans d'inclusions primaires (*Figure 1.15*).

Cependant, des études ont montré la complexité de la classification des inclusions fluides selon leur disposition, les phases en présence, leur nature (*Roedder, 1984 ; Goldstein and Reynolds, 1994*). L'étude des inclusions fluides se base donc sur un certain nombre de principes qu'il est nécessaire de valider pétrographiquement afin d'interpréter les données obtenues sur ces cavités cristallines (*Sorby, 1858*).

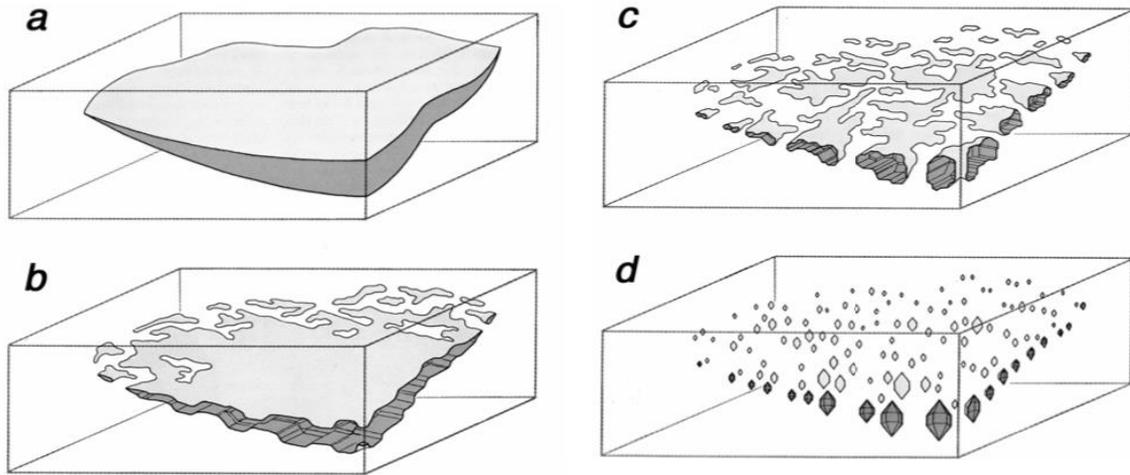


Figure 1.15 : Représentation schématique de la cicatrisation d'une micro-fracture ouverte dans le minéral hôte aboutissant à un plan d'inclusions fluides secondaires. a) Remplissage d'une fracture par un fluide, b) Processus de dissolution-précipitation sur les parois de la fracture piégeant des petites inclusions fluides, c) cicatrisation progressive de la fracture avec des inclusions fluides de forme très irrégulière et d) cicatrisation de la fracture avec seulement les inclusions fluides qui subsistent et forment un plan secondaire

- Principe de conservation de la composition

Les inclusions fluides doivent être restées inertes et totalement closes depuis leur formation pour fournir des informations fiables. Par ce postulat, l'eau piégée en inclusions est considérée comme représentative du fluide minéralisateur et son analyse permet de retracer les conditions de pression, température et composition du fluide lors de la formation du minéral.

- Principe de conservation du volume

Le second postulat concerne le volume de l'inclusion fluide, considéré comme inchangé depuis sa formation. La densité de l'inclusion est donc constante et le système évolue de façon isochore. Ceci implique que les caractéristiques physico-chimiques du fluide sont constantes depuis son piégeage. (Roedder, 1967). Grâce à ce postulat, il est possible de définir la température minimale de piégeage du fluide qui est fonction de la densité et du volume molaire global du fluide inclus. Les températures de changement d'état des différentes phases ont permis l'élaboration d'équations thermodynamiques permettant de définir la composition en sels dissous des inclusions (e.g. Steele McInnis et al., 2011).

- Homogénéité du fluide au moment du piégeage

Le troisième postulat concerne la représentativité des conditions de piégeage par l'inclusion fluide. Pour qu'elle soit fidèle aux conditions initiales, il faut que l'inclusion fluide soit sous une seule phase et totalement homogène au moment de son piégeage.

### 4.1.3.3 Analyses pétrographiques

L'analyse des inclusions fluides est largement répandue dans les études de gisement de divers contextes géologiques rencontrés sur le globe. Elle est particulièrement adaptée aux minéraux transparents à la lumière naturelle qui permet une observation aisée en microscopie optique à lumière transmise. L'étude des inclusions fluides dans la fluorite plutôt que la barite est privilégiée à cause du caractère biréfringent et de la fragilité de cette dernière.

L'analyse pétrographique et microstructurale est une étape primordiale avant toute autre étude des inclusions fluides. En effet, il faut déterminer par observations microscopiques à température ambiante leur nature (primaire, secondaire) et définir l'homogénéité ou non des rapports des phases liquides (L) par rapport aux phases vapeurs (V). Le challenge consiste à vérifier tous les arguments permettant de valider ou d'invalider les postulats évoqués précédemment (conservation de la composition chimique, du volume et de l'homogénéité du fluide dans l'inclusion). Par exemple, une importante diversité des ratios L/V peut être révélatrice d'un phénomène d'ébullition ou de division par étranglement (*Darimont and Coipel, 1982 ; Sizaret, 2003*).

Ainsi, il est possible de définir si des événements secondaires impliquant des processus d'altération, de diagénèse et/ou de déformation sont à l'origine de modifications postérieures du contenu et/ou de la forme de l'inclusion fluide.

### 4.1.3.4 Composition chimique et isotopique de la phase fluide

#### - La microthermométrie

La microthermométrie (dont la technique est détaillée dans le chapitre 3) permet d'obtenir des informations sur la température, la salinité par la mesure des températures des différents changements de phases à l'échelle d'une inclusion. *Henry Clifton Sorby* réalise en 1858 un travail pionnier où à partir d'une synthèse bibliographique exhaustive, il tire les principes généraux de la microthermométrie en établissant les corrélations entre mesure des températures de fusion de glace ( $T_{m_{ice}}$ ) et d'homogénéisation ( $T_h$ ) et le contenu en sel des solutions. Les premières platines microthermométriques sont commercialisées notamment celles décrites par *Poty et al. (1976)*, *Werre Jr. et al. (1979)* et *Shepherd (1981)*. De nombreux chercheurs s'intéressent au système H<sub>2</sub>O-sels dissous (+/- CO<sub>2</sub>) qui est largement représentatif des systèmes hydrothermaux pour déterminer leurs propriétés de pression et de température (*Sterner and Bodnar, 1984 ; Schmidt et al., 1995*). La représentativité des inclusions est démontrée, et, dès lors, la technique est utilisée pour la construction des diagrammes de phases (*Bodnar and Bethke, 1984 ; Vanko et al., 1988*). L'arrivée de l'informatique permet de renforcer les modèles et de simplifier l'interprétation des données obtenues par microthermométrie grâce à des programmes « clés en main » (*Bowers and Helgeson, 1983 ; Brown, 1989 ; Bakker, 1999 ; Steele McInnis et al., 2011*). Cette

technique initiée à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle est aujourd'hui encore une méthode privilégiée pour contraindre la formation des gisements en température et en salinité (*Boiron et al., 2002 ; Loredano and Iglesias, 1984 ; Walter et al., 2017*).

Si et seulement si l'étude pétrographique préliminaire le permet et que la quasi-totalité des inclusions fluides ont été attribuées à un seul évènement minéralogique alors l'extraction mécanique des fluides piégés en inclusion dans les cristaux peut être envisagée par écrasement-lessivage (*Banks et al., 2000 ; Roedder, 1984*) qui permet notamment l'analyse des isotopes stables et de la composition en éléments traces et majeurs en solution.

- Éléments majeurs et traces

Après avoir déterminé la nature des inclusions fluides dans les cristaux, l'étude ponctuelle ou à l'échelle du cristal est envisagée. Les résultats analytiques sont alors attribués à un évènement géologique précis qui n'est pas systématiquement celui de la minéralisation primaire. Il existe un large panel de méthodes analytiques permettant d'extraire des informations précieuses des inclusions fluides qu'elles soient destructives ou non dont voici une liste non-exhaustive.

À l'échelle de l'inclusion, la spectroscopie Raman est une méthode non destructive qui est utilisée pour déterminer la nature des phases solides, la composition de la phase gazeuse du fluide (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub>) et la salinité de la phase fluide par caractérisation des changements de longueur d'onde de diffusion de la lumière à travers un matériel (*Scharrer et al., 2021*).

Les analyses par spectroscopie PIXE (par émissions de rayons X), PIGE (par émissions de rayons gamma ; *Anderson et al., 1989 ; Volfinger et al., 1997*), synchrotron (par fluorescence X ; *Cauzid et al., 2007 ; Philippot et al., 1995*) sont des méthodes non destructives mais qui présentent des limites quant à la détection des éléments traces et majeurs d'une seule inclusion fluide. Le développement d'analyses à l'échelle ponctuelle par ablation laser a permis d'accéder à la composition élémentaire du fluide de chaque inclusion avec de meilleures limites de détection notamment grâce au spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (*Graupner et al., 2005 ; Moissette et al., 1996 ; Scharrer et al., 2021 ; Shepherd et Chenery, 1995*). Cette dernière méthode est destructive.

À l'échelle du cristal de fluorite ou de barite, les concentrations en anions et en cations peuvent mesurées dans la phase fluide piégée en inclusions car les halogènes notamment le Cl et le Br sont définis comme conservatifs. En effet, le chlore et dans une moindre mesure le brome peut se substituer aux groupements OH<sup>-</sup> dans les minéraux. Cependant, dans un système dominé par les fluides, la quantité de chlore libérée par les minéraux est faible par rapport au bilan global des fluides et perturbe peu la signature initiale du fluide minéralisateur. Ainsi, leurs compositions élémentaires et notamment le

rapport Cl/Br est utilisé pour déterminer les mécanismes d'acquisition de la salinité des fluides (e.g. *Boiron et al., 2002 ; Richard et al., 2011 ; Scheffer et al., 2019*). Le chlore dans les saumures basales a généralement une origine marine et les variations de chlorinité sont principalement interprétées grâce au rapport Cl/Br en termes d'évaporation d'eau de mer, de dissolution des évaporites et de dilution par les eaux météoriques ou l'eau de mer (*Fontes et Matray, 1993 ; Hanor, 1994*).

#### - Les isotopes stables

L'oxygène et l'hydrogène sont les éléments composants la molécule d'eau qui peut contenir tous leurs isotopes. Les plus stables  $^{18}\text{O}$  et  $^2\text{H}$  (ou D pour deutérium) sont présents en quantité non négligeable naturellement dans l'environnement. Étant la phase majoritaire des fluides géologiques, l'eau et le suivi de ses rapports isotopiques sont des traceurs privilégiés pour les circulations de fluides (*Etcheverry, 2002*) avec de nombreuses applications hydrogéologiques. À l'inverse des mesures des isotopes stables de l'oxygène sur la phase minérale (cf § 3.2.1.2), l'absence d'oxygène dans la matrice de la fluorite présente un avantage certain. En effet, des méthodes d'extraction de fluide par libération mécanique des inclusions sont tout à fait adaptées à la mesure des isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène de l'eau piégée dans les cristaux puisqu'il n'y a pas d'échange isotopique significatif entre la matrice et les inclusions fluides (contrairement à la barite). Les analyses combinées de  $\delta\text{D}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  renseignent essentiellement sur les sources des fluides et les interactions eau-roche. En revanche, des phénomènes peuvent être à l'origine d'un fractionnement entre les isotopes  $^{16}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$  pour l'oxygène et entre  $^1\text{H}$  et  $^2\text{H}$  (ou D pour deutérium). C'est le cas par exemple de l'évaporation de l'eau de mer (*Pierre, 1982*) ou des interactions chimiques de l'eau avec les roches encaissantes telles que les roches magmatiques, métamorphiques, carbonatées etc... (*Sheppard, 1986 ; Taylor, 1974* et références associées). Ainsi, les compositions isotopiques de l'oxygène et de l'hydrogène des fluides piégés en inclusion vont s'assimiler à celles 1) des eaux météoriques (*Craig, 1961*), 2) de l'eau de mer (*Baertschi, 1976 ; Hageman et al., 1970*), 3) d'eaux ayant subi des interactions fluide-roche ou bien encore 4) d'un mélange de plusieurs composantes citées précédemment.

Les isotopes stables du chlore sont déterminés comme « conservatifs ». Les processus physiques majeurs entraînant des fractionnements isotopiques lors des transports de fluides dans les milieux géologiques sont 1) la diffusion (*Bernachot et al., 2017 ; Eggenkamp et al., 1994 ; Giunta et al., 2015 ; Lavastre et al., 2005*), 2) la filtration ionique à travers les argiles (*Agrinier et al., 2019*), 3) les fractionnements gravitaires (*Giunta et al., 2017a*) et 4) l'adsorption. Le  $\delta^{37}\text{Cl}$  est faiblement fractionné par la formation des minéraux car le chlore entre peu dans les minéraux d'altération à basse température mais dans les sels d'évaporites (*Eggenkamp et al., 2019*) et est rarement impliqué dans les réactions d'oxydoréduction (*Bonifacie 2005 ; Giunta et al., 2017b*). De plus, le chlore joue un rôle majeur dans la composition en métaux des gisements (cf § 2.1.2) et constitue à ce titre un traceur géochimique idéal

pour décrire l'origine de la salinité et les interactions fluide-roche à l'origine des fluides minéralisateurs. Ainsi, leurs compositions isotopiques sont couramment utilisées pour déterminer les mécanismes d'acquisition de la chlorinité des fluides pour les eaux actuelles car les volumes d'eau échantillonnables ne sont pas limitants contrairement au travail sur inclusions fluides (*Banks et al., 2000a ; Bonifacie et al., 2005 ; Worden, 1995*).

#### 4.1.3.5 Limites

Sujet de nombreux débats dans la communauté scientifique, des études antérieures sur l'étude des inclusions fluides ont montré que des phénomènes post-piégeage peuvent intervenir, modifier le contenu des inclusions. Des caractéristiques propres à la composition chimiques des fluides peuvent fausser les interprétations s'ils sont négligés :

- Les phénomènes de diffusion de l'hydrogène à travers le minéral hôte (*Hall and Sterner, 1995*) peuvent notamment affecter la composition isotopique de l'eau piégée en inclusion.
- Les phénomènes de fuite-remplissage (*pore-filling*) c'est-à-dire d'ouverture par intense déformation et remplissage ultérieur par d'autres fluides (*Goldstein, 1986*).
- Les phénomènes d'élongation (*stretching*) provoqués soit lors du refroidissement de l'inclusion fluide soit au cours de l'histoire géologique par application de contraintes qui vont changer le volume de l'inclusion et donc influencer les mesures obtenues par microthermométrie (*Bodnar & Bethke, 1984*).
- Les phénomènes d'étranglement (*necking-down*) ont été évoqués en particulier pour des systèmes à températures élevées (*Bodnar et Bethke, 1985 ; Brantley, 1992*). Ils sont la conséquence de la division d'une grosse inclusion en plusieurs inclusions plus petites lors de son refroidissement. Cependant la répartition des différentes phases n'est pas homogène entre les différentes inclusions ce qui a pour conséquence de former des inclusions possédant des ratio liquide/vapeur hétérogènes et donc des caractéristiques physiques différentes (*Figure 1. 16*).
- La décrépitation est la conséquence d'un rééquilibrage thermique, provoqué par le réchauffement ou le refroidissement de l'inclusion lorsque la pression interne de l'inclusion dépasse le point de rupture du minéral hôte (*Bodnar et Bethke, 1984 ; Prezbindowski et Tapp, 1991*).
- Les fuites (*leakage*) sont évoquées depuis toujours dans les études d'inclusions fluides (*Roedder and Skinner, 1968*). Les études indiquent que ces phénomènes se produisent dans quasiment tous les contextes géologiques. Dans le cas des inclusions fluides contenant du CO<sub>2</sub> une fuite préférentielle de l'eau liquide par rapport aux autres phases est observée (*Bakker and Jansen, 1990*).
- Les inclusions fluides contenant H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> (qui sont celles qui nous intéressent dans cette étude) présentent des difficultés à geler complètement même à -185 °C du fait de faible rapport Na/Ca (*Chu et al., 2016*). De grandes quantités de solution résiduelle sont observées notamment dans le cas d'inclusions fluides dépourvues de particules solides qui favorisent la congélation (*Chu et al., 2016*).

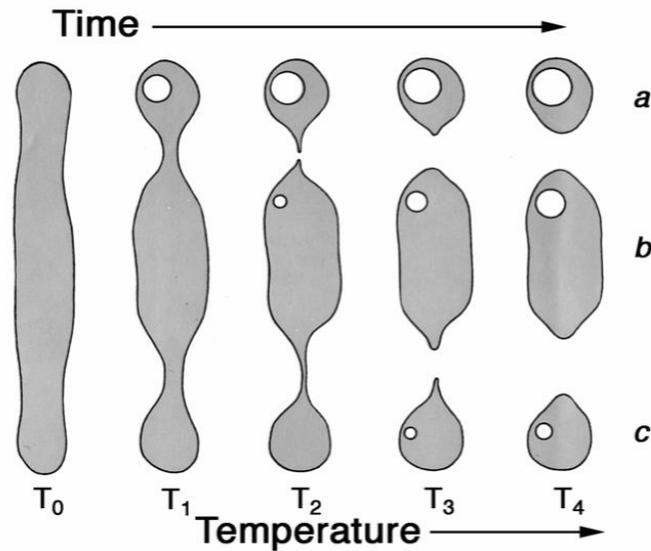


Figure 1.16 : Schéma de l'élongation (stretching) d'une inclusion fluide lors de son refroidissement (de la température de piégeage  $T_0$  à température ambiante  $T_4$ ) aboutissant à son étranglement (necking-down) et la formation de plusieurs inclusions fluides hétérogènes (d'après Roedder, 1962).

Tous ces phénomènes, pouvant affecter le remplissage des cavités intra-cristallines, ne peuvent pas être ignorés et doivent faire l'objet d'une attention particulière lors de l'étude pétrographique initiale. Les principaux pièges ont été discutés (Roedder, 1962, 1984 ; Bakker, 1999 ; Goldstein and Reynolds, 1994) et récemment compilés par Chi et al. (2021), qui proposent 15 règles à suivre pour éviter les problèmes les plus communs et les erreurs d'interprétation. Ce travail a guidé l'étude des inclusions fluides réalisée durant cette thèse et exposée dans le Chapitre 5.

La compilation de tous ces éléments est une précieuse source d'informations concernant les sources des fluides ainsi que les interactions fluide-roche à l'origine des minéralisations à F-Ba permettant d'aboutir à un modèle métallogénique robuste (Boiron et al., 2002 ; Gigoux et al., 2016 ; De Graaf et al., 2019 ; Walter et al., 2017).

## 4.2 Différents modèles conceptuels

L'objectif des études métallogéniques est d'aboutir à un modèle conceptuel de la formation du gisement étudié ou d'un type de gisement. Du fait d'une histoire géologique ancienne commune pour certains gisements à F-Ba en Europe (fragments de la chaîne varisque, Lardeaux et al., 2014), de nombreux auteurs s'essaient à la proposition d'un modèle métallogénique global. Concernant les gisements à F-Ba à la discordance, il en existe un certain nombre dans la littérature et quatre d'entre eux seront exposés.

#### 4.2.1 Modèle synsédimentaire de surface

*Soulé de Lafont et Lhégu (1980)* propose un premier modèle pour la formation de l'ensemble des gisements à F-Ba encaissés dans les formations sédimentaires du Trias et du Jurassique inférieur comme synsédimentaire liasique. Le modèle syn-sédimentaire est basé sur une analogie réalisée entre les premières contraintes géochronologiques obtenues sur des feldspaths potassiques (adulaires) associés aux fluorites filoniennes dans le socle du nord-ouest du Morvan et l'âge des séries dans lesquelles la fluorite stratiforme est encaissée.

En effet, *Joseph (1974)* propose les premières datations tardi-triasiques K-Ar sur adulaires (195-216 Ma) pour le gisement de Voltennes tandis que quelques années plus tard *Baubron (1980)* fournit un âge à 170-175 Ma sur des adulaires. *Soulé de Lafont et Lhégu, 1980* propose ainsi de faire une analogie entre ces âges sur les fluorites filoniennes et les minéralisations stratiformes encaissées dans les séries sédimentaires de la toute fin du Trias et au Jurassique inférieur (200 Ma à 180 Ma) et de définir comme liasiques les formations des gisements de fluorite. De plus, la découverte de galets silicifiés provenant de la formation triasique de l'Assise de Chitry au sein du conglomérat de Moussy d'âge héttangien (*Bois, 1978*) était un argument fort pour contraindre l'âge des minéralisations au Jurassique inférieur.

#### 4.2.2 Expulsion d'eau par compaction des argiles

Le modèle synsédimentaire est complété par *Nigon (1988)* qui, par l'étude des inclusions fluides dans la fluorite provenant de gisements à la bordure nord-ouest du Massif du Morvan, indique des températures minimales de piégeage entre 80 et 100°C. Cependant les minéralisations sont situées à 100 – 200 m de profondeur et ces températures ne sont pas compatibles avec des fluides d'origine superficielle. Il suggère donc une légère évolution du modèle synsédimentaire pour la mise en place des minéralisations à F-Ba au cours du Jurassique inférieur avec la contribution de fluides chauds hydrothermaux quasiment à la surface.

Celui-ci est basé sur l'expulsion d'eau des formations argileuses du Bassin de Paris par une dynamique d'extension N-S présente au Lias et de compaction de la pile sédimentaire (*Figure 1.17*). Il suppose que le fluor provient des marnes bariolées et du Bassin de Paris.

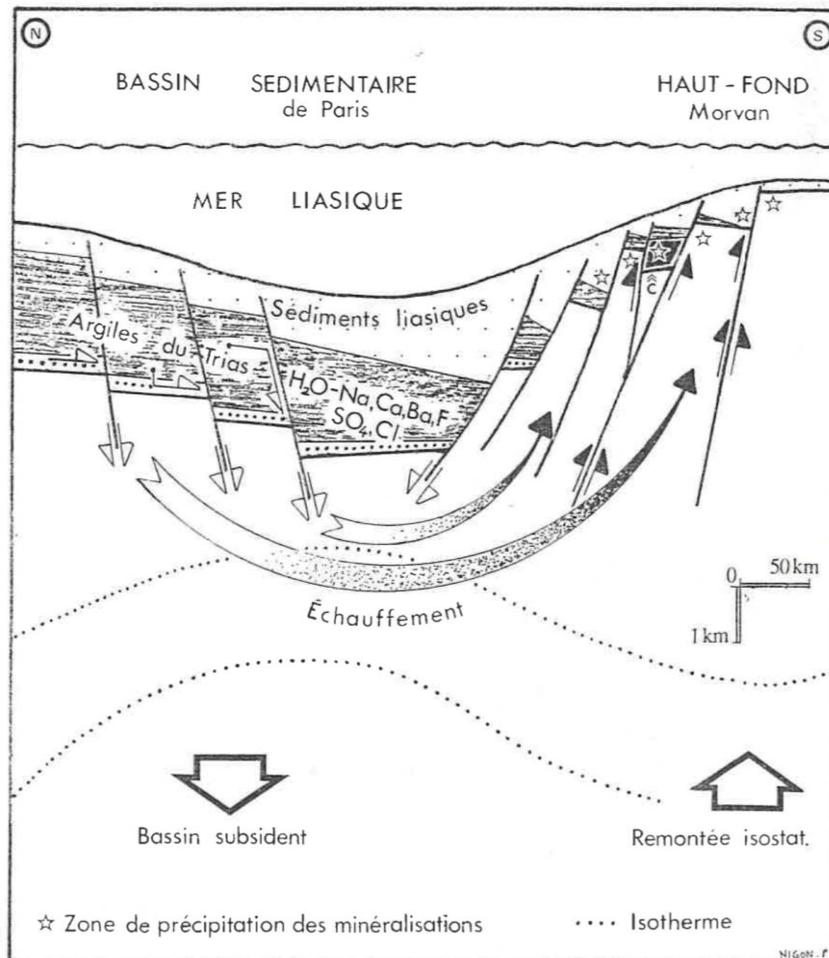


Figure 1.17 : Modèle de mise en place des minéralisations à F-Ba dans un piège carbonaté à l'interface socle-couverture par expulsion d'eau des niveaux argileux triasiques du centre du bassin lors de l'extension du Jurassique inférieur (Nigon, 1988).

#### 4.2.3 Modèle par ébullition

Une autre évolution du modèle synsédimentaire est proposée par *Sizaret et al. (2009)*. Ce modèle est basé notamment sur les compositions en Sr, Nd et S mesurées dans les fluorites et barites filoniennes et stratiformes du gisement de Chaillac (Indre). Les études géochimiques distinguent les deux stades de minéralisation (filonien et stratiforme), le premier étant chaud et très faiblement salé (135°) et le deuxième plus froid et beaucoup plus salé (110°C). En s'appuyant sur les travaux notamment de *Darimont et Coipel (1982)*, les auteurs proposent un modèle à partir d'un seul fluide hydrothermal se trouvant en profondeur riche en F, Ba et Fe et dont l'ébullition génèrerait deux fluides : 1) une phase vapeur qui aurait perdu la signature isotopique initiale par lessivage des roches plus superficielles et 2) une saumure résiduelle (Figure 1.18).

Ce modèle fait remonter les fluides hydrothermaux jusqu'en surface permettant la formation de minéralisations à F-Ba. Ce modèle ne permet malheureusement pas de contraindre les moteurs de

circulation des fluides et le mécanisme à l'origine de l'ébullition. Il est seulement supposé qu'il puisse s'agir de cellules de convection à grande échelle comme conséquence d'une dynamique extensive importante ou alors de fluides issus d'un métamorphisme profond (Sizaret *et al.*, 2009).

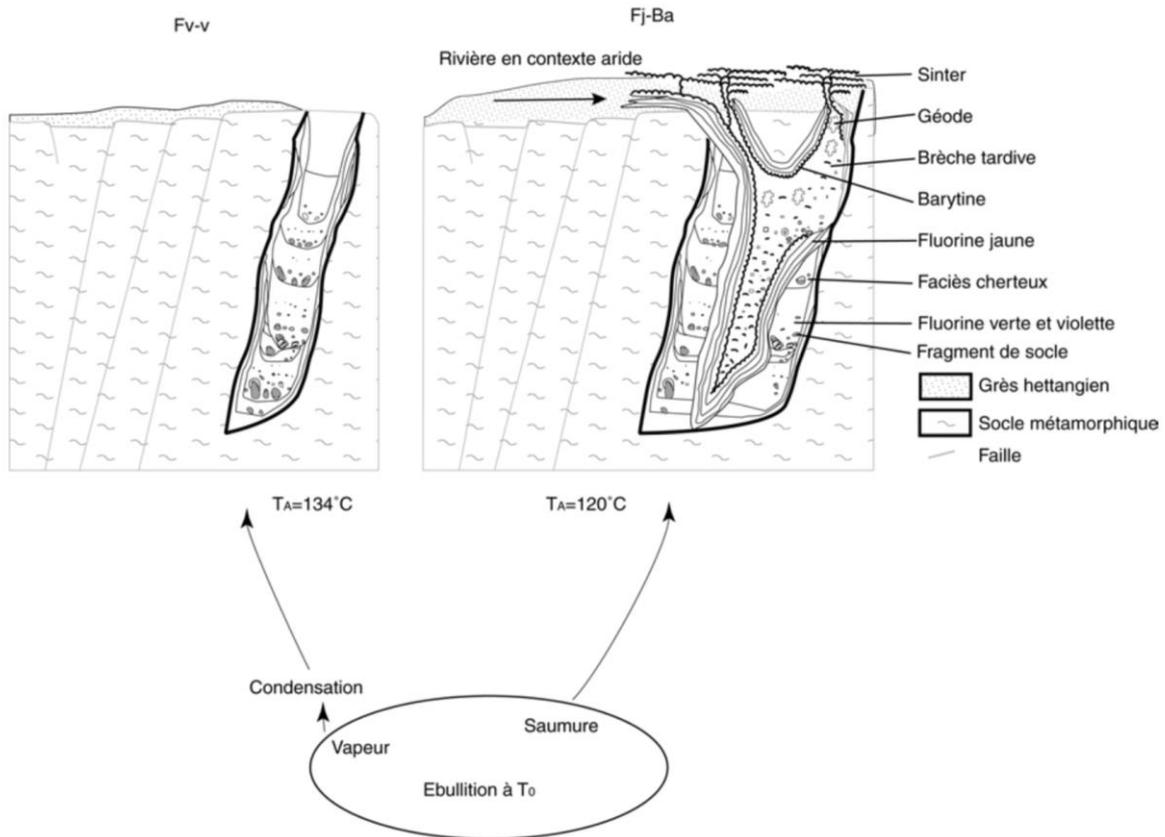


Figure 1.18 : Modèle métallogénique du gisement à F-Ba de Chaillac par ébullition d'un fluide hydrothermal en profondeur donnant une succession de deux fluides chimiquement très distincts (Sizaret *et al.*, 2009).

#### 4.2.4 Mélange de fluides chimiquement différents

Un autre modèle métallogénique est proposé par Boiron *et al.* (2002, 2010), établi après des études sur les gisements situés au niveau du seuil du Poitou. Celui-ci est basé sur une saumure de bassin en profondeur mais de faible salinité et est complété par un mélange avec des eaux de recharge qui circulent à l'interface entre le socle et la couverture sédimentaire (Figure 1.19). Cette fois la minéralisation est postérieure au dépôt sédimentaire (fin du Jurassique) et l'enrichissement en F, Ba, Pb et Zn provient de fluides hydrothermaux ayant lessivé le socle. Ce modèle est établi à partir de l'étude des inclusions fluides dans les générations de barite, calcite, fluorite et dolomite sur une série de gisements à F-Ba de la bordure nord-ouest du Massif central au niveau du seuil du Poitou qui affecte le socle et la couverture sédimentaire (Boiron *et al.*, 2002 ; Cathelineau *et al.*, 2004 ; Fourcade *et al.*, 2002). Ces minéraux

apparaissent en remplissage de fractures et sont contraints en température minimale de formation entre 65 et 130°C. Les analyses microthermométriques et géochimiques mettent en évidence des fluides salés avec 3,3 et 5,5 mol Cl/kg dérivant de saumures profondes de bassin. Ces minéralisations sont liées à un épisode de subsidence du Bassin aquitain au Jurassique supérieur-Crétacé inférieur avec des massifs émergés au pourtour permettant l'apport en eaux de recharge (Boiron *et al.*, 2002).

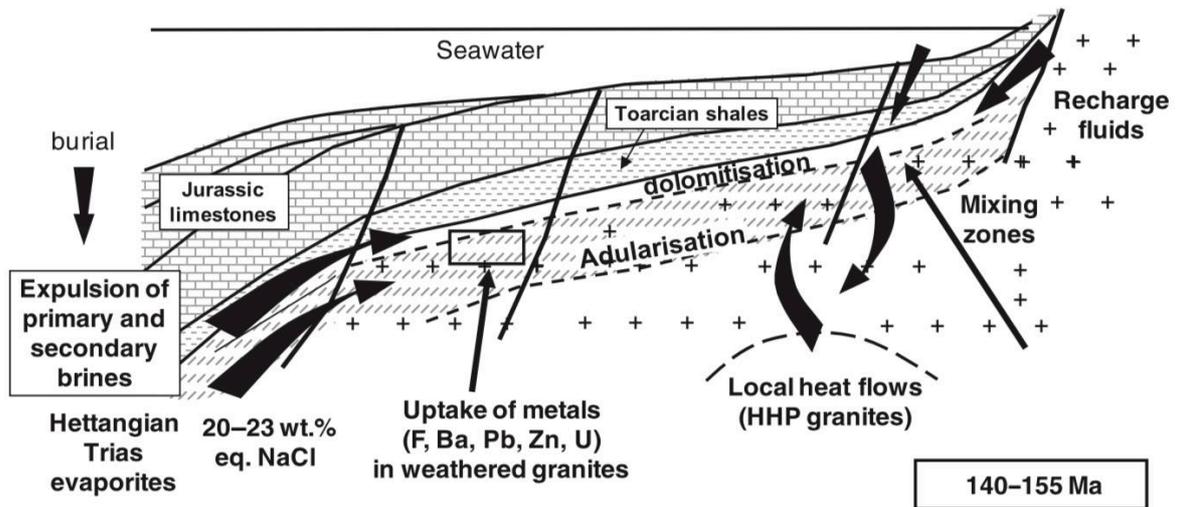


Figure 1.19 : Modèle métallogénique de mélange de deux fluides à l'interface socle-couverture proposé par Boiron *et al.*, 2010.

Boiron *et al.* (2010) indiquent de grandes similarités dans la nature des fluides à l'origine des gisements à F-Ba du Massif central et les dépôts à Pb-Zn-Cu de type MVT en proposant également des mélanges entre des fluides salés profonds et des fluides non-salés de surface. Cependant, les modèles métallogéniques de ces gisements sont soumis à controverse dans la littérature (Giorno *et al.*, 2022 ; Heijlen *et al.*, 2001 ; Leach *et al.*, 2001 ; Muchez et Heijlen, 2003 ; Muchez *et al.*, 2005).

#### 4.2.5 Fluides météoriques contrôlés par la géodynamique du Crétacé inférieur

Un modèle métallogénique est proposé par Gigoux (2015) basé sur une seule source de fluides à partir de l'étude de gisements à F-Ba du Massif du Morvan. Un travail pétrographique minutieux a permis de réfuter l'hypothèse de gisements synsédimentaires en particulier par l'observation de cristaux de fluorite en remplacement progressif des phases riches en carbonate (Gigoux *et al.*, 2016). En effet, le remplacement de ciments précoces (dans les grès du plateau d'Antully) ou de carbonates par des cristaux de fluorite implique que les premiers stades de la diagénèse ont eu lieu. Ils proposent la formation de ces minéralisations à partir d'un fluide météorique qui percole à travers le socle jusqu'à des profondeurs comprises entre 3 et 5 km (Figure 1.20). Ce fluide se réchauffe en profondeur et

s'enrichit en F, ETR, U, Th et Ba par lessivage du socle granitique. Sous l'influence de cellules convectives à grande échelle, il remonte ensuite vers l'interface socle-couverture par les réseaux de fractures et grâce aux perméabilités élevées dans les granites. En remontant, le fluide se refroidit jusqu'à une température d'environ 80-100 °C (Gigoux *et al.*, 2016). Ce fluide plus froid, alors au contact des sédiments triasiques, provoque la dissolution des roches dolomitiques et calciques et s'enrichit en calcium. Cet apport en calcium engendre la baisse de la solubilité de la fluorite et le dépôt de volume massif à l'interface socle-couverture. Ces dépôts à F-Ba se forment à une profondeur d'environ 1 km sous les dépôts peu perméables du Rhétien ou de l'Héttangien. Les processus de cristallisation ont été datés par méthode Sm-Nd pour la deuxième génération de fluorite géodique au Crétacé inférieur (Gigoux *et al.*, 2015). La mise en circulation de ces fluides est associée aux soulèvements et émergences des bordures du bassin au cours de Crétacé inférieur qui provoquent des gradients hydrauliques importants, déjà évoqués pour la mise en place de phases de cimentation au sein des calcaires jurassiques (Brigaud *et al.*, 2009 ; Vincent *et al.*, 2007).

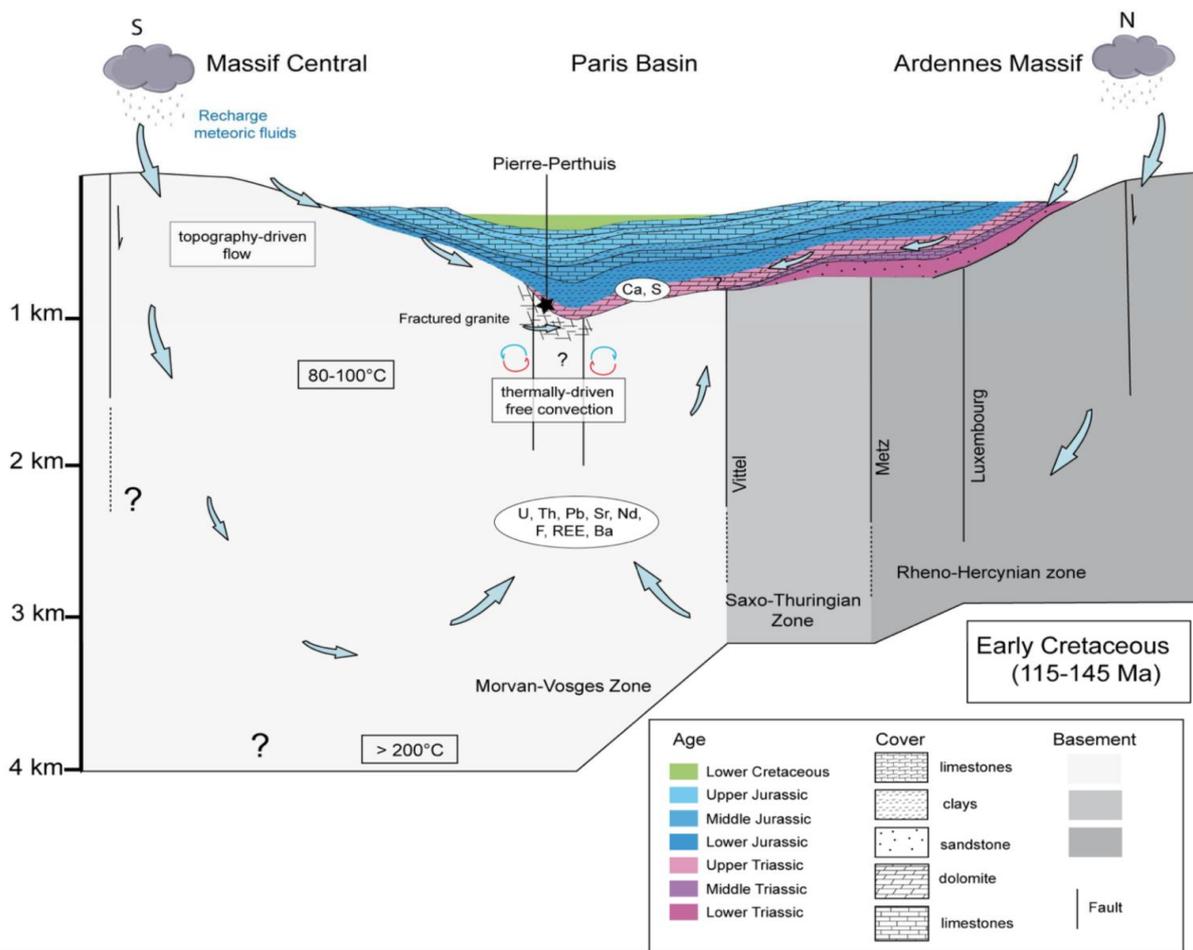


Figure 1.20 : Modèle métallogénique de fluides météoriques contrôlés par la géodynamique du Crétacé inférieur (Gigoux, 2015).

### 4.3 Contraintes temporelles

Les études métallogéniques présentées précédemment visent à replacer dans le temps les évènements de circulation de fluides à l'origine de la formation des gisements à F-Ba.

Jusqu'il y a peu, les études métallogéniques de gisements localisés sur le pourtour du Massif central considéraient la formation de ces gîtes comme issue d'un évènement géodynamique et/ou géochimique ponctuel contraint par chronologie relative ou par une unique étude géochronologique sur une phase minérale.

Les travaux de *Gigoux et al. (2015)* sur les gisements stratiformes de la bordure nord-ouest du Morvan ont contraint la mise en place d'une génération de fluorite au Crétacé inférieur ( $130 \pm 15$  Ma) par datation Sm-Nd sur fluorite. Ce nouvel âge permet d'appréhender différemment la mise en place des gisements à F-Ba de la bordure nord du Massif central en s'émancipant du modèle synsédimentaire jusqu'alors admis (*Soulé de Lafont et Lhégu, 1980*).

L'utilisation de méthodes géochronologiques à l'échelle ponctuelle sur les différentes phases minéralogiques d'un gisement dans la forêt noire en Allemagne (*Walter et al., 2018*) associée à une étude pétrographique a permis de mettre en évidence de nouveaux détails dans l'histoire géodynamique du gisement qui n'avaient jusqu'alors pas été détectés par des méthodes classiques de thermochronologie basse température (*Dresmann et al., 2010 ; Timar-Gend and Wetzel, 2006 ; Wagner, 1990*). Ce couplage de méthodes a permis de compléter le calendrier géodynamique et géochimique de ce gisement.

Toutes ces observations nous questionnent quant à la formation de ces minerais. L'existence de temps de résidence très long de fluides dans la croûte peut indiquer la formation de réservoirs en profondeur. Sous l'effet de variations de contrainte thermo-géodynamique, les fluides peuvent remonter dans les formations sus-jacentes par impulsions au cours du temps (*Boiron et al., 2010*).

De plus, la fluorite lorsqu'elle est observée par microscopie (en lumière transmise ou par cathodoluminescence) montre souvent un grand nombre de bandes de croissance qu'il n'est pas toujours évident de regrouper sous un unique évènement minéralisateur (*Bosze et Rakovan, 2002*). L'étude de ces différentes bandes de croissance à l'échelle ponctuelle permettrait de s'affranchir des incertitudes liées à l'étude sur roche totale de ces cristaux.

### 4.3 Contraintes lithostratigraphiques

Le modèle de mélange de fluides présenté précédemment (*Boiron et al., 2002*) a été notamment adopté par certaines études menées dans la forêt noire en Allemagne sur des gisements à Pb-Zn-Cu ± F-Ba (*Bons et al., 2014, Fusswinkel et al., 2013, Walter et al., 2018*).

Ces circulations de fluide ont néanmoins nécessairement besoin d'un moteur pour provoquer leur mélange à l'interface socle-couverture. *Nigon (1988)* propose une surpression de fluide provoquée par la compaction des séries argileuses dans un bassin subsident. *Gigoux (2015)* propose des soulèvements topographiques au niveau du massif des Ardennes et du seuil du Poitou responsables du soulèvement des bordure du bassin et de la génération d'un gradient hydraulique important permettant une recharge en eau météorique, tandis que les circulations profondes seraient dues à une convection d'origine thermique. Ce modèle est basé sur la définition de l'origine météorique des fluides minéralisateurs de façon indirecte sur des phases co-précipitées avec la fluorite.

### 4.4 Contraintes géochimiques

Malgré un nouveau modèle métallogénique proposé par *Gigoux (2015)* pour la formation des gisements de fluorite au nord du Morvan certaines questions restent en suspens.

L'origine météorique des fluides minéralisateurs a été déterminée indirectement à partir des compositions isotopiques de l'oxygène mesurées sur des générations de quartz et de barite et recalculées via des équations de fractionnement eau-solide. Le modèle proposé indique un lien entre l'apport en calcium pour la minéralisation de la fluorite et la dissolution massive des encaissants carbonatés localement. Cependant il n'existe à ce jour pas de contraintes permettant de définir l'origine du chlore nécessaire à la formation de fluides minéralisateurs riches en CaCl<sub>2</sub>.

Aussi, l'origine du fluor est encore débattue dans la littérature scientifique mais implique souvent soit les unités riches en argiles et/ou marnes du bassin sédimentaire, soit les roches volcaniques et/ou granitiques de la croûte et leurs minéraux porteurs de F comme la biotite (*Dill et al., 2011 ; Halliday et al., 1990 ; Kendrick et al., 2002 ; Sanchez et al., 2010*).

## 5. Problématiques de la thèse

Concernant le **calage temporel** de ces gisements de discordance à basse température :

- La mise en place de ces gisements est-elle le résultat d'une seule période de circulation de fluides ?
- Par quels événements la mise en circulation des fluides est-elle provoquée ? À quelle échelle ?
- Est-il possible de dater la précipitation de la fluorite à l'échelle ponctuelle avec un radio-chronomètre pour s'affranchir de l'incertitude inhérente aux techniques d'analyses des méthodes géochronologiques par dissolution (Sm-Nd, U-Th(Sm)/He) ?

Concernant les **paléo-circulations de fluides** à l'origine des minéralisations d'importants volume de F et Ba formant des gisements de discordance et malgré de nombreuses études sur les occurrences à l'interface socle-couverture à travers le monde, des questions fondamentales subsistent concernant les dépôts à F-Ba de basse température :

- Quels sont les mécanismes responsables de la précipitation de la fluorite ?
- Peut-on contraindre les chemins de percolations des fluides à travers la couverture ? Le socle ?
- Le(s) fluide(s) parent(s) étai(en)t-il(s) en équilibre thermique avec les roches hôtes ?
- Peut-on retracer l'origine du fluor et du baryum ainsi que des éléments associés (Ca, S, Si ainsi que Pb, Zn, Cu) ?
- Peut-on contraindre les réactions chimiques responsables de l'enrichissement en fluor, en calcium et en chlore au sein des phases fluides ?
- Quelles étaient les conditions P-T des réactions fluides-roches responsables de l'enrichissement des phases fluides en F, Ca et Cl ?
- D'où provient le chlore à l'origine de saumures riches en  $\text{CaCl}_2$  ?
- Quelles sont les similarités et/ou différences entre le système paléohydrologique ancien et le système actuel des aquifères du Trias du Bassin de Paris ?
- Peut-on étudier certains processus d'interaction fluide-roche comme la source de la salinité en quantifiant les isotopes conservatifs du chlore de l'eau piégée en inclusion dans la fluorite par écrasement-lessivage et spectrométrie de masse pour des eaux peu salées (<20%wt NaCl) ?

Certaines problématiques restent sans réponse ou imprécises à cause de lacunes/limites d'ordre analytique. Cette thèse comporte un important **volet méthodologique** rendu possible par le choix des affleurements. En effet, le tonnage conséquent des gisements choisis et l'accessibilité à des cristaux de taille millimétrique à centimétrique assure la possibilité de répliquer un grand nombre de fois les analyses et de s'assurer de leur reproductibilité.

## 6. Axes de recherche

Afin de retracer l'histoire métallogénique des percolations de fluides dans le sud du Bassin de Paris responsables de la formation de gisement géants à F-Ba, une étude pluridisciplinaire a été entreprise à partir de l'échantillonnage de deux gisements situés à l'interface socle-couverture. Les questions scientifiques constituant le programme de recherche de cette thèse sont détaillées ci-dessous.

*Quels traceurs pour les interactions fluides-roches ?*

Un des objectifs de cette thèse est de discuter plus en détails des quantités de matières nécessaires et des bilans de masse résultant de ces interactions. Aussi, les conditions physico-chimiques pour la mobilisation de ces éléments depuis les roches encaissantes vers les minéraux authigènes *via* la phase fluide restent à déterminer. En effet, la source du chlore dans les fluides minéralisateurs souvent évoquée comme agent privilégié de transport des métaux sous forme de complexes n'est pour l'heure pas établie. Les compositions en éléments traces et majeurs et en isotopes du chlore dans les inclusions fluides ainsi que les répartitions élémentaires dans la matrice de la fluorite pourront être utilisées pour renseigner ces processus. Enfin, les compositions  $\delta^{34}\text{S}$  des sulfates et sulfures permettront de discuter sur l'origine du soufre.

*Quels indices pour les mécanismes de précipitation de la fluorite ?*

Les conditions physico-chimiques propices à la précipitation d'importants volumes de fluorite et barite sont jusqu'à présent encore incertains. À partir d'outils tels que la microthermométrie ainsi que les géothermomètres chimiques (Na/K), les températures de résidence et de précipitation des fluides minéralisateurs seront discutées pour établir les changements de conditions nécessaires à la cristallisation (température, composition chimiques etc).

*Quelles sont les origines des fluides minéralisateurs ?*

Un des objectifs de ce travail est de mesurer directement les compositions isotopiques ( $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{D}$ ) de l'eau des inclusions fluides de la fluorite. Des études précédemment menées (*Gigoux et al., 2016*) ont déterminé l'origine des fluides minéralisateurs comme météoriques à partir de signatures en  $\delta^{18}\text{O}$  obtenues sur des phases minérales co-précipitées. Afin de s'affranchir des incertitudes liées aux équations de fractionnement liquide-solide utilisées pour recalculer la signature du fluide minéralisateur et grâce à l'absence d'oxygène dans la matrice minérale de la fluorite, de nouvelles techniques directes d'analyses des inclusions fluides seront menées.

*Quelle histoire de circulation de fluides dans le socle et la couverture sédimentaire ?*

L'accès aux compositions chimiques des fluides interstitiels des aquifères du Bassin de Paris reposant sur le socle varisque est rendu possible par les forages profonds réalisés depuis les années 90 notamment. Les traceurs isotopiques et géochimiques conservatifs ( $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta\text{D}$ -  $\delta^{37}\text{Cl}$ -Cl/Br) mesurés pour les paléofluides seront comparés à ceux provenant des eaux des aquifères profonds actuels du Bassin de Paris et du graben du Rhin. Ces comparaisons permettront de discuter de la dynamique hydrologique à l'interface entre le socle et la couverture sédimentaire ainsi que les processus de minéralisations qui lui sont propres. Ces données permettent également de comparer un modèle métallogénique avec les

conditions physico-chimiques actuelles dans les aquifères profonds du Bassin de Paris et de définir les paramètres primordiaux pour la formation des minéralisations.

*Quel géochronomètre pour la mise en place de gisements de fluorite à faible température (< 150°C) ?*

Les méthodes géochronologiques pour les gisements à F-Ba présentées précédemment (Sm-Nd, U-Th(Sm)/He) étaient jusqu'il y a peu largement limitées par l'échantillonnage des cristaux de fluorite ainsi que les incertitudes liées à la répartition élémentaire dans la matrice. Les minerais étaient alors datés par chronologie relative (*Soulé de Lafont et Lhégu, 1980*). Cependant, l'évolution des méthodes d'extraction (échelle ponctuelle de plus en plus fine) et l'augmentation de la sensibilité des appareils de mesure des isotopes radioactifs (tels que les spectromètres de masse) permettent aujourd'hui d'atteindre des faibles concentrations et d'envisager de nouvelles méthodes géochronologiques. Inspirée par le récent développement de la méthode U-Pb sur carbonate par LA-ICP-MS (*Brigaud et al., 2020 ; Roberts et al., 2020*), cette étude documente la distribution de l'uranium, du plomb et du thorium dans la fluorite pour déterminer son potentiel de datation. À partir de ces observations et d'essais d'échantillonnage par ablation laser, la pertinence de l'usage de cette méthode sera discutée.

## **7. Composition détaillée du mémoire de thèse**

Ce manuscrit est composé de 3 parties et 8 chapitres. Il présente des articles scientifiques publiés, soumis et en préparation qui sont rédigés en anglais ou en français, ainsi que des chapitres d'introduction, de contextualisation et de conclusion rédigés en français. Les articles scientifiques sont précédés d'un résumé en français.

### **PARTIE I : Contexte géologique et méthodes**

-Chapitre 2 : Contexte géologique et géodynamique de la bordure sud-est du Bassin de Paris

Ce chapitre est consacré à la présentation du cadre géologique de la zone d'étude d'un point de vue stratigraphique, structural et diagénétique. Les structures actuelles du Massif du Morvan et du Bassin de Paris seront présentées au regard de leur évolution géodynamique.

-Chapitre 3 : Matériel et méthodes

Cette étude pluridisciplinaire couple des méthodes géochronologiques (chapitre 4 : calage temporel des minéralisations de fluorite) et géochimiques (chapitres 5, 6 et 7 : traçage des métaux dissous dans les fluides, interactions fluides-roches, source(s) des fluides, conditions physico-chimiques de précipitation).

Pour répondre aux problématiques exposées précédemment, les affleurements et les échantillons choisis seront décrits ainsi que la stratégie méthodologique mise en place durant ces travaux de thèse.

## **PARTIE II : Géochronologie**

-Chapitre 4 : Évidence de la mise en place polyphasée d'un gisement à F-Ba

Ce chapitre est consacré au calage temporel de la mise en place des gisements de fluorite étudié dans le nord du Massif central. Après avoir rappelé l'intérêt de contraindre dans le temps la formation des gisements, les limites liées à la datation des gisements à F-Ba seront exposées. Un article publié dans *Geochronology* en 2021 présentera ensuite l'étude de l'incorporation de l'uranium dans la fluorite du gisement de classe mondiale de Pierre-Perthuis par observations pétrographiques (microscopie optique), cartographie traces de fission et nano-imagerie de fluorescence X par fission induite et rayonnement synchrotron. Ainsi, les conséquences pour l'utilisation du géochronomètre U-Pb dans la fluorite seront discutées. Les résultats obtenus par ablation laser couplée à un spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (LA-ICP-MS) sur deux sites d'étude seront présentés pour relier ces événements de cristallisation aux circulations de fluides provoquées par des événements tectoniques régionaux.

## **PARTIE III : Sources et interactions fluide-roche à l'origine des gisements à F-Ba**

-Chapitre 5 : Influence majeure des roches crustales profondes dans les dépôts à F-Ba

Les inclusions fluides apporteront de précieuses indications sur les sources des fluides et les conditions de dépôt de la fluorite. La microthermométrie, les compositions isotopiques de l'oxygène, de l'hydrogène et du chlore de l'eau piégée en inclusions ainsi que ses compositions en ions majeurs fourniront de solides contraintes concernant les interactions fluide-roche à l'origine d'enrichissement des fluides en fluor, calcium et chlore. Les données géochimiques obtenues seront discutées et présentées pour reconstruire un modèle métallogénique simple pour la mise en place de ces gisements à l'interface socle-couverture. Ce modèle sera comparé à ceux proposés dans des contextes géologiques similaires en Europe. Enfin, ces résultats seront comparés aux compositions chimiques des eaux interstitielles dans les réservoirs du Trias profond du Bassin de Paris et du graben du Rhin (situés juste au-dessus de la discordance) pour retracer l'évolution des fluides au cours du temps.

-Chapitre 6 : Les éléments des terres rares : traceurs des interactions fluide-roche

Le chapitre 6 présente la quantification in-situ des éléments des terres rares dans la fluorite par LA-ICP-MS. L'analyse conjointe des roches encaissantes carbonatées, du socle cristallin et des différentes générations de fluorite amène une discussion sur les mécanismes physico-chimiques à l'origine des

transferts des éléments des terres rares et de leur intégration au sein des réseaux cristallins des fluorites cristallisées à faibles températures (environ 100 °C).

-Chapitre 7 : Évolution du stock de soufre en solution et conditions redox associées dans le système minéralisateur à F-Ba à la bordure sud-est du Bassin de Paris

Cette partie s'intéresse aux compositions isotopiques obtenues sur les différentes phases minérales sulfurées présentes dans les gisements étudiés. Les compositions en isotopes stables du soufre ( $\delta^{34}\text{S}$ ) mesurées par SIMS (spectrométrie de masse des ions secondaires) des sulfures et sulfates seront présentées. Les sources, les conditions de transport et l'évolution du stock de soufre disponible dans le système minéralisateur seront discutées.

-Chapitre 8 : Discussion et perspectives

L'ensemble des données présentées dans les chapitres précédents sera intégré aux résultats des travaux antérieurs afin de proposer un modèle conceptuel expliquant la formation des gisements à F-Ba à l'interface socle-couverture du sud du Bassin de Paris. Dans un second temps, une discussion sera menée sur l'approche multi-méthode utilisée dans cette étude et les aspects novateurs pour l'étude des gisements à F-Ba de faibles températures. Enfin, les perspectives qu'apporte ce travail de thèse seront présentées.



# Partie I

**Contexte géologique  
et méthodes**





## Chapitre 2

**Contexte géologique et géodynamique  
de la bordure entre le sud du Bassin de  
Paris et le nord du Massif Central**





## 1. Présentation de la bordure sud-est du Bassin de Paris

### 1.1 Le Massif du Morvan

#### 1.1.1 Structure actuelle

Le Massif du Morvan correspond à l'extrémité nord-est du Massif central. Il est apparenté à un système de fracturation en horsts et grabens d'orientation subméridienne. Il représente l'un des plus petits massifs montagneux français avec ses 90 kilomètres de longueur et 50 à 60 kilomètres de largeur et a pour point culminant le Haut-Folin (901m). Il est bordé par des failles normales, à l'ouest (Grande Faille du Bazois) et au nord-est, vers Saulieu. Au nord, les couches sédimentaires triasiques et jurassiques du Bassin de Paris reposent en discordance sur le socle du Morvan. Les étendues sédimentaires sont nommées au nord la Terre-Plaine, au nord-est l'Auxois, au sud-est l'Autunois, au sud le Charolais et à l'ouest le Bazois (*Figure 2.1.a ; Combes, 1987*).

Le socle est composé essentiellement de roches paléozoïques de nature métamorphique ou plutonique orientées NE-SW à ENE-WSW et de roches volcano-sédimentaires acides permo-carbonifères (*Caillère et Kraut, 1960 ; Figure 2.2*) dont la mise en place est détaillée juste après leurs descriptions.

Le socle est constitué de nombreuses unités granitiques et gneissiques dont les âges de formation estimés ont été compilés par *Combes (1987)*. Du nord au sud, le leucogranite d'Avallon (1, *Figure 2.1.a*) avec un âge estimé à  $364 \pm 14$  Ma (*Chèvremont, 1983 ; Duthou et al., 1982 ; Vialette, 1973*) très fracturé à sa bordure sud en contact avec le massif à migmatites de Chastellux-sur-Cure qui correspond aux roches les plus anciennes mises en place pendant la phase Éo-Varisque (*Faure et al., 2005 ; 2, Figure 2.1.a*). Au nord du batholithe de Chastellux-sur-Cure, des orthogneiss sont présents (*Caillère et al., 1968*) et au sud des gneiss à biotite ou anatectiques et des vagnérites (roches magmatiques et intrusives, à association minéralogique spéciale, riche en biotites) qui sont la conséquence d'un métamorphisme de haute pression localement important et appelé « Lower Gneiss Unit » (LGU, *Carrat, 1969*). Au sud du massif de Chastellux-sur-Cure se trouve le batholithe des Settons, composé de 3 unités granitiques distinctes (3, *Figure 2.1.a*). Du nord au sud : le massif de la Pierre-qui-Vire qui est un leucogranite ( $323 \pm 4$  Ma), le granite de Saulieu qui est un granite calco-alcalin daté par méthode Rb-Sr sur biotite à  $340 \pm 4$  Ma (*Despois et al., 1963*) et le microgranite de Montsauche qui est un monzogranite (*Combes, 1987 ; Vialette, 1973*). Plus au sud affleure un domaine volcano-sédimentaire appelé le faisceau Dévono-Dinantien (4, *Figure 2.1.a*). La phase volcanique est calco-alcaline plus acide à la base qu'au sommet et est composée de tufs, de brèches volcaniques, de rhyolites et de dacite (*Pin et Paquette, 2002*). Le dépôt est tantôt d'origine deltaïque (composée de grès, de conglomérat et de siltites) présentant un métamorphisme de contact avec des intrusions de granite, tantôt soumis à l'alternance entre des zones de dépôts liées à l'influence des marées et des zones de sédimentation plus calmes et détritiques (*Corsin et Guffroy, 1969*). En intrusion dans ce faisceau, se trouvent le granite du

Haut-Folin et celui de Gien-sur-Cure (5, *Figure 2.1.a*). Il s'agit d'un granite rose porphyroïde daté par méthode Rb-Sr sur biotite à  $345 \pm 7$  Ma (*Vialette, 1961*) qui s'étend de Château-Chinon à Lucenay-L'Évêque (*Carrat, 1965 ; Ménager, 1983*). Au sud du faisceau synclinal du Morvan se trouve le batholite de Luzy (6, *Figure 2.1.a*) orienté NE-SW. Cette unité est composée du granite de Luzy qui est un granite à biotite daté à  $348 \pm 6$  Ma par méthode U-Pb sur zircon (*Supply, 1985*), du granite de Mesvres qui est un leucogranite ( $295 \pm 6$  Ma) et du granite d'Étang-sur-Arroux qui est une granodiorite (*Combes, 1987*). L'unité considérée la plus au sud du Morvan est l'affleurement de la LGU des gneiss à biotite et migmatites similaires à celui du massif de Chastellux-sur-Cure (7, *Figure 2.1.a*) bordé à l'ouest par le granite de Mesvres et à l'est par la couverture mésozoïque.

À la fin du Carbonifère et au début du Permien se mettent en place plusieurs bassins houillers. Le bassin houiller stéphanien de Sincey-lès-Rouvray (8, *Figure 2.1.a*) qui découpe le massif de Chastellux-sur-Cure d'ouest en est. Ce bassin houiller est un synclinal étroit et pincé dans les unités gneissiques qui contient des arkoses et des couches de charbon intercalées avec un volcanisme rhyolitique. La caldeira de Blismes-Montreuil (9, *Figure 2.1.a*) est comblée de siltites, de grès, de conglomérats et de niveaux charbonneux, cependant la présence de rhyolites témoigne de la permanence du volcanisme (*Carpéna et al., 1984*). Le bassin Permien d'Autun (10, *Figure 2.1.a*) est composé de calcaires lacustres, de sédiments détritiques grossiers et de schistes bitumineux (*Delafond, 1886 ; Marteau, 1983 ; Pruvost, 1942*). Le bassin Permien du Creusot associé au sillon Blanzky-Montceau-les-mines qui affecte également les Vosges et le fossé Rhénan (11, *Figure 2.1.a*) est rempli de conglomérats à galets fluviaux, de schistes et de charbon (*Feys et Gand, 1983*).

Le horst du Morvan est traversé dans son ensemble par une multitude de failles et est délimité par une douzaine de grands accidents (*Combes, 1987 ; Gourault, 1999*). De grandes failles N-S soulignent ses bordures notamment celles du Bazois et la zone faillée de Lormes-Bazoche à l'ouest (*Figure 2.1.b*). Deux grandes structures E-W sont principalement observées dans le Morvan, la faille d'Avallon (cisaillement senestre) qui délimite le granite du même nom au nord et la faille d'Autun (jeu normal) au sud qui borde le bassin permien du même nom (*Figure 2.1.b*). La grande faille de Blanzky semble délimiter au sud le Massif du Morvan.

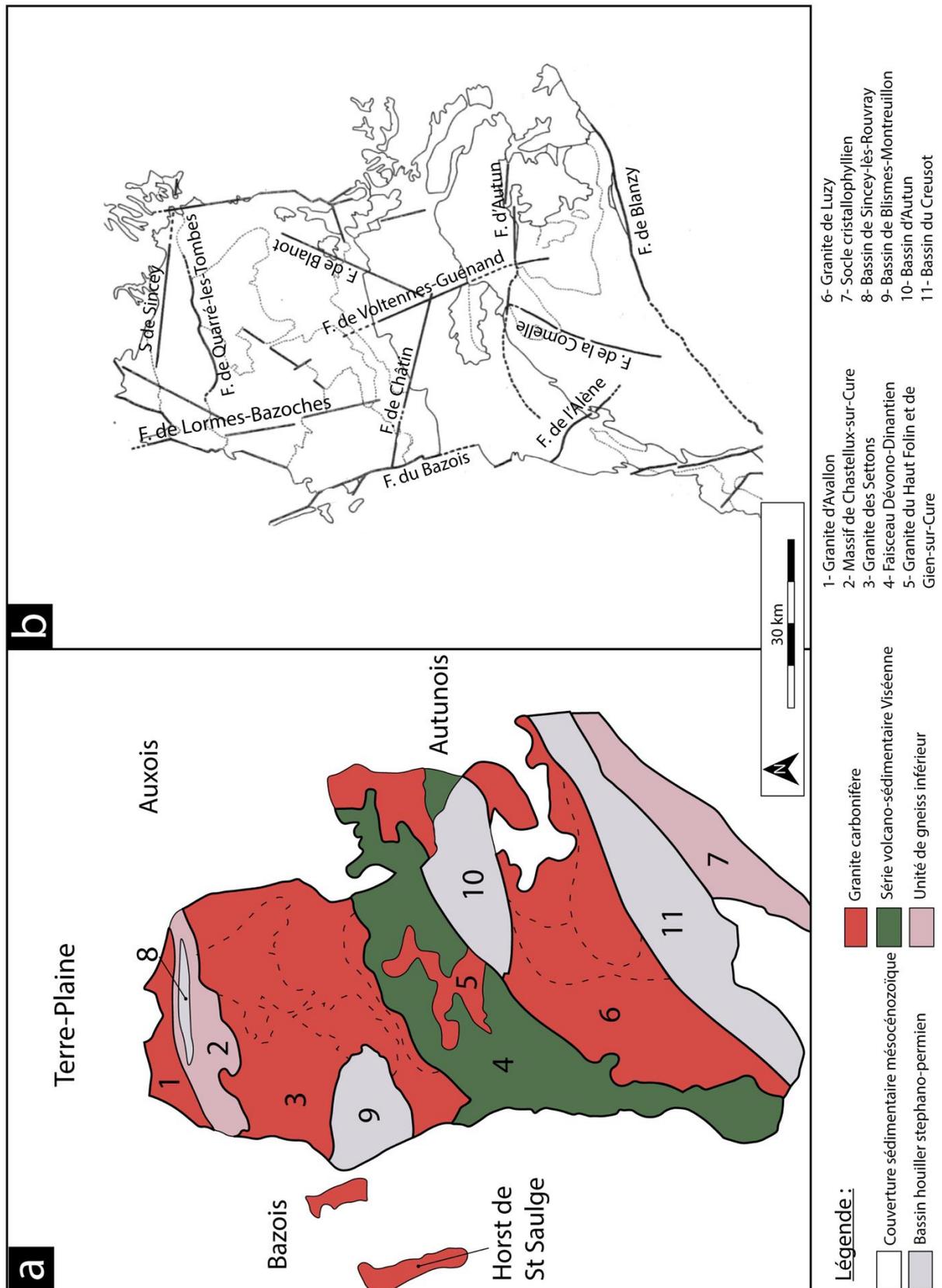


Figure 2.1 : a) Carte de localisation des différentes unités géologiques composant le Massif du Morvan (les zones en pointillées sont des sous-unités géochimiques identifiées, modifié d'après Combes, 1987), b) Carte des principaux accidents affectant le socle Morvandiau (modifié d'après Combes 1987) F. : Faille et S. : Synclinal.

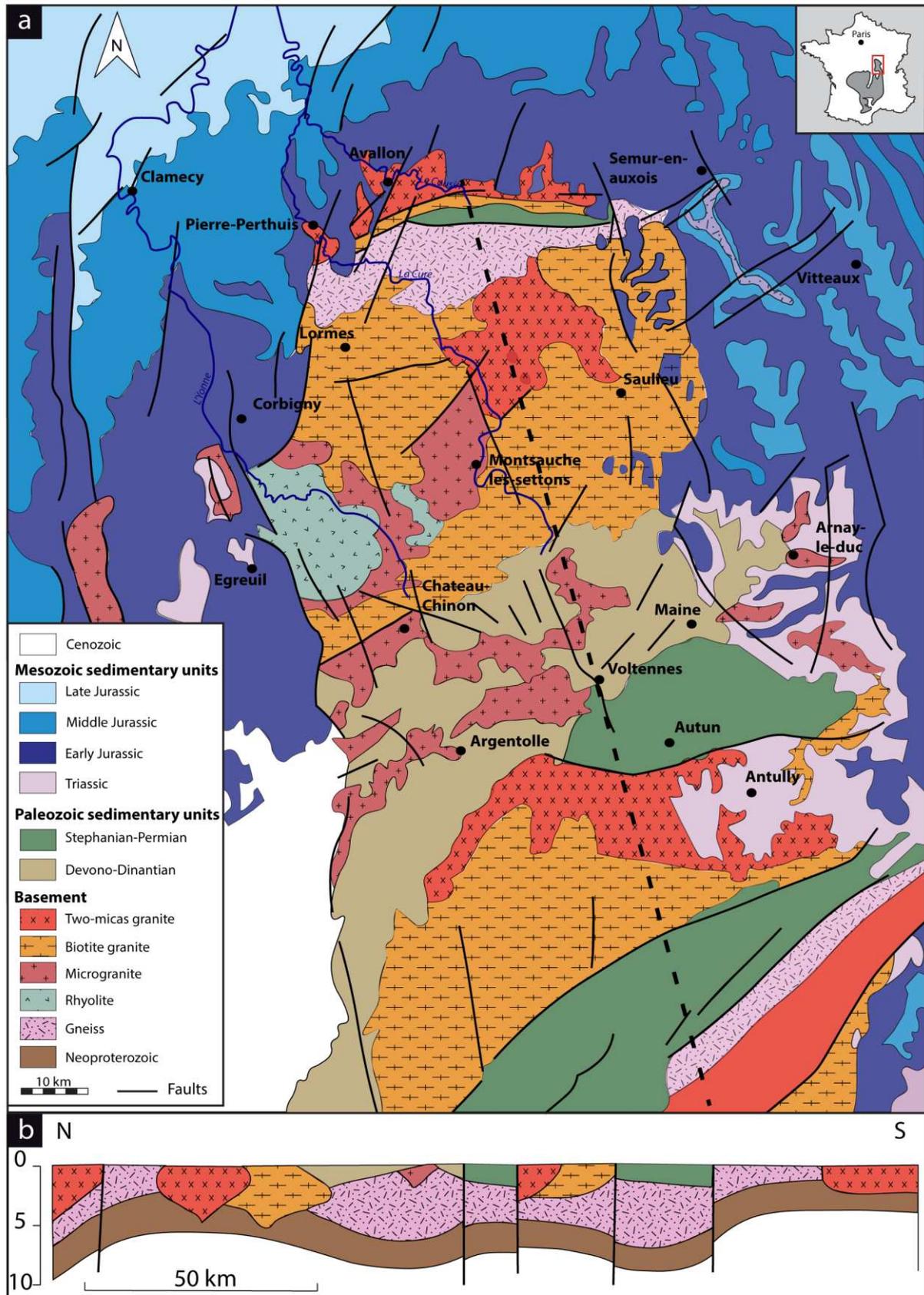


Figure 2.2 : a) Carte géologique du Morvan (modifiée d'après la carte de la France au millionième, Chantraine et al., 2003), b) Coupe géologique simplifiée transversale N-S du Massif du Morvan (modifié d'après Lardeaux et al., 2014).

### 1.1.2 Histoire géologique simplifiée

L'essentiel des roches composant le socle du Morvan datent du Dévonien et du Carbonifère et sont liées à l'évolution géodynamique de l'orogénèse Varisque (*Autran et Cogné, 1980 ; Lefavrais-Raymond et al., 1965*). Elle correspond à la collision des continents du Gondwana au sud et du Laurussia au nord du Dévonien au Carbonifère (*Matte, 1986, 1991*). L'histoire géologique de cette chaîne de montagne est difficilement reconstituée de façon précise, notamment au niveau du Morvan, tant les modèles proposés dans la littérature diffèrent (*Edel et Schulmann, 2009 ; Faure et al., 2008a ; Guillot et Ménot, 2009 ; Martínez-Catalán, 2011 ; Nance et al., 2010 ; Shelley et Bossière, 2000, Lardeaux et al., 2014, Laurent et al., 2017*). Cette complexité est mise en avant dans la synthèse de *Laurent et al., (2017)*, mettant en évidence deux possibles modèles pour la mise en place des roches plutoniques du Morvan (*Figure 2.3*).

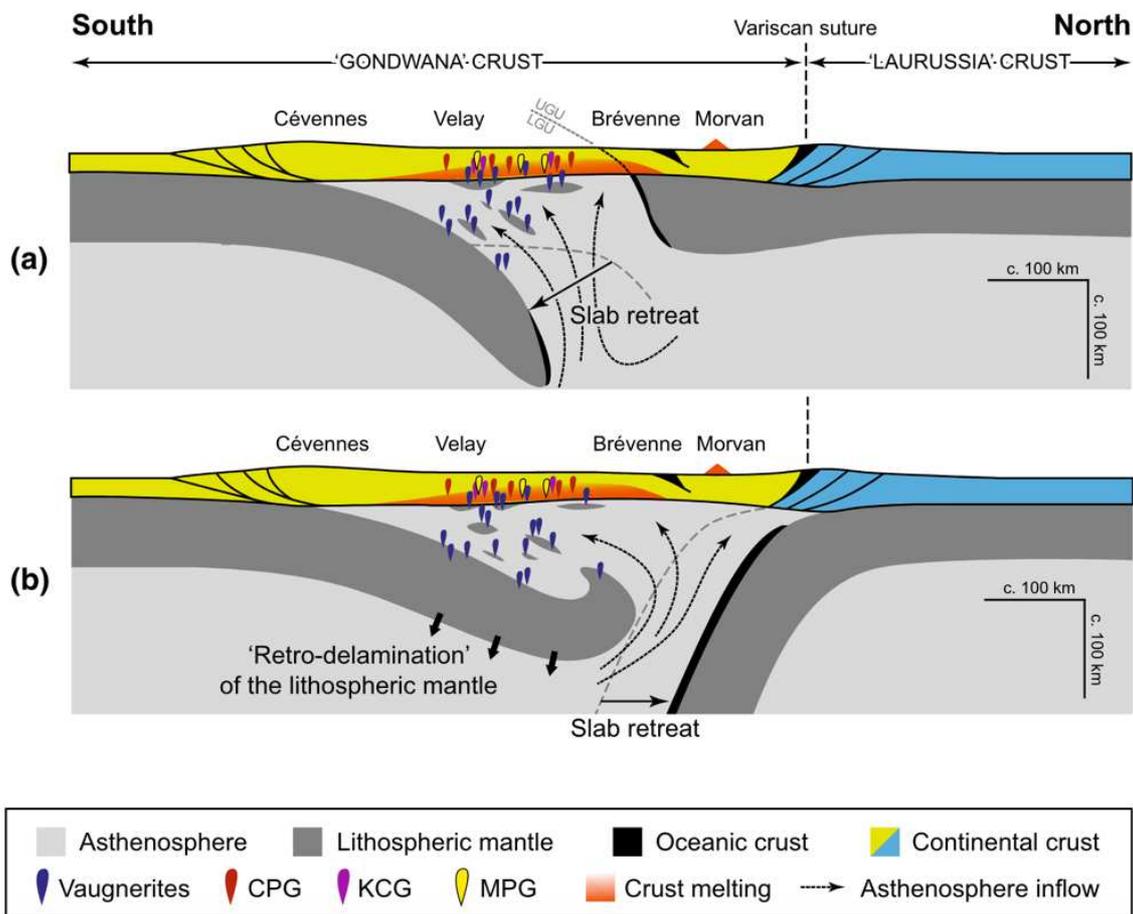


Figure 2.3 : Deux modèles géodynamiques schématisés possibles proposés pouvant expliquer la distribution spatiale et temporelle des roches plutoniques ignées varisques dans la partie orientale du Massif central au cours du Carbonifère (340-300 Ma) a) : un retrait vers le sud d'une dalle mantellique lithosphérique, après la subduction au Dévonien moyen (>360 Ma) de la croûte continentale maintenant exhumée à la limite UGU/LGU (mise en évidence par la ligne pointillée) ; ou b) une "rétro-délamination" du manteau lithosphérique en réponse au retrait de la plaque inférieure (c. e., la plaque "Laurussia") après la collision (*Laurent et al., 2017*).

Ici, seules les grandes étapes de la structuration du nord-est du Massif central seront présentées ici (Figure 2.4) selon la synthèse de *Faure et al. (2005)* repris par *Lardeaux et al. (2014)*.

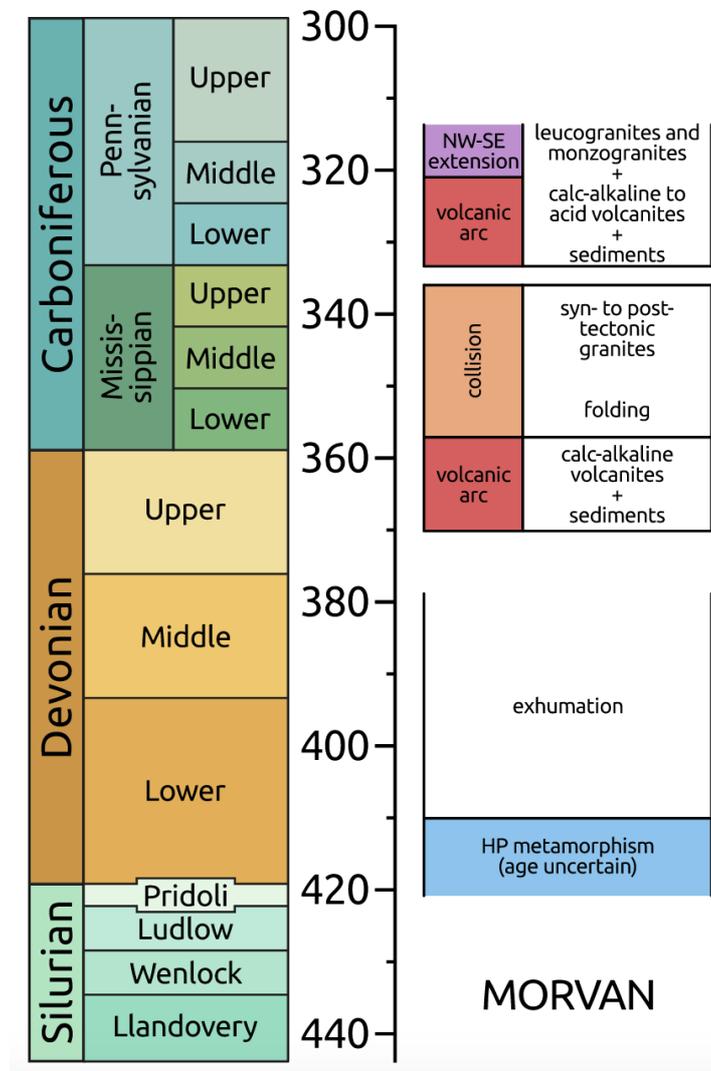


Figure 2.4 : Chronologie tectono-metamorphique, magmatique et sédimentaire du Silurien au Carbonifère dans le Morvan (Lardeaux et al., 2014).

Au même titre que la partie sud des Vosges, la Forêt Noire et le massif de Bohème, le Morvan correspond à la zone Moldanubienne (Figure 2.5). Celle-ci est composée d'un socle gneissique structuré entre l'Ordovicien et le Dévonien inférieur (appelé LGU pour « Lower Gneiss Unit »). La zone Moldanubienne subit au Dévonien moyen l'accommodation de deux subductions océaniques vers le sud sous le Gondwana correspondant à la fermeture des océans Rhéique et Saxothuringien (*Faure et al., 2009*). Le Morvan serait alors au Dévonien supérieur la conséquence de la mise en place d'un arc magmatique (Figure 2.5 ; *Faure et al., 2005, 2009*). Ces subductions sont responsables d'une structuration complexe en nappes métamorphisées essentiellement au sud (*Behr et Heinrichs, 1987 ; Ledru et al., 1989 ;*

*Pin et al., 1982*) déversées vers le sud et de la formation de roches plutoniques, volcaniques et volcanoclastiques calco-alcalines ainsi que des sédiments (*Godard, 1990 ; Pin et Paquette, 1998*) au cours d'activités magmatiques jusqu'au Viséen moyen (*Figure 2.2.b*). Ces roches forment l'essentiel des roches granitiques (leucogranites et monzogranites) qui composent le socle du Morvan (*Lardeaux et al., 2014 ; Laurent et al., 2017 ; Vialette, 1973*).

À la fin de cette période associée à un régime compressif, se met en place la caldeira de Montreuillon dans la partie occidentale du Morvan (*Carpéna et al., 1984 ; Guerin et Monnier, 1984*). Cet édifice se forme par un volcanisme acide rhyolitique au Stéphanien, puis deux nouveaux événements magmatiques au Permien inférieur. Cette caldeira signe la dernière activité magmatique paléozoïque du Morvan.

À la fin du Viséen, un large fossé continental est formé par la mise en place d'un système d'extension syn-orogénique NW-SE et est rempli par des épanchements volcaniques acides puis basiques et des intrusions plutoniques (*Faure et al., 2005*). Ces roches sont non-métamorphisées et recouvrent ou intrudent les roches plus anciennes.

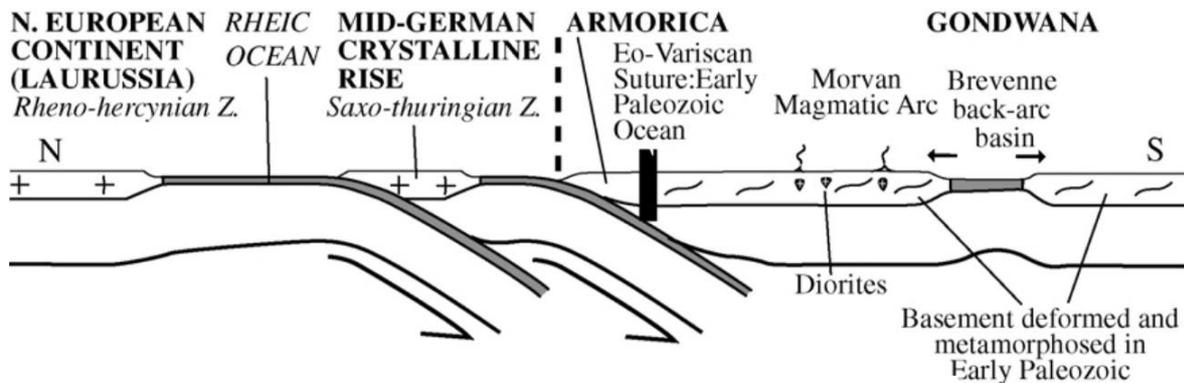
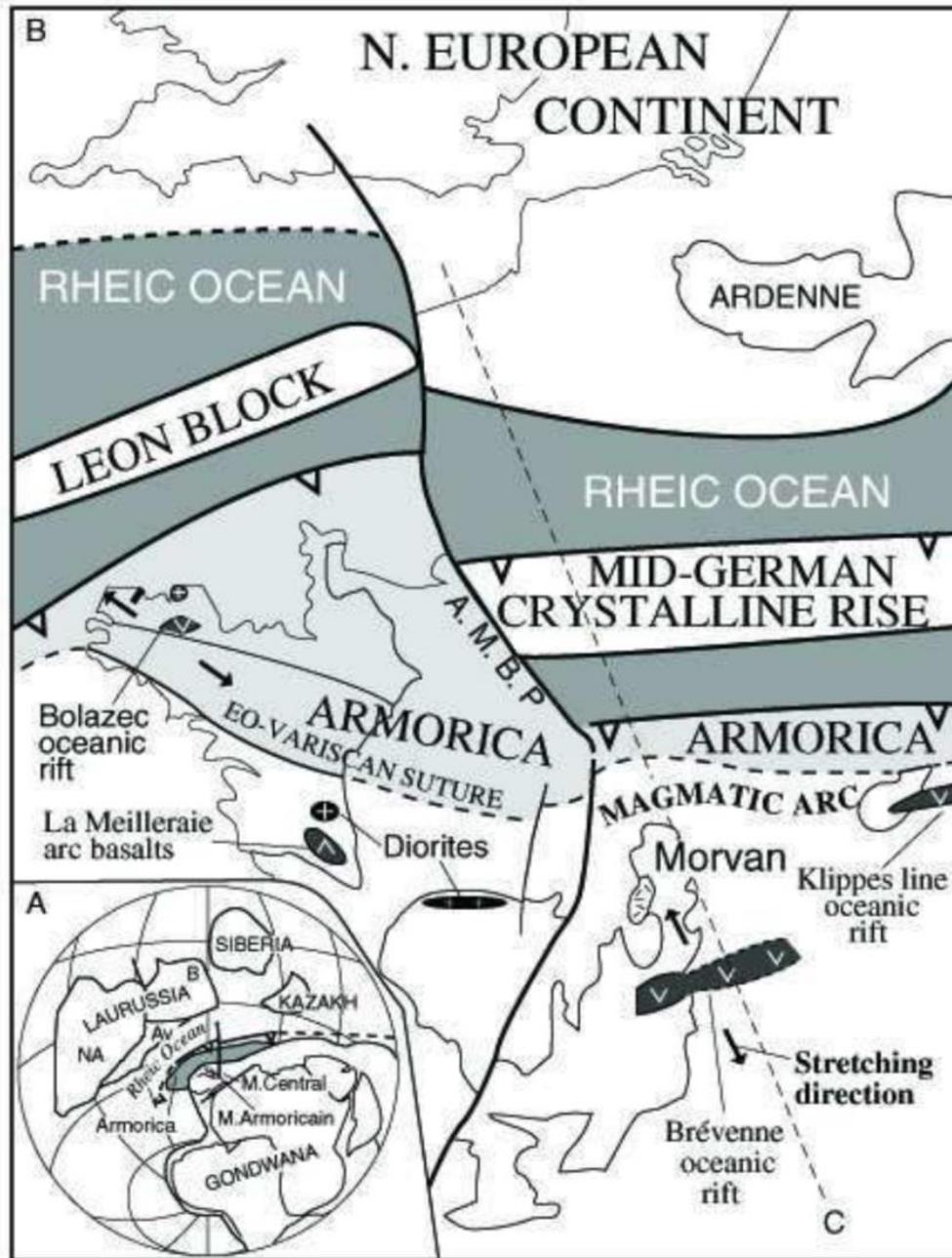


Figure 2.5 : Modèle de reconstruction géodynamique illustrant la double subduction océanique vers le sud sous le Gondwana et la formations d'arc et bassin d'arrière-arc dans le nord-est du Massif central au Dévonien (Faure et al., 2009).

A la fin du Carbonifère et au début du Permien, la sédimentation se met en place dans les bassins (par exemple le bassin d'Autun) formés à cette période par une extension NW-SE (*Malavieille, 1993 ; Ménard et Molnard, 1988*). Il s'agit d'environnements fluviatiles ou lacustres où se déposent des sédiments essentiellement silicoclastiques associés à des niveaux de houille (*Mercuzot et al., 2022*).

La dislocation de la Pangée à partir de la fin du Trias par un système de rifting E-O (*Van Hinsbergen et al., 2020 ; Ziegler, 1990*) a découpé le supercontinent et entraîné la formation d'autres zones locales de rift (*Bursich et al., 2022*).

## 1.2 Le Bassin de Paris

### 1.2.1 Structure actuelle

Le Bassin de Paris est le plus important bassin sédimentaire en France en termes de surface avec ses quelques 110 000 km<sup>2</sup> devant le Bassin Aquitain (35 000 km<sup>2</sup>) et le Bassin du Sud-Est (*Delmas, 2002 ; Mégnien, 1980*). C'est un bassin intracratonique de 500 km du nord au sud et de 650 km d'est en ouest délimité à l'actuel au sud par le Massif central, à l'ouest par le Massif armoricain, au nord par les Ardennes, à l'est par les Vosges et au sud-est par le fossé Bressan (*Figure 2.6.a ; Chantraine et al., 1996, 2003a*). Du point de vue de sa géographie actuelle, le Bassin de Paris est connecté à différents bassins sédimentaires ; le Bassin Aquitain par le seuil du Poitou au sud-ouest, le bassin de Londres au nord-ouest via son prolongement sous la Manche, le bassin belge au nord-est et les fossés Bressan et Rhéna par le seuil Morvano-Vosgien au sud-est (*Dercourt et al., 2000*). Les dépôts sédimentaires qui composent le Bassin de Paris ont une géométrie actuelle concentrique et sont asymétriques, d'âge triasique à cénozoïque (*Figure 2.6.b*) dont l'épaisseur totale dépasse les 3000 mètres au centre du bassin. Les épaisseurs sédimentaires cumulées sont plus importantes à l'est puisque les séries du Trias sont très peu présentes à l'ouest (*Gély et Hanot, 2014*). Les couches sédimentaires triasiques et jurassiques du Bassin de Paris reposent en discordance sur ces bassins permo-carbonifères remplis de sédiments essentiellement silicoclastiques ou sur un socle Cadomien (l'unité de Fougères au nord du Massif armoricain ; *Brown et al., 1990 ; Pasteels et Doré, 1982*) ou Varisque (*Figures 2.2 et 2.6.b*). Ce socle est largement compartimenté par des failles profondes telles que la Faille de Bray, la Faille de Vittel et celle de Metz qui ont joué lors d'évènements géodynamiques compressifs ou extensifs postérieurs. Certaines d'entre elles, plus récentes, sont orientées nord-sud (Saint-Martin de Bossenay, Sennely et Sens) et ont été initiées au cours du Jurassique inférieur puis réactivées lors des compressions Crétacé-Tertiaire et sont corrélées avec le linéament profond du nord-est du Massif central (*Dercourt et al., 2000*). Le Bassin de Paris est composé de six aquifères majeurs vivement étudiés notamment pour des intérêts d'exploitation géothermiques (*Maget, 1983*). Les grès du Trias et les calcaires du Dogger renferment les

plus profonds tandis qu'on retrouve au-dessus ceux des carbonates du Jurassique supérieur et des sables de l'Albien.

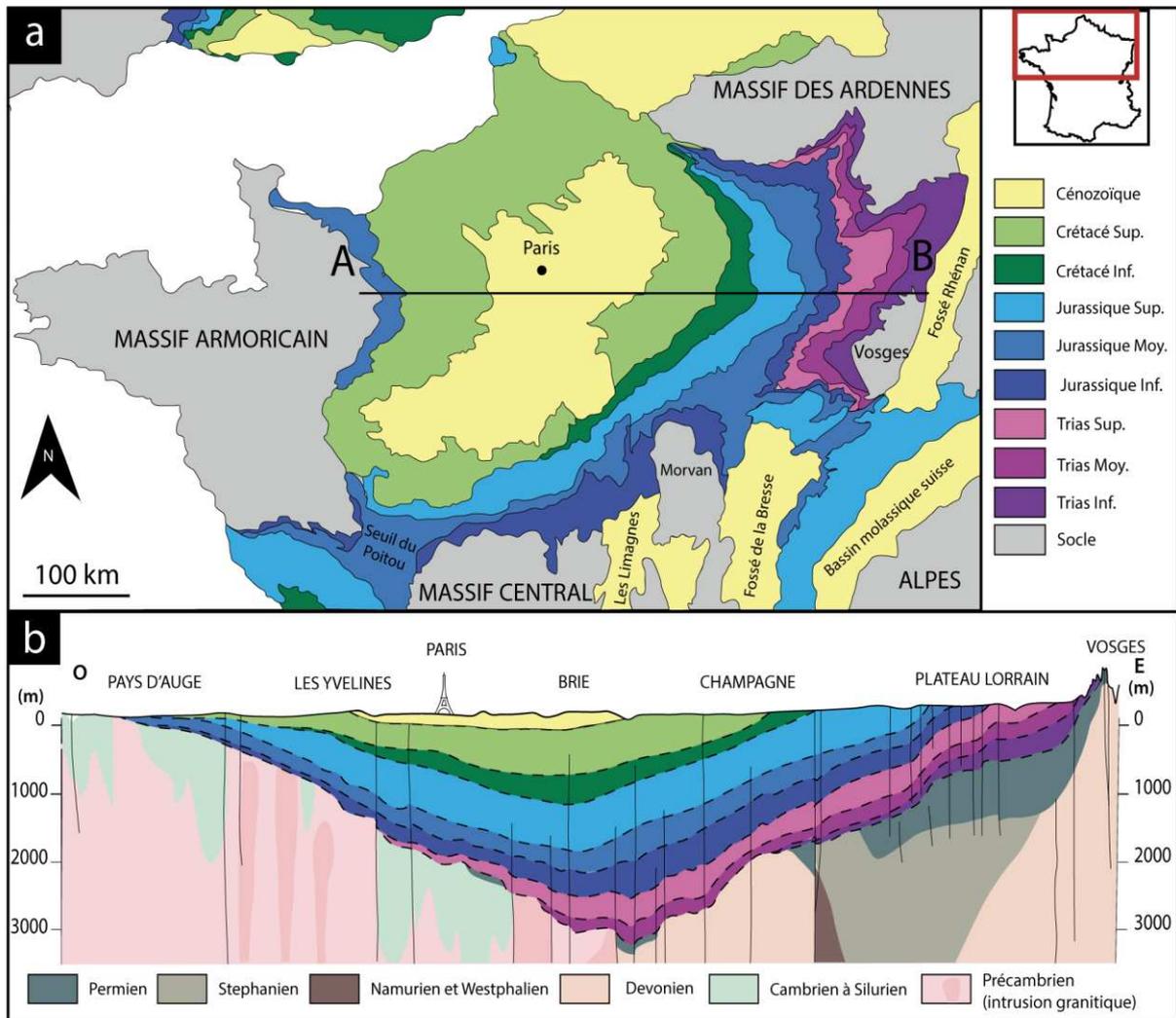


Figure 2.6 : a) Carte géologique simplifiée du Bassin de Paris mettant en évidence les dépôts sédimentaires concentriques dont il est composé ainsi que les différents massifs cristallins et bassins sédimentaires qui le délimitent (modifié d'après la carte géologique de la France au millionième, Chantraine et al., 1996), b) coupe géologique ouest-est d'après le trait de coupe AB indiqué en (a) modifié d'après Gély et Hanot (2014).

## 1.2.2 Histoire géodynamique

L'histoire du bassin sédimentaire de Paris est initiée à la suite de l'effondrement de la chaîne Varisque par délamination lithosphérique (Averbuch et Piromallo, 2012) engendré par un événement extensif majeur tardi-carbonifère affectant tout l'ouest Européen. Ce contexte géodynamique d'axe nord-sud à la transition Permo-triasique est initialement centré au niveau du bassin germanique et les failles de Metz et de Vittel délimitent les zones de sédimentation maximale. Cette extension est à

l'origine de nombreux bassins permien délimités par la réactivation de failles structurantes tardi-hercyniennes (Mascle, 1990 ; Mégnien, 1980) et des premiers dépôts triasiques. Cet événement extensif majeur se manifeste par une subsidence à long terme du bassin par la relaxation thermique de la lithosphère intensifiée par la charge des dépôts sédimentaires successifs (Brunet et Le Pichon, 1982 ; Littke et al., 2000 ; Le Solleuz, 2003 ; Le Solleuz et al., 2004 ; Prijac et al., 2000). Ce n'est qu'à la fin du Trias que le système sédimentaire va s'étendre vers l'ouest (Mégnien, 1980 ; Perrodon et Zabek, 1991). Le Bassin connaît une dynamique d'enfouissement très importante du Trias au Crétacé. L'extension initiale N-S devient alors E-O à la transition Trias-Jurassique (Guillocheau et al., 2000). Ce n'est qu'au début du Paléogène que les bordures du Bassin de Paris telles qu'elles sont aujourd'hui commencent à se former en lien avec une déformation verticale affectant une grande partie de l'Europe de l'Ouest (Bless et al., 1990 ; Green, 1989 ; Mazurek et al., 2006) provoquée par la remontée de la plaque Afrique vers le nord (Ziegler, 1988). Les processus d'érosion ont retiré assez rapidement la couverture sédimentaire laissant apparaître une nouvelle bordure discordante entre le socle et la couverture sédimentaire pour le sud du Bassin de Paris (Barbarand et al., 2013).

L'évolution géométrique des dépôts méso-cénozoïques du Bassin de Paris est fondamentalement reliée à la paléogéographie et aux structures héritées de l'orogénèse varisque (Figure 2.6 ; Lacombe et Obert, 2000 ; Mascle et Cazes, 1987). En effet, de nombreuses failles profondément enracinées dans le socle sont originaires de la structuration des différents domaines structuraux du socle Cadomien et Varisque (Guillocheau et al., 2000). Ces failles ont pu jouer durant les différentes phases tectoniques ayant affecté le bassin et ainsi structurer l'agencement des différentes couches sédimentaires. Ces formations méso-cénozoïques sont exhumées par des phases d'érosion et de déformations au Crétacé et au Tertiaire : tout d'abord par le soulèvement des bordures ouest et est du bassin vers la transition Jurassique-Crétacé (Guillocheau et al., 2000 ; Thiry et al., 2006 ; Brigaud et al., 2018), puis la bordure orientale vers la transition Crétacé-Tertiaire qui est alors soumise à l'érosion tandis que la sédimentation se concentre au cœur du bassin (Le Roux, 2000 ; Thiry et al., 2006 ; Wyns et al., 2003), la compression pyrénéenne qui débute au Crétacé supérieur provoque le plissement de la pile sédimentaire (e.g. anticlinal de Bray, Curnelle et Dubois, 1986 ; Lacombe et Obert, 2000 ; Monciardini, 1989), puis la phase d'extension Oligocène provoque de nombreux fossés d'effondrement tels que la Bresse, le Fossé Rhénan et ceux des Limagnes (Figure 2.5.a). La compression Miocène provoquée par la tectonique alpine forment des anticlinaux d'orientation N-S dans les couches sédimentaires Néogène du sud-ouest du Bassin de Paris (Barrier et Goddijn, 1998 ; Perrodon et Zabek, 1990). Enfin, la mise en place du réseau hydrographique modèle le bassin pendant le Quaternaire jusqu'à la configuration actuelle. Les entrées d'eaux météoriques en périphérie sont contrôlées par la morphologie du bassin et les grands accidents qui affectent la couverture sédimentaire (André, 2003 ; Camena d'Almeida, 1910 ; Cojan et al., 2006 ; Le Roux et Harmand, 2003).

L'histoire de la subsidence du Bassin de Paris est caractérisée par des phases d'accélération et de décélération de courte durée (*Loup et Wildi, 1994*) et peut être résumée en trois grandes périodes (*Guillocheau et al., 2000*) :

- une forte période de subsidence du Trias au Crétacé,
- une période de faible subsidence de la transition Crétacé supérieur au Néogène inférieur,
- une période de surrection du Néogène inférieur à l'actuel.

### 1.2.3 Variations des environnements sédimentaires

Les nombreux puits réalisés au travers du Bassin de Paris au cours des dernières décennies ont permis de reconstruire la géométrie de ses dépôts sédimentaires (*Guillocheau, 1991 ; Guillocheau et al., 2000*). Neuf grands cycles sédimentaires ont été mis en évidence du Trias au Crétacé supérieur (dont les trois premiers sont triasiques et essentiellement localisés à l'est du bassin) et trois au Tertiaire (*Figure 2.7*) :

- Au Trias inférieur la sédimentation est dominée par des dépôts détritiques alluviaux à l'est du Bassin (*Guillocheau et al., 2000*).
- Jusqu'à la fin du Trias moyen, la sédimentation se concentre toujours sur la moitié est du bassin, avec une transition, par aggradation, de dépôts alluviaux vers des dépôts marin ouvert, en passant localement par des dépôts de plaine côtière et des dépôts évaporitiques (*Bourquin et al., 2002 ; Goggin et al., 1997*)
- Le cycle Carnien-Toarcién correspond à une transition vers des dépôts marins (*Bourquin et Guillocheau, 1996*). Suivent des dépôts silicoclastiques de rivières anastomosées et des dépôts lacustres évaporitiques-dolomitiques. Les grès du Rhétien et les faciès marins ouverts du Jurassique inférieur (*Guillocheau et al., 2000*) précèdent des schistes carton déposés sous la limite des vagues de tempête (principales roches mères pétrolières du Bassin de Paris). Enfin une régression marine jusqu'à l'Aalénien amène des sédiments marins moins profonds et protégés.
- Les deux cycles de l'Aalénien-Bathonien et du Bathonien-Oxfordien sont synonymes de développement de diverses plateformes carbonatées bioclastiques et oolithiques (*Durlet, 1996*) caractérisées par des alternances marneuses et des sédiments marins argileux en domaine ouvert (*Gaumet et al., 1996*) pouvant se terminer avec des sédiments silicoclastiques de plaine côtière à littoral à l'ouest du Bassin en Normandie (*Dugué, 1989*).
- Le cycle Kimméridgien-Berriasien signe une transgression alternante entre dépôts silicoclastiques et sédiments carbonatés boueux sous la limite des vagues de tempête, suivie

d'une transgression jusqu'à des dépôts évaporitiques de plaine côtière (uniquement au centre du bassin).

- Le cycle Berriasien-Barrémien marque un tournant dans la sédimentation du Bassin de Paris entre les dépôts marins jurassiques de plateforme et des sédiments crétacés essentiellement continentaux. Cette sédimentation est responsable des dépôts de sables et grès (100 m environ dans certains endroits : faciès Wealdiens) du Crétacé inférieur (*Virolle et al., 2022*). Dans ce cycle, des dépôts alluviaux sont recouverts par des dépôts deltaïques (*Guillocheau et al., 2000*).
- Le cycle Barrémien-Albien ponctue les dépôts continentaux par des sédiments argileux en domaine marin ouvert et des sables verts recouverts après régression par des dépôts fluviaux et estuariens.
- Le cycle Albien-Cénomaniens et celui de la fin du Crétacé supérieur sont caractéristiques de dépôts essentiellement sableux et crayeux supposés transgressifs à long terme (*Juignet, 1980*).
- Au Cénozoïque, trois cycles sont identifiés (Danien-Bartonien, Bartonien-Miocène et Miocène) avec des dépôts qui évoluent de calcaires marins Éocène à des dépôts continentaux sableux au Pliocène et Pléistocène.

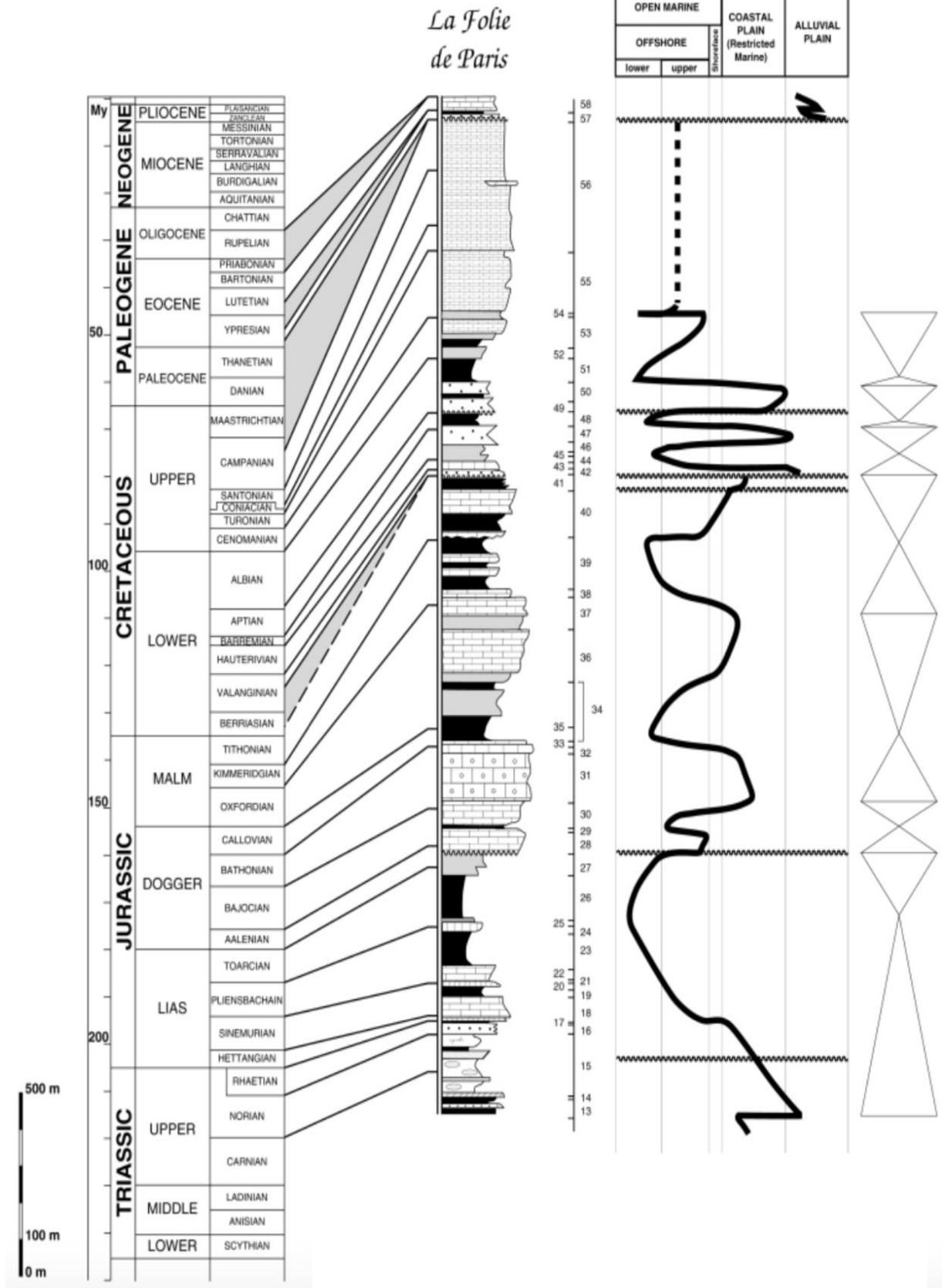


Figure 2.7 : Log stratigraphique synthétique du Bassin de Paris à partir du puits « La Folie de Paris » (Guillocheau et al., 2000).

### 1.3 Cadre stratigraphique de la bordure nord-ouest du Morvan

Parmi les différentes unités rencontrées dans le socle Morvandiau, nous nous concentrerons sur celles rencontrées à la bordure nord-ouest du massif qui correspond à la zone étudiée pour ces travaux de thèse. La bordure nord-ouest du Morvan se présente sous la forme d'une ample dépression délimitée par le socle cristallin du Morvan à l'est, le horst de Saint-Saulge à l'ouest et le Bassin de Paris au nord. Les unités stratigraphiques caractéristiques sont très bien documentées notamment grâce à un grand nombre de forages réalisés par le BRGM lors de diverses campagnes de prospection. Les différentes unités seront décrites ici du socle Paléozoïque au Toarcien pour les régions de l'Avallonnais (bordure nord) et du Nivernais (bordure ouest) correspondant pour les couches sédimentaires au log stratigraphique type de la région décrit par *Bois (1978)* et illustré au Sinémurien par *Nigon (1988, Figure 2.8)*.

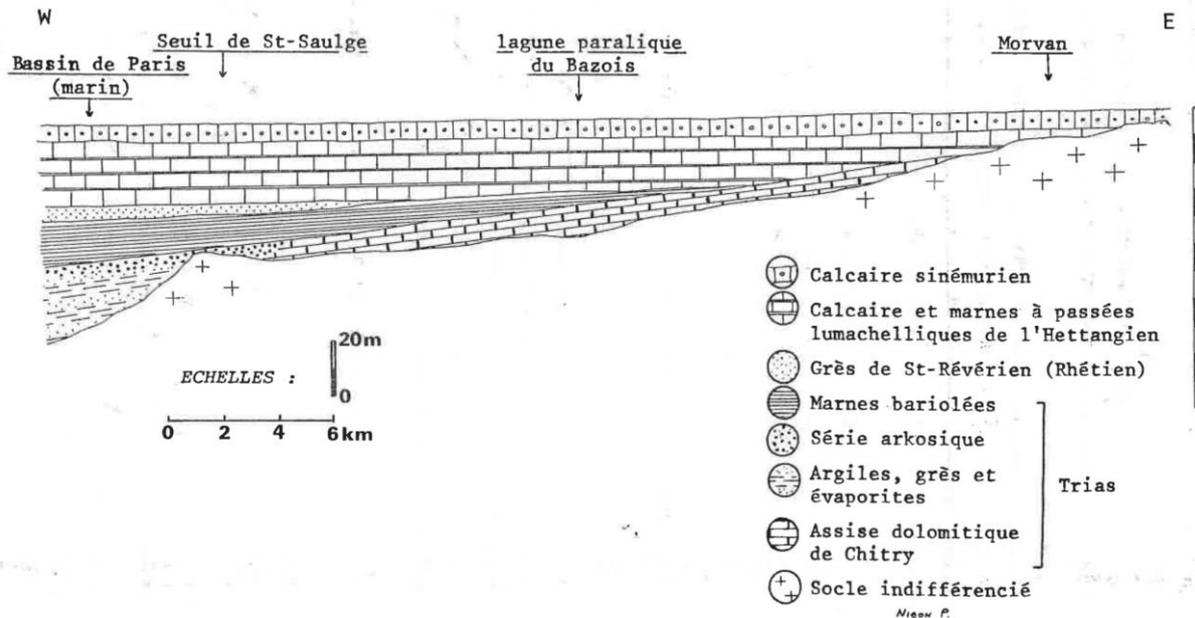


Figure 2.8 : Coupe schématique W-E de la bordure nord-ouest du Massif du Morvan au Sinémurien (Nigon, 1988).

#### 1.3.1 Le socle

Les grandes unités granitiques composant le Massif du Morvan ont été détaillées précédemment et nous verrons ici plus en détails les caractères pétrographiques des granites carbonifères et de l'unité inférieure des gneiss rencontrés sur la bordure nord-ouest du massif à savoir (du nord au sud) le granite d'Avallon, les gneiss du massif de Chastellux-sur-Cure, le granite de Lormes et les rhyolites de Montreuillon.

Le granite à deux micas d'Avallon est composé de quartz, microcline, oligoclase, biotite, muscovite, apatite et zircon. Il présente localement une orientation nette des micas et de porphyroblastes de microcline à proximité de Pontaubert et au contact avec les séries métamorphiques (Horon *et al.*, 1966). Les gneiss du massif de Chastellux-sur-Cure correspondent à des gneiss à deux micas (Delfour *et al.*, 1997 ; O. Horon *et al.*, 1966). Les gneiss forment une bande de 40 km de long et d'environ 15 km de large (Caillère *et Kraut*, 1960). Leur âge n'est pas déterminé mais a été défini comme antérieur au Dévonien moyen résultant de l'évolution métamorphique des roches magmatiques du Paléozoïque inférieur (Dufour *et Lardeaux*, 1985).

Le granite de Lormes est un granite porphyroïde à deux micas gris à grain moyen et phénocristaux de feldspath potassique blanc (Delfour *et al.*, 1997).

Les rhyolites ignimbrites de Montreuillon sont constituées d'ignimbrites disposées en nappe de couleur gris violacé ou rouge et présentent un sens d'écoulement illustré par des prismes hexagonaux décimétriques à pluridécimétriques. Un âge de  $267 \pm 5$  Ma a été obtenu par traces de fission dans le zircon (Carpéna *et al.*, 1984 ; Delfour *et al.*, 1997).

### 1.3.2 Le Trias

Au début du Mésozoïque, le Morvan est positionné tel un haut topographique émergé et aplani par d'importants phénomènes d'érosion (Courel, 1970). Les formations suivantes sont reconnues (Figure 2.9) :

1) L'Assise de Chitry représente la formation caractéristique de la région. Elle correspond à la première couche transgressive triasique d'environ 8 mètres d'épaisseur dans la région du Nivernais (Couchot *et al.*, 1966) et diminue à l'approche de la bordure du socle du Morvan. Au nord, cette formation disparaît après Pontaubert. Il s'agit d'un calcaire dolomitique de couleur ocre/beige aussi appelé « dolomie du niveau de base » fortement silicifié par endroit. Elle comporte également des nodules de socle démantelé avec des argiles (Bois, 1978). Son étude pétrographique indique un faciès extrêmement hétérogène qui peut être bréchique, karsitifé, composé d'éléments calcaires, siliceux et/ou détritiques (Lefavrais-Raymond *et al.*, 1965).

Cette formation fait partie du Trias supérieur mais son âge de dépôt est incertain. Elle est attribuée au Rhétien par corrélation stratigraphique entre forage et diagraphie (forages du Nivernais) avec la formation gréseuse de Saint Révérien (Bois, 1978).

2) Les marnes et argiles bariolées affleurent à l'ouest du Massif mais pas sur la bordure nord dans la région de Terre-Plaine, où les calcaires de l'Hettangien reposent directement sur le socle (Dommergues *et al.*, 2012). Il s'agit d'une formation d'environ 7 mètres d'épaisseur à l'ouest du Morvan qui se dépose

en régime transgressif et est composée de marnes rouges parfois vertes avec une forte composante argileuse.

3) Les grès Rhétien sont une série calco-gréseuse légèrement régressive qui se localise essentiellement dans la région de Saint-Révérien et dont le calage stratigraphique a été effectué par palynologie (Bois, 1978). Cet ensemble gréseux a une épaisseur variant de 5 à 20 mètres avec une épaisseur moyenne de 9 mètres (Gigoux, 2015).

### 1.3.3 L'Hettangien

1) A l'ouest, la sédimentation est caractérisée par le dépôt d'un conglomérat (Conglomérat de Moussy). Ce conglomérat est épais d'environ 8 mètres d'épaisseur à l'ouest du horst de Saint-Saulge. Celui se présente avec un faciès gréseux grossier composé de lentilles microconglomératiques (Lablanche et Delfour, 1998) surmonté de dolomites à teinte jaune. Ces lentilles sont des galets mesurant jusqu'à 15 cm de diamètre de socle et de calcaires dolomitiques silicifiés remaniés. Cette période est synonyme de transgression qui sera quasiment maximale où vont s'alterner des marnes, des calcaires fins et lumachelliques (Le Calvez et al., 1969).

2) Pour le nord-ouest et nord du Morvan, la série hettangienne commence donc par un calcaire lumachellique qui correspond à la base à un calcaire à joint marneux puis vers le sommet s'alternent des marnes noires parfois coquillères et des bancs de calcaires fins en bancs noduleux. Cette formation est épaisse d'environ 30 m à l'ouest du Morvan dans le Bazois et ne dépasse pas la dizaine de mètres au nord. Sa surface basale est caractérisée par la présence de *Psiloceras planorbis* (Lefavrais-Raymond et al., 1965) et son toit par une surface durcie correspondant au toit du Calcaire en dalles (Bois, 1978). La série hettangienne est très bien datée par ammonite dans le nord du Morvan (Dommergues, 2012).

### 1.3.4 Le Sinémurien

Également plus développée à l'ouest (12 mètres d'épaisseur contre seulement 6 à l'E), la série du Sinémurien est relativement homogène sur le pourtour du Morvan car une transgression maximale inonde la région. La série présente des faciès caractéristiques d'environnements marins avec en particulier *Gryphea arcuata* au sein de bancs de calcaires massifs, parmi les entroques et les échinodermes (Bois, 1978).

### 1.3.5 Le Pliensbachien

*Bois (1978)* souligne pour cette période l'alternance entre marnes à bélemnites et calcaires argileux dans les 10 premiers mètres surmontés par une soixantaine de mètres de marnes micacées grises comportant des lentilles carbonatées et gréseuses.

### 1.3.6 Le Toarcien

Toujours plus épais à l'ouest (jusqu'à 100mètres d'épaisseur) le Toarcien présente des dépôts marneux caractérisés par la présence d'ammonites *Dactylioceras* et *Hildoceras Bifrons* (*Couchot et al., 1966*).

### 1.3.7 La fin du Jurassique et le Cénozoïque

Le cycle sédimentaire initié au Trias sur la surface aplanie que représentait le Massif du Morvan s'achève au Jurassique supérieur par la régression dite purbeckienne. Cette régression va être synonyme d'un environnement de sabkha dans le Bassin de Paris avec le dépôt d'évaporites (faciès " Purbeckien ", *Brigaud et al., 2018 ; Guillocheau et al., 2000*). Le Massif du Morvan va probablement connaître les transgressions du Crétacé dont nous n'avons cependant pas de témoins aujourd'hui contrairement au seuil de Bourgogne (*Soulé de Lafont et Lhégu, 1980*).

Durant le Cénozoïque, le Morvan est totalement émergé et nous ne retrouvons que des dépôts sédimentaires lacustres localisés (*Rat, 1976*).

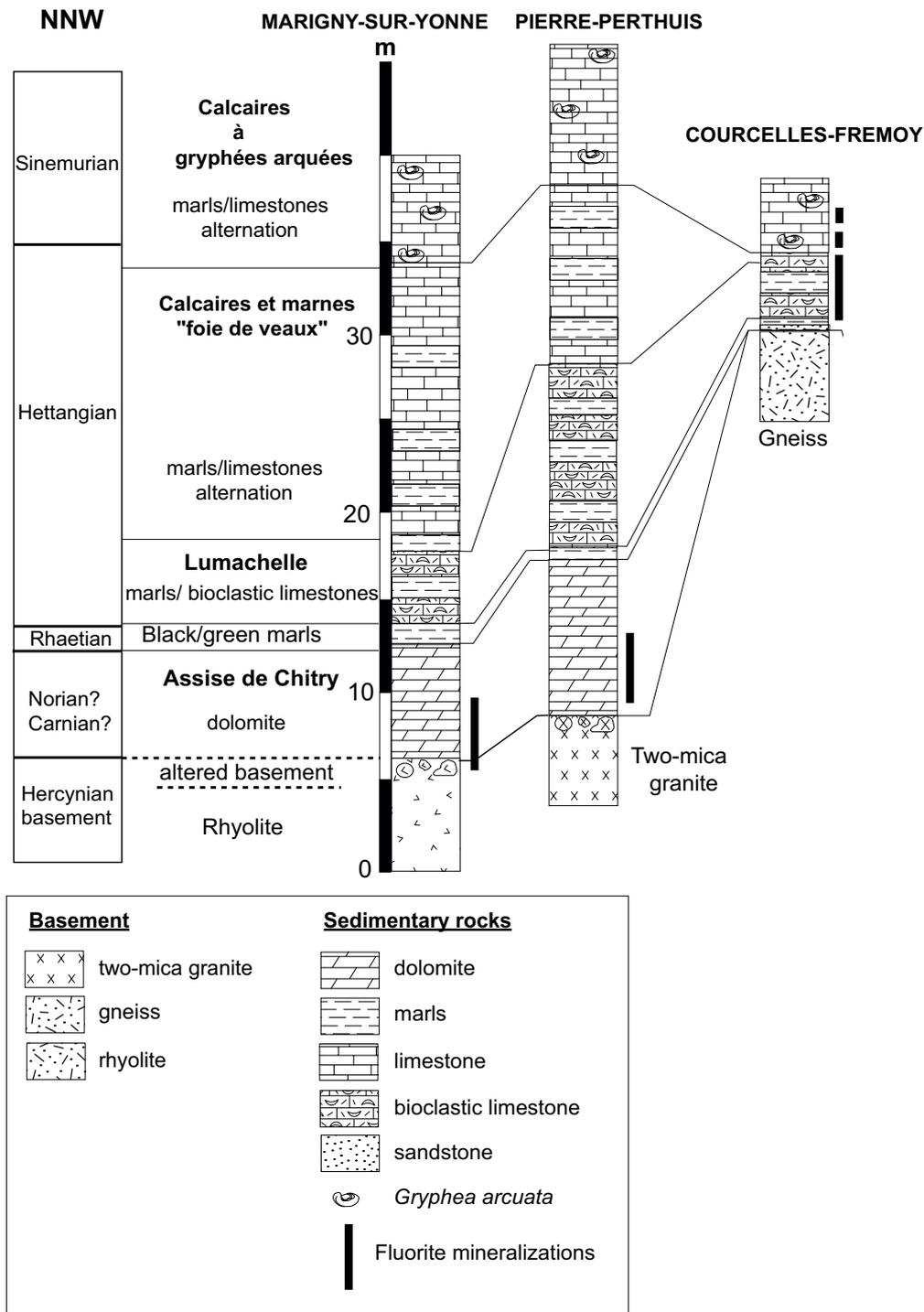


Figure 2.9 : Cadre stratigraphique des gisements de fluorite stratifiés en Bourgogne, au nord-ouest du Massif du Morvan (Gigoux et al., 2016 modifié d'après Soulé de Lafont et Lhégu, 1980).

### 1.4 Les gisements à F-Ba

Il existe un certain nombre d'indices à F-Ba dans le Massif central français essentiellement situés à la bordure entre le socle et la couverture sédimentaire (Figure 2.10, Sizaret, 2010). Ils peuvent être sous forme de filons et veines essentiellement observés dans le socle (Baatartsogt, 2007 ; Cardellach, 1990 ;

(De Graaf, 2019 ; Dill and Weber, 2010 ; Fourcade et al., 2002 ; Galindo, 1994 ; Munoz et al., 1999 ; Walter et al., 2018) ou sous forme de gisements dits stratiformes suivants les couches sédimentaires de la couverture méso-cénozoïque (Gigoux et al., 2015 ; Sizaret, 2003).

Dans le Massif central, de nombreux indices à fluorite et barite sont connus notamment sur ses bordures nord et est et sont classés selon trois types 1) les filons ouverts en cisaillement du Tarn (fluorite bleue et sidérite), 2) les filons extensifs (fluorite verte, violette, jaune et barite jaune) associés à des adulaires et 3) les gisements stratiformes à F-Ba (Sizaret, 2010).

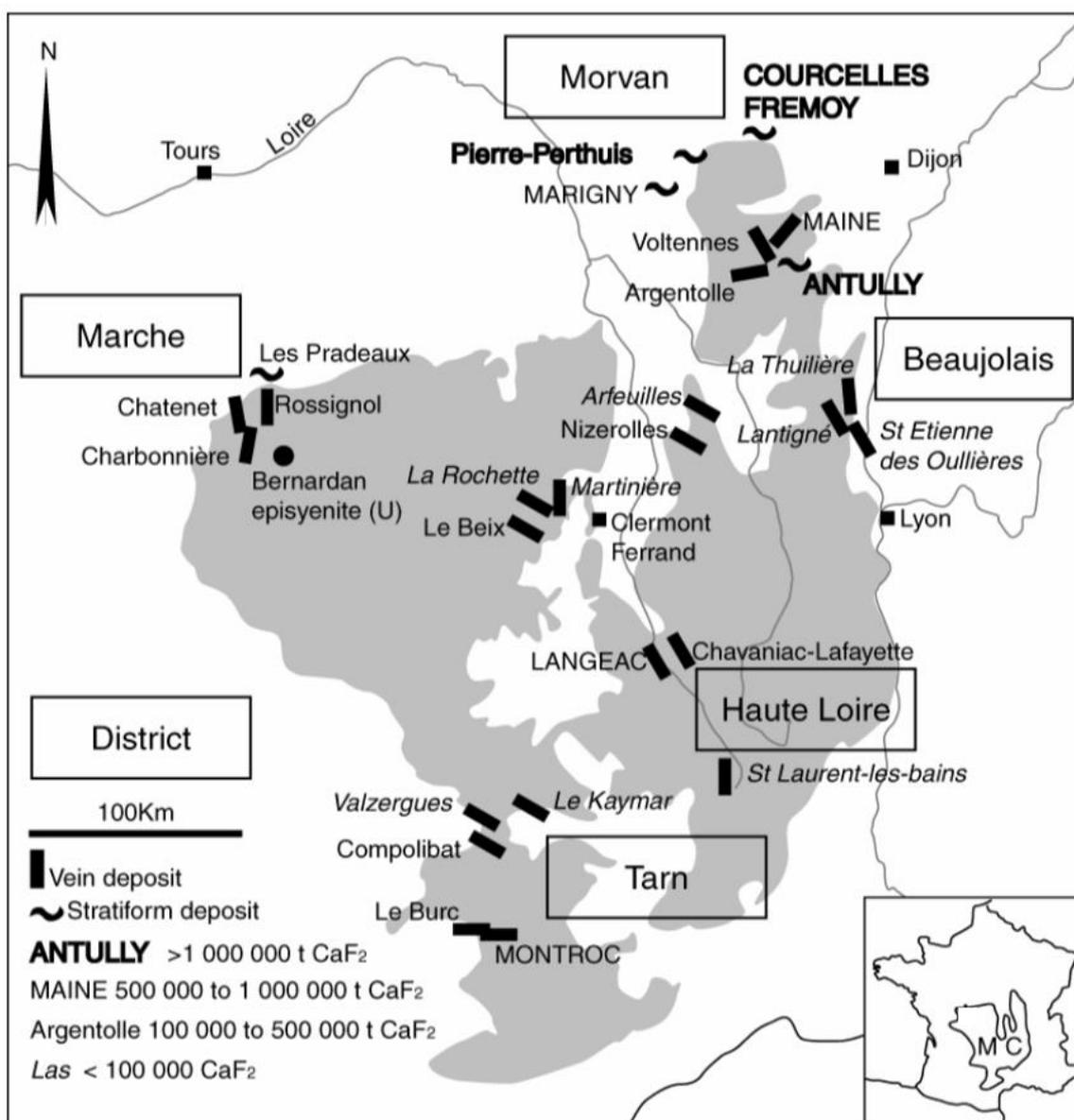


Figure 2.10 : Répartition des principaux gisements de fluorite dans le Massif central (d'après Sizaret, 2010).

Une multitude d'indices minéralisés en F et Ba existe cependant sur le pourtour du Massif central mais également au cœur du Massif au sein des formations granitiques (Figure 2.10).

Les réserves sont estimées à 5.5Mt de fluorite dans le Massif du Morvan (Figure 2.11) dont l'essentiel est concentré dans six gisements stratiformes que sont (de l'W au SE et dans le sens des aiguilles d'une montre) Egreuil, Marigny-sur-Yonne, Pierre-Perthuis, Pontaubert, Courcelles-Fré moy et Antully (Soulé de Lafont et Lhégu, 1980). Cette abondance d'indices minéralisés en fait un cadre privilégié pour l'étude des gisements à F-Ba sur lesquels bon nombre d'auteurs ont mis en place des études géochimiques, minéralogiques, tectoniques et géochronologiques.

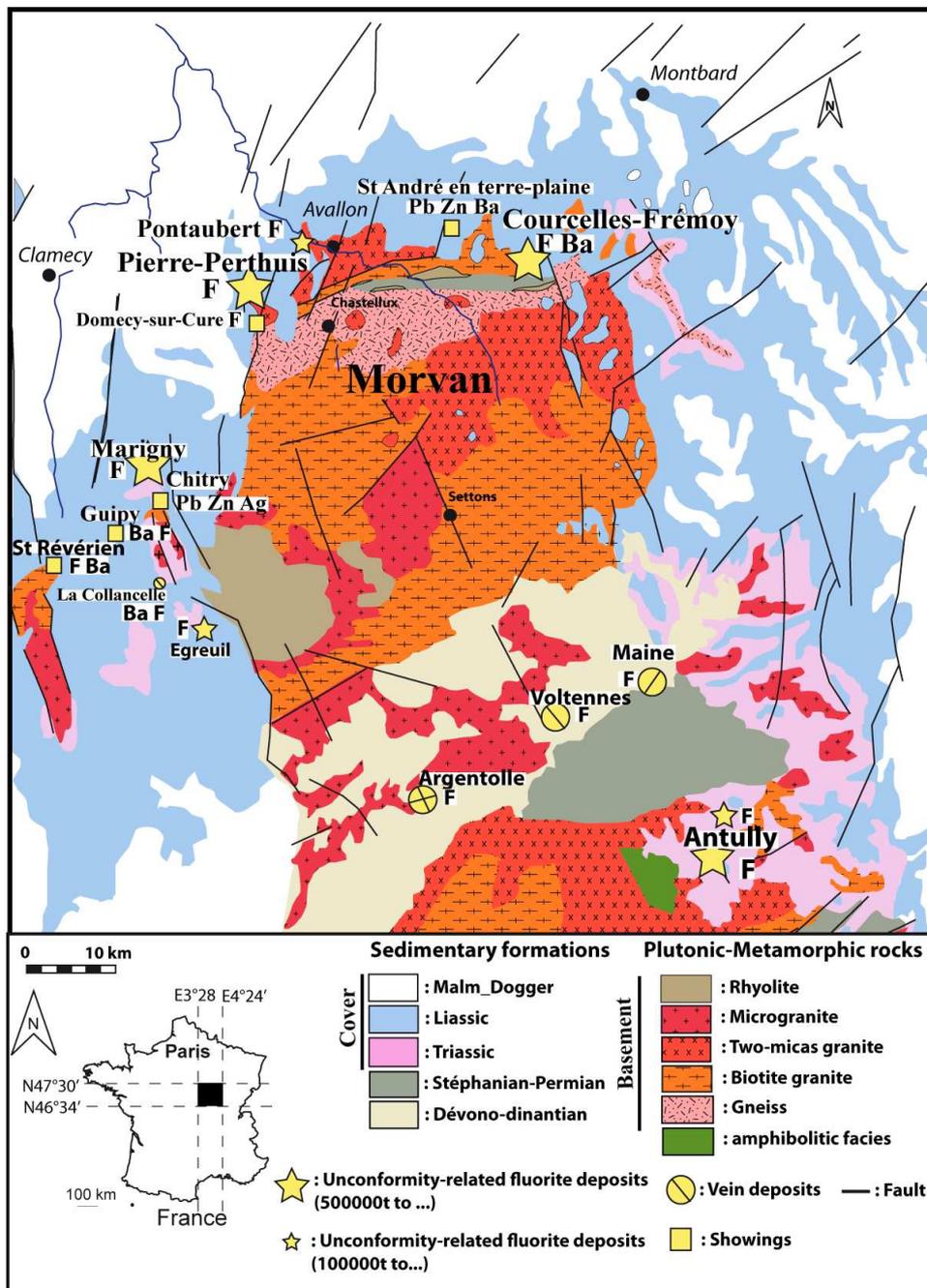
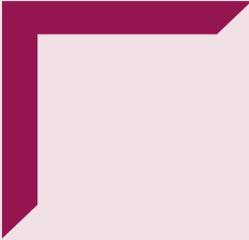


Figure 2.11 : Répartition des principaux gisements de fluorite dans le Massif du Morvan (Gigoux, 2015, modifié d'après Soulé de Lafont et Lhégu, 1980).





# Chapitre 3

## **Matériels et méthodes**





## Introduction

Ces travaux de thèse visent à contraindre la formation de gisements à F-Ba formés à basses températures localisés à l'interface entre le socle et la couverture sédimentaire à travers 1) l'apport de contraintes temporelles, 2) la caractérisation des sources des fluides et 3) la définition des interactions fluides-roches responsables du transport/dépôt des espèces chimiques d'intérêt économique. Pour apporter de nouveaux éléments de réponse aux questions énoncées en introduction, différentes méthodes analytiques ont été employées, chacune visant à répondre à une question précise. En amont, un important travail de préparation d'échantillons a été réalisé. De plus, ce travail a conduit à des préparations de solutions, à des mises en plots en résine, à la confection de lamelles de cristaux de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur nécessitant une vigilance à chaque étape pour éviter toute contamination pouvant fausser les mesures.

### 1. Présentation des gisements

Pour cette étude, la définition de gisements d'intérêt est basée sur la quantité de cristaux de fluorite et barite disponible, leur qualité, leur taille (millimétrique à décimétriques) ainsi que leur accessibilité. Des gisements situés à l'affleurement et dont les minéralisations sont abondantes sont notre cible idéale. Trois gisements espacés d'une trentaine de kilomètres ont été principalement étudiés pendant ces travaux de thèse présentant chacun des caractéristiques minéralogiques différentes. Ces trois gisements sont situés à la bordure nord-ouest du Massif du Morvan (*Figure 3.1*). Ces gisements ont été choisis parce qu'ils présentent malgré la distance les séparant, un certain nombre de similarités. Les trois sont situés à l'interface entre le socle et la couverture sédimentaire et présentent une minéralisation très majoritaire en fluor et baryum. Tous trois sont situés dans la région de Bourgogne-Franche-Comté mais le premier (Pierre-Perthuis) se situe dans le département de l'Yonne et les deux autres (la carrière de l'Émeraude et La Collancelle) dans celui de la Nièvre.

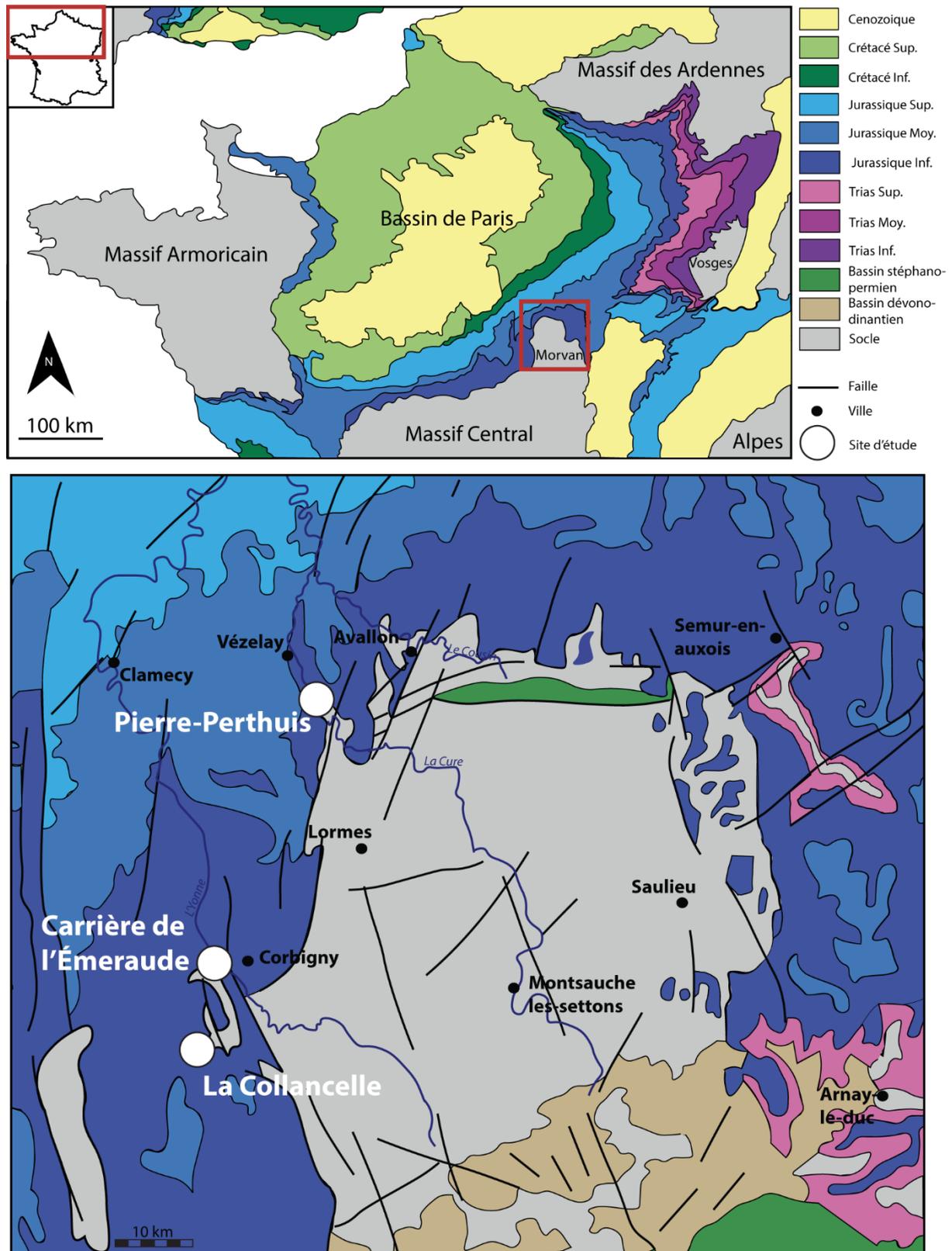


Figure 3.1 : Cartes géologiques simplifiées du Bassin de Paris et des principaux massifs au pourtour (en haut) et du Massif du Morvan (en bas) indiquant la localisation des trois gisements étudiés dans cette thèse (modifiées d'après Soulé de Lafont et Lhégu, 1980 et Gigoux, 2015).

## 1.1 Pierre-Perthuis

Le gisement de Pierre-Perthuis est situé sur la bordure nord-ouest du Morvan, il est le plus important en termes de tonnage avec ses 1,4 millions de tonnes de fluorite estimées par *Soulé de Lafont et Lhégu (1980)*. Il est composé de trois zones géographiques distinctes séparées par des structures anthropiques ou naturelles (vallée ou route) 1) la Roche Percée, 2) le bois Dampierre et 3) le bois de l'Épenay (*Figure 3.2.b*). Sur le site de la Roche Percée, les trois grandes unités géologiques qui composent le gisement sont accessibles (*Figure 3.2.c et d*) :

- un granite à deux micas (*Lardeaux et al., 2014 ; Vialette, 1973*),
- une arène granitique partiellement silicifiée dont l'altération est à l'origine d'une grande arche qui fait la réputation du site (*Figure 3.2.c*),
- des dépôts sédimentaires dolomitiques triasiques, également silicifiés, appelés régionalement « l'assise de Chitry », qui reposent en discordance sur le socle et qui comportent l'essentiel de la minéralisation.

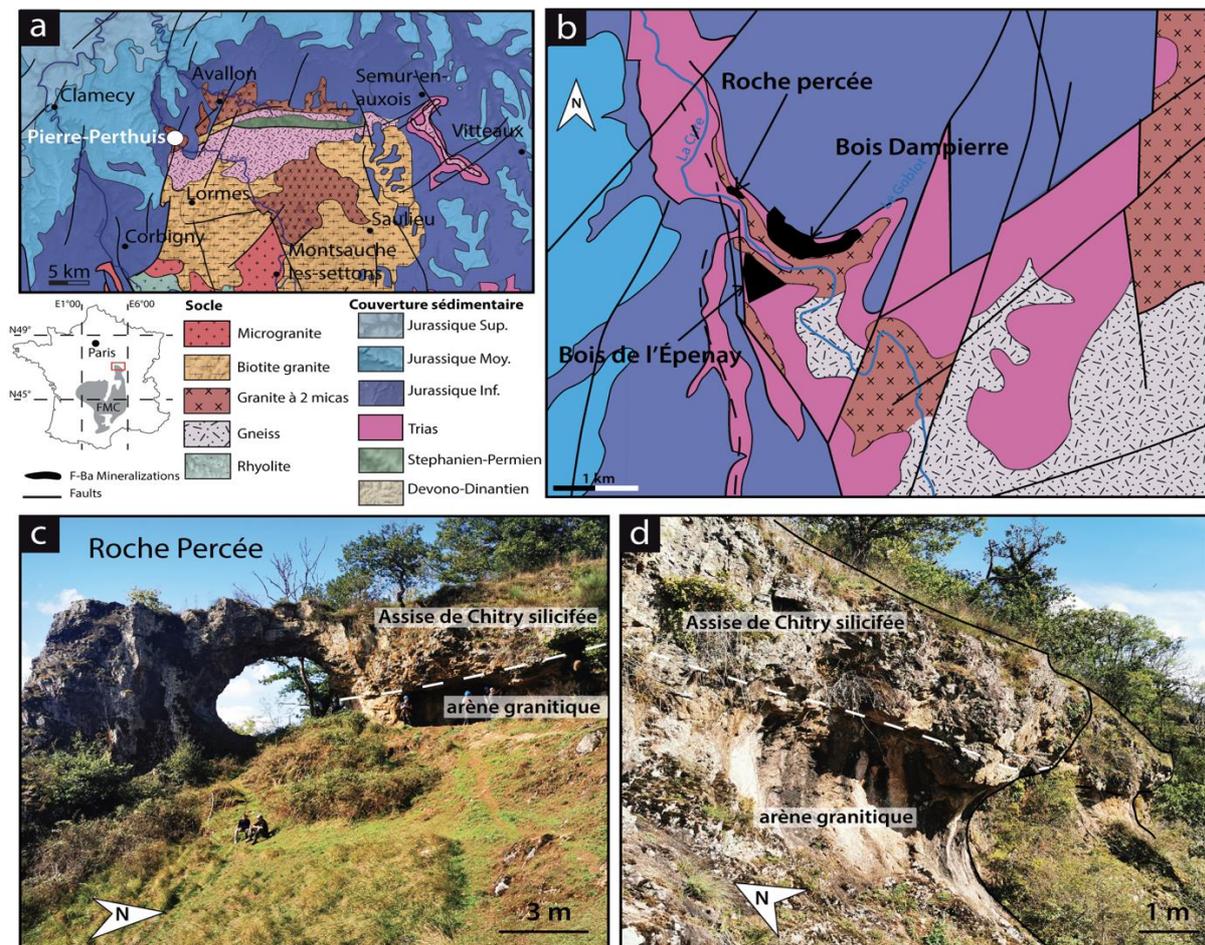


Figure 3.2 : a) Carte géologique du nord du Massif du Morvan, b) Carte géologique du site de Pierre-Perthuis présentant les trois sites minéralisés à l'affleurement, c) Photographie illustrée de la Roche Percée et des différentes lithologies et d) Photographie illustrée du profil d'altération du granite à deux micas et de l'arène granitique.

La « grande faille du Bazois » est une faille normale de direction N170 dans son tronçon sud et N10 dans son tronçon nord (*Gourault, 1999*). Ce dernier segment est dénomé faille de Pierre-Perthuis-Bazoche-Vauban) → cite notice carte Vézelay. Elle a un décalage à Pierre-Perthuis d'environ 100 (*Soulé de Lafont, 1980 ; Gigoux et al., 2015*).

L'Assise de Chitry contient des grandes veines de silice et des morceaux de granite altérés et chloritisés. La paragenèse régionale, qui a été déterminée notamment par *Nigon (1988)* puis *Gigoux et al., 2016*, indique des cristallisations successives de plusieurs générations de fluorite, barite et quartz (*Figure 3.3*).

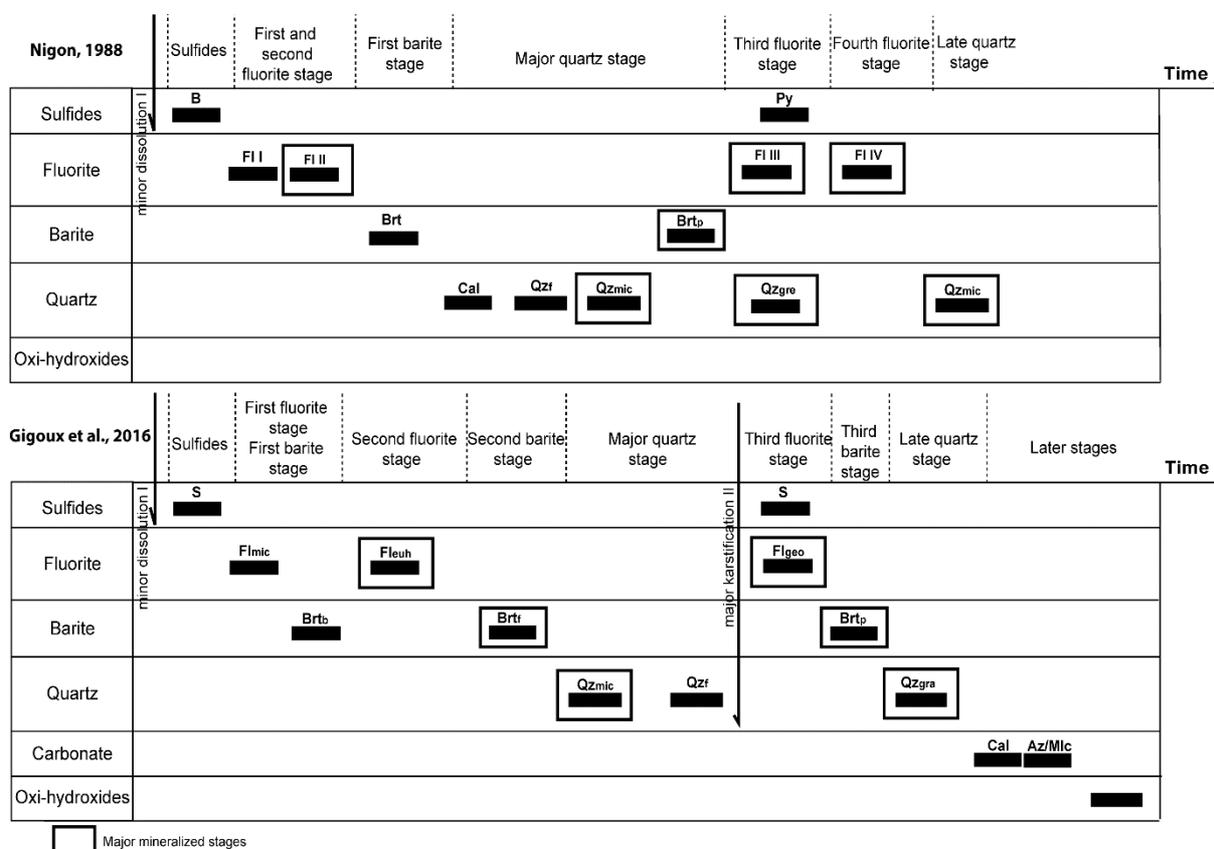


Figure 3.3 : Paragénèses des minéralisations fluorées situées sur les bordures nord et ouest du Massif du Morvan précédemment établies (modifié d'après *Nigon, 1988* et *Gigoux et al., 2016*). S=sulfures, Fl=fluorite, Brt=barite, Qz=quartz, Py=pyrite, Cal=calcédoine.

À partir de ces études pétrographiques antérieures à plus grande échelle et d'observations macroscopiques et microscopiques, la paragenèse locale de Pierre-Perthuis est définie comme suit. Trois générations de fluorite distinctes sont particulièrement visibles :

- une fluorite euhédrale (Fl<sub>euh</sub>) microcristalline et violacée et dont les cristaux sont disséminés et parfois dissouts et recristallisés dans la matrice (*Figure 3.4.a*),

- une fluorite géodique ( $Fl_{geo}$ ) couleur miel formée de cristaux millimétriques à centimétriques située en remplissage de petites cavités formées par la karstification de l'Assise de Chitry et l'altération du socle granitique (Figure 3.4.b et c),
- une fluorite dite de « surcroissance » ( $Fl_{og}$ ) délimitée de la précédente par une ou plusieurs bandes violettes en lumière naturelle, de quelques micromètres d'épaisseur et associée à la précipitation de pyrite (Figure 3.4.a).

Ces minéralisations de fluorite sont complétées par deux stades de barite (un stade précoce de barite en forme de petite lame et un stade tardif de barite rose en forme d'éventail), trois stades de quartz (un stade microcristallin responsable de la silicification de l'Assise de Chitry co-précipité avec de la chalcopryrite, suivi d'un stade de quartz en frange et d'un stade granulaire tardif) et au moins deux stades de sulfures.

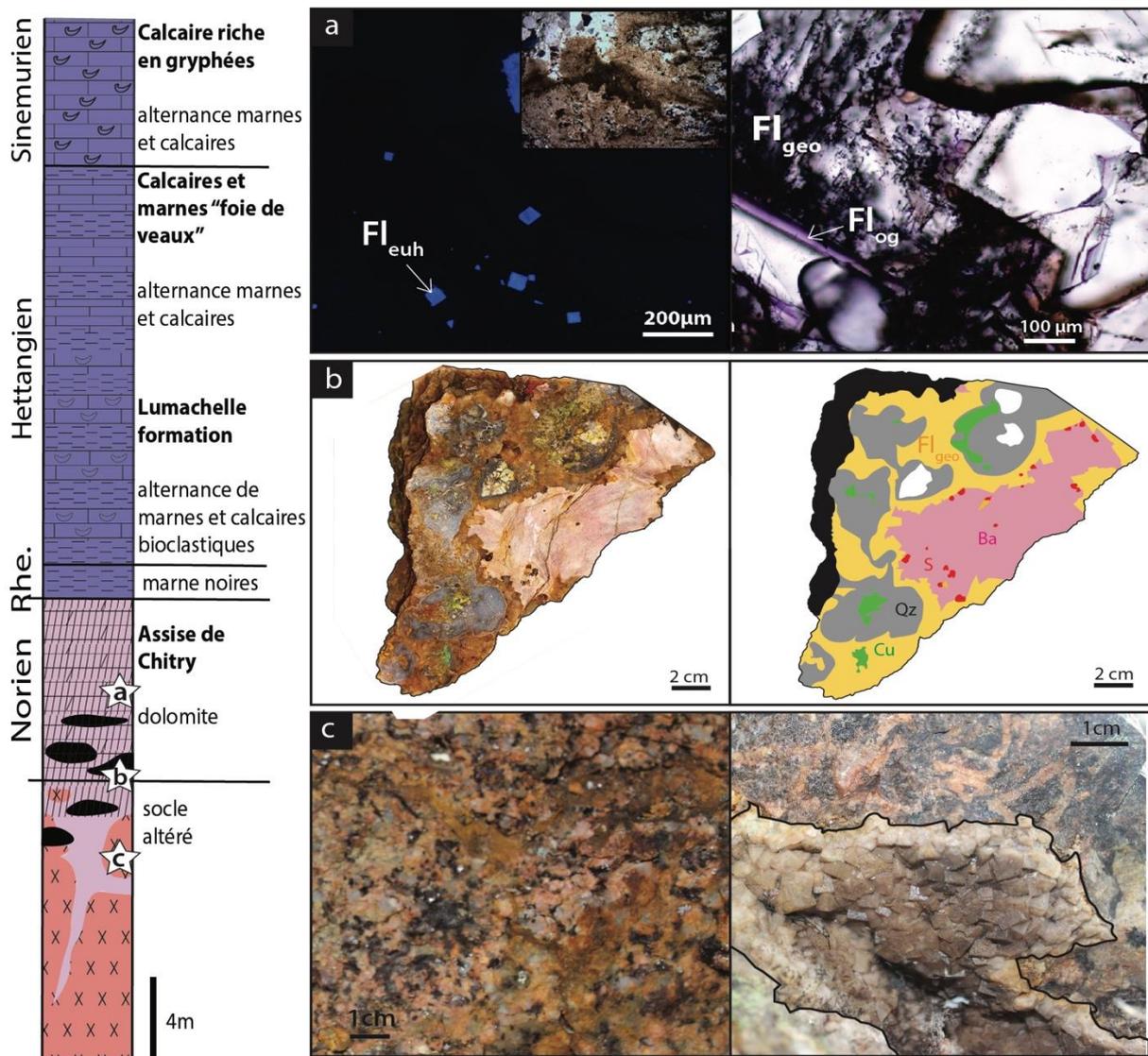


Figure 3.4 : Log synthétique de la zone de Pierre-Perthuis (d'après Gigoux, 2015) associées à des photographies des minéralisations à F-Ba caractéristiques avec a) les différentes générations de fluorite, b) les enclaves de granite altérées dans l'Assise de Chitry silicifiée et c) le granite à deux micas et des minéralisations de fluorite géodique. Cu=cuivre, Fl=fluorite, Ba=barite, S=sulfures, Qz=quartz.

## 1.2 Carrière de l'émeraude

La carrière de l'Émeraude ainsi nommée après l'accident d'un avion du même nom (en 1934) est située sur la commune de Chitry-les-Mines. Siège de concentrations massives de plomb et zinc, elle a été exploitée depuis le XV<sup>ème</sup> siècle pour la production d'environ 30 000 tonnes de galène argentifère (*Burnol et Lhégu, 1957*). Les minéralisations sont localisées dans l'Assise de Chitry à l'interface avec le socle qui est le microgranite de Picampoix et sont spatialement liées à une faille N 15° E quasiment verticale présentant un rejet de 20 mètres. Cette faille appelée « Grande faille du Bazois » met en contact les calcaires marneux datant de l'Héttangien avec les dépôts sédimentaires du Sinémurien (*Gourault, 1999 ; Soulé de Lafont et Lhégu, 1980*).

Les trois mêmes unités géologiques présentes à Pierre-Perthuis sont visibles dans la carrière de l'Émeraude à la différence ici que le socle est composé d'un microgranite (*Figure 3.5.b*). L'Assise de Chitry est fortement silicifiée et présente des diaclases et des cavités de dissolution. Les minéralisations présentent des similarités avec celles du gisement de Pierre-Perthuis comme les cristaux pluri millimétriques de fluorite jaune qui apparaissent en remplissage de cavités de dissolution formées dans l'Assise de Chitry (*Figure 3.5.c et d*). Observés en lumière transmise ces cristaux présentent une surcroissance de quelques centaines de micromètres d'épaisseur (*Figure 3.5.e*) tout à fait comparable à celle observée à Pierre-Perthuis (*Figure 3.4.a*) à l'exception de la frange de pyrite et des bandes violettes qui n'apparaissent pas. Cette ultime génération de fluorite à la carrière de l'Émeraude apparaît éteinte en cathodoluminescence tandis que la fluorite géodique apparaît très luminescente dans les tons bleus avec plusieurs stades de croissance bien définis (*Figure 3.5.f*).

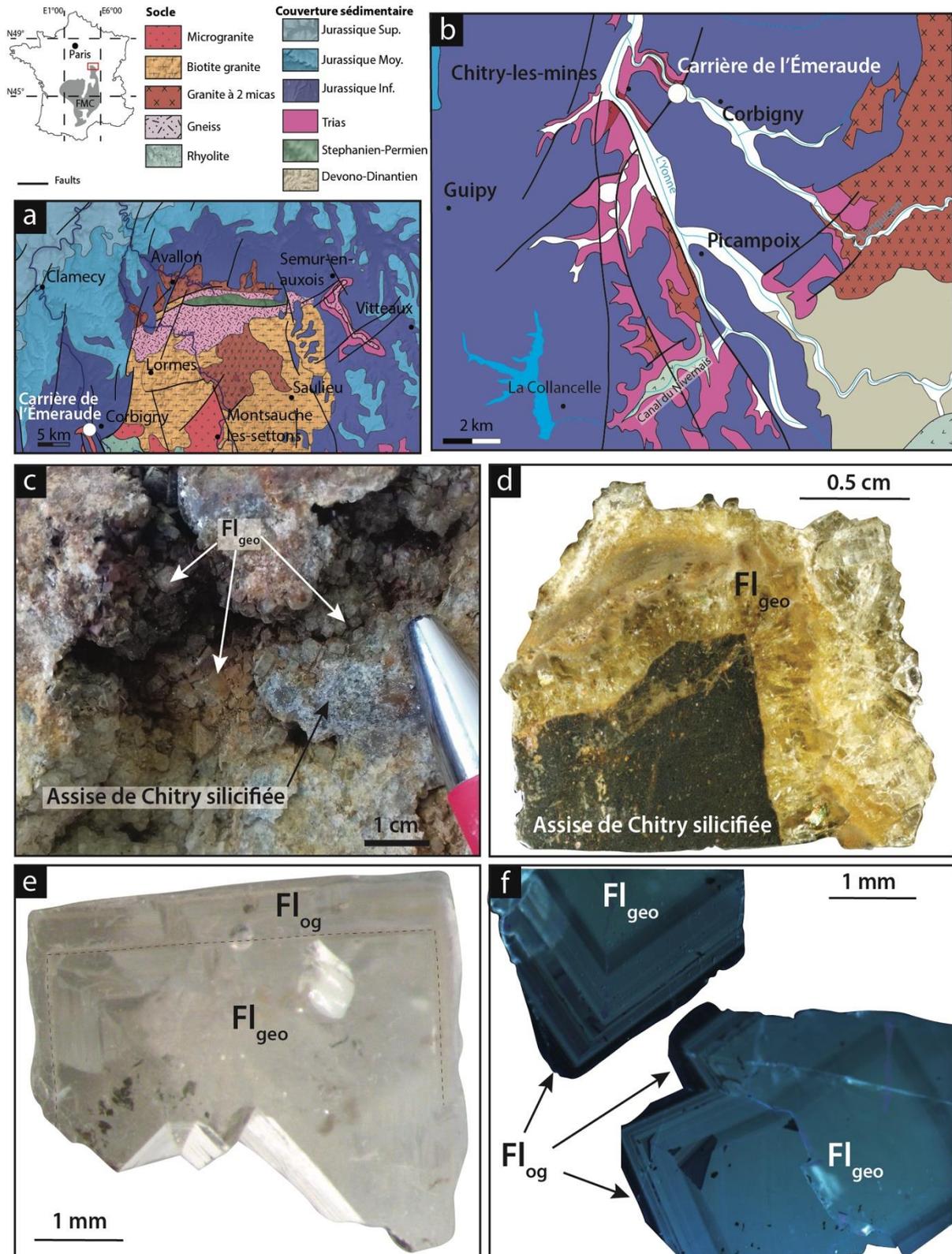


Figure 3.5: a) Carte géologique du nord du Massif du Morvan, b) carte géologique du site de la carrière de l'Émeraude, c) et d) photographies de cristaux de fluorite géodique millimétriques dans l'Assise de Chitry, e) Photographie en lumière transmise d'un cube pluri millimétrique de fluorite géodique surmonté de la fluorite en surcroissance (Fl<sub>og</sub>), f) Photographies en cathodoluminescence de deux cristaux de fluorite géodique avec la fluorite en surcroissance (Fl<sub>og</sub>).

### 1.3 La Collancelle

Le site de La Collancelle, situé à 35 km au sud-est de Pierre-Perthuis et à proximité du district de Chitry-les-Mines est également constitué de fluorite et de barite massives. Comme pour Pierre-Perthuis, les minéralisations se sont formées dans l'Assise de Chitry, dolomie triasique silicifiée. Cependant, le contact en discordance se fait ici sur des roches rhyolitiques paléozoïques (*Figure 3.6.b ; Scolari, 1966*). Ces roches furent mises à jour par les excavations nécessaires à la création du canal du Nivernais (*Figure 3.6.c*) qui a été initié en 1786 pour la jonction entre les bassins de la Loire et celui de l'Yonne (qui peut rejoindre la Seine).

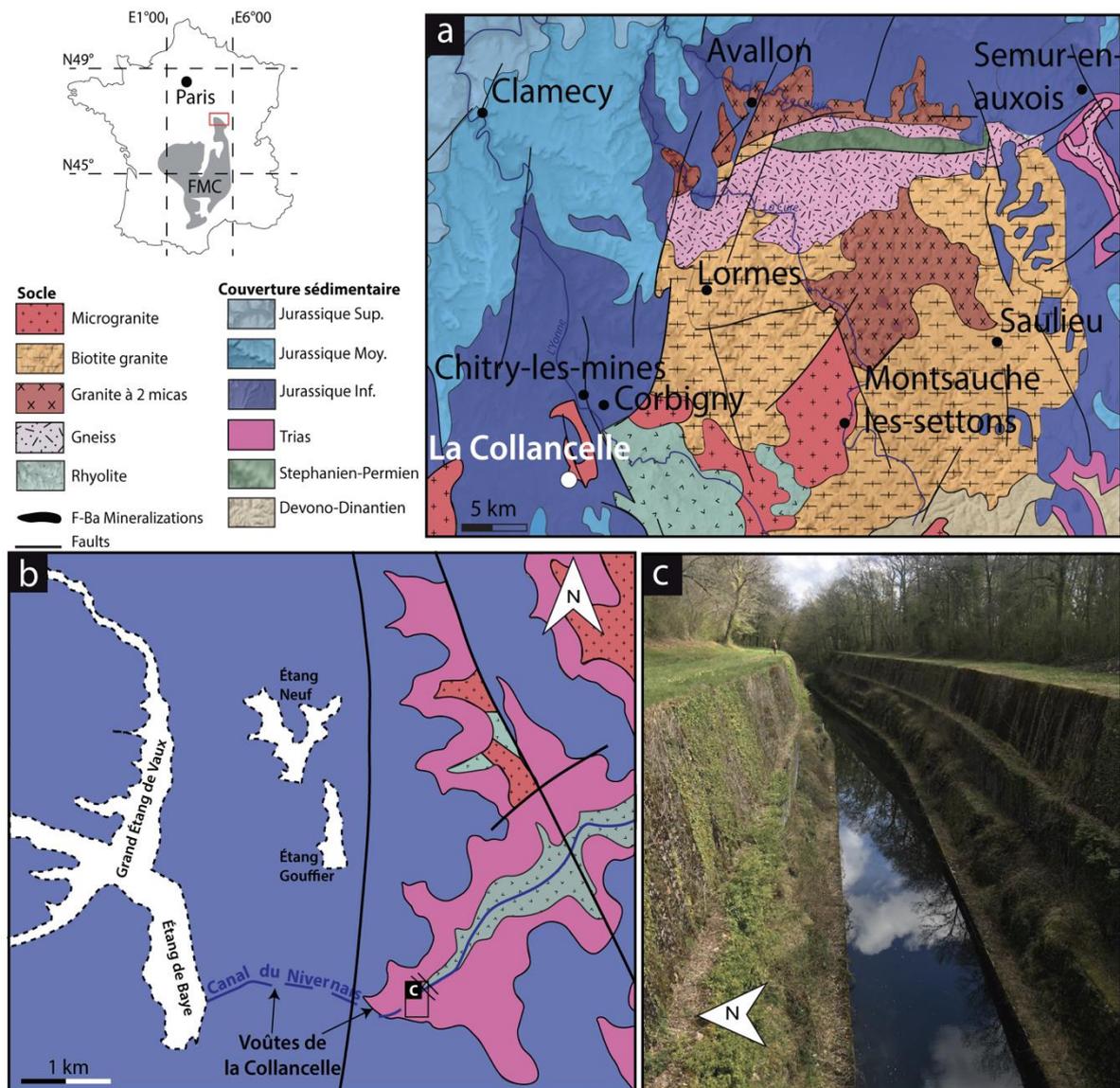


Figure 3.6 : a) Carte géologique du nord du Massif du Morvan, b) Carte géologique du site de La Collancelle, c) Photographie du canal du Nivernais.

Les minéralisations à F-Ba sont sous forme de filons recoupant l'Assise de Chitry et de type BGPC (blende, galène, pyrite et chalcoppyrite) c'est-à-dire constitués de sulfures (ici principalement galène, pyrite et chalcoppyrite). Les minéralisations sont massives et présentent des volumes importants de fluorite et de barite (*Figure 3.7*). Les minéralisations filoniennes de la Collancelle sont localement orientées parallèlement à la grande faille normale « Grande faille du Bazois » (*Gourault, 1999*).

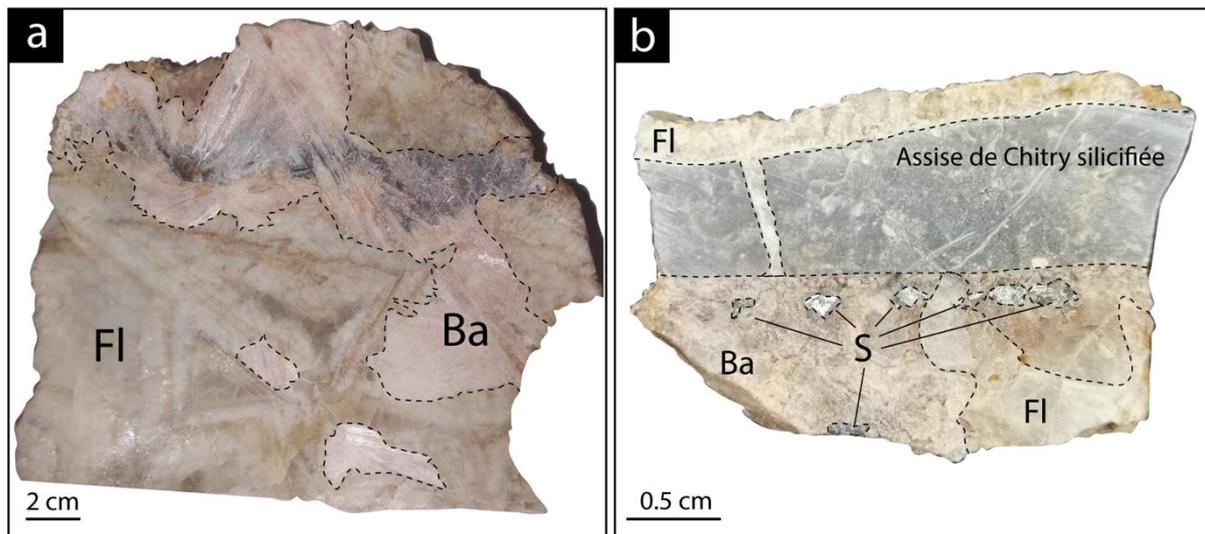


Figure 3.7 : Photographie d'échantillons provenant du filon excavé de la Collancelle présentant a) des minéralisations massives de fluorite et barite et b) le recoupement de l'Assise de Chitry silicifiée par les minéralisations de fluorite géodique et la présence de sulfures (galène).

## 2. Méthodologie

Pour apporter de nouvelles contraintes temporelles, il a été choisi de tester le géochronomètre U-Pb sur la fluorite, notamment grâce aux développements de l'analyse ponctuelle par l'ablation laser couplée à l'ICP-MS. Cependant, pour explorer cette méthode sur une nouvelle matrice, il était nécessaire de s'intéresser à la répartition de l'uranium, du thorium et du plomb dans la fluorite. Ainsi, le premier enjeu a été de cartographier l'uranium substitué au sein des différentes générations de fluorite. Tout d'abord, la cartographie par traces de fission a permis de sélectionner celles étant potentiellement datables. Nous avons également imagé la répartition élémentaire de l'uranium et du plomb dans la fluorite par la cartographie de fluorescence X par rayonnement synchrotron à l'échelle infra-micrométrique.

Pour déterminer la ou les sources des fluides à l'origine de ces minéralisations, un travail pétrographique a été mené sur les inclusions fluides ainsi qu'une étude microthermométrique sur les différents gisements. Les études précédentes montrent des compositions isotopiques en  $\delta^{18}\text{O}$  compris

entre -8‰ to -3‰  $v_{\text{-SMOW}}$  pour les fluides minéralisateurs de fluorite (Gigoux, 2015). Cependant, ces signatures isotopiques en oxygène sont calculées indirectement à partir du  $\delta^{18}\text{O}$  mesuré sur des cristaux de quartz co-précipités par des équations de fractionnement solide-liquide entre le quartz et l'eau qui sont thermodépendantes. Ces contraintes en température de formation sont définies par microthermométrie sur les cristaux de fluorite (Gigoux, 2015). Pour s'affranchir de ces incertitudes liées à l'estimation de la température de piégeage des fluides par microthermométrie sur des phases minérales co-précipitées et des équations de fractionnement solide-liquide et donc mieux contraindre les sources des fluides, des mesures de compositions isotopiques  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{D}$  ont été réalisées directement sur les inclusions fluides piégées dans la fluorite.

Pour discuter plus particulièrement des interactions fluide-roche plusieurs traceurs ont été considérés. Les analyses menées sur les fluides piégés en inclusions permettent de discuter 1) de la source des fluides, 2) des conditions physico-chimiques du piégeage, 3) des interactions fluide-roche et 4) de la salinité des fluides. En s'intéressant à la composition en éléments majeurs et traces des fluides piégés en inclusion, il est possible de mettre en évidence l'interaction d'un fluide avec certains minéraux et donc de contraindre des chemins de circulations. Certains équilibres chimiques constituent des indices d'interactions à des conditions physico-chimiques particulières et peuvent constituer des thermomètres. Pour cette étude, l'intérêt a été porté sur les concentrations élémentaires en Ca, Na, K, Cl et Br dans les inclusions fluides par microthermométrie, puis libérées par écrasement-lixiviation et analysées par spectrométrie d'absorption atomique, chromatographie ionique et ICP-MS. En complément, les compositions en éléments des terres rares substitués dans le réseau cristallin de la fluorite ont été obtenues par ablation laser couplée à un ICP-MS. Pour compléter, l'analyse des isotopes stables du chlore dans les inclusions fluides a permis d'apporter davantage de contraintes quant aux circulations de fluides et aux interactions fluide-roche responsables de la formation de ces gisements.

Cette étude pluridisciplinaire est schématisée en *Figure 3.8*.

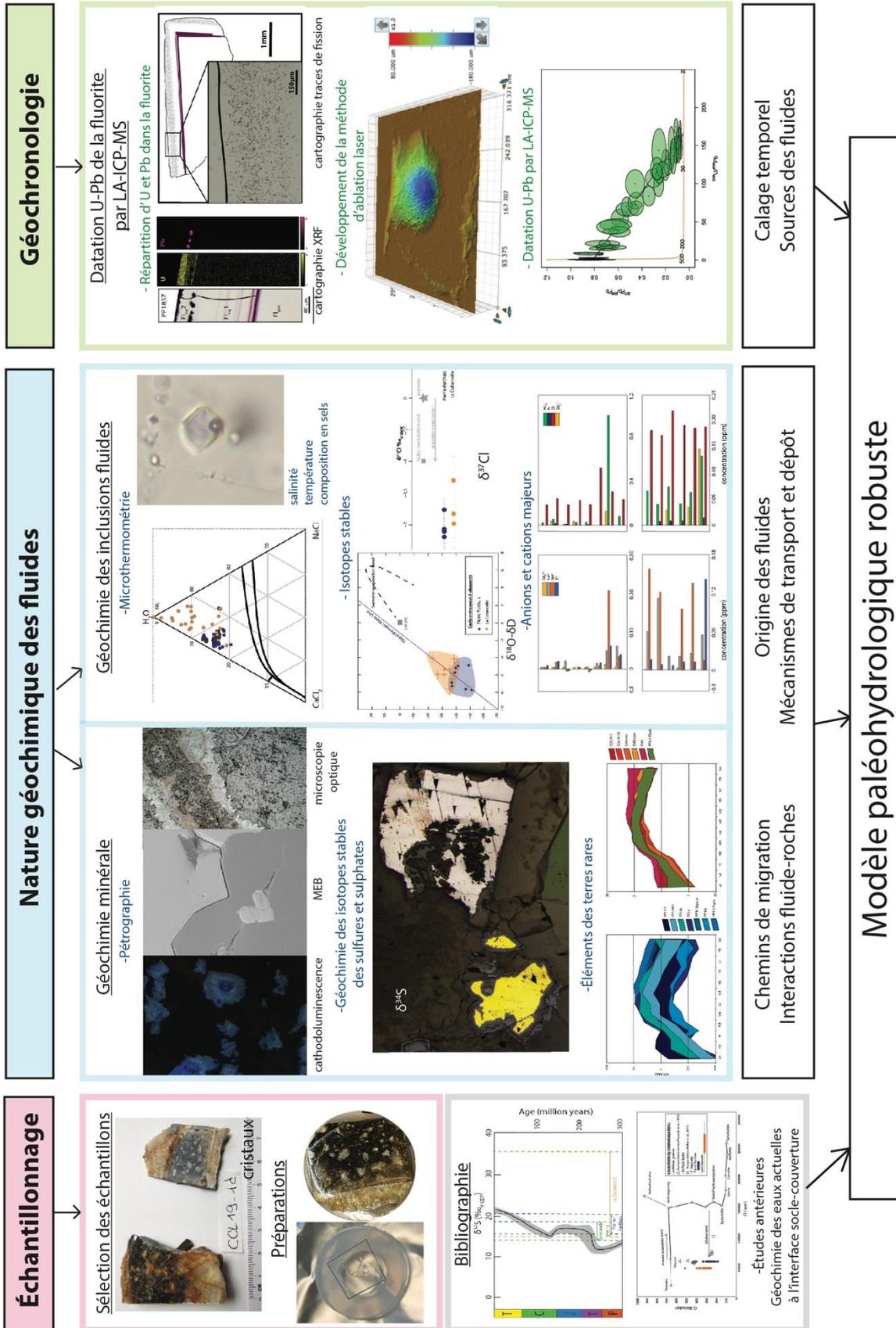


Figure 3.8 : Stratégie méthodologique globale utilisée pendant cette étude.

### 3. Préparations des échantillons

Une observation macroscopique détaillée de tous les échantillons de quelques centimètres à plusieurs dizaines de centimètres est réalisée. Les échantillons sont analysés par plusieurs méthodes mais chacune est précédée d'une caractérisation pétrographique la plus précise possible.

#### 3.1 À partir des sections polies (minces et épaisses)

Les échantillons sont pour une partie, sciés afin de réaliser des lames minces et épaisses. Ces préparations sur lames de verre vont être observées par microscopie optique. Cette étape est primordiale pour illustrer les paragenèses et déterminer la chronologie relative entre les différentes phases minérales en présence. Ensuite les lames vont être utilisées de deux façons différentes :

- les lames épaisses (200  $\mu\text{m}$ ) sont décollées, fractionnées et utilisées pour l'étude microthermométrique,
- les lames minces (30  $\mu\text{m}$ ) sont découpées, observées par cathodoluminescence et/ou métallisées au carbone pour l'observation au microscope électronique à balayage (MEB) ou à l'or pour la quantification des isotopes du soufre par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS).

#### 3.2 À partir des cristaux de fluorite

Pour une autre partie des échantillons, des cristaux de fluorite de quelques millimètres à un centimètre de côté sont extraits puis nettoyés. L'extraction se fait cristal par cristal à la massette et au burin. Si nécessaire, un outil rotatif est utilisé pour polir une à une les faces de la fluorite et retirer l'essentiel de l'altération tardive supergène (plaquage d'hématite). Les cristaux sont méticuleusement observés sous loupe binoculaire pour s'assurer qu'aucun des cubes ne contient d'inclusions solides. Ces cristaux nettoyés sont stockés dans des sachets en plastique propres et vont être utilisés de trois façons différentes :

- pour la réalisation de plots en résine époxy (LA-ICP-MS, cartographie traces de fission, cartographie par fluorescence Y par rayonnement synchrotron),
- pour la réalisation de solutions après extraction des fluides piégés en inclusions (chromatographie ionique, spectroscopie d'absorption atomique, spectrométrie de masse),
- sans autre préparation pour l'analyse des isotopes O et H de l'eau piégée en inclusions (spectroscopie à cavité optique et spectrométrie de masse après micro-équilibres).

### 3.2.1 Les plots en résine

La préparation des plots se fait avec un mélange de résine époxy et durcisseur (90%-10%) qui recouvre 1 à 10 cristaux de fluorite placés dans un moule de 2,5 cm de diamètre. Tous les échantillons préparés en plot sont finalement polis en utilisant des disques de polissage abrasifs ayant des grains de 60, 120, 320, 800, 1200. Pour parfaire le polissage, des disques tressés avec des pâtes diamantées contenant des particules à 3 puis 1  $\mu\text{m}$  ont été utilisés. Enfin, les plots sont nettoyés dans un bain d'éthanol absolu pendant une quinzaine de minutes puis séchés à l'étuve.

Pour les échantillons analysés sur la ligne Nanoscopium du Synchrotron SOLEIL, il était nécessaire de réduire l'épaisseur à 100  $\mu\text{m}$  et de polir l'échantillon sur ses deux faces. Un protocole a été mis en place pour obtenir une lamelle de cube de fluorite à partir d'un plot sans polluer la surface (*Figure 3.9*). Un plot poli (dont un cristal de fluorite affleure au centre) est coupé dans l'épaisseur pour obtenir une tranche d'environ 1 mm. Cette tranche est collée avec une colle thermoréversible sur un plot percé en son centre pour ne pas mettre de colle sur le cristal situé face polie sur le plot. Il est ainsi possible de polir la deuxième face et d'abaisser l'épaisseur de la tranche à environ 100  $\mu\text{m}$ . Cette fine lamelle est décollable du plot en étant chauffée pour faire fondre la colle puis découpée en un carré de quelques millimètres de côté. Ces lamelles de fluorite sont finalement fixées par du vernis sur un anneau en Téflon pour pouvoir être analysées sur la ligne Nanoscopium.

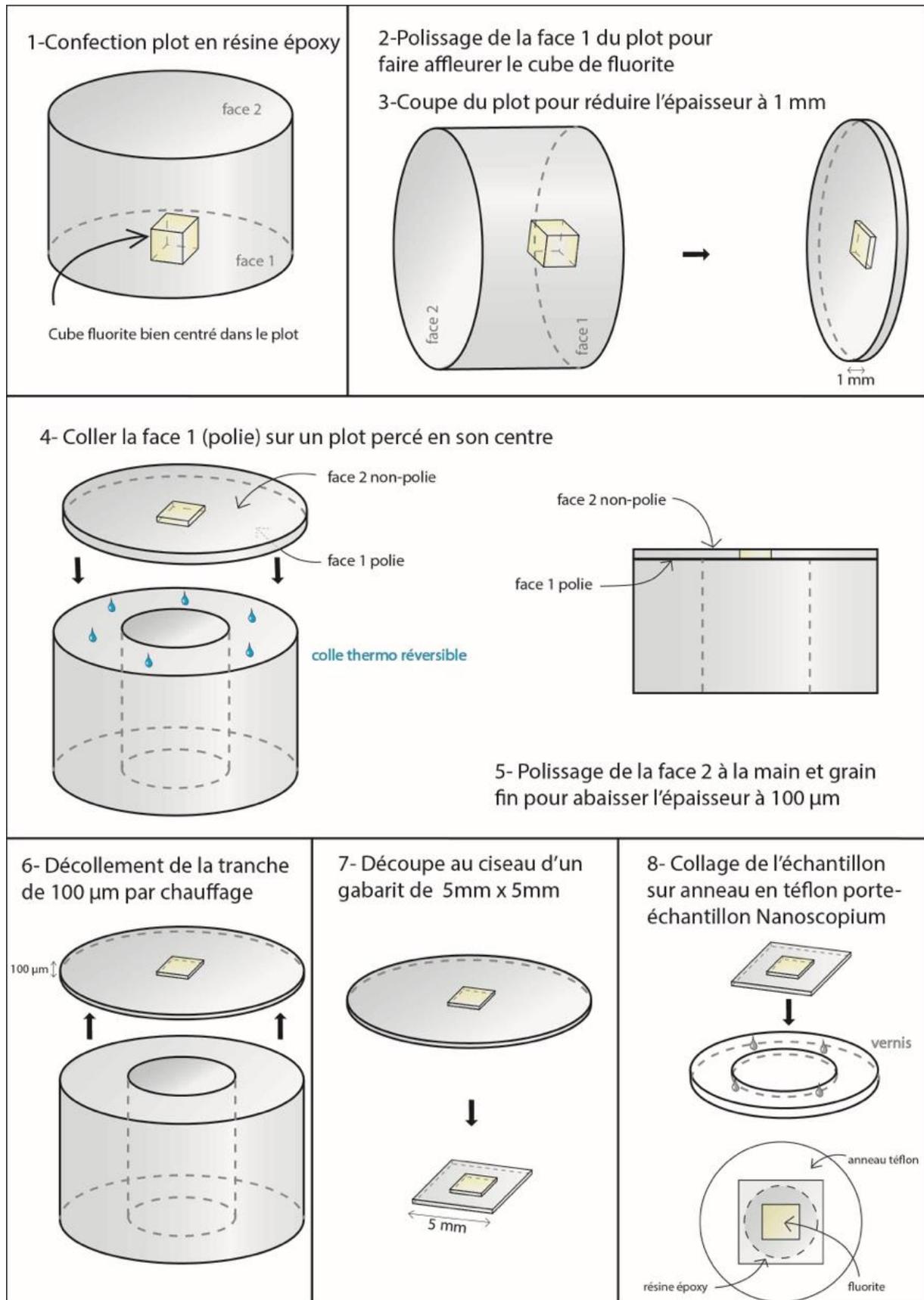


Figure 3.9 : Schéma du protocole mis en place pour la préparation des échantillons pour analyse sur la ligne Nanoscopium du synchrotron SOLEIL.

### 3.2.2 Les solutions par écrasement-lixiviation

Les cristaux isolés et nettoyés de fluorite ont été utilisés afin d'extraire les fluides piégés en inclusions. Un protocole a été mis en place en fonction des contraintes propres à l'analyse des éléments majeurs et traces et des isotopes du chlore (limite de détection, volume de solution nécessaire).

La composition chimique des inclusions fluides a été analysée à l'aide d'une méthode d'écrasement-lixiviation (*Banks et al., 2000 ; Gleeson et al., 2003 ; De Graaf et al., 2019*). Elle consiste à ouvrir les inclusions fluides par écrasement mécanique. Pour chaque échantillon, 1,5 à 50 g de cristaux de fluorite géodique infra-centimétriques ont été séparés (*Figure 3.10.a et b*). Les cristaux sont concassés puis les impuretés minérales ont été éliminées sous la loupe binoculaire (*Figure 3.10.c*). Ils ont été lavés deux fois à l'eau milliQ (Merck Millipore Direct 8) dans un bain à ultrasons, puis deux fois dans de l'eau milliQ bouillante pendant 10 min (*Figure 3.10.d*). Après séchage, les échantillons ont finalement été écrasés dans un mortier en agate pour extraire l'eau des inclusions fluides (*Figure 3.10.e*), puis dilués en ajoutant 10 à 12 mL d'eau milliQ (*Figure 3.10.f*). Après 12 heures de décantation, les solutions électrolytiques ont été recueillies à l'aide de seringues en plastique à usage unique associées à un filtre à membrane en acétate de cellulose d'un diamètre de 0.2  $\mu\text{m}$  et séparées en deux aliquotes pour les analyses des cations, des anions ou des isotopes du chlore (*Figure 3.10.g*). Des informations supplémentaires concernant la méthodologie et les tests effectués sont disponibles dans les données supplémentaires de l'Article 3 (*cf Chapitre 5*).

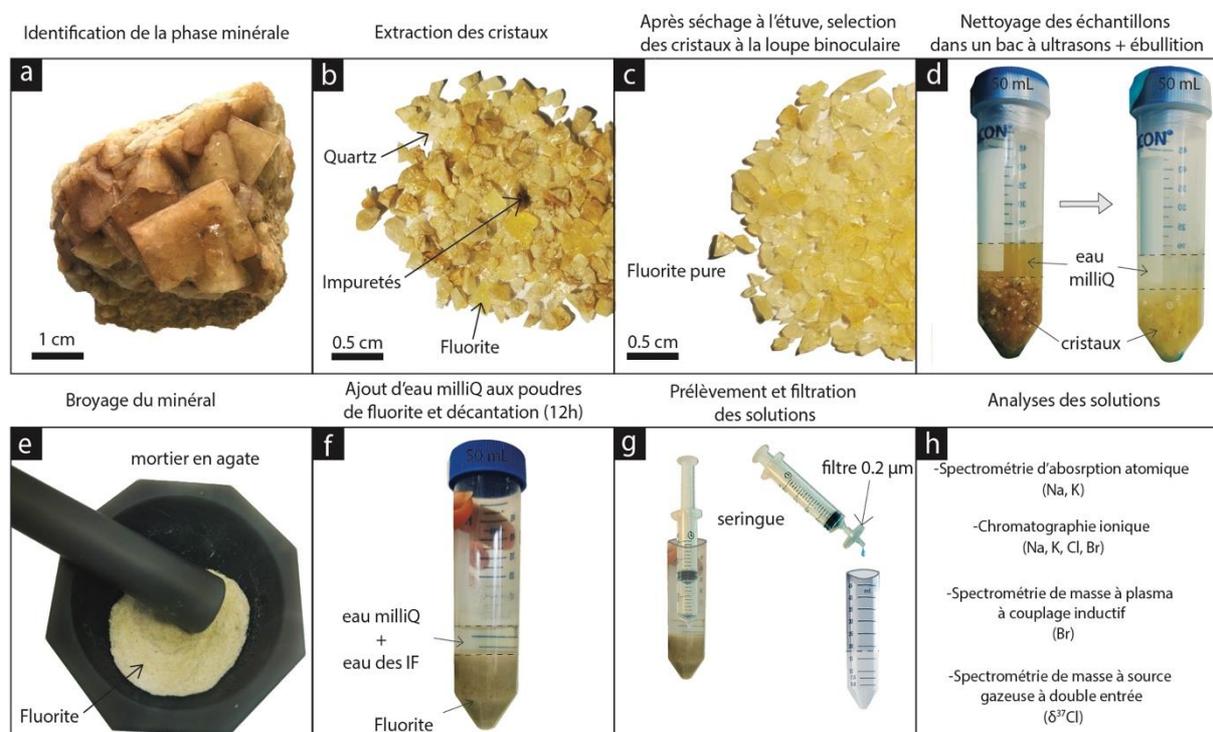


Figure 3.10 : Schéma du protocole d'écrasement-lixiviation mis en place pour la préparation de solution servant à l'analyse des eaux piégées en inclusion dans les cristaux de fluorite. IF : inclusions fluides

### 3.2.3 Les cristaux bruts

Pour l'analyse des isotopes stables de la molécule d'eau des fluides piégés en inclusions par spectrométrie de masse après micro-équilibre, les cristaux ont été utilisés bruts. Après extraction individuelle des cristaux cubiques de fluorite et nettoyage mécanique des surfaces pour élimination des plaquages d'oxydes d'origine supergène, les cristaux ont simplement été observés sous loupe binoculaire pour écarter ceux montrant la présence d'inclusions solides dans la fluorite.

## 4. Analyses sur phases solides

### 4.1. Calage temporel : la datation U-Pb par LA-ICP-MS

Comme présenté dans le Chapitre 1, les gisements de F-Ba ont très peu de bons candidats à la datation radiométrique et les méthodes existantes comportent de nombreuses d'incertitudes (*Dill et al., 2011 ; Gigoux et al., 2016 ; Ostendorf et al., 2019*). Pour tenter d'y remédier et en s'appuyant sur le développement des méthodes de datation par ablation laser-ICP-MS, ce travail de thèse s'est intéressé à l'applicabilité du géochronomètre U-Pb sur la fluorite.

#### 4.1.1 Incorporation de l'uranium dans la fluorite

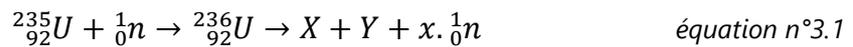
Pour déterminer le caractère favorable ou non de la datation U-Pb sur la fluorite, il est nécessaire d'étudier la répartition spatiale à petite échelle de l'uranium et du plomb dans la matrice. En effet, le géochronomètre U-Pb est au premier ordre contrôlé par les concentrations en uranium et en plomb au sein des cristaux. De plus, s'il est présent, l'uranium peut être contenu au sein de phases porteuses incluses dans les cristaux de fluorite, par coprécipitation ou par d'autres processus postérieurs (dissolution-recristallisation, remplissage secondaire de fractures etc...). Il faut donc être vigilant sur la présence potentielle de minéraux uranifères qui pourraient être incorporés sous forme d'inclusions solides. Le géochronomètre U-Pb est basé sur la quantification de l'uranium et de ses isotopes fils radiogéniques issus de sa désintégration radioactive.

Dans un second temps il faut veiller à la non-contamination de l'échantillon par une trop forte concentration en plomb non issu de la désintégration de l'uranium. En effet, la fluorite fait partie des matrices comportant parfois de grandes quantités de plomb présentes à l'origine dit « commun » (incorporé au sein du réseau cristallin lors de la précipitation). Bien que les connaissances sur l'incorporation du plomb et de l'uranium dans la fluorite soient limitées, il est connu que les ions  $Pb^{2+}$  peuvent se substituer au  $Ca^{2+}$  dans la matrice avec une dilatation globale de l'environnement local (*Reeder et al., 1999 ; Rouff et al., 2004*). Ainsi la fluorite peut être porteuse de concentrations importantes en plomb commun qui peuvent être un facteur limitant à l'utilisation du géochronomètre U-Pb.

#### 4.1.1.1 Cartographie traces de fission

La première étape consiste à vérifier la présence d'uranium dans la fluorite, de définir sa répartition dans l'échantillon et d'estimer sa concentration. Pour cela, il est possible de provoquer les réactions de fission nucléaire des atomes d'uranium. La technique consiste simplement à bombarder l'échantillon de neutrons pour provoquer la fission préférentielle de l'uranium 235 qui va marquer le réseau cristallin de cette réaction (*Figure 3.11*).

Cette réaction de fission induite s'exprime tel que :



Où  $X$  et  $Y$  sont deux nucléides de masses différentes pouvant être par exemple  ${}^{140}\text{Ba}$  et  ${}^{93}\text{Kr}$  ou  ${}^{140}\text{Xe}$  et  ${}^{94}\text{Sr}$  et  $x$  le nombre de neutrons formés par la réaction de fission induite (*Fleischer et al., 1975 ; Wagner and Van den Haute, 1992 ; Barbarand, 1999*).

En effet, la fission induite a pour conséquences i) l'absorption d'un neutron par le noyau lourd, ii) l'éjection de deux noyaux plus légers et de masses différentes (nucléide léger  $N_{\text{lé}}$  et nucléide lourd  $N_{\text{lo}}$ ; *Figure 3.11.b*) et de plusieurs neutrons produits de la fission et iii) l'ionisation des atomes environnants qui vont former une zone de défauts dans le cristal (*Figure 3.11.c et d ; Fleischer et al., 1965*). Cette irradiation neutronique a été faite à l'université de Munich (Allemagne) dans la source de neutrons de Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) en utilisant un détecteur externe (*Gleadow, 1981*).

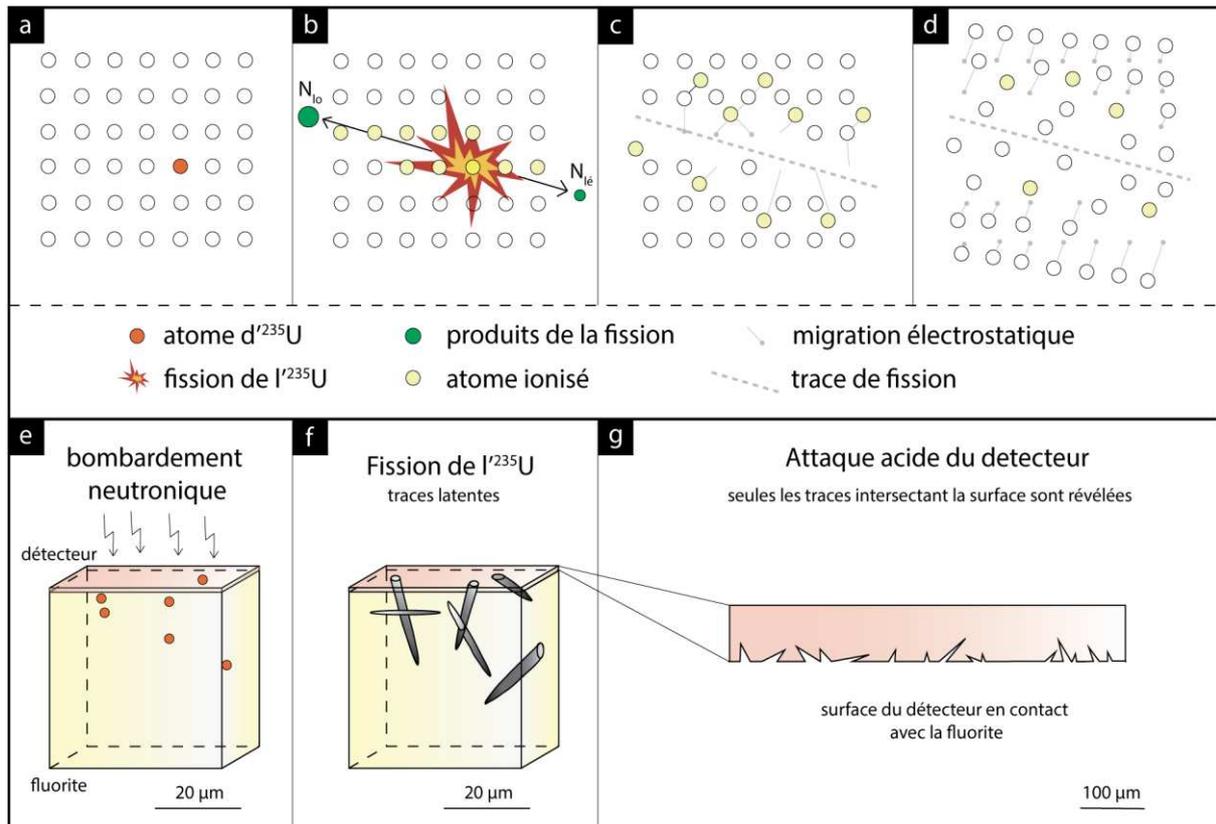


Figure 3.11 : Mécanismes de formation des traces de fission selon le modèle des pointes d'explosions ioniques et protocole de révélation des traces induites (modifié d'après Fleischer et al., 1975), a) Capture neutronique, b) Fission de l' $^{235}\text{U}$  et émission de deux particules, c) déplacement électrostatique, d) relaxation et contrainte élastiques, e) bombardement neutronique des échantillons de fluorite associés à un détecteur de muscovite, f) formation des traces latentes dans la fluorite et le détecteur par fission de l' $^{235}\text{U}$  (modifié d'après Tagami and O'Sullivan, 2005) et g) révélation des traces induites sur le détecteur de muscovite par attaque acide (Gleadow, 1981).

Les cristaux de fluorite millimétriques montés et polis dans une résine époxy sont mis en contact avec un détecteur en muscovite. Les échantillons munis de leur détecteur sont empilés les uns sur les autres et encadrés par deux répliques d'un matériau de référence de composition en uranium connue. Il s'agit d'un verre dopé CN5, certifié à  $U = 12.17 \pm 0.62$  ppm par *Bellemans et al. (1995)*, produit par Corning Inc., Corning (New York). Ces échantillons sont exposés à un faisceau de neutron vertical dirigé de haut en bas et de fluence nominale de  $1.10^{16}$  neutrons  $\text{cm}^{-2}$  (Figure 3.11.e). Après irradiation, les détecteurs en muscovite sont détachés et plongés dans une solution d'HF à 48 % à  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  pendant 20 min (Figure 3.11.g). Les traces de fission ainsi révélées sont alors observées et comptées avec un microscope Leica DMLM en lumière transmise et un grossissement x1000. Pour estimer la concentration en uranium dans nos échantillons de fluorite à partir des matériaux de référence en verre, un facteur de correction est calculé, déterminé par *Enkelmann et al., 2005* :

$$\frac{U_{\text{éch}}}{U_{\text{CN5}}} = \left( \frac{d_{\text{CN5}}}{d_{\text{éch}}} \right) \left( \frac{[2\text{R}]_{\text{CN5}}}{[2\text{R}]_{\text{éch}}} \right) \quad \text{équation n}^\circ 3.2$$

Où  $U$  est la concentration en uranium,  $d$  la densité du matériel et  $[2R]$  la longueur des traces de fission estimées ( $éch$ = échantillon de fluorite et  $CN5$ =matériau de référence).

En effet les longueurs des traces latentes des particules de fission correspondent aux trajets effectués par le nucléide léger et le nucléide lourd éjectés en sens opposés  $[2R]$  et dépendent donc de la densité des matériaux (Jonckheere, 2003). Pour simuler ces longueurs  $[2R]$  dans la fluorite et un verre silicaté, le logiciel SRIM 2013® (Ziegler et al., 2010) a été utilisé à partir des données de masse et d'énergie pris dans Kahn et Forgue (1967) pour les nucléides légers et lourds que sont le xénon ( $^{140}\text{Xe}$ ) et le strontium ( $^{94}\text{Sr}$ ), respectivement. La valeur de densité du matériel de référence CN5 provient de De Corte et al., 1988. L'ensemble de ces paramètres et calculs sont présentés en Appendice de l'Article 1 (cf Chapitre 4, § 2.2.7).

#### 4.1.1.2 Cartographie par rayonnement synchrotron

La cartographie de  $^{235}\text{U}$  par traces de fission permet de localiser l'uranium dans certaines générations de fluorite et d'estimer la concentration moyenne d'uranium dans la fluorite. En revanche, elle ne permet pas de définir des processus de diffusion ou d'imager l'incorporation de l'uranium dans la fluorite selon des bandes de croissances micrométriques. Il est donc nécessaire d'utiliser une méthode qui permettra de détecter une faible concentration élémentaire à très faible résolution spatiale.

Des échantillons de fluorite ont été scannés par fluorescence X par rayonnement synchrotron (SR-XRF) sur la ligne de faisceau à rayons X durs Nanoscopium du Synchrotron SOLEIL (L'orme des Merisiers, Saint Aubin, France) au cours d'une session de 6 jours.

Cette ligne de lumière est basée sur la fluorescence X. Un faisceau composé de photons d'énergie connue va bombarder un échantillon et déstabiliser les atomes des couches superficielles. Le photon va céder son énergie à un électron d'une couche atomique (K, L, M). Celui-ci, appelé photoélectron, va être éjecté de l'atome et provoquer un état dit « d'excitation ». Pour revenir à son état stable, l'atome émet de l'énergie sous forme de photons de fluorescence. L'énergie des photons de fluorescence X émis permet d'identifier la nature de l'atome émetteur (Van Grieken and Markowicz 2001 ; Hubbell 1969).

Pour réaliser cette expérience il est nécessaire d'utiliser un faisceau de photons très énergétiques. L'échantillon a été soumis à des électrons dont l'accélération centripète par un champ magnétique. Ces électrons ont provoqué un rayonnement synchrotron (électro-magnétique) c'est-à-dire l'émission de photons. Sur la ligne Nanoscopium, le faisceau de rayons X est focalisé par une structure de 155m de long contenant des miroirs de nano-focalisation Kirckpatrick-Baez, des monochromateurs, une seconde source (Somogyi et al., 2015 ; Bergamaschi et al., 2017) pour former un faisceau monochromatique (c'est-à-dire constituée d'une seule énergie) choisi à 18 keV pour notre

étude. L'énergie du faisceau de 18 KeV a été choisie après des tests sur des échantillons inconnus de fluorite. Cette énergie étant nécessaire pour activer le rayon correspondant à la transition électronique  $L\alpha$  de l'uranium (13,614 keV). Les spectres XRF sont collectés par unité de surface nanométrique (correspondant à la résolution de l'image produite et donc à chaque pixel) par deux détecteurs qui sont placés à un angle de 20° par rapport à la surface de l'échantillon (*Figure 3.12.a* ; *Somogyi et al., 2015*). Pour obtenir des cartes élémentaires de résolution nanométrique sur des échantillons de taille millimétrique, une technique de balayage rapide et continu (FLYSCAN) a été employée (*Lanzirotti et al., 2010* ; *Medjoubi et al., 2013*). Les cartographies des distributions élémentaires ont été acquises sur différentes zones à une résolution spatiale variant de 50 nm à 1  $\mu$ m et avec un temps d'intégration variant de 150 ms à 20 ms.

Les premières cartes élémentaires ont été extraites du spectre XRF moyenné sur l'ensemble de la zone scannée. En effet pour chaque pixel d'une carte correspond un spectre de fluorescence X. Une cartographie XRF correspond donc à plusieurs milliers de spectres (*Figure 3.12.a*). Cependant les zones scannées comprennent parfois des matrices minérales différentes (fluorite, pyrite et inclusions fluides), ou des bandes de croissance successives de composition chimique distincte dans un même minéral. Pour obtenir des spectres XRF plus représentatifs, des sous-zones ont été définies afin d'extraire le spectre XRF moyen correspondant exclusivement à la matrice minérale ou à la bande de croissance ciblée (*Figure 3.12.b*). Ces sous-zones, ou régions d'intérêt (region of interest=ROI), ont été sélectionnées en dessinant manuellement des zones spécifiques sur la carte entière à l'aide du logiciel ImageJ® (*Schneider et al., 2012*). Les spectres de tous les pixels de chaque ROI ont été extraits et moyennés à l'aide de macros internes construites sur Matlab®. Ces nouveaux spectres XRF extraits pour chaque ROI ont été interprétés à l'aide du logiciel PyMCA® (*Solé et al., 2007*). Les cartes de distribution élémentaire des ROIs sélectionnées ont été reconstruites à partir de la somme de tous les spectres XRF mesurés dans chaque pixel.

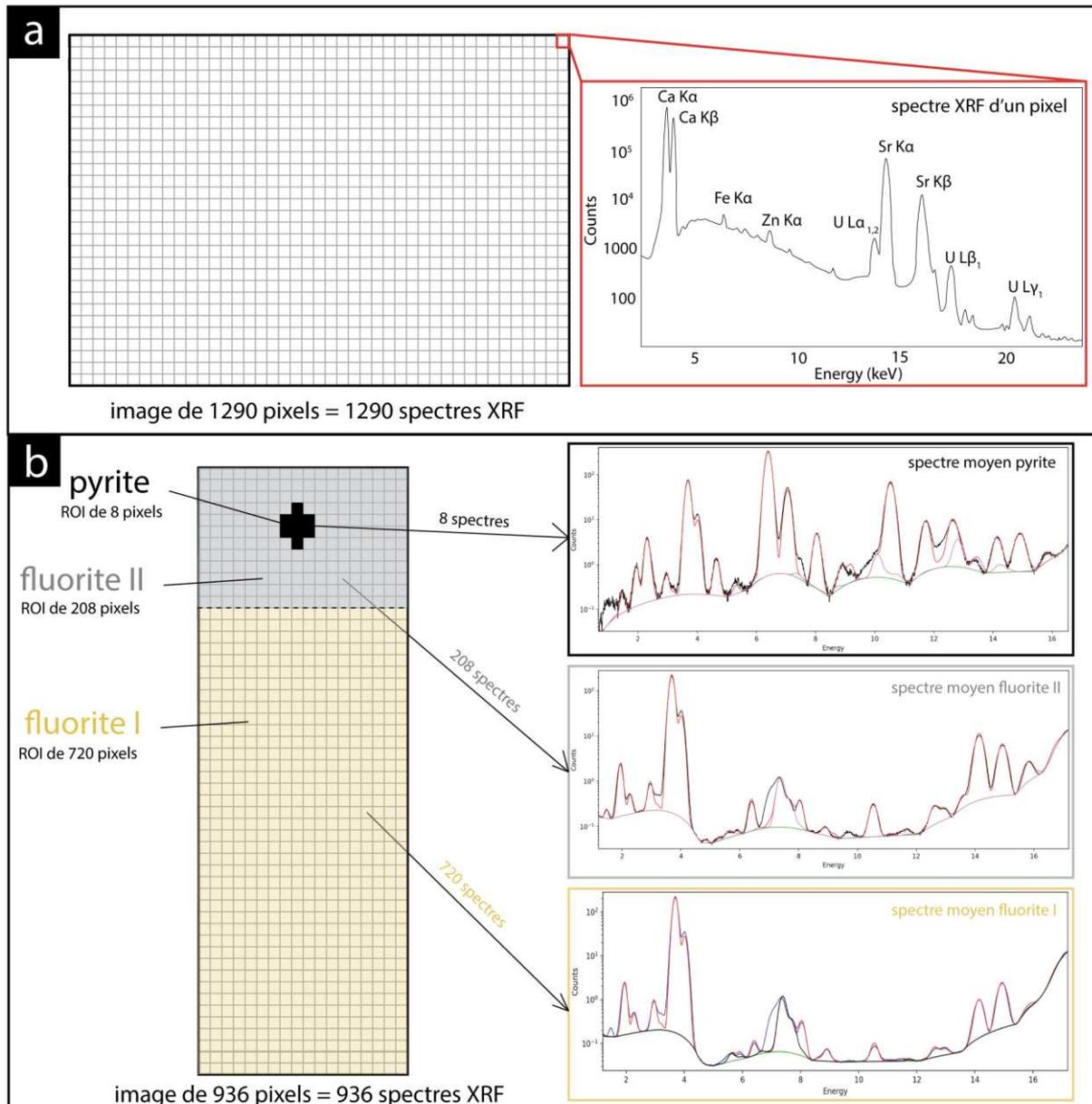


Figure 3.12 : a) Schéma d'une image composée de 1290 pixels et d'un spectre correspondant à un pixel particulier et b) Schéma d'une image composée de 936 pixels pour laquelle 3 ROI (region of interest) correspondant à trois phases minérales sont définis avec leurs spectres moyens associés recalculés.

#### 4.1.2 La datation Uranium-Plomb

Le principe de la datation uranium-plomb est basé sur la décroissance de  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  qui se désintègrent respectivement en  $^{207}\text{Pb}$  et  $^{206}\text{Pb}$  avec des périodes de désintégration d'environ 704 Ma et 4.47 Ga, respectivement (Jaffey et al., 1971). Bien que  $^{235}\text{U}$  et de  $^{238}\text{U}$  soient les noyaux pères de deux chaînes de désintégration, leurs périodes sont tellement plus longues que celles de tous les isotopes intermédiaires (au moins  $2 \cdot 10^3$  fois plus longue) qu'il est possible à l'échelle des temps géologiques de ne considérer qu'une réaction directe jusqu'aux isotopes fils radiogéniques stables.

La datation uranium-plomb est développée depuis plusieurs années au laboratoire GEOPS notamment sur la calcite (*Brigaud et al., 2020, 2021 ; Parizot et al., 2020, 2021, 2022*). L'instrument utilisé est un spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (sector field inductively coupled plasma mass spectrometer : SF-ICP-MS), ELEMENT XR (Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA) couplé à un système d'ablation laser LASER Excimer ArF (longueur d'onde 193 nm) Teledyne (Thousand Oaks, USA). Les particularités techniques de cet appareil sont à retrouver en détail dans le travail de thèse d'Oriane Parizot (*Parizot, 2021*). La qualité de l'ablation dépend de nombreux facteurs, dont les paramètres du laser (longueur d'onde, fluence et fréquence) et les caractéristiques cristallographiques intrinsèques comme l'orientation, les impuretés chimiques, les inclusions de fluide ou les défauts (*Gogoll et al., 1996*). Pour minimiser ce fractionnement, une faible fluence laser (typiquement  $1 \text{ J.cm}^{-2}$ ) et un grand diamètre sont généralement préférés (*Brigaud et al., 2020 ; Mangenot et al., 2018*). Selon la nature de la matrice, les paramètres d'ablation et les supports doivent être adaptés. Les dommages induits par le laser dans la fluorite ont été largement étudiés (*De Bonis et al., 2014 ; Jia et al., 2005 ; Rafique et al., 2012 ; Reichling et al., 1994*). En raison des contraintes thermiques et des ondes de choc, de grandes fractures et l'éjection de fragments solides se produisent couramment lors des premiers tirs laser (*Gogoll et al., 1996 ; Johansen et al., 1995*). Ainsi, plusieurs tests ont été menés sur la fluorite avant de déterminer les paramètres d'ablation optimum.

#### 4.1.2.1 Test des paramètres d'ablation

La procédure analytique globale suit les méthodes utilisées pour la géochronologie U-Pb LA-ICP-MS des carbonates conformément aux études qui ont été développées ces dernières années (*Ring and Gerdes, 2016 ; Nuriel et al., 2017 ; Roberts et al., 2017*). Le laser excimer ArF 193 nm de GEOPS présente l'avantage d'avoir une distribution d'énergie constante sur les différents points du faisceau, grâce à l'homogénéisation réalisée par le système de lentilles. Les tests ont consisté à ablater un échantillon de fluorite dans une zone la plus homogène possible en testant la fluence du faisceau de 1 à  $6.25 \text{ J.cm}^{-2}$  et la fréquence de 3 à 10 Hz (*Figure 3.13*). Les critères déterminants pour le choix des paramètres ont été 1) la régularité du cratère d'ablation et 2) la stabilité du signal enregistré par les détecteurs de l'ICP-MS. Les tests des paramètres d'ablation ont montré que selon la fluence et la fréquence ainsi que les critères cristallographiques du minéral trois cas sont observés ; 1) la fluorite n'est pas ablatée car le faisceau n'est pas assez énergétique et la fluorite n'absorbe pas les UV (spots 3, 8, 9, 10, 12 et 19 *Figure 3.13*), 2) de gros fragments de fluorite sont éjectés (cratères 2, 4, 5 et 7) et 3) les cratères sont relativement circulaires (cratère 13, 14, 17, 18, 21, 22 et 25). Il en résulte que les cratères les plus nets sont ceux ayant été ablaté avec une fréquence d'au moins 5 Hz et une fluence d'au moins  $5 \text{ J.cm}^{-2}$ . Cependant les signaux les plus stables sur la durée d'acquisition n'ont été obtenus qu'avec une

fréquence de 10 Hz et une fluence de  $6.25 \text{ J.cm}^{-2}$ . Ce sont donc ces derniers paramètres qui ont été choisis pour l'ablation de la fluorite. Pour éviter les contaminations de surface, il a été ajouté 7 secondes de pré-ablation avec un diamètre plus large.

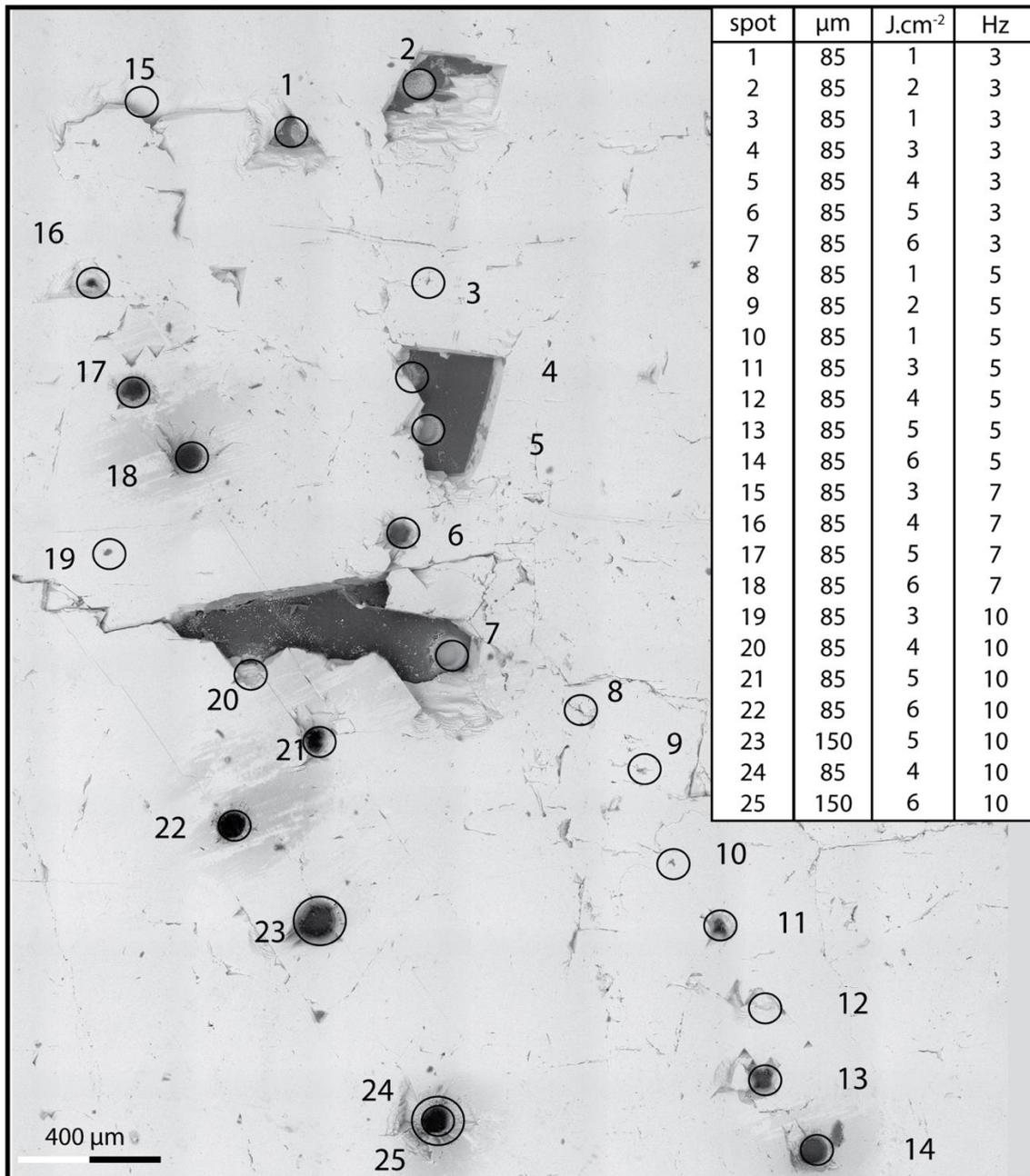


Figure 3.13 : Image par MEB montrant les cratères d'ablation obtenus sur la fluorite en lame mince pendant les différents tests selon la variation du diamètre (en  $\mu\text{m}$ ), de la fluence (en  $\text{J.cm}^{-2}$ ) et de la fréquence (en Hz) du faisceau laser.

#### 4.1.2.3 Protocole analytique

Chaque séance d'analyse débute par le réglage optimal des paramètres du LA-ICP-MS à partir de l'analyse continue du matériel de référence NIST612 et par ajustement de la position de la torche et

des puissances de flux des différents gaz (*sample gaz*, *auxiliaire gaz* et *cooling gaz*). Ces réglages permettent 1) d'assurer un couple sensibilité/stabilité maximal, 2) d'avoir un fractionnement instrumental limité mesuré grâce au rapport  $\text{Th}/\text{U} \approx 1$  et 3) de limiter le taux d'oxydation qui, trop élevé, provoquerait des interférences en ajoutant des oxydes et des hydrures, donc de potentielles interférences poly-atomiques- et fausseraient nos mesures (contrôlé par le rapport  $^{248}\text{ThO}/^{232}\text{Th}$  qui doit être inférieur à 0.5 %). Les échantillons sont positionnés dans la chambre d'ablation et les séquences sont définies avec le positionnement des spots d'ablation sur les échantillons et les matériaux de références ainsi que leurs paramètres respectifs (de pré-ablation, d'ablation, de temps de comptage etc.). La séquence est programmée pour être entièrement automatisée sur une durée de 8 à 13 heures durant laquelle s'alternent les analyses sur matériaux de référence de compositions connues (verres dopés et calcites de référence) et celles sur échantillons inconnus (Figure 3.14). Cette méthode dite de « bracketting » permet d'encadrer les échantillons de compositions inconnues pour pouvoir appliquer des corrections afin d'éliminer la dérive instrumentale ainsi que le bruit de fond. Une analyse dure 1min30 de temps d'acquisition (30 s d'acquisition du bruit de fond, 30 s d'ablation de l'échantillon et 30 s d'acquisition du bruit de fond ; Figure 3.14). L'ensemble des paramètres utilisés pour le réglage du laser, des gaz et des données sur les calcites de référence pour la séquence d'analyse sont présentés en détails en appendice de l'Article 1 (cf. Chapitre 3).

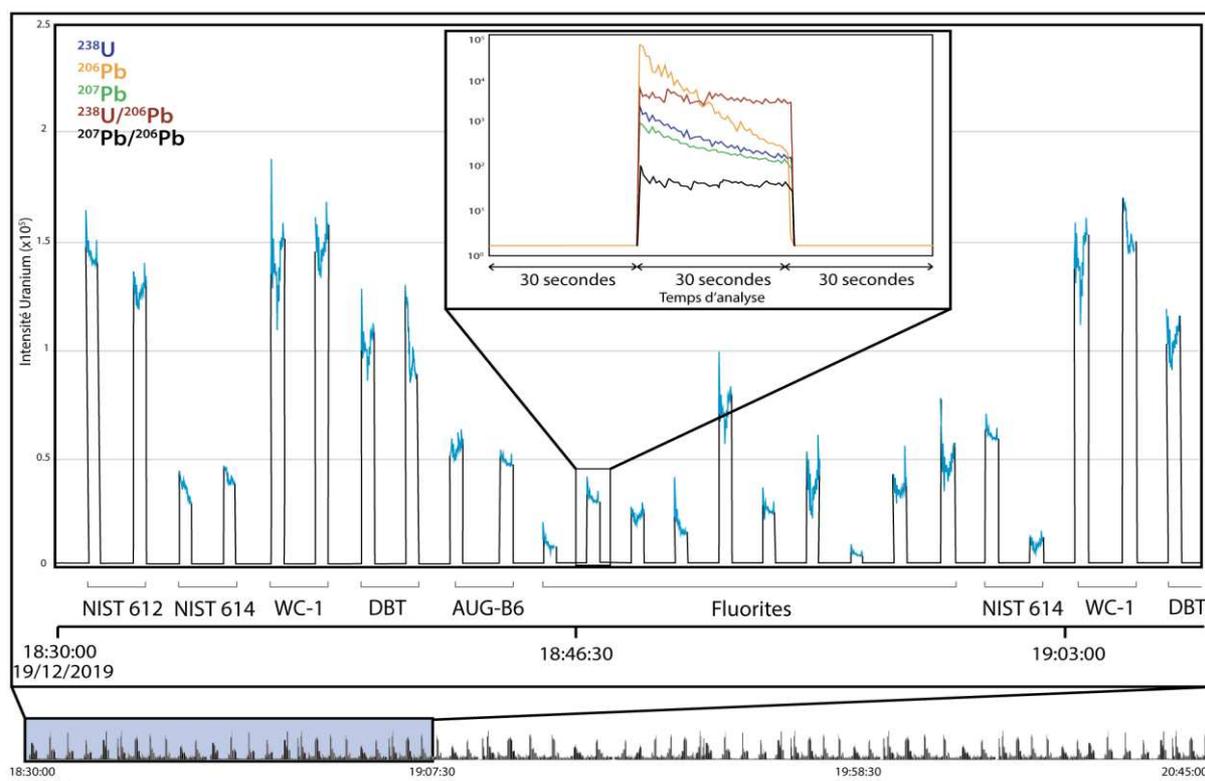


Figure 3.14 : Illustration d'une partie d'une séquence d'analyses réalisées par LA-ICP-MS et traitées sur Iolite® montrant le signal global intégré (en bleu) de standards encadrant les échantillons de fluorite et les signaux élémentaires d'une analyse complète.

### 4.1.3 Incertitudes et corrections

#### 4.1.3.1 Le biais de masse

Ce fractionnement est provoqué lors de la déviation du faisceau par champ électrique. En effet, les isotopes ionisés (chargés positivement) subissent une forte répulsion car ils ne sont plus équilibrés par les électrons. Ainsi plus les isotopes sont légers plus ils sont facilement déviés de la trajectoire ionique. Ce fractionnement favorise les isotopes les plus lourds et peut donc générer des erreurs de mesure sur le rapport isotope lourd/isotope léger. Ce fractionnement n'est pas contrôlé par le matériel cible (*Bruguier et al., 2001*) mais par le tri réalisé par la partie spectromètre de masse. Ce fractionnement est largement réduit depuis l'utilisation d'ICP-MS à secteur magnétique qui par l'utilisation de la haute tension permet de réduire les différences énergétiques entre les ions. La correction entre l'isotope le plus lourd (l'uranium) et l'isotope le plus léger (le plomb) de notre système est traditionnellement réalisée par l'intermédiaire d'un matériel de référence de même matrice dont les rapports isotopiques sont certifiés. Cependant pour la fluorite, un tel matériau n'est à ce jour pas disponible.

#### 4.1.3.2 Le fractionnement inter-élémentaire

Ce fractionnement est essentiellement provoqué lors du creusement occasionné par l'ablation laser. Pour contrôler le fractionnement dû au creusement dans la fluorite, l'imagerie des cratères d'ablation en 3 dimensions a été réalisée par un profilomètre optique 3D Contour GT-X (Bruker Corp., Billerica, MA, USA) en mode VSI (vertical shift interference) au laboratoire GeePs, Université Paris-Saclay. Cet instrument produit des images 3D d'une surface et jusqu'à 1 mm de profondeur avec une résolution verticale de 3 nm et latérale de 0.2  $\mu\text{m}$ . Il permet également de produire des profils de profondeur sur des axes choisis. Les conséquences d'un tel fractionnement sont discutées dans l'Article 1 (cf. Chapitre 3) publié dans la revue *Geochronology*.

#### 4.1.3.3 Le problème du plomb commun

La fluorite peut incorporer du plomb commun lors de sa cristallisation. L'utilisation du diagramme Tera-Wasserburg implique de pouvoir échantillonner des variations du rapport U/Pb à petite échelle dans le cristal, aboutissant à un étalement des compositions isotopiques dans cette représentation graphique. Si la zone échantillonnée correspond effectivement à un seul événement de cristallisation, et si le géochronomètre U-Pb n'a pas été compromis, alors l'alignement des points d'analyses est interprété comme une isochrone. L'intersection inférieure avec la concordia donne l'âge de l'échantillon, correspondant à une composition en plomb d'origine purement radiogénique.

#### 4.1.3.4 Traitement des données et corrections

L'ensemble des données sont traitées par le logiciel Lolite 4® (*Paton et al., 2011*) qui permet de calculer les rapports isotopiques  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  et  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ . La réduction des données par le logiciel se fait en plusieurs étapes.

1) Le verre dopé NIST SRM-614 dont les concentrations en Pb et U et le rapport isotopique  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  sont certifiés (*Jochum et al., 2011 ; Jochum et Stoll, 2008*) est utilisé pour i) soustraire le bruit de fond, ii) corriger le biais de masse sur le rapport  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (*Woodhead et al. 2016 ; Roberts et al. 2017*) et iii) estimer la dérive instrumentale au cours de la séquence, i.e., la fluctuation des mesures des rapports isotopiques au cours du temps (*Paton et al., 2011*).

2) Pour chaque analyse, il faut définir une fenêtre d'intégration la plus large possible correspondant à un signal stable. Il faut cependant être vigilant à ne pas trop réduire cette période d'intégration ce qui augmente l'incertitude.

3) Un matériel de référence de matrice correspondant à nos échantillons inconnus (fluorite) n'ayant pas encore été développé, nous avons, de même que *Piccione et al. (2019)*, utilisé l'échantillon WC-1 (*Roberts et al., 2017*) pour corriger les rapports  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  ( $i_{WC-1}$ ). Ce facteur de correction sur les rapports  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  est appliqué aux matériaux de référence secondaires, c'est-à-dire deux calcites dont l'âge a été déterminé préalablement (il s'agit de Duff Brown Tank (DBT), un calcaire lacustre daté à  $64.0 \pm 0.7$  Ma par ICP-MS ; *Hill et al., 2016*, et B6, une calcite de brèche datée à  $42.99 \pm 0.98$  Ma ; *Pagel et al., 2018*). Le facteur de correction est également appliqué aux échantillons d'âge inconnus (fluorite du Morvan) ainsi que sur une fluorite provenant du gisement de Horni Krupka en République tchèque (*Wolff et al., 2015*) dont l'âge a été déterminé par le thermochronomètre (U-Th)/He (cf Chapitre 1).

4) Les mesures correspondantes à chaque échantillon sont à leur tour projetées dans un diagramme Tera-Wasserburg par le logiciel Isoplot R© (*Vermeesch, 2018*) pour déterminer un âge possédant une incertitude liée à la droite de régression linéaire proposée ( $i_{TW}$ ).

5) Les erreurs 2-sigmas sur les ratios  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ( $i_{\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\text{NIST614}}$ ) et  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  ( $i_{\frac{^{238}\text{U}}{^{206}\text{Pb}}\text{NIST614}}$ ) mesurés sur

le NIST614 pendant la séquence d'analyses ont été propagées aux incertitudes des âges finaux par équation quadratique (*Horstwood et al., 2016*) comme suit :

$$i_{finale} = \sqrt{(i_{TW})^2 + (i_{\frac{^{238}\text{U}}{^{206}\text{Pb}}\text{NIST614}})^2 + (i_{\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\text{NIST614}})^2 + (i_{WC-1})^2} \quad \text{équation n}^\circ\text{3.3}$$

Où les différentes incertitudes sont exprimées en pourcentage.

## 4.2 Éléments des terres rares par LA-ICP-MS

La répartition en éléments des terres rares dans la fluorite est mesurée par LA-ICP-MS au laboratoire GEOPS (cf § 4.1.2.3) à partir des phases solides préparées dans des plots en résine époxy. Les analyses suivent le même protocole analytique que décrit précédemment à la différence que le seul matériel de référence utilisé est le verre dopé NIST SRM-612 dont les concentrations d'une quarantaine d'éléments sont certifiées (Pearce *et al.*, 1997). Les 163 mesures effectuées sur le standard NIST612 durant cette étude indiquent une précision de 2.8 à 8.4 % et une justesse meilleure que 5 % (excepté pour le tantale 7.9 % et l'aluminium 15.0 %).

Pour convertir les intensités en éléments des terres rares en concentrations et en l'absence de matériel de référence de même matrice, nous avons normalisé tous les signaux à la valeur de  $^{43}\text{Ca}$  fixée à 71.83 en pourcent poids d'oxyde (wt % CaO) correspondant à la valeur d'une fluorite stœchiométrique (webmin.mindat.org). De plus, une génération de fluorite géodique massivement cristallisée à Pierre-Perthuis et dont les concentrations en ETR ont été précédemment mesurées par ICP-MS sur des cristaux dissous (Gigoux *et al.*, 2015) a été analysée à chaque séquence et utilisée comme matériel de référence secondaire.

Les intensités en cps (coups par seconde) converties en concentrations en ppm (parties par millions) via le logiciel Lolite 4® (Paton *et al.*, 2011) sont ensuite normalisées au Post Archean Australian Shale (PAAS) utilisé comme matériel de référence pour la standardisation des données (Nance and Taylor, 1976).

## 4.3 Isotopie du soufre

Les isotopes stables du soufre sont utilisés dans un premier temps pour déterminer la source de S au cours de l'évolution du gisement et définir le taux de réduction et le stock de sulfate disponible dans le système grâce à la variabilité du  $\delta^{34}\text{S}$  au sein d'un cristal. D'autre part, ces analyses permettent de définir les conditions redox dans le système et de discuter des mécanismes de l'incorporation de l'uranium dans la fluorite en l'absence de contraintes thermiques.

### 4.3.1 Protocole analytique

Les isotopes du soufre ont été mesurés sur sulfures ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CuFeS}_2$  et  $\text{PbS}$ ) et sulfates ( $\text{BaSO}_4$ ) par sonde ionique au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques à Nancy. Ces analyses ont été effectuées sur des lames minces métallisées à l'or (environ 30nm d'épaisseur). Pendant des séquences de 8 à 18 h, 88 analyses sur barite, 8 sur pyrite, 126 sur galène et 100 sur chalcopryrite ont été effectuées. Le rapport  $\delta^{34}\text{S}$  est exprimé par rapport au standard de référence de la Canyon Diablo Troilite (V-CDT) (Ding *et al.*, 2001).

La sonde ionique CAMECA IMS1270 E7 permet de mesurer par ablation de la matière les concentrations élémentaires ainsi que des rapports isotopiques d'éléments chimiques à très haute résolution. Cet échantillonnage in-situ a été réalisé avec un faisceau d'ablation de 15  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le faisceau d'ions primaires, chargé positivement, bombarde l'échantillon placé sous vide à une tension de 10 kV et une intensité de 2.7 nA et forme des ions chargés négativement appelés secondaires. Les ions secondaires ainsi formés vont être accélérés et transférés vers le spectromètre de masse grâce à une combinaison de lentilles d'extraction, de transfert et de diaphragmes. Ils vont ensuite être triés par un secteur électrostatique (Electrostatic Analyser : ESA) en fonction de leur énergie puis par un secteur magnétique selon leur rapport masse/charge (sur le même fonctionnement que le spectromètre de masse de l'ICP-MS, cf § 3.3.1). Pour finir, les ions  $^{32}\text{S}^-$  et  $^{34}\text{S}^-$  ont été comptés par deux cages de Faraday en mode multi-collections c'est-à-dire en simultané.

Les échantillons ont été pré-ablatés pendant 120 secondes avec un faisceau de 20  $\mu\text{m}$  x 20  $\mu\text{m}$  qui balaye la surface pour éliminer les potentielles contaminations. Chaque analyse est composée de 30 cycles de 4,96 secondes d'acquisition. Un pouvoir de résolution en masse (qui est la capacité du spectromètre à séparer deux ions de masses très proches) de 4998 a été utilisée pour résoudre un problème d'interférence isobarique sur la masse 32 et sur la masse 34 à cause des hydrures. Des standards internes correspondant à chaque type de minéral analysé ont été utilisés pour corriger le rapport isotopique du soufre avec la méthode de « bracketting ». Nous avons intercalé au début et à la fin de chaque séquence d'analyses sur échantillons inconnus (15 à 100 analyses), 5 analyses sur chaque matériau de référence.

- Pour la Pyrite : la Sierra Pyrite, dont l'homogénéité a été démontrée par [Laflamme et al. \(2016\)](#) par trois techniques analytiques (EPMA, WDS-maps et SEM-BSE) et son  $\delta^{34}\text{S}$  déterminé par SIMS à  $2.17 \pm 0.08$  ‰<sub>oV-CDT</sub>.

-Pour la galène : la Galène ISH9, est un standard interne propre au CRPG dont le son  $\delta^{34}\text{S}$  est déterminé par SIMS à  $-7.60 \pm 0.20$  ‰<sub>oV-CDT</sub>.

-Pour la chalcopyrite : la Chalco 1, est un standard interne propre au CRPG dont le  $\delta^{34}\text{S}$  est déterminé par SIMS à  $-2.29 \pm 0.20$  ‰<sub>oV-CDT</sub>.

-Pour la barite : la Maiza barite, est un standard interne propre au CRPG dont le  $\delta^{34}\text{S}$  est déterminé par SIMS à  $27.70 \pm 0.20$  ‰<sub>oV-CDT</sub>.

### 4.3.2 Corrections

Comme tout instrument analytique, la SIMS fournit des données qui doivent être corrigées en utilisant des matériaux de référence dont la composition est homogène et connue.

Le fractionnement massif instrumental pour  $^{34}\text{S}^-/^{32}\text{S}^-$  a été quantifié pendant chaque session analytique en utilisant les analyses faites sur le standard de référence de matrice correspondante. Les incertitudes finales prennent en compte l'incertitude absolue de la composition du standard de référence et la correction propagée pour le fractionnement de l'instrument pendant la session et sont rapportées à un niveau de confiance de 95% ( $2\sigma$ ). Les incertitudes individuelles totales du  $\delta^{34}\text{S}$  sont en moyenne de  $\pm 0.38 \text{ ‰}$  ( $2\sigma$ ) pour la barite,  $\pm 0.30 \text{ ‰}$  pour la chalcopryrite et  $\pm 0.32 \text{ ‰}$  pour la pyrite (Table 3.1).

Date	Matériel de référence				Échantillons inconnus de matrice correspondante				
	Nom	$\delta^{34}\text{S}$ certifié (‰V-CDT)	erreur ( $2\sigma$ )	nombre d'analyses	$\delta^{34}\text{S}$ measured (‰V-CDT)	erreur ( $2\sigma$ )	Instrumental mass fractionation	erreur ( $2\sigma$ )	nombre d'analyses
09/12/2019	Galena	-7.6	0.2	4	-27.46	0.15	-19.441	0.63	36
	Sierra Pyrite	2.17	0.08	10	0.89	0.02	-1.280	0.24	-
	Maiza barite	27.7	0.2	5	11.11	0.08	-16.589	0.18	16
10/12/2019	Galena	-7.6	0.2	9	-26.67	0.13	-19.087	0.17	57
	Sierra Pyrite	2.17	0.08	5	1.35	0.07	-0.821	0.13	-
	Maiza barite	27.7	0.2	5	12.11	0.09	-15.589	0.41	54
11/12/2019	Galena	-7.6	0.2	9	-27.16	0.16	-19.552	0.32	33
	Sierra Pyrite	2.17	0.08	5	0.94	0.02	-1.227	0.34	4
	Maiza barite	27.7	0.2	5	12.1	0.09	-15.600	0.5	90
	Chalcopryrite	2.29	0.2	8	3.52	0.02	-1.226	0.18	15
12/12/2019	Galena	-7.6	0.2	7	-27.60	0.16	-19.997	0.27	-
	Sierra Pyrite	2.17	0.08	5	1.01	0.02	-1.162	0.27	-
	Maiza barite	27.7	0.2	5	12.04	0.08	-15.663	0.37	39
	Chalcopryrite	2.29	0.2	9	3.61	0.02	1.319	0.27	66
13/12/2019	Galena	-7.6	0.2	10	-26.79	0.09	-19.195	0.29	-
	Sierra Pyrite	2.17	0.08	10	0.97	0.02	-1.197	0.25	4
	Maiza barite	27.7	0.2	10	11.23	0.09	-15.537	0.33	5
	Chalcopryrite	2.29	0.2	10	3.05	0.02	0.754	0.34	20

Table 3.1 : Récapitulatif des données obtenues sur les matériaux de références et les échantillons inconnus correspondants lors des 5 journées d'analyses à la SIMS du CRPG.

## 5. Analyses des inclusions fluides

### 5.1 La microthermométrie

#### 5.1.1 Principe et fonctionnement

Les inclusions fluides observées durant ce travail de thèse étant toutes biphasées aqueuses à température ambiante avec une phase liquide et une phase vapeur et pouvant être approximées dans le système  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  (température eutectique à  $-52^\circ\text{C}$ ), les différentes températures de transition de phase mesurées sont celles de l'eutectique, de la fusion de l'hydrohalite, de la fonte de la glace d'eau et de l'homogénéisation de la vapeur en phase liquide. Les compositions en sels sont représentées dans un diagramme ternaire  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  (Steele MacInnis et al., 2011) et les pourcentages en poids des différents sels calculés selon Oakes et al. (1990).

### 5.1.2 Protocole analytique

Les mesures microthermométriques sont réalisées sous un microscope optique Leica DM2500 équipé d'une platine Linkam Inc. automatisée permettant un chauffage par une résistance de l'ordre de +600°C et un refroidissement par la circulation d'azote liquide jusqu'à -196 °C. Cette platine est commandée par le logiciel Linksys32 avec une précision de 0.1°C. Les températures de changement de phase ont été déterminées grâce au couplage de l'interface du logiciel et d'une caméra Infinity3 Lumenéra. Les échantillons sous forme de lamelles d'environ 200 µm d'épaisseur sont positionnés dans la cellule isotherme sur une lentille en verre de 5mm de diamètre. Ils sont refroidis grâce à la circulation d'azote liquide qui entraîne le gel des inclusions fluides. Ils sont ensuite chauffés très lentement grâce à une résistance pour observer les températures de fonte des différents solides avec une précision de l'ordre de 0.1°C jusqu'au retour à l'état initial à température ambiante. Puis ils sont à nouveau chauffés jusqu'à atteindre la température d'homogénéisation totale en phase liquide ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ) avant le retour à température ambiante. Les mesures sont réalisées deux fois sur chaque inclusion et seules les températures identiques entre les deux répétitions du processus sont conservées.

### 5.1.3 Corrections

La mesure de matériaux de référence permet de corriger la dérive de la platine. Deux standards synthétiques ont été mesurés. Le premier matériel de référence est un verre dont les inclusions fluides contiennent H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> avec une température de fusion du CO<sub>2</sub> ( $T_{\text{CO}_2}$ ) à -58.1 °C et une température de fusion de l'eau ( $T_{\text{H}_2\text{O}}$ ) à 10.4 °C. Il est utilisé pour la correction des températures acquises « à froid » comme la fonte du premier solide ( $T_e$ ), la fonte de l'hydrohalite ( $T_{\text{mhh}}$ ) et la fonte de la glace d'eau ( $T_{\text{ice}}$ ). Le deuxième est un standard contenant des inclusions fluides à H<sub>2</sub>O<sub>pure</sub> à l'état supercritique et pour lequel la température de fusion de la glace ( $T_{\text{ice}}$ ) est égale à 0.0°C et la température critique d'homogénéisation ( $T_{\text{hc}}$ ) à 374.1 °C. Celui-ci est utilisé pour la correction des températures dites « à chaud », les températures d'homogénéisation de la vapeur ( $T_h$ ) dans cette étude.

Les valeurs attendues de ces deux standards synthétiques ont été obtenues sur la plateforme d'analyses du laboratoire Géorressources à Nancy qui utilise des standards externes certifiés pour la calibration de leur platine. Ces matériaux de référence sont analysés en début de session et ont permis de définir des courbes de calibration à partir des températures de changement de phase mesurées en fonction des températures attendues.

## 5.2 Anions-cations majeurs

### 5.2.1 Spectrométrie d'absorption atomique

#### 5.2.1.1 Protocole analytique

Une partie des analyses en cations a été réalisée par spectrométrie d'absorption atomique AAS 240 FS Varian en mode séquentiel rapide (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) au laboratoire GEOPS avant l'acquisition d'une chromatographie ionique dédiée aux cations à GEOPS.

L'absorption atomique est basée sur le principe de l'atomisation des éléments contenus dans la solution par une flamme de 2000 à 3000 °C (mélange acétylène/air). Un rayonnement spécifique à l'élément mesuré est envoyé par une lampe à cathode creuse sur la flamme et l'absorbance mesurée est ainsi proportionnelle à la concentration de ce même élément dans la solution initiale. Le détecteur mesure alternativement la quantité de lumière absorbée et la lumière incidente. Un signal électronique est produit traduisant la variation de l'intensité lumineuse. Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance mesurée est directement proportionnelle à la concentration de l'élément analysé dans la solution échantillonnée :

$$A_{\lambda} = \varepsilon \cdot l \cdot C = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad \text{équation n°3.4}$$

Où A est l'absorbance (sans unité),  $\varepsilon$  est le coefficient d'extinction molaire (en  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), l la longueur du trajet optique (en cm), C la concentration (en mmol/L) et I l'intensité lumineuse ( $I_0 =$  à l'état initial).

#### 5.2.1.2 Corrections

La calibration de l'appareil est réalisée à partir de solutions commerciales mono-élémentaires (Agilent Technologies) et d'une solution multi-élémentaire. Ces préparations sont utilisées à intervalle régulier pour faire des gammes étalons ou des contrôles qualité pour vérifier la dérive des mesures et l'incertitude. L'erreur moyenne sur les points de gammes mesurés en tant que témoins est inférieure à 5 % pour K et Na.

### 5.2.2 Chromatographie ionique

#### 5.2.2.1 Protocole analytique

Une partie des compositions en cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) des échantillons de fluorite a été analysée par chromatographie ionique en utilisant un système de chromatographie ionique Dionex Aquion (Thermo Fischer Scientific, Waltham, USA) avec une colonne Dionex IonPac CS-16 et une pré-colonne IonPac CG 16 à GEOPS. Les solutions précédemment préparées (cf § 3.2.2) ont été acidifiées avec 0.2 mL de  $\text{HNO}_3^-$

(AnalaR NORMAPUR®, jusqu'à pH=2) pour minimiser l'effet d'adsorption sur les parois et la précipitation de carbonates dans les tubes (Gleeson *et al.*, 2003, Köhler *et al.* 2009).

Pour l'analyse des anions (Cl<sup>-</sup> et Br<sup>-</sup>), une partie a été réalisée à GEOPS à l'aide d'un chromatographe ionique Dionex ICS-1000 (Thermo Fischer Scientific, Waltham, USA) équipé d'une colonne Dionex IonPac AS-14 et d'une pré-colonne Dionex IonPac AG-14 et l'autre partie des solutions a été analysée au Bureau de Recherche Géologique et Minière (BRGM, France) à l'aide d'un système Dionex Aquion (Thermo Fischer Scientific, Waltham, USA).

À la sortie de la colonne, chaque espèce sort dans un ordre précis (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pour les anions et Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> et Ca<sup>2+</sup> pour les cations) et est détectée par conductimétrie.

#### 5.2.2.2 Corrections

Pour déterminer la concentration élémentaire pour chaque chromatographe, des solutions d'étalonnage sont préparées. Les compositions connues de la gamme étalon permettront pour chaque élément d'associer à l'aire d'un pic (en  $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ ) une concentration ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Les incertitudes sur les concentrations d'anions et de cations rapportées ont été déterminées par des mesures répétées de solutions étalon et sont données avec un intervalle de confiance de 95%. Elles sont inférieures à 5% pour les anions et inférieures à 10% sur les cations.

Les eaux des inclusions fluides étant largement diluées en solution, les concentrations réelles des inclusions fluides ont été recalculées à partir des estimations des concentrations en chlore définies par microthermométrie. En appliquant un facteur de correction entre la concentration en chlore obtenues sur les analyses de lixiviats et la moyenne de celles estimées par microthermométrie, nous avons pu déterminer un facteur de correction entre les concentrations mesurées dans les solutions et les concentrations élémentaires réelles des inclusions fluides. Ces facteurs de correction ont finalement été appliqués à tous les éléments mesurés dans les solutions de lixiviation (Banks *et al.*, 2000). Les teneurs en cations et anions majeurs dans les inclusions fluides sont exprimées en mg/L de solution et sont discutées dans le Chapitre 6 en termes de rapports molaires.

#### 5.2.3 Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)

Une partie des solutions a également été analysée par ICP-MS (multi-collection) triple quadripôles (ThermoFischer Scientific) au Bureau des Recherches Géologiques Minières (BRGM). Cet instrument a permis de définir des concentrations en Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>. Le système d'introduction se fait à partir de la solution liquide et est directement introduit dans la torche à plasma. Les données mesurées ont été corrigées du bruit de fond et calibrées grâce à une solution de référence de composition élémentaire

connue L-SVEC (NIST, RM8545). Les incertitudes exprimées sont inférieures à 10% pour les concentrations en Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>.

## 5.3 Les isotopes stables de la molécule d'eau

### 5.3.1 Principe

Dans le cas de l'eau, la notation conventionnelle est exprimée par rapport à l'eau océanique moyenne (V-SMOW pour Vienna Standard Mean Ocean Water) avec  $\delta^{18}\text{O}=\delta\text{D}=0$  ‰. Les variations des rapports isotopiques de l'oxygène et de l'hydrogène de l'eau piégée dans les échantillons sont exprimées telles que :

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{ech} - \left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{V-SMOW}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{V-SMOW}}, \quad \delta\text{D} = \frac{\left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}\right)_{ech} - \left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}\right)_{V-SMOW}}{\left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}\right)_{V-SMOW}} \quad \text{équations n°3.5 et 3.6}$$

Où :  $\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{V-SMOW} = (1993,4 \pm 2,5) \cdot 10^{-6} \text{ ‰}$  et  $\left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}\right)_{V-SMOW} = (158 \pm 2) \cdot 10^{-6} \text{ ‰}$

D'après *Baertschi (1976)* et *Hagemann et al., (1970)* respectivement.

### 5.3.2 Protocole analytique

Les compositions isotopiques stables de l'oxygène et de l'hydrogène ont été mesurées au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG, Université de Lorraine - CNRS, Vandoeuvre-lès-Nancy, France) d'après la méthode dite de microéquilibration et spectrométrie de masse (*Dennis et al., 2001 ; Kishima et Sakai, 1980 ; Rozanski et al., 1987*).

Cette méthode est basée sur l'échange quantifiable des isotopes de l'oxygène entre une quantité de CO<sub>2</sub> de composition isotopique connue et une quantité d'H<sub>2</sub>O de composition inconnue. Après 48h de réaction, cette équilibration entre les deux composés chimiques est à l'équilibre et le rapport isotopique stable de l'oxygène de l'eau des inclusions fluides peut être recalculé grâce à la composition  $\delta^{18}\text{O}$  connue du CO<sub>2</sub> initial, d'après l'équation de bilan de masse (*Kishima et Sakai, 1980*) :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = (\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2(f)} - \delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2(i)}) \left( 2 \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]} \right) + \left( 1 + \frac{\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2(f)}}{1000} \right) \left( \frac{1000}{\alpha_{\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}}} \right) - 1000$$

équation n°3.7

Où :

$\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2(f)}$  est la composition isotopique du CO<sub>2</sub> final (c'est-à-dire après équilibration)

$\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2(i)}$  est la composition isotopique du CO<sub>2</sub> initial =  $15.3 \pm 0.1$  ‰ V-SMOW

[CO<sub>2</sub>] et [H<sub>2</sub>O] sont les quantités introduites dans le système d'équilibration en  $\mu\text{mol}$

$\alpha_{\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}} = 1.0412$  à  $T=25^\circ\text{C}$  (O'Neil and Adami, 1969).

Pour chaque analyse, 5 à 10 g de cristaux préalablement extraits ont été débarrassés des potentielles contaminations de surface manuellement sous loupe binoculaire puis concassés en fragments de 1 à 5 mm. Ces cristaux ont été placés dans des tubes en acier inoxydable surmontés de laine de silice afin d'éviter la contamination de la ligne d'extraction purifiée puis mis en place sur cette ligne sous vide pendant une nuit pour éliminer l'eau potentiellement adsorbée en surface (Foucaud et al., 2018). L'ensemble de la ligne en verre Pyrex<sup>TM</sup> d'extraction des fluides est maintenue à une température de 80°C (Figure 3.15). Elle possède également deux jauges Pirani permettant par les variations de pression de visualiser les trajets des gaz dans la ligne ainsi qu'un « doigt de gant » de volume connu muni d'un manomètre Baratron® permettant de quantifier l'espèce gazeuse piégée. Le lendemain, une quantité de CO<sub>2</sub> de 12 à 75  $\mu\text{mol}$  de composition isotopique connue (définie grâce au « doigt de gant » et le manomètre) est piégée cryogéniquement dans un réacteur de micro-équilibration. Est ajoutée l'eau piégée dans les inclusions fluides de la fluorite extraite par broyage mécanique à l'aide d'une presse puis vaporisée par chauffage des tubes en acier à une température d'environ 250°C. Cette eau libérée va passer dans un piège en U à température variable et refroidi à l'azote liquide (-196°C) tandis que les gaz non condensables sont extraits par pompage. Réchauffé à -90°C le piège va libérer le CO<sub>2</sub> potentiellement contenu dans nos échantillons qui sera évacué tandis que l'H<sub>2</sub>O reste piégée. Enfin, le piège en U va être réchauffé à 20°C pour libérer l'eau qui va être recondensée dans le réacteur de micro-équilibration équipé d'un piège froid d'azote liquide qui permet également de conserver le CO<sub>2</sub> déjà inséré. Entre temps l'eau a été condensée dans le « doigt de gant » pour être quantifiée. Un réacteur est utilisé pour chaque échantillon et est plongé dans un bain-marie maintenu à 25°C pendant 48 heures pour s'assurer que la réaction d'équilibration isotopique entre CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O soit stabilisée.

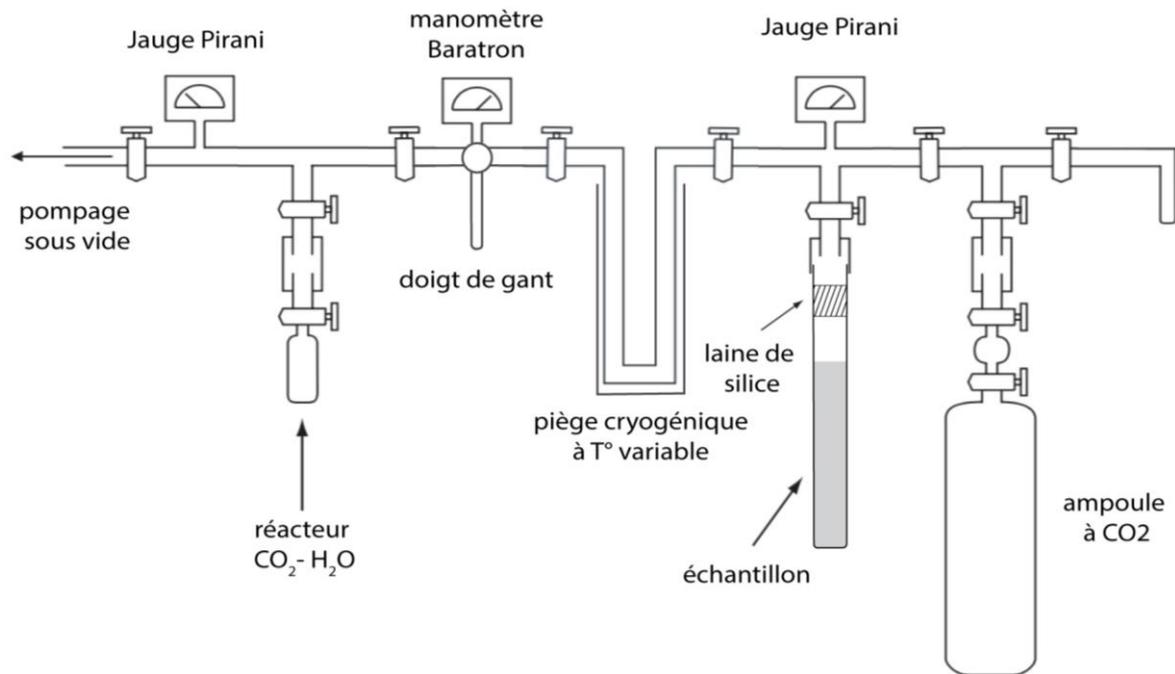


Figure 3.15 : Schéma de la ligne d'extraction sous vide des fluides dans les cristaux de fluorite pour l'analyse des rapports  $\delta^{18}\text{O}$ -  $\delta\text{D}$  utilisée au CRPG.

Une fois la microéquilibration stabilisée, le réacteur est placé sur une ligne de séparation sous vide en verre et le  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sont à nouveau piégés cryogéniquement dans un piège en U (Figure 3.16). Le  $\text{CO}_2$  est progressivement libéré en réchauffant le piège à  $-70^\circ\text{C}$  et piégé dans une ampoule adaptable au spectromètre de masse. Le  $\delta^{18}\text{O}$  du  $\text{CO}_2$  est directement mesurable par spectrométrie de masse, il correspond au  $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2(f)}$  de l'équation de *Kishima et Sakai (1980)* et permet de recalculer le rapport isotopique de l'oxygène de l'eau des inclusions fluides. Le  $\delta^{13}\text{C}$  est également mesuré sur le  $\text{CO}_2(f)$  afin de vérifier qu'il corresponde au  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2(i)$  et ainsi s'assurer qu'il n'y pas eu de fractionnement lors du procédé d'extraction des fluides.

En revanche, pour déterminer le rapport isotopique de l'hydrogène une étape supplémentaire est nécessaire. Il faut réduire  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{H}_2$ . Pour cela deux méthodes ont été utilisées.

La première consiste à réaliser la réduction de l'eau par l'intermédiaire d'un four à uranium chauffant à  $800^\circ\text{C}$  (Figure 3.16). L'eau toujours condensée à  $-70^\circ\text{C}$  par le piège en U à température variable est libérée en étant réchauffée puis forcée à circuler dans le four à uranium pour produire  $\text{H}_2$ . Ce dernier est quantifié dans un segment de la ligne à volume connu muni d'une jauge Pirani à l'aide d'une pompe Toepler à mercure et d'un piège d'azote liquide puis transféré par cryogénie dans une ampoule adaptable au spectromètre de masse.

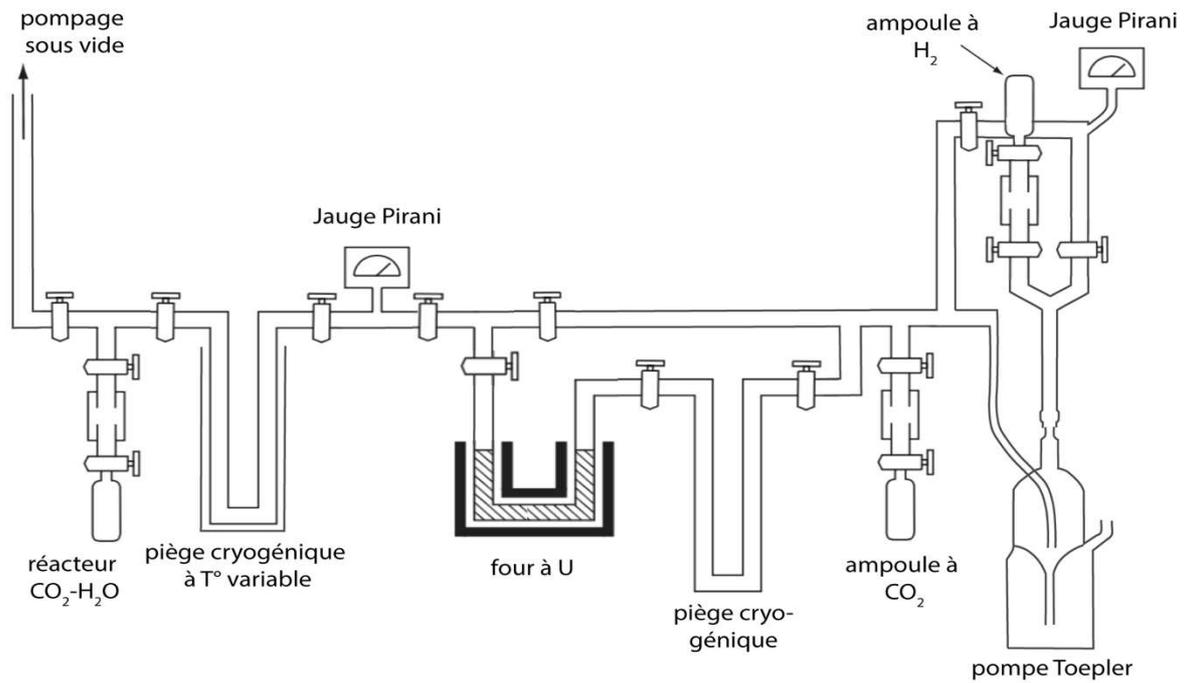


Figure 3.16 : Schéma de la ligne de séparation et quantification sous vide des espèces sous forme gazeuse utilisée au CRPG.

La seconde méthode est adaptée du protocole pour la réduction de l'eau par le chrome de [Morrison et al. \(2001\)](#) et comporte donc une étape supplémentaire ([Figure 3.17](#)). Après séparation du  $\text{CO}_2$  sur la ligne sous vide, l'eau est recueillie dans un tube de silice contenant environ 400 mg de chrome métallique à grain fin surmonté de laine de verre (toujours pour préserver la propreté de la ligne) qui est scellé au chalumeau. Ce tube est placé dans un four à  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 6 minutes ce qui va provoquer la réduction de l'eau en  $\text{H}_2$ . Après refroidissement le tube en silice est marqué par un couteau et placé dans un craqueur de tube lié à la ligne de séparation. Le  $\text{H}_2$  formé est directement transféré cryogéniquement dans le segment de la ligne à volume connu muni d'une jauge Pirani à l'aide de la pompe Toepler pour être quantifié avant sa condensation dans une ampoule adaptable au spectromètre de masse. Tous les rapports D/H ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre de masse GV IsoPrime™ à double entrée ([Elementar](#)).

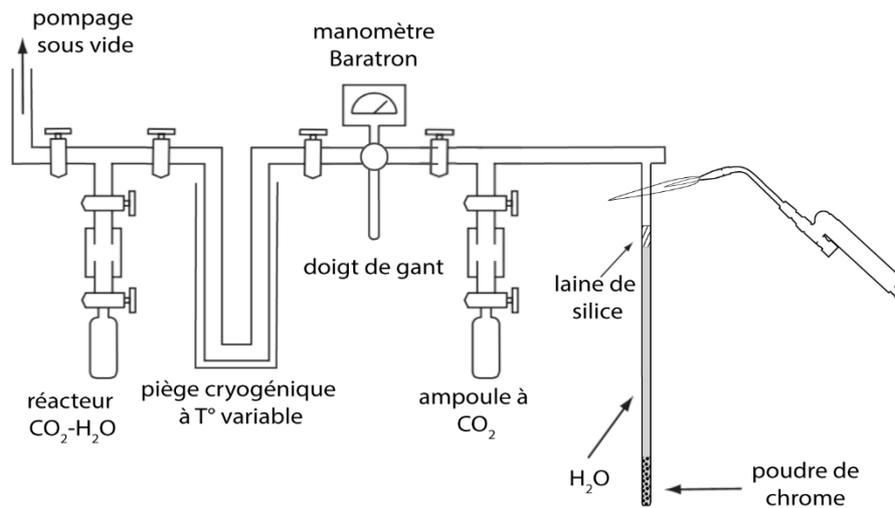


Figure 3.17 : Schéma de la séparation de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O dans une ampoule et dans un tube en silice respectivement. Le tube scellé au chalumeau est d'abord placé dans un four pour réduction de H<sub>2</sub>O en H<sub>2</sub> par le chrome puis sur la ligne présentée en Figure 3.16.

### 5.3.3 Corrections

Deux sessions d'analyses ont été réalisées durant ces travaux de thèse au CRPG de Nancy. Lors de chaque session, trois standards internes d'eau ont été analysés avec des compositions en  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{D}$  connues et dont les signatures isotopiques couvrent la gamme de composition de nos échantillons de fluorite (Table 3.2).

	$\delta^{18}\text{O}$ attendu (‰ <sub>ov-SMOW</sub> )	$\delta\text{D}$ attendu
ED4	-55.8	-8.36
EN1	-104.5	-13.9
Thalassa	3.9	0.5

Table 3.2 : Récapitulatif des compositions isotopiques certifiées en  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{D}$  sur les matériaux de références utilisés en microéquilibration au CRPG, Nancy.

Ces standards sont analysés à intervalle régulier au cours de la session et ont permis de définir des courbes de calibration à partir des compositions isotopiques mesurées en fonction des compositions isotopiques attendues. La reproductibilité externe des matériaux de référence internes était de  $\pm 2.0$  ‰ et  $\pm 0.5$  ‰ pour les mesures de  $\delta\text{D}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  respectivement.

## 5.4 Isotopie du chlore

### 5.4.1 Principe

Cette méthode consiste à produire du chlorométhane non fractionné d'une pureté suffisante pour les mesures isotopiques. Ce procédé chimique a été produit en trois étapes avant analyses par spectrométrie de masse :

1) précipitation du chlorure d'argent par ajout de nitrate d'argent :



2) réaction du chlorure d'argent avec l'iodométhane



3) purification par chromatographie en phase gazeuse du chlorométhane

4) mesure des  $\delta^{37}\text{Cl}$  par spectrométrie de masse à source gazeuse.

### 5.4.2 Protocole analytique

Pour chaque échantillon, 90 à 120 g de cristaux de fluorite ont été extraits et préparés selon la méthode d'écrasement-lixiviation pour former une solution de 15 à 20 mL.

La procédure analytique globale suit les méthodes développées par *Taylor and Grimsrud (1969)* améliorées par *Kaufmann et al. (1984)*, détaillées par *Eggenkamp (1994)* et utilisées en routine à l'IPGP depuis plus de deux décennies (par exemple, *Godon et al., 2004b* ; *Bonifacie et al., 2005* ; *Giunta et al., 2015*).

1) À la solution à analyser (50  $\mu\text{L}$  pour le standard d'eau de mer et environ 17.5 mL pour les solutions de nos échantillons inconnus) est ajouté 4 mL de solution de  $\text{KNO}_3$  à 1 M et 2 mL de solution tampon d'acide citrique- $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Le but de la solution de  $\text{KNO}_3$  est d'atteindre une force ionique élevée, ce qui permet d'éviter la formation de trop gros cristaux de chlorure d'argent qui seraient recouverts d'un revêtement d'iodure d'argent et empêcherait la partie interne des cristaux de réagir (*Taylor and Grimsrud, 1969*). L'intérêt de la solution tampon d'acide nitrique est d'abaisser le pH à 2.2 pour éliminer les potentiels sulfures qui pourraient réagir avec l'argent ( $\text{Ag}_2\text{S}$ , *Kaufmann, 1984*) et éviter la formation d'autres sels d'argent (*Vogel, 1951*). La solution est chauffée à 80°C pour permettre le dégazage du  $\text{CO}_2$  et éventuellement de  $\text{H}_2\text{S}$  dissous (cette partie doit être rapide afin de ne pas risquer de perdre du chlore

sous forme HCl, (*Sharp et al., 2010*). 0.5 mL de solution  $\text{AgNO}_3$  à 0.2 M est ajoutée pour précipiter le chlorure d'argent instantanément et puis réagit pendant 2 heures (*Eggenkamp, 1994*). Lorsque les cristaux de chlorure d'argent se sont formés, la solution est filtrée à travers un filtre en fibres de verre qui a une capacité de rétention de 0.7  $\mu\text{m}$ . Pendant la filtration, la solution est rincée avec une solution d'acide nitrique diluée (1 mL de  $\text{HNO}_3$  concentré dans 500 mL d'eau) qui présente l'avantage de ne pas réagir avec les cristaux d'AgCl et de ne laisser aucune trace après séchage (*Vogel, 1951*). Les filtres (recouverts de chlorures d'argent) sont finalement placés à l'étuve pendant une nuit pour évaporer l'eau résiduelle.

2) Les filtres secs sont placés dans le fond de tubes en verre affinés et protégés de la lumière par du papier aluminium pour éviter qu'AgCl ne se décompose. Ces tubes sont placés sur une ligne en verre qui va permettre de pomper l'air et de les remplir d'azote gazeux. Hors de la ligne, une large quantité de  $\text{CH}_3\text{I}$  est ajoutée puis, sur la ligne sous vide cette fois, l'iodométhane va être gelé sur le filtre par un piège froid d'azote liquide (*Godon, 2000*). Le tube en verre est scellé au chalumeau puis placé dans une étuve à 80°C pendant 48 heures pour que la réaction de méthylation du chlore soit complète. L'ensemble est toujours protégé de la lumière pour ne pas décomposer le chlorure d'argent.

3) La dernière étape avant la quantification des isotopes du chlore consiste à isoler le  $\text{CH}_3\text{Cl}$  sur une ligne de purification par chromatographie gazeuse. À ce stade, AgI a précipité sur le filtre et le colore de cristaux jaunâtres ; une partie du  $\text{CH}_3\text{I}$  est toujours excédentaire. Le tube en verre scellé est marqué par un couteau et positionné dans un craqueur de tube lié à une ligne sous vide parcourue par un flux d'hélium à une pression de 3 bars et un débit d'environ 100 mL/min. La température de la ligne est maintenue à 140 °C. La procédure commence par un rinçage à contre-courant du chromatographe à gaz afin de minimiser la contamination de la colonne et du détecteur par l'iodométhane présent en large excès dans le tube. Un piège froid par azote liquide est installé en aval du tube de l'échantillon qui est alors brisé dans le craqueur. Un fritté métallique permet de retenir les débris de verre pour ne pas endommager le chromatographe et le reste de la ligne. Le piège froid permet alors de collecter tout le chlorométhane et l'iodométhane. Après quelques minutes, lorsque tout le chlorométhane et l'iodométhane sont piégés, l'azote liquide autour du premier piège à froid est retiré puis réchauffé progressivement pour libérer en différé  $\text{CH}_3\text{Cl}$  et  $\text{CH}_3\text{I}$  (aux alentours de -190°C et -130°C respectivement, *Holt et al., 1997*). L'azote liquide est maintenant placé autour du second piège derrière la première colonne du chromatographe en phase gazeuse. Un pic de chlorométhane est détecté après environ 2 minutes. Lorsque l'enregistreur est de nouveau sur la ligne de base, mais avant que le pic d'iodométhane ne soit détecté (après environ 4 minutes), les vannes sont orientées de sorte que la première colonne soit maintenant rincée à l'hélium et l'excès de  $\text{CH}_3\text{I}$  évacué. A ce moment, le chlorométhane est piégé dans le second piège froid, et seule une très petite quantité d'iodométhane subsiste. Ensuite, l'azote liquide autour du second piège à froid est retiré puis réchauffé progressivement pour libérer à nouveau

le chlorométhane. De l'azote liquide est placé autour du piège 3 qui est une ampoule adaptable au spectromètre de masse. Le chlorométhane est balayé sur la deuxième colonne ayant les mêmes caractéristiques que la première. Une fois que le chlorométhane a traversé la colonne, il est recueilli, dans un « doigt de gant » connecté à une jauge Keller® par un piège froid à l'azote liquide. Le rendement gazeux dans le récipient est déterminé en mesurant la pression du chlorométhane après avoir réchauffé l'ampoule avec un sèche-cheveux pour l'évaporer. Enfin, le CH<sub>3</sub>Cl est transféré cryogéniquement dans une ampoule adaptable au spectromètre de masse. Les vannes du récipient sont fermées et il peut être retiré du chromatographe en phase gazeuse, puis fixé au spectromètre de masse pour l'analyse isotopique.

4) Les quantifications des isotopes du chlore ont ensuite été faites par un spectromètre de masse à source gazeuse à double entrée Finnigan Delta plus XP (Thermo Fisher Scientific) sur du CH<sub>3</sub>Cl gazeux. Pour obtenir le rapport isotopique <sup>37</sup>Cl/<sup>35</sup>Cl, les intensités des masses 52 et 50 sont mesurées. Les interférences possibles sur les masses 50 et 52 sont considérées comme négligeables au vu de l'élimination drastique des traces d'eau lors du processus chimique et des contributions minimales en isotopes lourds (<sup>2</sup>D et <sup>13</sup>C) vis-à-vis des isotopes légers (Godon, 2000).

Chaque analyse correspond à la moyenne de 10 mesures du rapport isotopique correspondant aux masses 52/50 (alterné entre l'échantillon inconnu et le gaz de référence). Chaque mesure correspond à 15 secondes de stabilisation du signal, 15 secondes d'acquisition. En comptant le temps de pompage de l'échantillon, le temps d'équilibrage des volumes pour stabiliser les pressions, le temps de stabilisation de la source du spectromètre de masse, alors l'analyse isotopique nécessite environ 20 minutes.

Ainsi le rapport isotopique du chlore pour un échantillon inconnu s'exprime par rapport à la composition du gaz de référence (*gr*) comme suit :

$$\delta^{37}Cl_{éch/gr} = \frac{\left(\frac{52}{50}\right)_{éch} - \left(\frac{52}{50}\right)_{gr}}{\left(\frac{52}{50}\right)_{gr}} \cdot 10^3 \quad \text{équation n°3.10}$$

Et par rapport au matériel de référence d'eau de mer représentatif du SMOC,

$$\delta^{37}Cl_{éch/SMOC} = \frac{\left(\frac{52}{50}\right)_{éch/gr} - \left(\frac{52}{50}\right)_{SMOC/gr}}{\left(\frac{52}{50}\right)_{SMOC/gr}} \cdot 10^3 \quad \text{équation n°3.11}$$

Donc le rapport isotopique de l'échantillon est exprimé par :

$$\delta^{37}Cl_{éch/SMOC} = \delta^{37}Cl_{éch/gr} - \delta^{37}Cl_{SMOC/gr} + \frac{\delta^{37}Cl_{éch/gr} \cdot \delta^{37}Cl_{gr/SMOC}}{1000} \quad \text{équation n°3.12}$$

### 5.4.3 Corrections

Les données sont rapportées avec la notation conventionnelle  $\delta^{37}\text{Cl}$  en variations par mil par rapport à un matériel de référence ; le SMOC (pour Standard Mean Ocean Chlorine, *Godon et al., 2004*). Une courbe de calibration de la pression mesurée par jauge capacitive en fonction de l'aire obtenue par chromatographie pour le  $\text{CH}_3\text{Cl}$  est établie avec les matériaux de référence (eau de mer) et les échantillons. Les analyses du matériel de référence interne (eau de mer), préparé de la même manière que les échantillons de composition inconnue, permettent de contrôler la bonne réalisation du processus de purification du chlorométhane. Ce matériel de référence analysé en début et fin de session a permis de définir un facteur de correction journalier appliqué aux échantillons de compositions isotopiques inconnues et de vérifier l'absence de dérive instrumentale au cours de la session.



# Partie II

## **Géochronologie**





## Chapitre 4

# **Évidence de la mise en place polyphasée d'un gisement à F-Ba**





## Chapitre 4 : Évidence de la mise en place polyphasée d'un gisement à F-Ba

Contraindre temporellement la mise en place des gisements par la datation des minéraux est indispensable à leur compréhension à grande échelle. Le développement de techniques d'analyses sur des matrices nouvelles, des surfaces plus réduites et des teneurs toujours plus faibles est un enjeu majeur de ces dernières décennies. Ce chapitre 4 est dédié à l'exploration de la méthode U–Pb dans la fluorite et à l'intérêt qu'apporte cette nouvelle méthode. Tout d'abord, des analyses permettant de comprendre l'incorporation de l'uranium dans la fluorite ont été menées par cartographie traces de fission et par fluorescence X par rayonnement synchrotron. La méthode de datation U–Pb a été testée sur fluorite initialement sur les cristaux géodiques de Pierre-Perthuis. Les résultats obtenus sur le site de Pierre-Perthuis sont présentés sous forme d'un article publié dans la revue *Geochronology* ([Lenoir et al., 2021](#)). D'autres résultats obtenus par la méthode U–Pb sur les cristaux de fluorite du gisement de la carrière de l'Émeraude seront ensuite présentés et discutés.



## Introduction

Les notions d'âge et de durée sont cruciales dans les études relatives à des problèmes géologiques et notamment métallogéniques. Ces notions permettent d'appréhender l'évolution chronologiques d'évènements responsables de la formation de gisements tels que les circulations de fluides à travers la couverture sédimentaire et/ou le socle, les structurations dues à des évènements tectoniques et la durée des processus tels que la diagénèse.

Bien que de nombreuses méthodes radiométriques aient pu être appliquées grâce au développement de nouveaux instruments toujours plus performants (sonde ionique, ICP-MS, TIMS etc..) et les connaissances accrues sur les éléments radioactifs et leurs produits, l'intégration de ces éléments dans la matrice de la fluorite est longtemps restée peu documentée. Avant les années 80, aucune méthode de datation absolue n'avait été testée sur la fluorite. Les études géochronologiques des gisements à F-Ba étaient facilitées par leurs associations avec d'autres minéraux datables. Plusieurs études montrent l'utilisation de méthodes tels que les datations K-Ar ou  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  sur adulaires (Joseph, 1974 ; Cathelineau et al., 2012) pour contraindre indirectement la minéralisation en fluor et/ou baryum. Par conséquent, les gisements exclusivement composés de F-Ba sans présence de minéraux datables, ont longtemps été contraints uniquement par chronologie relative, les minéralisations filoniennes apparaissant souvent plus favorables que les minéralisations stratiformes.

L'objectif de cette étude pluridisciplinaire est d'apporter des éléments de réponse aux problématiques suivantes :

- Comment sont spatialement distribués l'U et le Pb dans les bandes de croissance de fluorite de quelques micromètres d'épaisseur ?
- Comment l'U est-il incorporé dans la fluorite ?
- U et Pb sont-ils efficacement retenus dans la fluorite ?
- Peut-on utiliser la géochronologie U-Pb sur la fluorite pour connaître la chronologie des circulations de fluides ?

Ce travail est le fruit d'une collaboration avec plusieurs ingénieurs et chercheurs de différents laboratoires : Andréa Somogyi et Kadda Medjoubi – Synchrotron SOLEIL - Université Paris-Saclay (cartographie élémentaire par fluorescence X par rayonnement Synchrotron), Nordine Bouden et Johan Villeneuve – CRPG – Université de Lorraine (isotopie du soufre sur sulfures par SIMS), Aurore Brézard-Oudot – GeePs – Université Paris-Saclay (imagerie et mesure des volumes de cratères d'ablation par profilométrie optique 3D), et Julius Nouet, Claire Boukari et Frédéric Haurine – GEOPS - Université Paris-Saclay (préparation des échantillons, cartographie traces de fission et LA-ICP-MS).



## 1. ARTICLE 1:

# “Uranium incorporation in fluorite and exploration of U–Pb dating”

### Résumé :

Dans cette contribution, nous explorons la datation U–Pb sur des cristaux de fluorite provenant du minerai stratiforme de classe mondiale de Pierre-Perthuis en Bourgogne (Massif du Morvan, France). La distribution de l'uranium au sein de la fluorine est cartographiée à l'aide de la nano-imagerie de fluorescence X par rayonnement synchrotron et par la fission induite de l' $^{235}\text{U}$ . Elle montre que la teneur en U la plus élevée est mesurée dans une excroissance de fluorite ( $\text{Fl}_{\text{og}}$ ) sous la forme d'une bande discrète. La préservation d'une zonation d'épaisseur micrométrique en U, associée à d'autres éléments substitués tels que Sr, Y, Fe et Zr, implique que ni une diffusion à l'état solide ni une dissolution-recristallisation n'ont eu lieu. Ces excroissances externes de fluorine contenant de l'U contiennent des inclusions solides d'environ 30  $\mu\text{m}$  de cristaux de pyrite globulaires avec un  $\delta^{34}\text{S}$  moyen de  $-23,6 \pm 0,4\text{‰}_{\text{V-CDT}}$ . Nous proposons que l'incorporation de U dans le réseau de fluorite résulte du développement d'un front redox pendant la réduction bactérienne du sulfate. La génération de  $\text{Fl}_{\text{og}}$  échantillonnée et analysée par spectrométrie de masse à ablation laser et plasma à couplage inductif (LA-ICP-MS) sur quatre cristaux différents fournit un âge U–Pb estimé à  $40.0 \pm 1.7$  Ma, non corrigé pour le fractionnement élémentaire lié à la matrice. Nos résultats montrent que la géochronologie U–Pb LA-ICP-MS de la fluorite a le potentiel de dater des stades de croissance cristalline distincts, bien que des recherches supplémentaires doivent être menées pour évaluer sa précision. Cet âge Éocène tardif est plus amplement discuté dans la suite de ce chapitre et le modèle métallogénique proposé sera réutilisé dans les chapitres suivants.



Le texte qui suit a été publié dans la revue *Geochronology* en 2021 sous la référence suivante :

*Lenoir, L., Blaise, T., Somogyi, A., Brigaud, B., Barbarand, J., Boukari, C., Nouet, J., Brézard-Oudot, A., and Pagel, M., 2021, Uranium incorporation in fluorite and exploration of U–Pb dating: Geochronology, v. 3, p. 199–227, doi:10.5194/gchron-3-199-2021.*

Geochronology, 3, 199–227, 2021  
<https://doi.org/10.5194/gchron-3-199-2021>  
© Author(s) 2021. This work is distributed under the Creative Commons Attribution 4.0 License.



## Uranium incorporation in fluorite and exploration of U–Pb dating

**Louise Lenoir<sup>1</sup>, Thomas Blaise<sup>1</sup>, Andréa Somogyi<sup>2</sup>, Benjamin Brigaud<sup>1</sup>, Jocelyn Barbarand<sup>1</sup>, Claire Boukari<sup>1</sup>, Julius Nouet<sup>1</sup>, Aurore Brézard-Oudot<sup>3</sup>, and Maurice Pagel<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>CNRS, GEOPS, Université Paris-Saclay, Orsay, 91405, France

<sup>2</sup>Synchrotron SOLEIL, Université Paris-Saclay, Saint-Aubin, 91190, France

<sup>3</sup>CNRS, CentraleSupélec, Group of Electrical Engineering Paris (GeePs), Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette, 91192, France

**Correspondence:** Louise Lenoir ([louise.lenoir@universite-paris-saclay.fr](mailto:louise.lenoir@universite-paris-saclay.fr))

Received: 15 October 2020 – Discussion started: 24 November 2020

Revised: 15 February 2021 – Accepted: 25 February 2021 – Published: 19 April 2021

### Abstract.

The age of ore deposits constitutes a decisive element in understanding their formation. Deciphering their precise chronology may be a challenge in the absence of mineral phases that can be dated by conventional geochronometers. Fluorite is very common either as the major or accessory mineral in a wide variety of ores and may provide information regarding the origin and timing of mineralizing fluid flows. In this contribution, we explore U–Pb dating on fluorite crystals from the world-class carbonate strata-bound fluorite ore of Pierre-Perthuis in Burgundy (Morvan massif, France). The uranium distribution within fluorite is mapped using induced fission-track and synchrotron radiation X-ray fluorescence nano-imaging, showing that higher U content is measured in an overgrowth of fluorite ( $Fl_{og}$ ) as a discrete band. Preservation of a micrometer-thick zonation in U, associated with other

substituted elements such as Sr, Y, Fe and Zr, implies that neither solid-state diffusion nor dissolution–recrystallization occurred. These U-bearing external fluorite overgrowths contain solid inclusions of about 30 µm globular pyrite crystals with a mean  $\delta^{34}\text{S}$  of  $-23.6 \pm 0.4$  ‰V-CDT. We propose that the U incorporation in the fluorite lattice results from the development of a redox front during bacterial sulfate reduction. Flog generation sampled and analyzed by laser ablation–inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) on four different crystals provides identical U–Pb ages within the limits of analytical uncertainty. Considered altogether, these four crystals yield an age estimate of  $40.0 \pm 1.7$  Ma, not corrected for matrix-related elemental fractionation. Our results show that fluorite LA-ICP-MS U–Pb geochronology has potential for dating distinct crystal growth stages, although further research should be conducted to evaluate its accuracy.

### 1.1. Introduction

Sedimentary rocks lying unconformably on a crystalline basement may host large concentrations of authigenic F, Ba, Pb, Zn and U minerals that are of economic interest (*Boiron et al., 2002; Gigon et al., 2020; Gigoux et al., 2015; Leach et al., 2005; Sizaret, 2006*). These unconformity-related deposits are usually the result of multiple episodes of fluid flow, inducing mineral dissolution–recrystallization, remobilization and precipitation (*Chi et al., 2018; Walter et al., 2018*). Knowing the timing of these successive fluid flow events is essential for building robust genetic models for mineral deposits. Fluorite, one of the 27 raw materials defined as crucial for the economy of the European Union (*European Commission, 2017*), commonly occurs in mineral assemblages in veins or stratabound deposits. Fluorite Sm–Nd geochronology (*Chesley et al., 1991; Galindo et al., 1994; Dill et al., 2011*) might help to reconstruct the geological scenario that led to the mineral deposition, together with other direct radiometric dating of authigenic phases, either by bulk dissolution, e.g., Rb–Sr on sphalerite (*Nakai et al., 1993*), Re–Os on molybdenite (*Markey et al., 1998; Stein et al., 2001*) and Re–Os on pyrite (*Cardon, 2007; Mathur et al., 2000*), or by in situ sampling and analysis, e.g., Ar–Ar on adularia (*Cathelineau et al., 2012; Mark et al., 2005*), Ar–Ar on Mn oxides (*Deng and Li, 2017*) or U–Pb on uraninite (*Alexandre et al., 2009; Martz et al., 2019*).

However, it is common that fluorite Sm–Nd geochronology produces errorchrons, and additionally, when the age estimation is considered geologically consistent, results may be unreliable due to poor analytical precision. Moreover, it is sometimes difficult to interpret Sm–Nd ages when they are obtained from the bulk dissolution of a crystal fragment that may be composed of several growth stages. To overcome these issues, a non-radiometric method based on the acquisition of chemical remnant magnetization in fluorite has been developed and employed to date fluorite deposits in areas where the geodynamic evolution and the apparent polar wander path are well documented (*Kawasaki and Symons, 2008; Symons, 1994; Symons et al., 2017*). Along with other elements, fluorite accepts the

incorporation of U and Pb in its crystal lattice in substitution for  $\text{Ca}^{2+}$  (typically at low concentrations from a few parts per million to a few per mill; *Piccione et al., 2019*). As a result, fission-track (*Grønlie et al., 1990*) and (U–Th)/He (*Evans et al., 2005; Wolff et al., 2015*) thermochronology have been tested in fluorite. *Wolff et al. (2016)* show that He diffusion in fluorite varies depending on elemental substitution in the crystal lattice.

In recent years, in situ U–Pb geochronology has been successfully applied to a growing number of mineral matrices, including calcite and dolomite (*Burisch et al., 2017*), hematite (*Walter et al., 2018*), opal (*Nuriel et al., 2019*), cassiterite (*Moscatti and Neymark, 2020*), Mn-rich chrysocolla and pseudomalachite (*Kahou et al., 2020*), epidote (*Peverelli et al., 2021*), and nacrite and fluorite (*Piccione et al., 2019*). *Piccione et al. (2019)* reported for the first-time laser ablation–inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) U–Pb ages acquired on fluorite that are consistent with those of adjacent nacrite crystals, showing that fluorite U–Pb geochronology can constrain the timing of fluid flows and provide favorable U / Pb. However, the incorporation and retention of U and Pb in the crystal structure of  $\text{CaF}_2$  are very poorly documented, hence currently limiting the reliability of fluorite U–Pb dating. Moreover, compared to other common Pb-bearing minerals, fluorite sampling by laser ablation presents some additional analytical challenges, such as laser-induced damage (*De Bonis et al., 2014; Jia et al., 2005; Rafique et al., 2012*) and ejection of solid fragments causing variable ablation rates (*Gogoll et al., 1996*).

The aim of this study is to examine the spatial distribution of U and Pb and to further explore small-scale LA-ICP-MS U–Pb geochronology in fluorite crystals. The unconformity-related F–Ba ore in Pierre-Perthuis (Morvan massif, France) was chosen as a case study. This ore has been investigated in previous studies (*Gigoux et al., 2015, 2016*), and a generation of macroscopic geodic fluorite has been dated at  $130 \pm 15$  Ma by Sm–Nd geochronology (*Gigoux et al., 2015*). As in many other F–Ba deposits, the most commonly used geochronometers are lacking in Pierre-Perthuis, making it an interesting target to gain knowledge on fluorite precipitation ages through fluorite U–Pb dating. Through the use of various petro-geochemical investigations involving multiple analytical methods, including induced fission-track mapping, synchrotron radiation X-ray fluorescence nano-imaging, secondary ion mass spectrometry and LA-ICP-MS, this paper will address the following questions.

- How are U and Pb spatially distributed within micrometer-thick fluorite growth bands?
- How is U incorporated in fluorite?
- Are U and Pb effectively retained in fluorite?
- Can we use fluorite U–Pb geochronology to gain knowledge of the chronology of fluid flows?

## 1.2. Geological setting

The studied area is located at the unconformity between the Paris Basin and the French Massif central (FMC), about 200 km southeast of Paris. The Paris Basin is an intracratonic sedimentary basin that formed above Cadomian and Variscan basement rocks (Guillocheau, 2000). The FMC was structured during the Variscan orogeny (Lardeaux et al., 2014; Vialette, 1973). The northern edge of the FMC corresponds to the Morvan massif made up mostly of granitic rocks emplaced during the early and late Carboniferous (Lardeaux et al., 2014; Vialette, 1973). The northern Morvan basement is composed of three granitic units (namely Avallon, Lormes and Les Settons) and a metamorphic unit (lower gneiss unit). The Pierre-Perthuis ore is spatially related to an unconformity between the Avallon granite basement and the Late Triassic sediments on the northwestern part of the Morvan massif (Figure 4.1a). Two main geological units crop out at Pierre-Perthuis: (1) the Avallon two-mica granite, which shows a weathered zone of about 0.5 to 3 m thickness at its top; and (2) 4 to 8 m of silicified dolostone that corresponds to the Assise de Chitry Formation (Fm), a Carnian–Norian dolomite formation (235–208 Ma) silicified after the deposition (Figure 4.1b). The main fluorite mineralization forms euhedral (cubic habits) fluorite crystals dispersed within the silicified dolomite rock. A second occurrence forms centimeter cubic fluorite in geodic cavities that crystallized under a relatively narrow temperature range of 80–100°C (Gigoux et al., 2016). Both fluorite mineralizations are complemented by two barite stages (an early small blade-shaped barite stage and a late fan-shaped pink barite stage), three quartz stages (a microcrystalline stage responsible for the silicification of the Assise de Chitry Fm co-precipitated with chalcopyrite, followed by a quartz fringe stage and a late granular stage) and at least four sulfide stages.

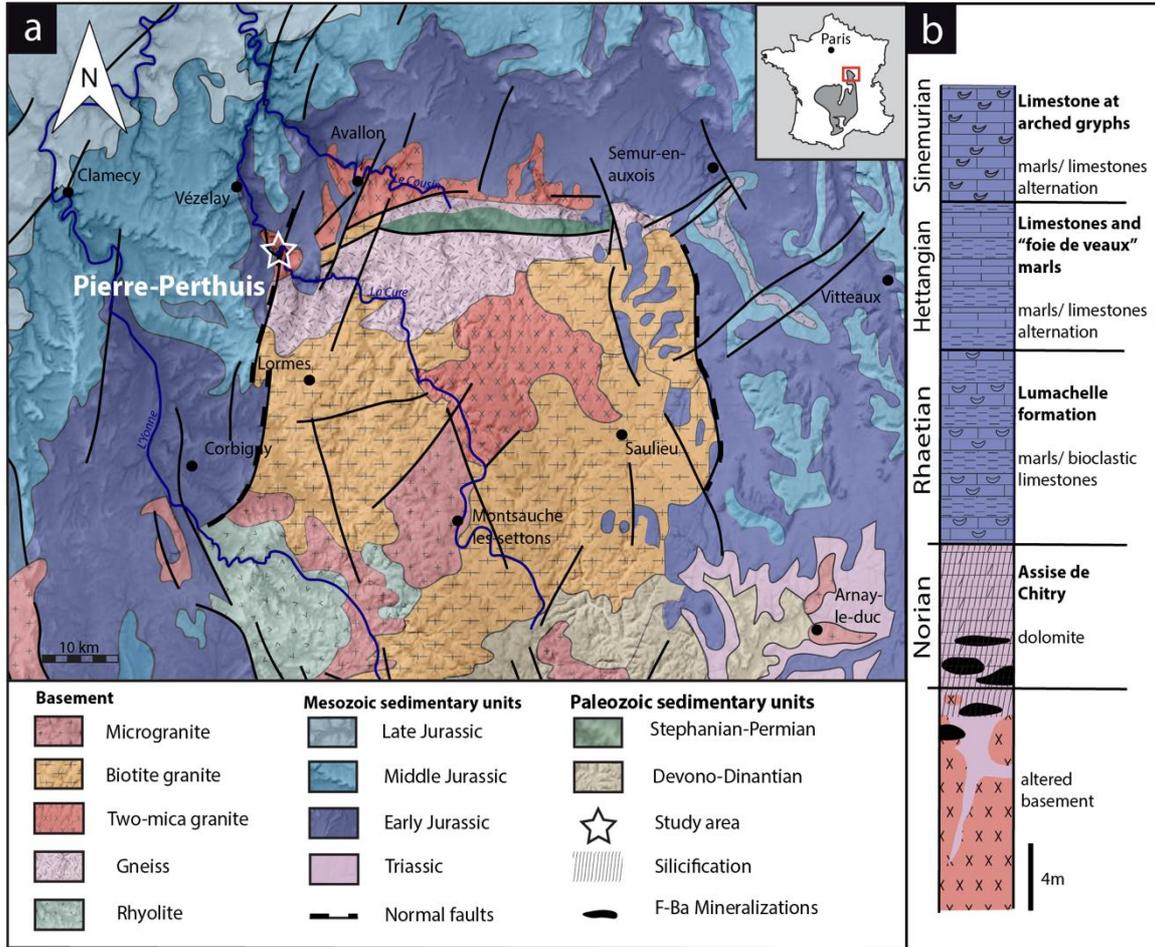


Figure 4.1 : (a) Geological map of the Morvan massif with the location of the strata-bound fluorite ore of Pierre-Perthuis (modified according to the 1: 1 000 000 geological map, BRGM) and its (b) stratigraphic log modified according to Soulé de Lafont and Lhégu (1980).

### 1.3. Materials and methods

#### 1.3.1 Sampling strategy

The Pierre-Perthuis district is composed of three areas: (1) Bois Dampierre, (2) Bois de l'Epenay and (3) La roche percée (Figure 4. 2a). All samples were collected at the Pierre-Perthuis ore from outcropping rocks in the weathered granite (Figure 4. 2b) close to the sedimentary cover and are summarized in Table 4.1.

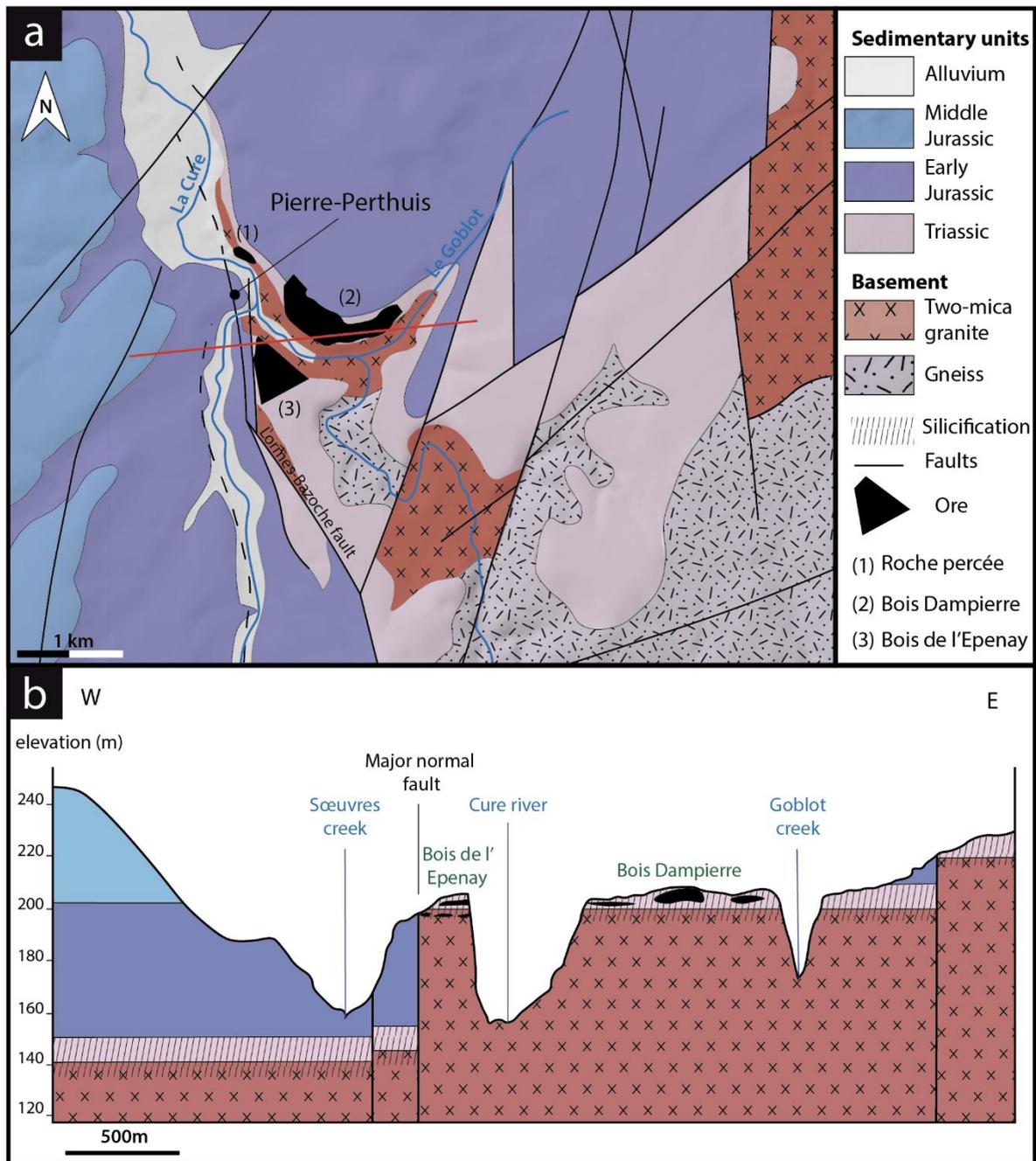


Figure 4.2 : (a) Location of the mineralized outcrops at Pierre-Perthuis and (b) a W-E geological profile localized on the geological map by the red line, modified according to the 1: 50 000 geological map of Avallon (Horon et al., 1966; Gigoux et al., 2016; Soulé de Lafont and Lhégu, 1980).

Sample Name.	Location			Applied Method						
	Geographic sector	Lat. X	Long. Y	$\delta^{34}\text{S}$ by SIMS ( $\text{‰}_{\text{OV-CDT}}$ )		U-Pb dating by LA-ICP-MS (Ma)		Fission track mapping		Scanning SR-XRF
				$\delta^{34}\text{S}$	$2\sigma$	Age	$2\sigma$	Tracks nb	Area( $\mu\text{m}^2$ )	
PP18S3	Bois Dampierre	47.43	3.792	-24.2	0.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PP18S7	Bois Dampierre	47.43	3.792	-23.6	0.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Zr, Fe, Th, Sr, Pb, Y, U
PP18S15	Bois Dampierre	47.43	3.792	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Ca, Fe, Th, Sr, Pb, Y, U
PP1802	Bois Dampierre	47.43	3.792	N.D.	N.D.	40.8	3.4	1276	51.5 x10 <sup>3</sup>	N.D.
PP1801	Roche percée	47.436	3.784	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	196	24 x10 <sup>3</sup>	N.D.
PPVi2	Roche percée	47.435	3.786	N.D.	N.D.	38.7	1.8	N.D.	N.D.	N.D.
PPVi5	Roche percée	47.435	3.786	N.D.	N.D.	41.1	2.2	N.D.	N.D.	N.D.
PP15	Bois de l'Epenay	47.431	3.786	N.D.	N.D.	41.8	2.8	N.D.	N.D.	N.D.

Table 4.1 : Sample location, sulfur stable isotopic composition of pyrite, fluorite U–Pb age, fission track and scanning SR-XRF of fluorite (N.D. – not determined).

### 1.3.2 Petrographic observations

Polished thin sections were investigated with optical microscopy in transmitted and reflected light, as well as under cathodoluminescence (CL) equipment composed of a BX41 microscope coupled to a cold cathode from NewTec operating at 12 kV and 200–300  $\mu\text{A}$  and a Qicam Fast 1394 digital camera. More details about the cathodoluminescence activators and inhibitors in fluorite can be found in *Baele et al. (2012) and Kempe et al. (2002)*. Uncoated polished thin sections were also imaged and analyzed by scanning electron microscopy (SEM, Phenom X Pro) using a charge compensation sample holder in backscattered electron mode (BSE). Images were produced at an acceleration voltage of 15 keV. Semi-quantitative elemental compositions were measured through energy-dispersive X-ray spectrometry (EDS) at an acceleration voltage of 15keV and an accumulation time of 30 s.

### 1.3.3 Uranium distribution mapping

To map the U distribution in fluorite crystals of the Pierre-Perthuis ore, the fission-track cartography based on the induced fission of <sup>235</sup>U was carried out using the external detector method (*Gleadow, 1981*). Fluorite crystals were mounted in an epoxy resin and polished. Polished sections were covered by muscovite detectors in close contact and irradiated in the Research Neutron Source Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) at the Technical University of Munich (Garching, Germany). Thermal neutron

fluence was  $1 \times 10^{16}$  neutrons  $\text{cm}^{-2}$ . Track densities are calibrated using the standard reference glass CN5 with a total U concentration of 12.17 ppm. After irradiation, the external detectors were detached and etched in 48 % HF at  $20 \pm 1$  °C for 20min. Induced fission tracks revealed on detectors were observed and counted using a Leica DMLM optical microscope in transmitted light with 1000× magnification.

The correction factor for U concentration between a standard and any unknown geological material depends on the range of latent track lengths and the density of materials (*Enkelmann et al., 2005*). The latent track lengths of fission particles (2R) in fluorite have been simulated using SRIM® software (*Ziegler et al., 2010*). Numerical data employed and results of these simulations are summarized in *Table A1*. The calculated correction factor ( $F_{\text{corr}}$ ) for U concentration in fluorite is 0.866.

### 1.3.4 Scanning synchrotron radiation X-ray fluorescence nano-imaging

Fluorite crystals were mounted in an epoxy resin, polished on both sides to a thickness of 100  $\mu\text{m}$  and cut into 5 mm edge squares. These mounts were fixed on Teflon rings and positioned perpendicular to the incoming X-ray beam.

Seven fluorite samples were scanned by synchrotron radiation X-ray fluorescence (SR-XRF) using the Nanoscopium hard X-ray nanoprobe beamline (*Bergamaschi et al., 2017; Somogyi et al., 2015*) of synchrotron SOLEIL (Université Paris-Saclay, Saint Aubin, France). Elemental distribution mapping was acquired from these polished sections in different areas at a spatial resolution varying from 50 nm to 1  $\mu\text{m}$  and with an integration time per pixel varying from 150 to 20 ms. The 18 keV monochromatic X-ray beam was focused on the crystal samples by a Kirkpatrick–Baez nano-focusing mirror. This excitation energy of 18 keV was chosen farther away from the U-L3 absorption edge (17.168 keV) in order to avoid overlapping the U-L3 X-ray lines and the Compton scattering peak of the incident X-ray beam from the sample. This allows the optimization of the analytical sensitivity of U due to the reduced spectral background below the U-L3 lines. To obtain nanometer-scale resolution elemental maps on square-millimeter-sized samples, a fast continuous scanning technique (FLYSCAN) has been employed (*Lanzirotti et al., 2010; Medjoubi et al., 2013*). Full XRF spectra were collected at each pixel of the scans by two silicon drift detectors of 50  $\text{mm}^2$  useful area (KETEK H50, KETEK GmbH) with XMAP (XIA LLC) fast digital multichannel analyzer cards. The XRF detectors were placed at 20° relative to the sample surface (*Somogyi et al., 2015*).

The high-resolution scans consisted of 100 000–300 000 individual XRF spectra corresponding to an XRF spectrum at each image pixel. In order to treat this dataset, as a first step we used the XRF sum spectrum of the entire scanned area to identify the main elements present. The distribution maps of these elements were reconstructed by an in-house MATLAB® code. Because the scanned areas sometimes included different mineral matrices (fluorite and pyrite) or successive growth bands of distinct chemical composition in the same mineral, sub-zones were defined by the MATLAB® code from the

elemental distribution maps in order to extract the average XRF spectrum corresponding exclusively to the targeted mineral matrix or growth band. These sub-zones, or regions of interest (ROIs), were selected by using ImageJ® software (Schneider *et al.*, 2012). The mean XRF spectra of the ROIs were fitted using PyMCA® software (Solé *et al.*, 2007). This allowed us to identify additional elements present only in tiny areas or in small quantities (e.g., Th) and as such not detectable in the sum spectrum of the whole sample area. As a second step, the elemental distribution maps of all the identified elements were reconstructed by correcting for spectral overlaps depending on the intensity ratios of the X-ray lines. The depth of information specific to each element included in the present paper is documented in Table A3.

### 1.3.5 Sulfur stable isotope composition of pyrite

Sulfur isotopes were measured by secondary ion mass spectrometry (SIMS) using a multi-collector CAMECA IMS1270 E7 microprobe at the Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG, Université de Lorraine and CNRS) in Nancy (France). Samples that were already prepared for synchrotron XRF spectromicroscopy were reused. They were glued on a glass slide, then coated with a layer of 30 nm of Au. To accurately locate the SIMS analysis, petrographic observations using reflected light microscopy were carried out before and after gold plating. Pyrite inclusions in fluorite were sputtered with a 10kV Cs<sup>+</sup> primary ion beam with a current of 2.7 nA. A normal-incidence electron gun was used for charge compensation. <sup>32</sup>S<sup>-</sup> and <sup>34</sup>S<sup>-</sup> secondary ions were detected in multi-collection mode using two Faraday cups. Samples were pre-sputtered for 120 s with a beam raster of 20 × 20 μm prior to signal acquisition to minimize surface contamination. Faraday cup backgrounds were measured during the pre-sputtering before each analysis and then used for correcting the data. Typical count rates of <sup>32</sup>S<sup>-</sup> and <sup>34</sup>S<sup>-</sup> were 4.8 × 10<sup>8</sup> and 2 × 10<sup>7</sup> counts per second (cps), respectively, during 30 cycles of 4.96 s acquisition time. The spot size was about 15 μm in diameter. A nominal mass resolution (M/ΔM) of 4998 was used to resolve interference with hydrides.

A Sierra pyrite sample was used as an internal matrix-match standard to correct the sulfur isotopic ratio. Data were integrated as a <sup>32</sup>S/<sup>34</sup>S ratio (δ<sup>34</sup>S in ‰) and referenced to the Vienna-Canyon Diablo Troilite (V-CDT) scale (Ding *et al.*, 2001). Homogeneity of the Sierra pyrite has been documented by LaFlamme *et al.* (2016) with three analytical techniques (EPMA: electron probe micro analysis, wavelength-dispersive X-ray spectroscopy maps and SEM-BSE) and its δ<sup>34</sup>S measured by fluorination gas-source mass spectrometry at 2.17 ± 0.08 ‰V-CDT. Measurements were carried out through daily sequences consisting of five analyses of matrix-match reference material followed by spots on unknown samples. For the first session, Sierra pyrite was measured at 0.94 ± 0.02 ‰<sub>V-CDT</sub> and at 0.92 ± 0.02 ‰<sub>V-CDT</sub> for the second analytical session. Instrumental mass fractionation (IMF) for <sup>34</sup>S<sup>-</sup>/<sup>32</sup>S<sup>-</sup> was quantified during each analytical session using all the replicated analyses of the matrix-match standard. During the first session the IMF was -1.23 ± 0.34 ‰<sub>V-CDT</sub> and -1.25 ± 0.28 ‰<sub>V-CDT</sub> for the second. Final uncertainties

are reported at a 95 % confidence level ( $2\sigma$ ), propagating the systematic uncertainty of the primary reference material Sierra pyrite (3.7 %; *LaFlamme et al., 2016*) and the propagated correction for instrumental mass fractionation through the analytical session by quadratic addition.

### 1.3.6 In situ U–Pb geochronology

Uranium and Pb isotopic compositions were measured for four fluorite samples showing fluorite overgrowth ( $F_{log}$ ): (1) PPVi2 ( $n = 16$ ), (2) PPVi5 ( $n = 20$ ), (3) PP1802 ( $n = 30$ ) and (4) PP15 ( $n=26$ ). This was done using a 193nm excimer laser (Teledyne, Photon Machines) coupled to a Thermo Scientific™ sector field inductively coupled plasma mass spectrometer (SF-ICP-MS), ELEMENT XR (Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA), at the Geosciences laboratory (GEOPS) of the University Paris-Saclay.

The overall analytical procedure follows the methods used for LA-ICP-MS U–Pb geochronology of carbonates (*Roberts et al., 2020*) developed at the University Paris-Saclay for calcite (*Brigaud et al., 2020*) – see *Table 4.A4* for analytical details. The main difference concerns the laser energy needed to ablate fluorite. Indeed, a fluence of  $6 \text{ J cm}^{-2}$  was required to ablate our natural fluorite crystals. To properly correct for downhole fractionation (DF) and other sources of laser-induced elemental fractionation (LIEF) on the measured  $^{206}\text{Pb} / ^{238}\text{U}$  ratios, a fluorite primary reference material (RM) should be used. However, such a fluorite RM does not exist yet. Thus, similarly to *Piccione et al. (2019)*, we used a calcite RM, the Permian Reef Complex Walnut Canyon WC-1 (*Roberts et al., 2017*), as the primary reference material. We highlight the fact that our fluorite U–Pb ages are thus not corrected for matrix-related elemental fractionation. To evaluate the accuracy of our U–Pb ages, we included the analysis of a fluorite sample independently dated by (U–Th–Sm)/He thermochronology (*Wolff et al., 2016*). It corresponds to a sodium- and REE-rich (REE: rare earth element) green fluorite from the Horni Krupka deposit in the Czech Republic (named HK13) that has been dated by *Wolff et al. (2016)* at  $290 \pm 10 \text{ Ma}$ .

The laser beam diameter for fluorite unknowns was  $85 \mu\text{m}$ . Fluorite crystals were ablated at a repetition rate of 10 Hz and a fluence of  $6.25 \text{ J cm}^{-2}$ . Calcite reference materials, including WC-1 primary standard and two secondary standards that are detailed below, were ablated at a repetition rate of 8 Hz, a fluence of  $1 \text{ J cm}^{-2}$  and a beam diameter of  $150 \mu\text{m}$ . Glass reference materials NIST612 and NIST614 (*Jochum et al., 2011*) were ablated at a repetition rate of 10 Hz, a fluence of  $6.25 \text{ J cm}^{-2}$  and a beam size of  $40 \mu\text{m}$  for NIST612 and  $110 \mu\text{m}$  for NIST614.

Each analysis consists of 30 s background acquisition followed by 30 s of sample ablation and 30 s washout. Prior to analysis, each spot was pre-ablated for 7s at a frequency of 10 Hz and with a fluence of  $6.25 \text{ J cm}^{-2}$  for reference material (NIST) and fluorite samples. The frequency was 8 Hz with a fluence of  $1 \text{ J cm}^{-2}$  for calcite reference materials. These pre-ablations are over an area larger than the beam diameter to clean the surface ( $155 \mu\text{m}$  for calcite,  $50 \mu\text{m}$  for NIST612,  $110 \mu\text{m}$  for fluorite and  $135 \mu\text{m}$  for NIST614) and remove potential surficial Pb contamination. The laser-induced aerosol was carried

by He (large volume at 0.5 L min<sup>-1</sup> and inner cup at 0.375 L min<sup>-1</sup>) from the sample cell to a mixing funnel in which the sample and He are mixed with 0.950 to 1 L min<sup>-1</sup> argon to stabilize the aerosol input to the plasma. The signal strength of the ICP-MS was tuned for maximum sensitivity while keeping Th/U at 1.02 and ThO/Th below 0.3 % on NIST612. Isotopes <sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb, <sup>232</sup>Th and <sup>238</sup>U were acquired with integration times per peak of 10 ms for <sup>208</sup>Pb, <sup>232</sup>Th and <sup>238</sup>U, 30 ms for <sup>206</sup>Pb, and 40 ms for <sup>207</sup>Pb during 70 runs.

We used NIST614 to correct for <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb fractionation (Jochum *et al.*, 2011). For mass bias correction of the measured <sup>238</sup>U/<sup>206</sup>Pb ratios, we used the WC-1 calcite reference material (Roberts *et al.*, 2017). Two secondary calcite reference materials were analyzed during the analytical sessions: Duff Brown Tank (DBT), dated at 64.0 ± 0.7 Ma by U–Pb isotope dilution–ICP-MS (Hill *et al.*, 2016), and AUG-B6, a calcite breccia dated by LA-ICP-MS U–Pb at 42.99 ± 0.98 Ma (Pagel *et al.*, 2018). Internal secondary reference calcite AUG-B6 comes from the Gondrecourt graben (eastern Paris Basin), part of the European Cenozoic Rift System, and has been routinely analyzed for 2 years at GEOPS (University Paris-Saclay). Measurements have been made by sequences starting with six reference material analyses (two NIST612, two NIST614 and two WC-1) with a repetition of 10 spots on unknown fluorite followed by eight reference material analyses (two NIST614, two WC-1, two DBT and two AUG-B6) and 10 spots on unknown fluorite, ending with six reference material analyses (two NIST612, two NIST614 and two WC-1). Data were acquired in fully automated mode overnight in two sequences of 336 analyses during about 12h of analysis on 19 and 20 December 2019.

Data were reduced in Lolite© using the NIST614 glass as the primary reference material to correct for baseline, for Pb isotope mass bias and for <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U instrumental drift over the sequence time (Lawson *et al.*, 2018; Paton *et al.*, 2011). No downhole fractionation correction is applied in Lolite© (Nuriel *et al.*, 2017). The 2-sigma errors in <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb and <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U ratios measured on NIST614 during the analytical session were propagated to the final age uncertainty of fluorite samples by quadratic addition. During the first session, NIST614 2-sigma error on <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb was 0.31 % and 1.10 % for <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U, and for the second session the 2-sigma errors on <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb and <sup>238</sup>U/<sup>206</sup>Pb were 2.20 % and 0.69 %, respectively. A signal peak of <sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb or <sup>238</sup>U can occur due to unstable ablation conditions, causing an unusually high <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U or <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb standard error (2σ) typically greater than 20 %. In Figure A1, we document four examples of LA-ICP-MS intensity signals during fluorite ablation together with the corresponding 3D surface images of laser craters acquired by optical profilometry. A total of 35 spots, having 2σ errors greater than 20 %, were excluded (5 on PPVi5, 7 on PPVi2, 15 on PP1802 and 8 on PP15). Each reduced datum is plotted in a <sup>238</sup>U/<sup>206</sup>Pb versus <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb Tera–Wasserburg graph using IsoplotR (Vermeesch, 2018). An isochron is drawn and the isochron age is deduced by the intersection on the concordia. For each sequence, the age and uncertainty of WC-1 reference calcite, following normalization using NIST614 glass, were calculated without further normalization using a Tera–

Wasserburg intercept age. Following the analytic run, we applied a linear correction factor to correct the  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  so that the primary WC-1 yields the correct intercept age ( $254.4 \pm 6.4$  Ma; [Roberts et al., 2017](#)). For the first session, we obtained  $167.0 \pm 3.7$  Ma for WC-1 with 23 analyses; hence, we applied a linear correction factor of 0.656 to correct all  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  ratios of secondary calcite reference materials and fluorite unknowns. For the second analytical session, WC-1 was dated at  $148.0 \pm 2.3$  Ma with 39 analyses. Then, the linear correction factor for the  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  ratio was 0.582. We fixed the  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratio at 0.85 for the common Pb based on [Stacey and Kramers \(1975\)](#) when we calculated the Tera–Wasserburg intercept age on WC-1 ([Roberts et al., 2017](#)). Regarding unknown fluorite samples, Tera–Wasserburg intercept ages are calculated by plotting each spot from a single sample and by applying the linear correction factor found for WC-1 to the corresponding session to correct the  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  ratios. An age is then calculated without fixing the initial  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  value. Error ellipses of each spot and the error on the Tera–Wasserburg intercept age are  $2\sigma$ . In each Tera–Wasserburg graph, a first age uncertainty is given that does not include uncertainty propagations (except uncertainties related to the decay constants of  $^{235}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$ ). A second age uncertainty is given in brackets by propagating the systematic uncertainty of primary reference material WC-1 age (2.6 %; [Roberts et al., 2017](#)) and the 2-sigma error of the  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  of the analytical session by quadratic addition. Calculated ages for calcite secondary reference materials analyzed during the two sequences were  $40.7 \pm 1.6$  and  $44.4 \pm 2.0$  Ma for AUG-B6 and  $63.7 \pm 2.2$  and  $64.6 \pm 2.9$  Ma for DBT, without fixing the initial  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratio. These ages are identical within analytical uncertainty to the ages published for these two calcites ([Pagel et al., 2018](#); [Hill et al., 2016](#), respectively). HK13 fluorite was dated at  $285.9 \pm 29.3$  (30.9) Ma. Even though the isochron is less well defined, this U–Pb age matches the (U–Th–Sm) / He age obtained by [Wolff et al. \(2016\)](#) at  $290 \pm 10$  Ma.

Tera–Wasserburg diagrams of primary and secondary calcite reference materials and metadata for LA-ICP-MS U–Pb ages of fluorite can be found in *Figures. 4.A2–4.A3* and *Table 4.A4* of Appendix A. Metadata can be found in the Supplement.

## 1.4 Results

### 1.4.1 Petrographic observations

Three fluorite generations are described below and illustrated in *Figure 4.3a*. The first fluorite stage is composed of 50  $\mu\text{m}$  to 1mm white cubes disseminated in the altered granite and mainly in the Assise de Chitry Fm, named euhedral fluorite  $\text{Fl}_{\text{euh}}$  ([Gigoux et al., 2016](#)). These crystals may sometimes form centimeter-sized aggregates (*Figure 4. 3a*).

The second stage fills geodic cavities or centimetric veinlets that are several centimeters to pluri-decimetric. This geodic fluorite ( $\text{Fl}_{\text{geo}}$ ) forms millimetric to centimetric well-developed white and yellow

translucent cubes, which are more or less interlinked (*Figure 4. 3b*). These crystals are fractured and contain many fluid inclusions (*Figure 4. 3c*).

Geodic fluorites ( $Fl_{geo}$ ) sometimes display one or several overgrowths ( $Fl_{og}$ ). These overgrowths form the third and last stage of fluorite. They appear translucent in transmitted plane-polarized light and do not contain any fluid inclusions (see *Figures 4. 3c and A4*). From the center to the border, two growth phases have been noted: (1) a translucent fluorite initiated by one or several purple rims ( $Fl_{og1}$ ) and (2) a second growth stage of fluorite with a laminar texture ( $Fl_{og2}$ ), delineated by a fringe of well-aligned small globular pyrite crystals of about 30  $\mu\text{m}$  (*Figures 4. 3e and f*). These pyrite crystals are rarely oxidized along fractures (*Figure 4. 3d*).

Fission-track mapping carried out on  $Fl_{geo}$ ,  $Fl_{og1}$  and  $Fl_{og2}$  shows that  $Fl_{geo}$  and  $Fl_{og1}$  are almost devoid of tracks, while a high track density is observed in  $Fl_{og2}$  (*Figures 4. 3g and h*). Uranium is only detected and measured in  $Fl_{og2}$ , with the U concentration varying from 4 to 50 ppm according to the track counting zones and an average of 7 to 26 ppm per sample (see *Table 4.A2* for details).

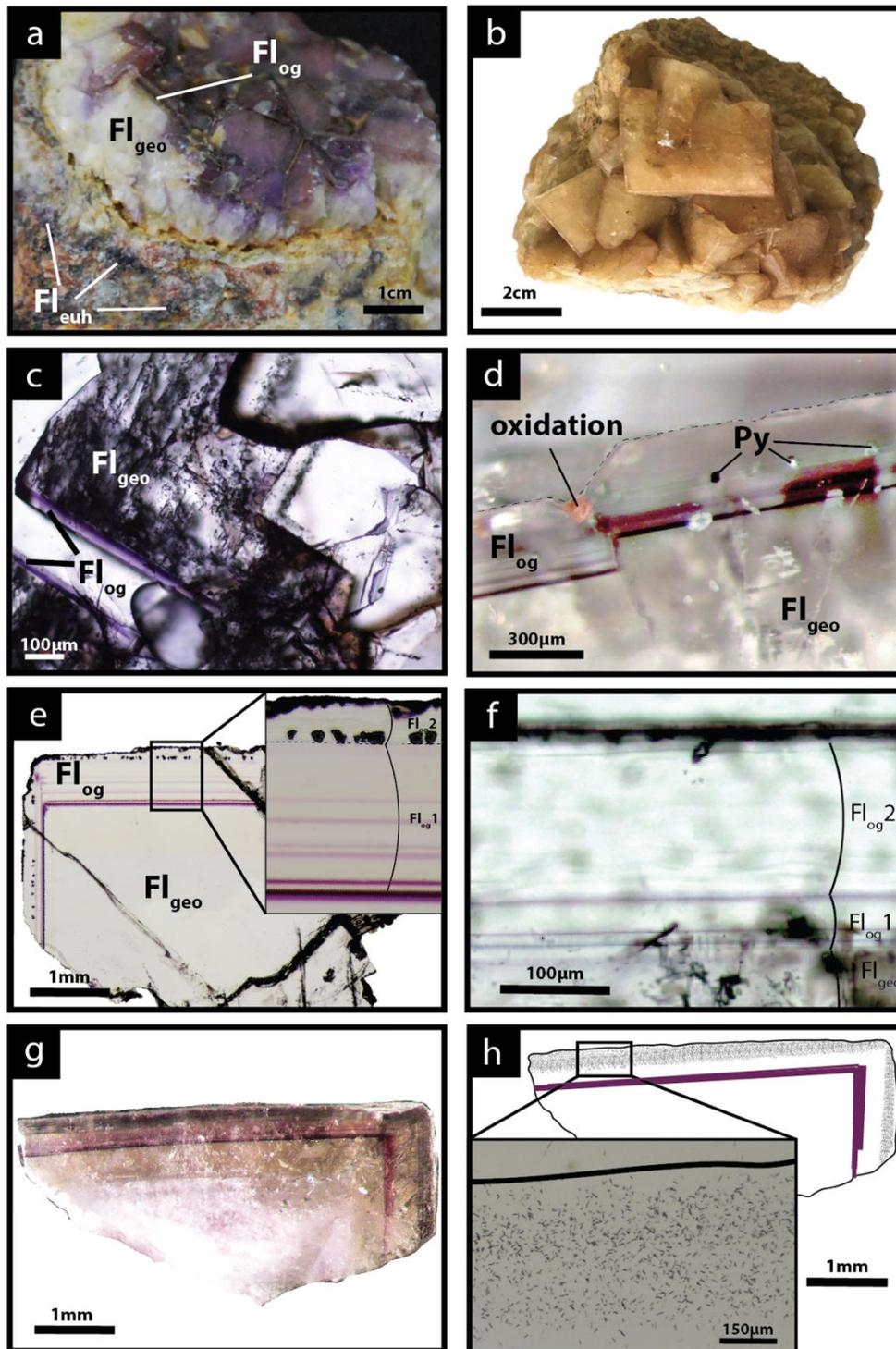


Figure 4.3 : Photographs of the fluorite stages from the Pierre-Perthus ore. (a) Geode in the altered granite with milky white cubic crystals ( $Fl_{geo}$ ) and the translucent fluorite overgrowth ( $Fl_{og}$ ) delimited by a thin purple band. The euhedral fluorite ( $Fl_{euh}$ ) forms patches in the Avallon granite (from Gigoux et al., 2015). (b) Centimetric cubes of  $Fl_{geo}$ , (c) transmitted light microscopy photograph of  $Fl_{geo}$  and the overgrowth corresponding to  $Fl_{og}$ , (d) photograph of the limit between  $Fl_{geo}$  and  $Fl_{og}$  with a pyrite crystal affected by a fracture and oxidized, and (e) transmitted light microphotograph of a geodic fluorite crystal with the two stages constituting  $Fl_{og}$ : (1) a translucent fluorite initiated by one or several purple rims ( $Fl_{og1}$ ) and (2) a final growth stage of laminar fibrous fluorite with pyrite inclusions ( $Fl_{og2}$ ). (f) Microphotograph in transmitted light focused on  $Fl_{og2}$  showing a laminar texture, (g) photograph in transmitted light of an irradiated crystal of  $Fl_{geo} + Fl_{og}$ , and (h) corresponding interpreted map of the induced fission-track distribution in a crystal illustrated in panel (g) with a zoom into the muscovite detector.

### 1.4.2 Sulfur stable isotope composition

SIMS analyses were carried out for two fluorite crystals containing pyrite inclusions in their rims (Figure 4. 4). Five pyrite crystals in sample PP18S3 have  $\delta^{34}\text{S}$  values varying from  $-23.1$  ‰<sub>ov-CDT</sub> to  $-24.9$  ‰<sub>ov-CDT</sub>. The sulfur isotopic ratio of pyrite from sample PP18S7 varies from  $-19.9$  ‰<sub>ov-CDT</sub> to  $-24.7$  ‰<sub>ov-CDT</sub>. The mean of  $\delta^{34}\text{S}$  values for PP18S3 and PP18S7 are  $-24.2$  ‰<sub>ov-CDT</sub> and  $-23.6$  ‰<sub>ov-CDT</sub>, respectively. The 2-sigma uncertainty is below  $0.4$  ‰<sub>ov-CDT</sub>.

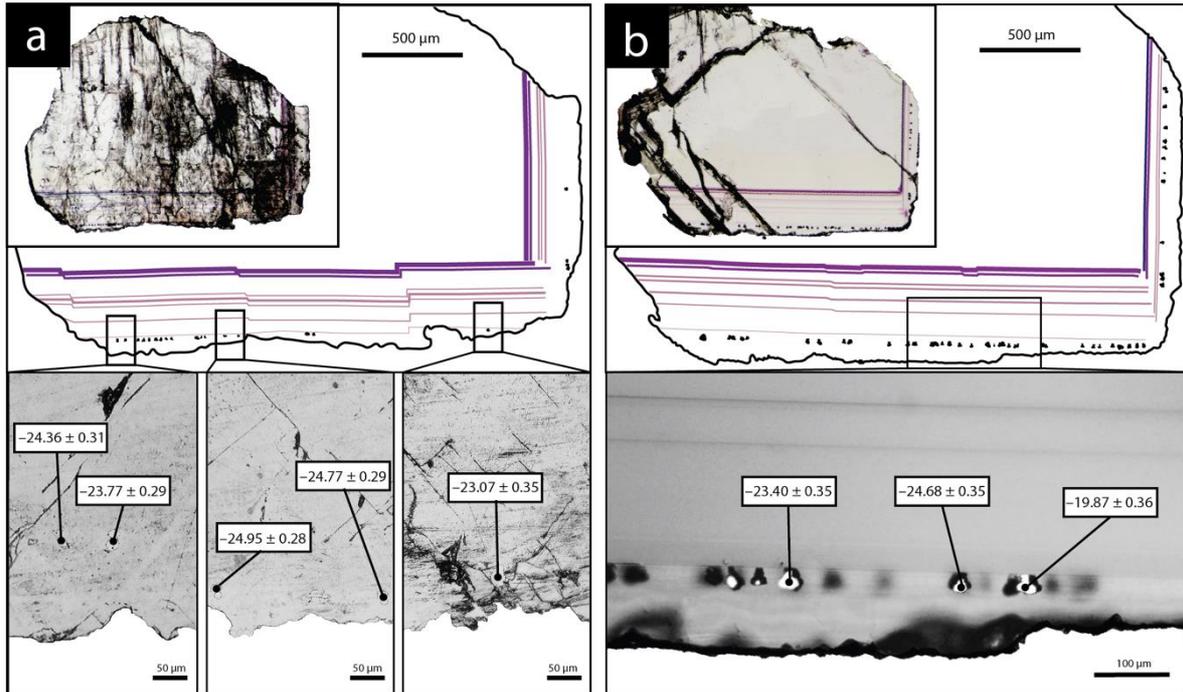


Figure 4.4 : Location of SIMS analyses and the  $\delta^{34}\text{S}$  measurements (‰<sub>ov-CDT</sub>) for (a) sample PP18S3 and (b) sample PP18S7. Microphotographs in the upper half are in transmitted plane-polarized light, and microphotographs at the bottom are gold metallized zoomed areas in reflected plane-polarized light.

### 1.4.3 SR-XRF mapping

We studied in detail two samples that contain the last two generations of fluorite ( $\text{Fl}_{\text{geo}}$  and  $\text{Fl}_{\text{og}}$  described above) to investigate geochemical heterogeneities. PP18S7 shows several pyrite crystals at various depths, while PP18S15 shows a single pyrite at the surface of the sample (Figures 4. 5a and b, respectively). Synchrotron radiation XRF mapping of a transect from  $\text{Fl}_{\text{geo}}$  to  $\text{Fl}_{\text{og}2}$  shows areas of a lower concentration of Ca exclusively within the  $\text{Fl}_{\text{og}2}$  (Figure 4. 5b) and higher concentrations of substituted elements such as Zr, Y, Sr, U, Th and Pb (Figure 4. 5a). Lead is present in both the pyrite crystals (Figure 4. 5a) and in  $\text{Fl}_{\text{og}2}$  (Figure 4. 6).

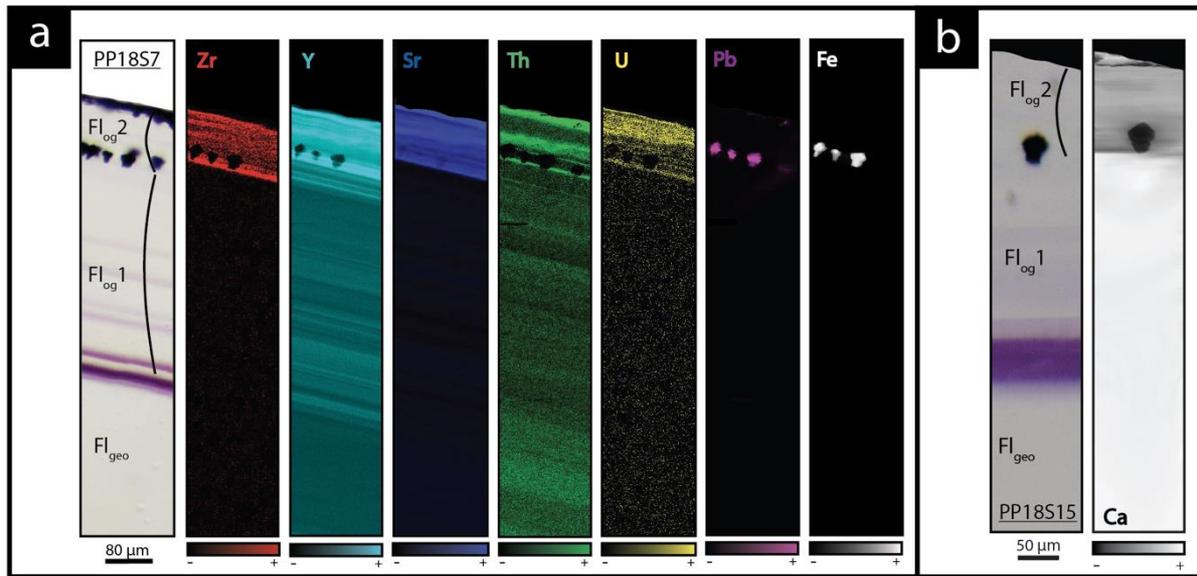


Figure 4.5 : Transmitted plane-polarized light microphotographs and corresponding synchrotron radiation X-ray fluorescence elemental maps through a transect from the core crystal of  $Fl_{geo}$  to the  $Fl_{log}$  rim from (a) sample PP18S7 and (b) PP18S15. Black areas indicate a concentration below the limit of detection of the element. Globular pyrite crystals are included in  $Fl_{log2}$ .

Other maps have been generated with a focus on the transition between  $Fl_{log1}$  and  $Fl_{log2}$  (Figure 4. 6), highlighted as distinct by petrographic observations and fission-track mapping (Figures 4. 3f and h). This map reveals elemental substitution and U incorporation. At this scale, SR-XRF mapping shows enrichment in Fe, Th, Sr, Pb, Y and U in  $Fl_{log2}$ . Lead was detected by SR-XRF mapping, and its spatial distribution in  $Fl_{log2}$  is correlated with Th (Figure 4. 6) but not with U (Figure A5).

The details of the pyrite in  $Fl_{log2}$  reveal concentric zonation in Cu, As and Ni (Figure 4. 7).

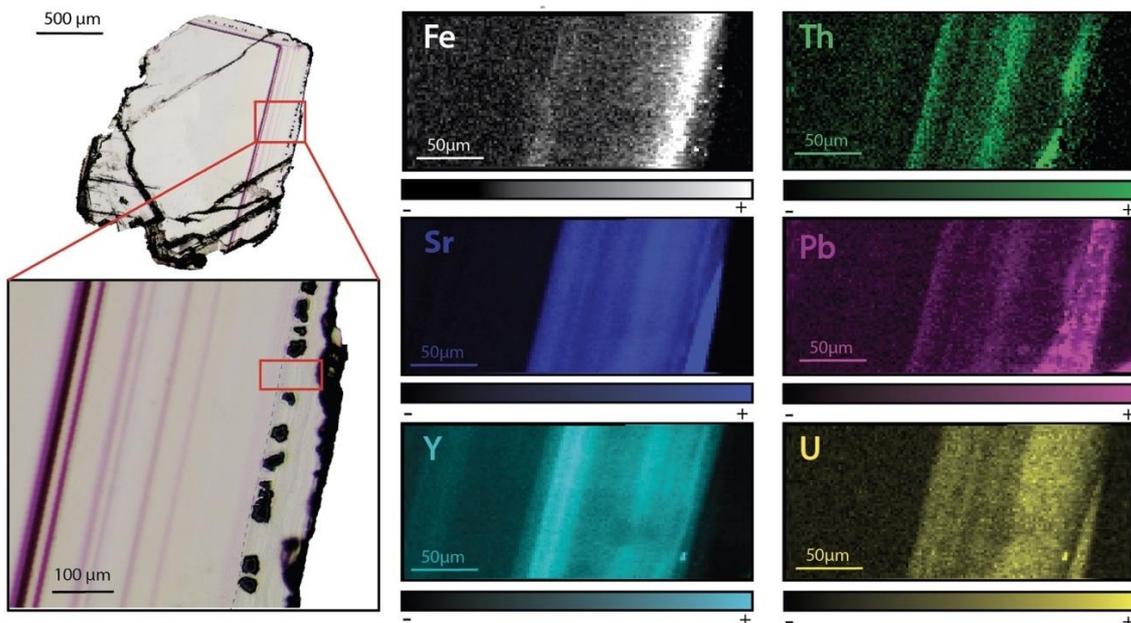


Figure 4.6 : SR-XRF imaging of the transition between  $Fl_{log1}$  and  $Fl_{log2}$  in PP18S15 showing the distribution of Fe, Th, Sr, Pb, Y and U contents. Map dimensions are  $261 \mu\text{m} \times 122 \mu\text{m}$ .

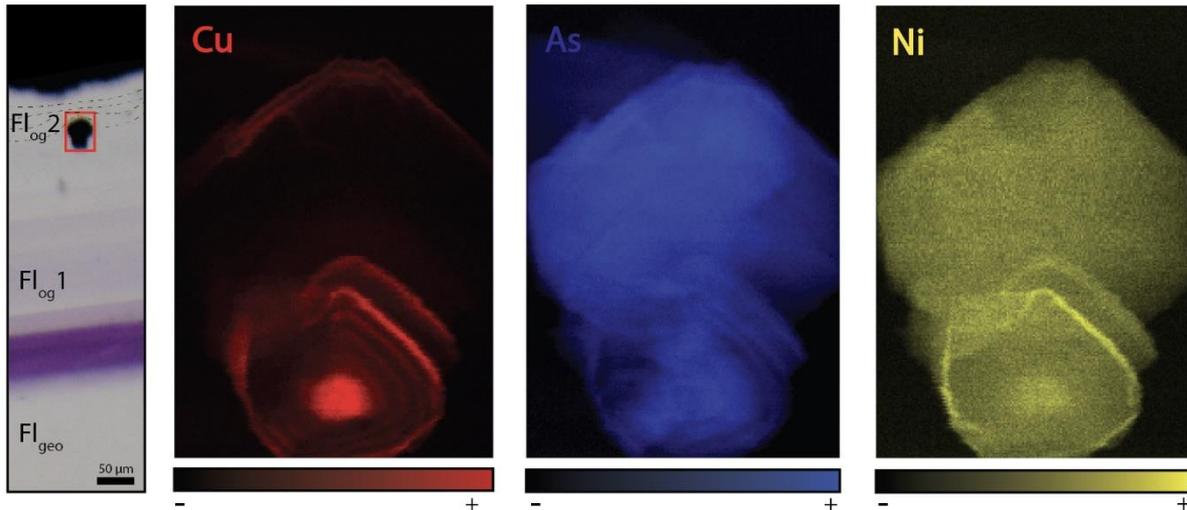


Figure 4.7 : Copper, arsenic and nickel distribution maps of pyrite included in  $Fl_{og2}$ . Map dimensions are  $52 \mu\text{m} \times 76 \mu\text{m}$ .

#### 1.4.4 Laser ablation U–Pb geochronology

Four isochrons were calculated, with an initial  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  composition ranging from 0.815 to 0.840 (Tera–Wasserburg graphs were generated without anchoring the upper intercept of the discordia line to a given  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  composition). Outer rims of geodic fluorite crystals from Pierre-Perthuis yield an age of  $38.7 \pm 1.5$  (1.8) Ma with 9 analyses and an MSWD of 0.68 (Figure 4. 8a) for PPVi2,  $41.1 \pm 1.8$  (2.2) Ma (MSWD=1 and  $n=15$ ) for PPVi5 (Figure 8b),  $40.8 \pm 3.0$  (3.4) Ma for PP1802 with 11 analyses and an MSWD = 0.6 (Figure 4. 8c), and  $41.8 \pm 2.4$  (2.8) Ma for PP15 (MSWD=1.5 and  $n = 22$ ; Figure 4. 8d). As these ages are identical within analytical uncertainties, all data from the different crystals but corresponding to the same generation according to petrography were then plotted in a single graph (Figure 4. 8e), giving an age of  $40.0 \pm 0.9$  (1.7) Ma (MSWD=1.2). Because U is variable in the samples, data are well distributed in the Tera–Wasserburg space, and the isochron is rather well constrained.

To evaluate the accuracy of fluorite LA-ICP-MS U–Pb dating in the absence of calibration against a fluorite primary RM, we tested the HK13 fluorite, a sample independently dated at  $290 \pm 10$  Ma by (U–Th–Sm)/He thermochronology (Wolff et al., 2016). Although we found an age of  $285.9 \pm 30.9$  Ma (Figure A3), interpretation of results is somehow limited by a poor data spread on the Tera–Wasserburg diagram and by rather large uncertainties regarding single analytical spots related to unstable ablation rates.

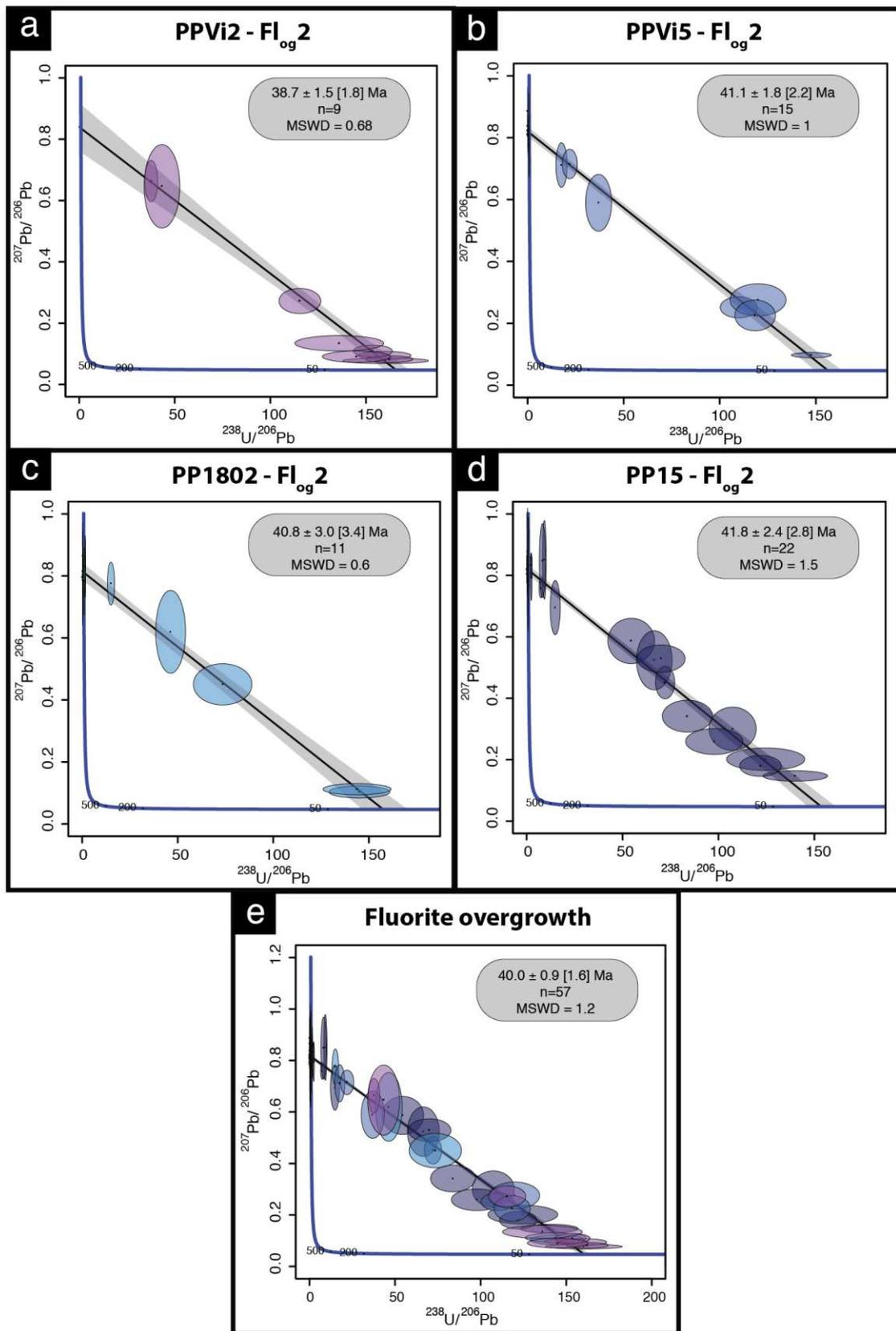


Figure 4.8 : Tera-Wasserburg diagram of LA-ICP-MS data for fluorite. (a–d) U–Pb ages of the four fluorite overgrowth (FI<sub>og2</sub>) samples. (e) Isochron obtained from the compilation of all data illustrated in panels (a)–(d); n is the number of analytical spots for each sample.

## 1.5 Discussion

### 1.5.1 Uranium and lead incorporation in fluorite

The fluorite overgrowths are composed of two distinct layers: (1) Fl<sub>og</sub>1, which is devoid of U, and (2) Fl<sub>og</sub>2, in which U was effectively incorporated within the crystal and correlated with precipitation of pyrite. Fl<sub>og</sub>2 appears colorless with an internal fibrous texture. We did not observe any pleochroic halos like *Dill and Weber (2010)* documented in fluorite around actinide-rich inclusions. Fission-track mapping instead shows a homogeneous incorporation of U (*Figures 4.3g and h*). On a smaller scale, SR-XRF reveals micrometer-scale fluctuations in U concentrations along the growth directions, correlated with the incorporation of other substituted elements such as Sr and Zr (*Figure 4.5*). The incorporation of Zr in the fluorite lattice, together with U, may reflect a contribution from the leaching of volcanic glasses. Indeed, correlations between U and Zr concentrations have been documented in various U deposits spatially associated with volcanic rocks or volcanic fragments reworked in sandstones and conglomerates (*Forbes et al., 1984; Cinelu and Cuney, 2006; Pons, 2015*). Late Variscan ignimbrites crop out ca. 35 km south of Pierre-Perthuis (*Carpna et al., 1984*).

The transition between Fl<sub>og</sub>1 and Fl<sub>og</sub>2 may be explained by the development of a redox front, causing U incorporation in the crystal lattice. The presence of numerous pyrite crystals in Fl<sub>og</sub>2, similar to those reported by *Dill and Weber (2010)*, characterizes a reducing environment that probably initiated the precipitation of U. Pyrite is common in roll-front U deposits (*Bonnetti et al., 2015; Cai et al., 2007; Campbell et al., 2012; Ingham et al., 2014*). Globular pyrites, similar to those observed in Fl<sub>og</sub>2, are usually interpreted as biogenic in origin (*Belyi et al., 1972; Blakeman et al., 2002; Chen et al., 2019; Bonnetti et al., 2020; Cai et al., 2007; Rackley, 1972*). This hypothesis is supported by the sulfur stable isotope composition of the pyrites included in Fl<sub>og</sub>2 (mean  $\delta^{34}\text{S} = -23.6\text{‰}_{\text{ov-CDT}}$ ). The homogeneous  $\delta^{34}\text{S}$  of these pyrites indicates a large amount of sulfate available for reduction by bacteria in an open system (*Hough et al., 2019; Magnall et al., 2016*). Concentric incorporation of Ni, As and Cu (*Figure 7*) was reported in both biogenic (*Baumgartner et al., 2020*) and abiogenic pyrite (*Wu et al., 2019*). *Barbarand et al. (2013)* show that the basement of the south-eastern Paris Basin was subjected to temperatures less than 60 °C during the Eocene period. This temperature estimate is compatible with bacterial activity. Hence, we propose that U incorporation in Fl<sub>og</sub>2 is related to bacterial sulfate reduction (BSR; *Figure 4.9*). The solubility of U was enhanced by F-bearing solutions (*Xing et al., 2019*) that leached the granitic basement through the fracture network (*Figure 4.9a*). When reaching the unconformity between the basement and the sedimentary cover, a local redox front generated by BSR causes U to precipitate (*Figure 4.9d*). BSR produces sulfur species reacting with iron oxyhydroxides or dissolved iron to form iron disulfides (*Figure 4.9e; Bonnetti et al., 2017; Machel, 2001*). The incorporation of U, together with other elements (*Figures 4.5 and 4.6*), may have been enhanced through their adsorption by bacterial biofilms developed at the

surface of fluorite crystals (Figure 4.9f). Indeed, the collomorphic fibrous texture of the external overgrowth  $Fl_{og2}$  in the Pierre-Perthuis crystals could result from the development of biofilms in pore-geode linings (see Figures 4.3f and 4.4b, lower right; Figure 4.6, lower left; and Figure A4). Although the secretion of extracellular polymeric substances leading to the formation of bacterial biofilms on pyrite has been extensively documented, their development at the surface of fluorite crystals remains largely unexplored apart from Heim et al. (2012), who reported tubular structures within fluorite-filling fractures in the Äspö diorite in Sweden, interpreted as fossilized microbial biofilms.

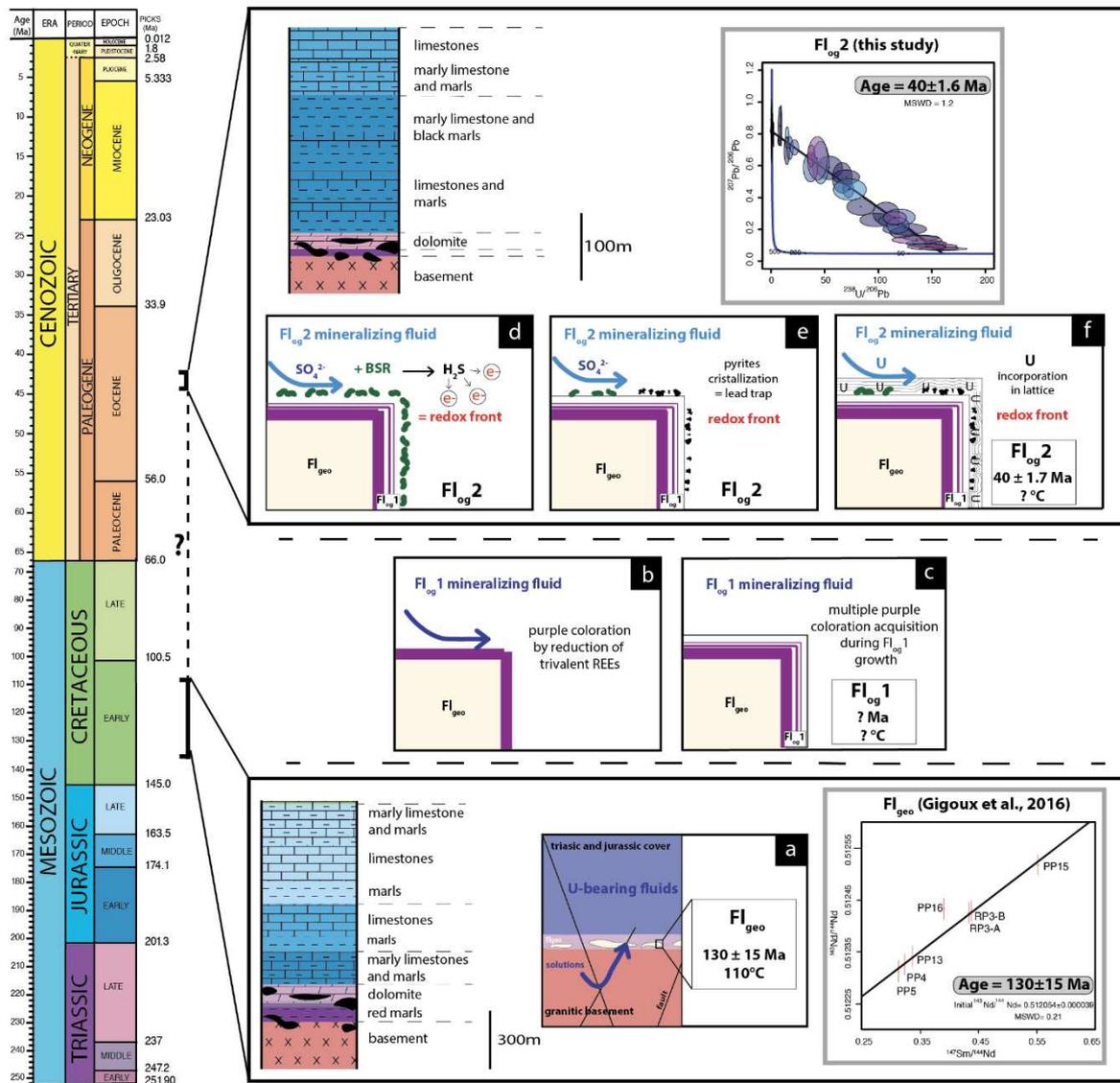


Figure 4.9 : Conceptual model of U incorporation in the fluorite lattice. (a) Uranium is leached by F-rich solutions flowing through the granitic basement and reaching  $Fl_{geo}$  in the basement–cover interface. (b) Formation of purple layers on the fluorite surface by F-bearing fluids. (c) Crystallization of  $Fl_{og1}$ . (d) A local redox front is generated by BSR. (e) S species react with Fe oxyhydroxides or dissolved Fe to form pyrite. (f) U is incorporated in  $Fl_{og2}$ .

The development of purple colorations in fluorite has long been recognized to be related to the vicinity of U-bearing minerals (*Chatagnon et al., 1982; Pi et al., 2007*). *Bill and Calas (1978)* proposed that the incorporation of  $\text{Eu}^{2+}$ , together with metallic calcium colloids formed by long-time irradiation, can cause purple colorations. *Chatagnon et al. (1982)* and later *Kempe et al. (2002)* show that such colorations have rather been caused by the reduction and stabilization of Tm and Ho in the divalent state under irradiation by the radioactive decay series of U. SR-XRF mapping focused on small well-defined purple growth bands (*Figure 4.10*) shows enrichment in U and Th. Because the width of such bands is sometimes less than  $10\ \mu\text{m}$ , we have discarded the hypothesis of a coloration acquired through internal alpha irradiation (*Dill and Weber, 2010; Pi et al., 2007; Vochten et al., 1977*). Moreover, it must be noted that such coloration is not developed in the U-bearing  $\text{Fl}_{0.2}$  layer (*Figures 4.5 and 4.6*). We rather suggest that coloration was acquired through external gamma irradiation. In the following section, we will further discuss the spatial distribution and retention of U and Pb as well as the reliability of the U–Pb geochronometer in fluorite.

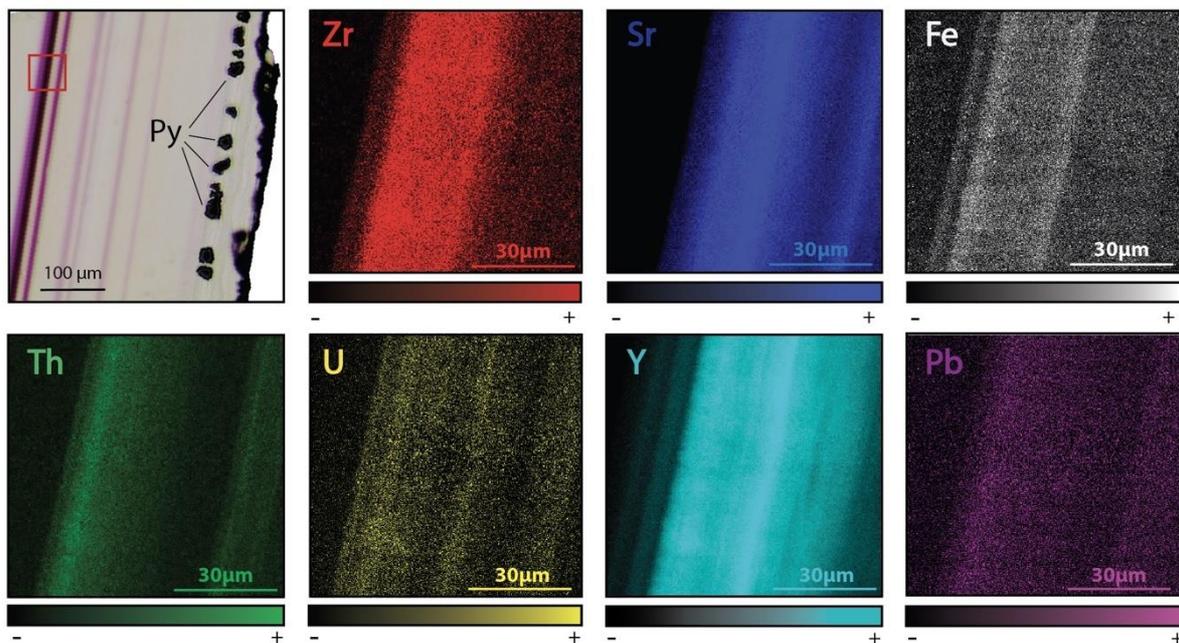


Figure 4.10: Transmitted plane-polarized light photography from PP18S7 and corresponding synchrotron X-ray fluorescence elemental maps. The area of the XRF scan is outlined by a red box on the photograph. Map dimensions are  $80 \times 80\ \mu\text{m}$ .

## 1.5.2 Fluorite U–Pb geochronology

### 1.5.2.1 Retention of U in fluorite

We further discuss potential alterations of the U–Pb geochronometer through (1) the development of fractures and cleavages, (2) dissolution and recrystallization, and (3) solid-state diffusion.

### 1. Fractures and cleavages.

Fluorite is well known to develop cleavages and fractures. Although cleavages are abundant in the core of the crystals ( $Fl_{geo}$ ), they are rare on the rims (*Figure 4.3c*). Scarce fractures crosscutting  $Fl_{og2}$  were observed, causing the oxidation of pyrite (*Figure 4.3e*). Adjacent pyrite crystals being unaffected, these fractures only generated local alterations and were consequently avoided in LA-ICP-MS analyses (*Figure 4.3d*).

### 2. Dissolution and recrystallization.

Dissolution and re-precipitation of fluorite in hydrothermal deposits are common (*Burisch et al., 2017*). In Pierre-Perthuis, some crystals show irregular surfaces, demonstrating that a late fluid event was able to slightly dissolve fluorite. These corroded crystals were not selected for LA-ICP-MS analyses. In the other crystals, the preservation of pyrite crystals, the internal fibrous texture of fluorite, and the perfect geometric relationship between  $Fl_{geo}$  and  $Fl_{og}$  (*Figures 4.3d and e*) demonstrate that  $Fl_{og2}$  was not dissolved and recrystallized.

### 3. Solid-state diffusion.

*Cherniak et al. (2001)* determined the diffusion rates of Sr, Y and REE in natural fluorite and concluded that no significant diffusion ( $< 100 \mu\text{m}$ ) should occur at temperatures below  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . *Bosze and Rakovan (2002)*, however, document diffuse boundaries between REE sectoral zoning in fluorite, interpreted as resulting from the diffusion of these elements over a distance of  $200\text{--}300 \mu\text{m}$ . In Pierre-Perthuis, the preservation of ca.  $10 \mu\text{m}$  thick violet bands with sharp terminations demonstrates the absence of significant REE diffusion (*Kempe et al., 2002*). SR-XRF mapping also shows the preservation of Sr, Y, Th, Pb and U-rich bands of a thickness of ca.  $10 \mu\text{m}$  (*Figure 4.6*), providing evidence for the absence of solid-state diffusion of these elements in our samples. Although the crystallization temperature of  $Fl_{og2}$  is unknown due to the absence of fluid inclusions, a maximum temperature of  $100^\circ\text{C}$  is speculated based (1) on the fluid inclusion homogenization temperature ranging from  $80$  to  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  for  $Fl_{geo}$  at Pierre-Perthuis (*Gigoux et al., 2016*), (2)  $\delta^{34}\text{S}$  values of pyrite suggesting BSR and (3) the fact that the paleotemperatures reached by the Assise de Chitry Fm in the area were low during the Cenozoic period (*Barbarand et al., 2013; Gigoux et al., 2016*). We thus conclude that U and Pb did not diffuse within  $Fl_{og2}$ .

#### 1.5.2.2 In situ LA-ICP-MS U–Pb dating

The uranium concentration in fluorite is highly variable (*Piccione et al., 2019; Walter et al., 2018; Wolff et al., 2016*) and is often insufficient for U–Pb dating (*Piccione et al., 2019*). In the Pierre-Perthuis fluorite ore, the geodic fluorite  $Fl_{geo}$ , dated at  $130 \pm 15 \text{ Ma}$  by Sm–Nd (*Gigoux et al., 2015*), could not

have been tested for U–Pb geochronology because it contains no U. Likewise, Fl<sub>og</sub>1 is not amenable to U–Pb dating. The first fluorite generation, Fleuh, precipitated during the dissolution of the host dolomite rock and therefore contains too many carbonate impurities that cannot be excluded from sampling in LA-ICP-MS.

Compared to U–Pb geochronology of other common Pb-bearing minerals such as calcite (e.g., *Roberts et al., 2020*), fluorite U–Pb geochronology presents some additional analytical challenges. Laser-induced damage in fluorite has been extensively studied (*De Bonis et al., 2014; Jia et al., 2005; Rafique et al., 2012; Reichling et al., 1994*). Due to thermal stress and shock waves, large fractures and the ejection of solid fragments commonly occur during the first laser shots (*Gogoll et al., 1996; Johansen et al., 1995*). A 7 s pre-ablation, excluded from data used for U–Pb age calculation, helps in getting more stable ablation rates.

Ablation quality depends on numerous factors including laser parameters (wavelength, fluence and repetition rate) and intrinsic crystallographic features like orientation, chemical impurities, fluid inclusions or defects (*Gogoll et al., 1996*). Therefore, ablation rate and quality may largely vary from one natural fluorite crystal to another.

Variations in ablation rates (crater depth to crater diameter) may generate variable downhole fractionation (DF). To minimize DF, a low laser fluence (typically 1 J cm<sup>-2</sup>) and a large diameter are generally preferred (*Mangenot et al., 2018*). However, a fluence of at least 6 J cm<sup>-2</sup> was required to ablate Fl<sub>og</sub>2. Optical profilometry measurements of ablation pits in Fl<sub>og</sub>2 reveal variable laser crater aspect ratios (see *Figure 4.A1* for measured crater depths by optical profilometry). The total crater depths, including the material excluded for analysis during the 7 s pre-ablation, vary from 103 to 145 µm in Pierre-Perthuis fluorite samples and is ca. 210 µm for the HK13 fluorite (see *Table A5*). To correct for DF, a matrix-match primary RM can be used if laser ablation generates similar crater aspect ratios between the reference material and unknown samples (*Elisha et al., 2020; Guillong et al., 2020*). Such a matrix-match RM is not yet available for fluorite U–Pb geochronology (*Piccione et al., 2019*). However, even with the use of such an RM, DF correction may turn out to be incorrect because of variable crater aspect ratios in fluorite. Further research is needed to improve the precision and accuracy of fluorite U–Pb geochronology through the systematic comparison of LA-ICP-MS crater aspect ratios in fluorite samples of known ages. In addition to DF, other sources of elemental fractionation should also be investigated, such as the influence of the chemical composition of the aerosol (*Sylvester, 2008*). *Piccione et al. (2019)* reported comparable U–Pb ages acquired on fluorite and associated nacrite, suggesting that this effect may not introduce a significant bias.

### 1.5.3 U–Pb age significance and wider considerations regarding radiometric dating of ore deposits

In the absence of elemental fractionation correction against a fluorite RM, the age of the last generation of fluorite in Pierre-Perthuis ore ( $Fl_{og2}$ ),  $40.0 \pm 1.7$  Ma, may be overestimated or underestimated. Considering an age offset of 20 % as an extreme case (*Guillong et al., 2020*), this age estimate still significantly differs from the Sm–Nd age of  $130 \pm 15$  Ma (*Gigoux et al., 2015*) for the prior geodic fluorite crystals  $Fl_{geo}$ .

*Bergerat (1984)* proposed an N–S compressive stress field during the Eocene through microstructural analysis in the studied area, interpreted as the consequence of the Pyrenean compression. Evidence of late Eocene brittle deformation and associated fluid flows is also found in the eastern Paris Basin, ca. 150km northeast of Pierre-Perthuis, where calcite-cementing hydraulic breccias were dated at  $43 \pm 1$  Ma (*Brigaud et al., 2020; Pagel et al., 2018*). Volcanic activity in the northern part of the French Massif central has been reported by *Bellon et al. (1974)* and *Lefort and Agarwal (2002)* during this period about 80–120 km southeast of the study area. In conclusion, a local compressive stress field related to the propagation of N–S Pyrenean compression in the intraplate domain may have generated fluid flows and the crystallization of  $Fl_{og2}$ . In Pierre-Perthuis, the geodic fluorite crystals  $Fl_{geo}$  yield an Sm–Nd age of  $130 \pm 15$  Ma (*Gigoux et al., 2015*). Here, we show that later fluid flows took place during the Cenozoic period, recorded as rims overlaying  $Fl_{geo}$ . Hence, at least two mineralizing events occur during a time period of ca. 90 Myr. In some ore deposits, the fluorite Sm–Nd system is the only available geochronometer. However, errorchrons and imprecise ages may result. In such cases, U–Pb geochronology of authigenic phases with elevated common Pb such as calcite (*Rasbury and Cole, 2009*), hematite (*Walter et al., 2018*), chalcedony (*Nuriel et al., 2011*) or nacrite (*Piccione et al., 2019*) offers new perspectives to gain knowledge on the successive chronology of mineralizing fluid flows. In Pierre-Perthuis, however, as in some other F–Ba deposits, these minerals are absent. A late Eocene age estimate for the last fluorite-mineralizing event reveals that the ore formation is polygenic. Fluorite was deposited during several successive fluid flows induced by the reactivation of faults affecting the granitic basement. Small-scale radiometric dating of single growth bands in authigenic phases makes it possible to determine the chronology of these multiple crystallization events. Future research should be conducted to test the U–Pb geochronometer in fluorite crystals dated by Sm–Nd and other direct ((U–Th–Sm)/He) or indirect methods.

## 1.6. Conclusion

We have explored the U–Pb geochronometer in fluorite. In the Pierre-Perthuis F–Ba deposit, U was found in the most external rim of fluorite crystals. SR-XRF mapping demonstrates the preservation and retention of micrometer-thick zonation in the U concentration in fluorite. Petrographic observations coupled to induced fission tracks and SR-XRF mapping show that U is incorporated in the fluorite crystal lattice by elemental substitution. The incorporation of U is related to bacterial sulfate reduction, evidenced by globular pyrite inclusions. Relying on careful and detailed petrography, we show that such growth bands can be dated by U–Pb geochronology. The Tera–Wasserburg lower intercept yields an age of  $40.0 \pm 1.7$  Ma, not corrected for matrix-related elemental fractionation. This age estimate corresponds to the last minor fluorite-mineralizing event. Since the crystal cores were previously dated at  $130 \pm 15$  Ma by Sm–Nd, at least two episodes of fluid flow occurred during ca. 90 Myr. Future research should be conducted to correct for  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  fractionation during LA-ICP-MS analysis in fluorite through the definition of a fluorite reference material.

## 1.7. Appendix A

### A1 Uranium concentration measured by counted fission tracks

The range of latent track lengths of fission particles depends on the density of materials; the correction factor between two matrixes is given by *Enkelmann et al. (2005)*. The latent fission-track lengths corresponding to the combined ranges of the light (Lt) and heavy (Hv) nuclide ejected in opposite directions from the fission of  $^{235}\text{U}$  after capture of a thermal neutron (*Jonckheere, 2003*) have been simulated by SRIM® software (*Ziegler et al., 2010*). The numerical values for the mass and energy of these nuclides are taken from Kahn and *Forgue (1967)*; the glass standard reference CN5 density is from *De Corte et al. (1998)*, and all data and simulation results are summarized in *Table 4.A1*.

(a) Projectiles	Z	$M_A$ (amu)	$E_0$ (MeV)
Hv (Xe)	54	138.1	69.6
Lt (Sr)	38	95.34	100.1
(b) Matrices	Formula	d (g.cm3)	
Glass CN5	$\text{SiO}_2$	2.45	
Fluorite	$\text{CaF}_2$	3.18	
(c) Simulations	Range Hv ( $\mu\text{m}$ )	Range Lt ( $\mu\text{m}$ )	[2R] ( $\mu\text{m}$ )
Glass CN5	10.5	14.7	25.2
Fluorite	9.5	12.9	22.4
(d) Correction factor	$d_{\text{Glass CN5}}/d_{\text{Fluorite}}$	$[\text{2R}]_{\text{Glass CN5}}/[\text{2R}]_{\text{Fluorite}}$	$F_{\text{corr}}$
Glass CN5/Fluorite	0.770	1.125	0.866

Table 4.A1 : Data used to calculate the correction factor for U concentration in fluorite using induced fission-track mapping in SRIM® software. (a) Mass ( $M_A$ ) and energy ( $E_0$ ) of heavy (Hv) and light (Lt) nuclides produced by the fission of  $^{235}\text{U}$ . (b) The formula and

density (d) of the two simulated materials. (c) The latent track lengths (2R) obtained by adding the simulated range lengths of both nuclides. (d) Uranium concentration correction factor ( $F_{corr}$ ) calculated for fluorite with glass standard material (Enkelmann et al., 2005).

Sample	zone	counted fission tracks	area ( $\mu\text{m}^2$ )	U concentration (ppm)	U concentration corrected ( $F_{corr}$ )	U average concentration /sample (ppm)
CORNING CN5	-	131	$10^4$	12.17	-	-
PP1802-1	1	57	3000	18	16	16
	2	57		18	16	
	3	54		17	15	
	4	63		20	17	
	5	62		20	17	
	6	58		19	16	
	7	52		17	14	
	8	60		19	17	
PP1802-2	1	67	2500	26	23	25
	2	70		27	24	
	3	76		30	26	
	4	85		33	29	
	5	76		30	26	
PP1802-4	1	56	1500	38	33	26
	1 (rim)	22		15	13	
	2	58		39	34	
	2 (rim)	31		21	18	
	3	47		32	28	
	3 (rim)	25		17	15	
	4	86		58	50	
	4 (rim)	22		15	13	
	5	63		43	37	
5 (rim)	29	20	17			
PP1801-2	1	36	3000	13	11	7
	2	28		10	8	
	3	26		9	8	
	4	13		5	4	
	5	22		8	7	
	6	25		9	8	
	7	33		11	10	
	8	13		5	4	
CORNING CN5	-	94	$10^4$	12.17	-	-

Table 4.A2 : Fission-track analytical results. Counted areas are distributed along  $F_{log2}$  on different samples. The correcting factor employed for U concentration calculation on each sample depends on the counted area and followed a bracketing method (thanks to the two CN5 standards certified at 12.17 ppm).

A2 Estimation of the penetration depth of SR-XRF

Element	X-ray line, (in keV)	CaF <sub>2</sub> , information depth, (in μm)
S	2.3	5.5
Ca	3.691	20
Fe	6.403	18
Y	14.957	189
Sr	14.164	162
Zr	15.774	220
U	13.613	145
Pb	10.549	70
Th	12.966	126

Table 4.A3 : Information depth estimation (μm) and measured X-ray line (keV) of the SR-XRF method in fluorite for each element.

A3 LA-ICP-MS U–Pb dating parameters

Laboratory and Sample Preparation	
Laboratory name	Géosciences Paris Sud (GEOPS). Université Paris-Saclay. Orsay. France
Sample type/mineral	Fluorite
Sample preparation	Fluorite crystals mounted in epoxy resin
Imaging	Optical microscopy using transmitted light
Laser ablation system	
Make. Model and type	193nm ArF (Teledyne Photon Machines)
Ablation cell	HelEx
Laser wavelength (nm)	193 m
Pulse width (ns)	5 ns
Fluence (J.cm <sup>-2</sup> )	6.25 J.cm <sup>-2</sup>
Repetition rate (Hz)	10 Hz
Pre-ablation	each spot during 7 s
Ablation duration (secs)	30 s
Spot size (mm)	150 μm
Sampling mode / pattern	Static spot ablation
Carrier gas	He
Cell carrier gas flow (l.min <sup>-1</sup> )	Helium Lage volume: 0.5 l.min <sup>-1</sup> Inner cup: 0.375 l.min <sup>-1</sup>
ICPMS instrument	
ICPMS instrument Make. Model & type	ThermoScientific Element XR
Sample introduction	Ablation aerosol
RF power (W)	1175 W
Make-up gas flow in ablation funnel (l.min <sup>-1</sup> )	Ar=0.950 to 1 l.min <sup>-1</sup>
Detection system	Ion counter
Masses measured	206. 207. 208. 232. 238
Average gas background (cps) 2019-12-19	12 for 206. 10 for 207. 26 for 208. 0.1 for 232. 0 for 238
Average gas background (cps) 2019-12-20	20 for 206. 17 for 207. 53 for 208. 0.1 for 232. 0 for 238
Integration time per peak (ms)	10 ms for <sup>208</sup> Pb. <sup>232</sup> Th. <sup>238</sup> U. of 30 ms for <sup>206</sup> Pb and of 40 ms for <sup>207</sup> Pb by 70 runs

Total integration time per reading (secs)	0.1 s
IC Dead time (ns)	30 ns
Signal strength at ICPMS tuned conditions	Th/U=1.02 248ThO/ <sup>232</sup> Th below 0.3%
<b>Data Processing</b>	
Data acquisition	Fully automated mode overnight in sequences of 399 analysis maximum
Gas blank	30 s background. 30 s sample ablation and 30 s washout
Calibration strategy	NIST614 for Pb-Pb. calcite WC-1 for U-Pb. secondary reference materials: calcite Duff Brown Tank (DBT). calcite breccia AUG-B6 and fluorite HK13
Reference Material info	WC-1 age: 254.4±6.4 Ma (Roberts et al., 2017). Duff Brown Tank age: 64±0.7 Ma (Hill et al., 2016). Calcite breccia AUG-B6 age: 43±1 Ma (Pagel et al., 2018) and fluorite HK13 age: 290±10 Ma (Wolff et al., 2016)
Data processing package used / Correction	lolyte to calculate uncertainties. no down-hole fractionation correction
Mass discrimination	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb normalization to NIST614. <sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U normalization to WC-1
Common-Pb correction. composition and uncertainty	No common-Pb correction applied
Uncertainty level & propagation	Ages in the data table are quoted at 2sigma (2σ) absolute. uncertainty propagation by quadratic addition
Quality control / Validation 2019-12-19	Measurements of WC-1 age = 167.04 ± 3.7 Ma. Duff Brown Tank (DBT) age = 63.75 ± 2.2 Ma. AUG-B6 age = 40.7 ± 1.6 Ma and NIST614 were done along with samples throughout the analytical session
Quality control / Validation 2019-12-20	Measurements of WC-1 age = 148.02 ± 2.3 Ma. Duff Brown Tank (DBT) age = 64.57 ± 2.9 Ma. AUG-B6 age = 44.45 ± 2.0 Ma. "HK13" fluorite was dated at 285.9 ± 29.3 [30.9] Ma and NIST614 were done along with samples throughout the analytical session

Table 4.A4 : Data for fluorite LA-ICP-MS U-Pb analysis at University Paris-Saclay, GEOPS laboratory.

#### A4 Depth and diameter of laser craters

3D images of laser craters have been acquired with an optical profilometer 3D Contour GT-X (Bruker Corp., Billerica, MA, USA) in VSI (vertical shift interference) mode at GeePs laboratory, Université Paris-Saclay. This instrument produces 3D images of a surface and also depth profiles on chosen axes thanks to Vision® analysis software (VISIONx Inc., Pointe Claire, Quebec, Canada). The VSI mode is based on white light vertical scanning interferometry, with measurable topography up to 1 mm and a vertical resolution of 3 nm. Lateral resolution measurements are a function of the objective magnification (× 50 magnification was used for this study), giving a lateral resolution of 0.2 μm.

Sample	Total depth, including pre-ablation (µm)	volume (µm <sup>3</sup> )
PPVi2_#13	130	574842
PPVi2_#19	116	675090
PPVi2_#24	145	818605
PPVi2_#25	105	626830
Average	124	673842
PPVi5_#1	140	875287
PPVi5_#2	140	912850
PPVi5_#3	120	834602
PPVi5_#8	125	757431
Average	131	845043
PP1802_#6	103	524342
PP1802_#9	110	507250
PP1802_#11	122	549564
PP1802_#12	132	621271
Average	117	550607
PP15_#3	105	249329
PP15_#9	110	329296
PP15_#14	110	360308
PP15_#15	130	451288
Average	114	347555
HK13#1#5	210	N.D.

Table 4.A5: Statistical analysis of crater depths induced by laser ablation for U–Pb dating by an optical profilometer. The total crater depths and volumes include the 7 s pre-ablation (N.D. – not determined).

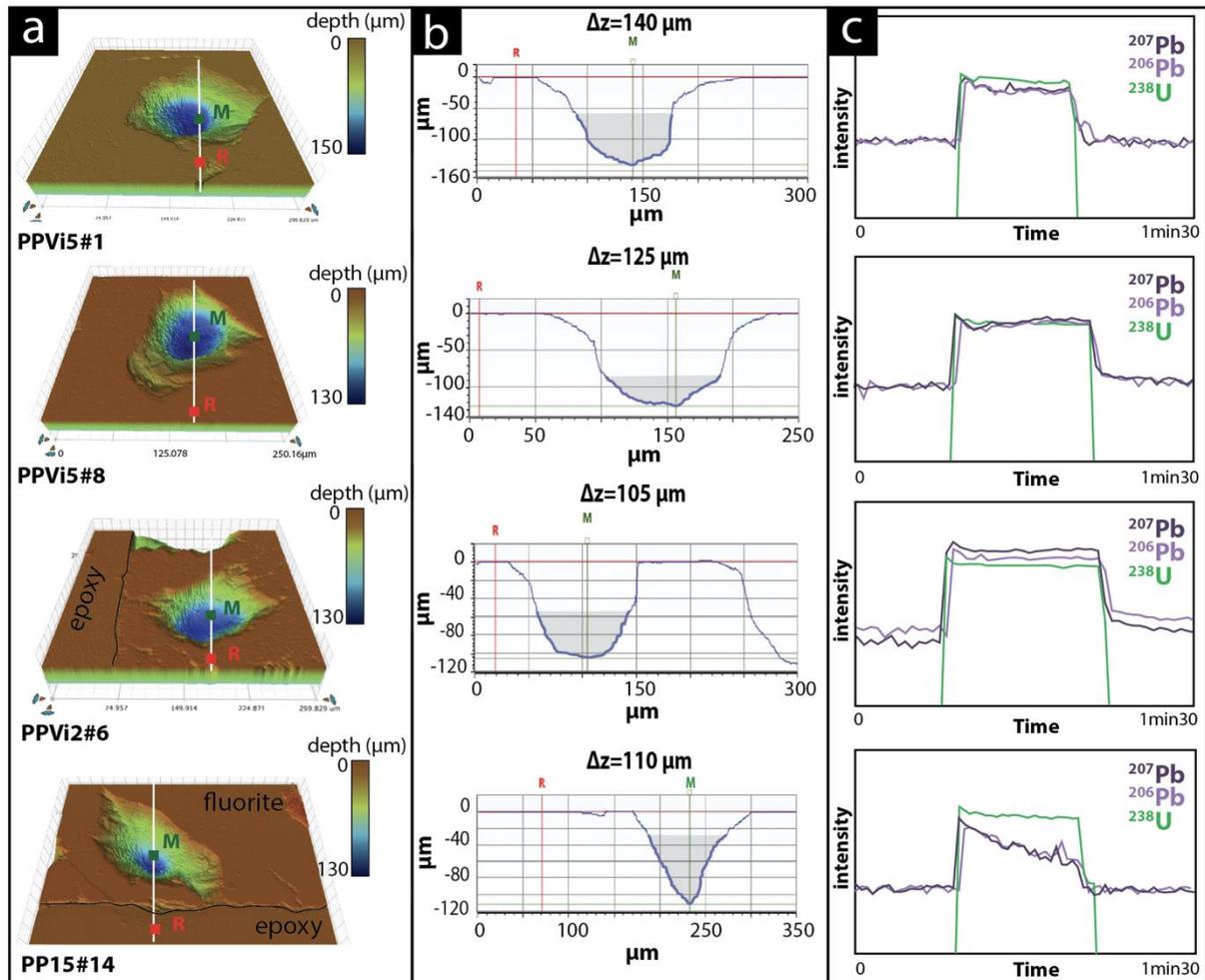


Figure 4.A1: Various crater aspects induced by laser ablation on different fluorite sample (a) 3D surface images of craters reconstructed by an optical profilometer. (b) Corresponding 2D axial section with the measurement of crater depth thanks to two markers: R (the average value of the planar surface around the crater) and M (the deepest point in the crater) expressed as  $\Delta z$  ( $\mu\text{m}$ ); illustrated in grey is the volume below a crater diameter of  $85 \mu\text{m}$ . (c) The corresponding LA-ICP-MS signal intensity of  $^{238}\text{U}$ ,  $^{206}\text{Pb}$  and  $^{207}\text{Pb}$  during the laser ablation. Analyses PPVi5 no. 8, PPVi5 no. 1 and PPVi2 no. 6 were included in the Tera-Wasserburg diagrams, while PP15 no. 14 is an example of an analysis discarded due to variable  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ .

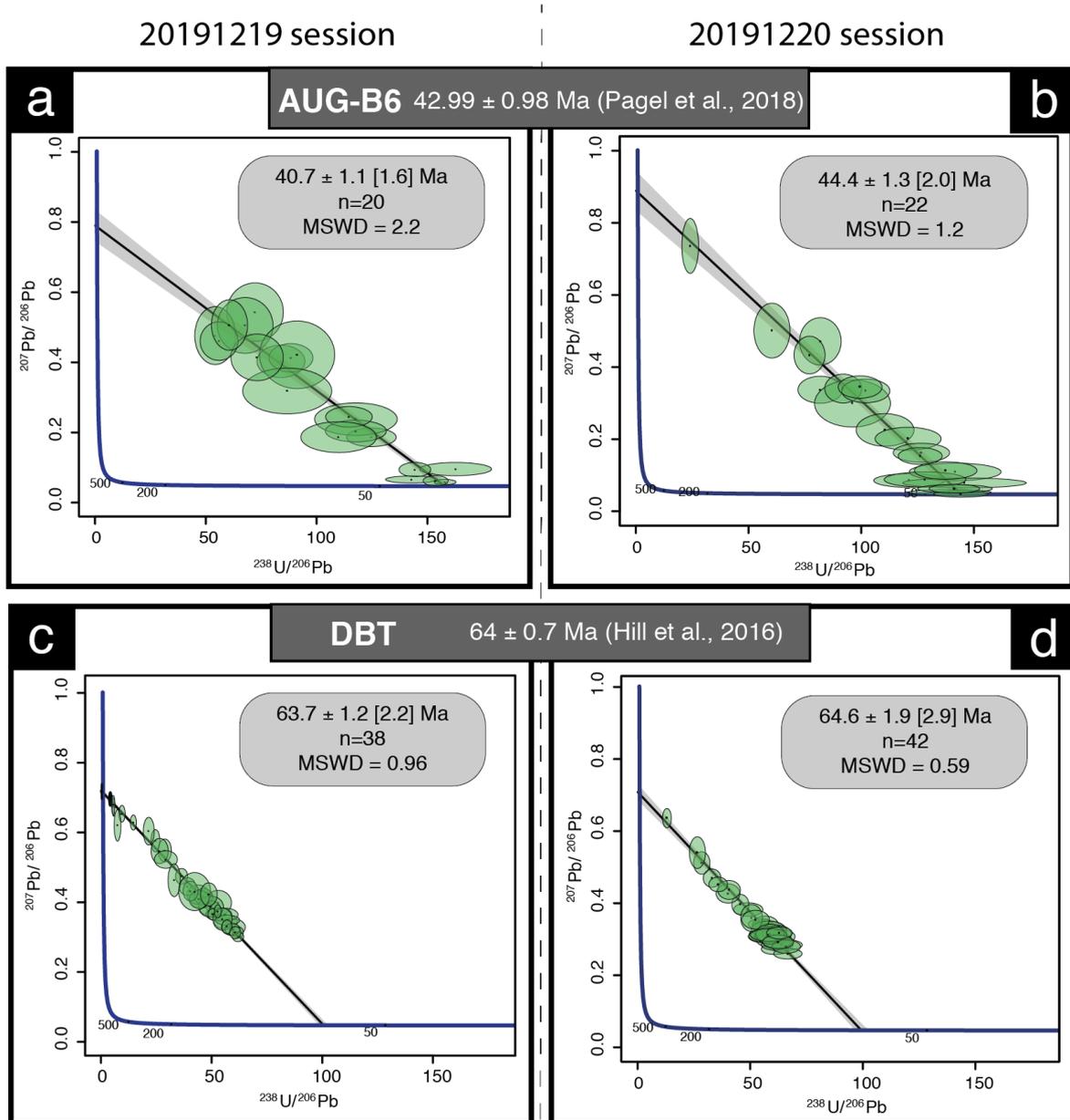


Figure 4.A2 : Tera–Wasserburg diagrams of secondary calcite reference materials. (a, b) Tera–Wasserburg diagrams displaying corrected ages for the calcite of the Gondrecourt graben AUG-B6 measured during the two analytical sessions. (c, d) Tera–Wasserburg diagram displaying the Duff Brown Tank corrected ages measured during the two analytical sessions.

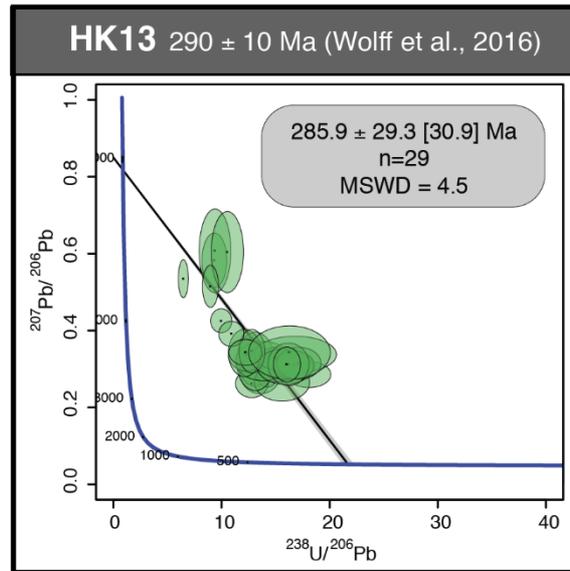


Figure 4.A3: Tera–Wasserburg diagrams of secondary fluorite reference materials; HK13 fluorite dated at  $290 \pm 10$  Ma by Wolff et al. (2016).

#### A5 Petrographic observations

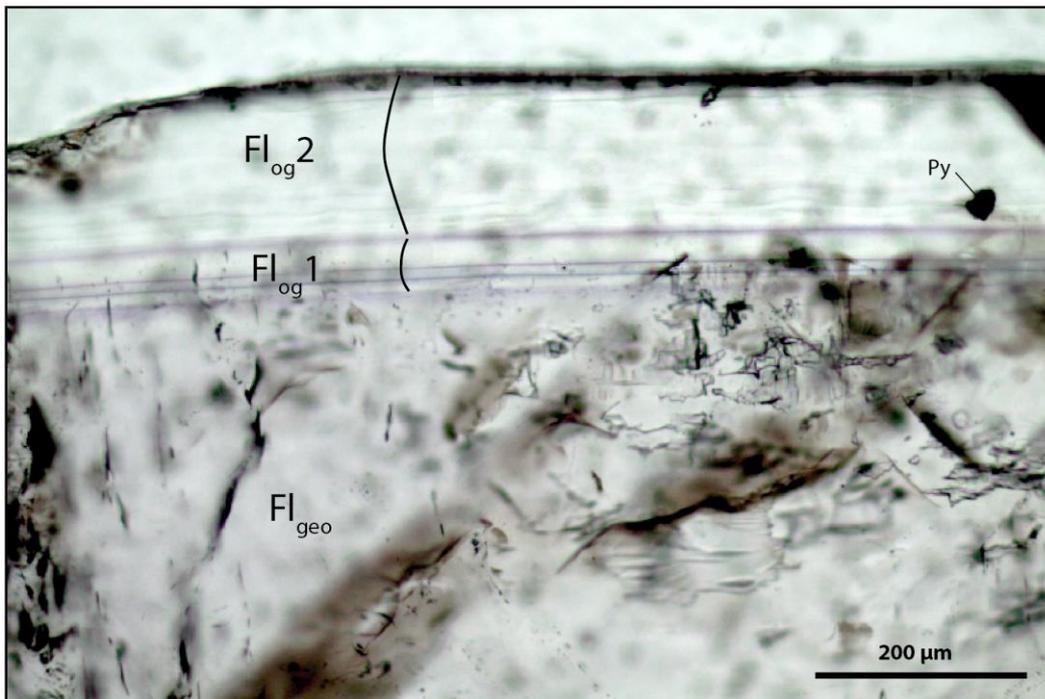


Figure 4.A4: Microphotography of the fluorite stages from the Pierre-Perthuis ore showing the contrast in fluid inclusion concentrations between  $Fl_{geo}$  and  $Fl_{og}$ . Py: pyrite.

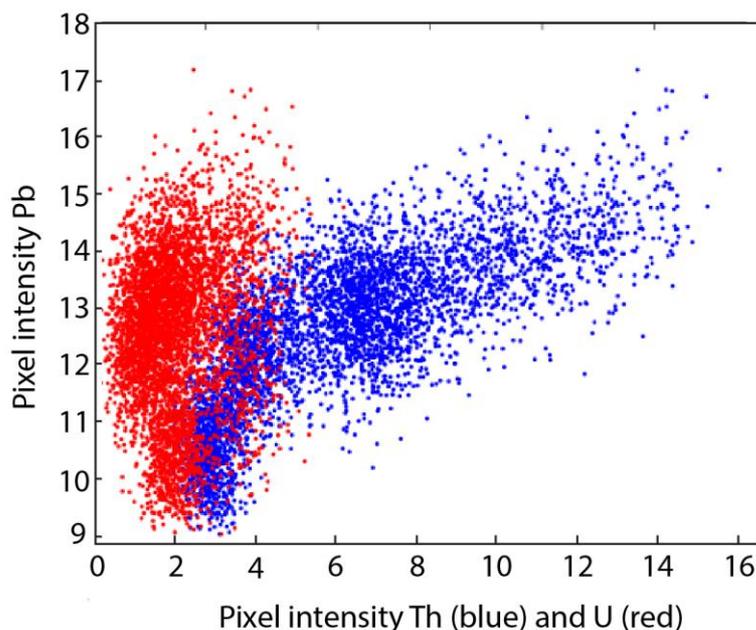


Figure 4.A5 : Scatter plot of Pb as a function of Th (blue) and U (red) in pixel intensities, corresponding to the scanned area illustrated in Figure 4.6.

**Code availability.** The MATLAB (r) code developed in-house and used for SR-XRF elemental mapping is specific to the software and hardware environment of the Nanoscopium beamline of SOLEIL in order to optimize it for on-line fast data treatment during experiments. As such, this software is not intended to be publicly available. However, there are freewares, such as the PyMCA software, which can be applied to data treatment a posteriori (we also applied PyMCA for some a posteriori data treatment tasks).

**Data availability.** All data are included in the paper and in the Supplement.

**Supplement.** The supplement related to this article is available online at: <https://doi.org/10.5194/gchron-3-199-2021-supplement>.

**Author contributions.** JN and CB were involved in the preparation of the fluorite samples for SEM observations, SR-XRF and induced fission-track mapping. AS directed the elemental mapping experiments on the Nanoscopium beamline at synchrotron SOLEIL and supervised SR-XRF data interpretation. ABO carried out the measurements by 3D optical profilometry at the Group of Electrical Engineering Paris (GeePs) laboratory. JB, BB and MP were involved in fieldwork, data interpretation and the improvement of the paper. LL and TB participated in every step of the study and prepared the paper.

**Competing interests.** The authors declare that they have no conflict of interest.

**Acknowledgements.** The authors acknowledge SOLEIL for the provision of synchrotron radiation facilities and thank Kadda Medjoubi for assistance in using the Nanoscopium beamline. The authors would like to thank Kadda Medjoubi for support and the scientific discussions during SR-XRF experiments on the Nanoscopium beamline at SOLEIL. We acknowledge Nordine Bouden and Johan Villeneuve for the acquisition of sulfur stable isotope ratios by SIMS at the CRPG. We would like to thank Frederic Haurine for his assistance during the acquisition of the U–Pb analyzes performed on the LA-ICP-MS, which is part of the PANOPLY platform (GEOPS-LSCE). Portions of this research were carried out at the SOLEIL synchrotron radiation laboratory, a national user facility operated by CEA and CNRS (Proposal number: 20190188). This research was partly funded by TelluS Program CESSUR “Connaissance et Technologie du Sous-Sol pour son Exploitation et Usage Durable” of CNRS/INSU. Reinhard Wolff is warmly thanked for sharing fluorite sample HK13. This paper greatly benefited from the detailed reviews of István Dunkl, Troy Rasbury, associate editor Axel Schmitt and editor Klaus Mezger.

**Financial support.** This research has been supported by the TelluS Program CESSUR “Connaissance et Technologie du Sous-Sol pour son Exploitation et Usage Durable” of CNRS/INSU.

Review statement. This paper was edited by Axel Schmitt and reviewed by Troy Rasbury and István Dunkl.

## 2. Données complémentaires

À la suite du succès de l'utilisation de cette méthode sur les cristaux de fluorite de Pierre-Perthuis, d'autres questions ont été soulevées :

- Ce nouvel évènement minéralisateur d'âge Éocène responsable de la mise en place de cette bande de fluorite tardive à Pierre-Perthuis est-il détectable sur un autre gisement situé à la bordure nord-ouest du Massif du Morvan ?
- Cette méthodologie est-elle applicable à d'autres minéralisations de fluorite avec le même succès ?
- La mise en place des gisements à F-Ba du Massif du Morvan est-elle continue du dépôt des sédiments triasiques (environ 200 Ma) à l'Éocène (40 Ma) ? Ou ponctuelle avec deux évènements majeurs seulement ?
- La datation de cette surcroissance externe de fluorite à Pierre-Perthuis est-elle le témoin d'un évènement géodynamique à plus grande échelle dans le bassin de Paris ? À l'échelle ouest européenne ?

### 2.1 Analyses U-Pb des cristaux de fluorite à la Carrière de l'Émeraude

La méthodologie utilisée sur les cristaux de fluorite de Pierre-Perthuis a été appliquée à ceux provenant du site de la carrière de l'Émeraude à Chitry-les-mines. La datation de ces cristaux est apparue prometteuse tant ils présentaient des caractéristiques pétrographiques similaires avec les cristaux analysés de Pierre-Perthuis.

Les analyses ont été menées sur des cristaux de fluorite géodique ( $Fl_{geo}$ ) ainsi que sur des cristaux de fluorite en surcroissance ( $Fl_{og}$ ) en suivant le protocole exposé dans la première partie de ce chapitre dans l'article paru dans *Geochronology*.

Trente points d'analyse ont été effectués sur l'échantillon EM6 (*Figure 4.11a*) et 80 ablations laser ont été programmées sur l'échantillon EM8 et ses générations de fluorite en surcroissance (*Figure 4.11b*).

### 2.2 Résultats et discussion

Contrairement aux échantillons de Pierre-Perthuis, les analyses effectuées à la carrière de l'Émeraude montrent de plus grandes incertitudes sur les rapports  $^{238}U/^{206}Pb$  et  $^{207}Pb/^{206}Pb$ . Ainsi, le tri réalisé sur les rapports présentant des incertitudes supérieures à 20% a entraîné l'élimination de 80% des données sur la fluorite géodique (24 sur 30) et de 85% des données sur la fluorite de surcroissance externe (68 sur 80). Deux isochrones ont néanmoins été obtenues grâce au logiciel IsoplotR (*Figure 4.11*).

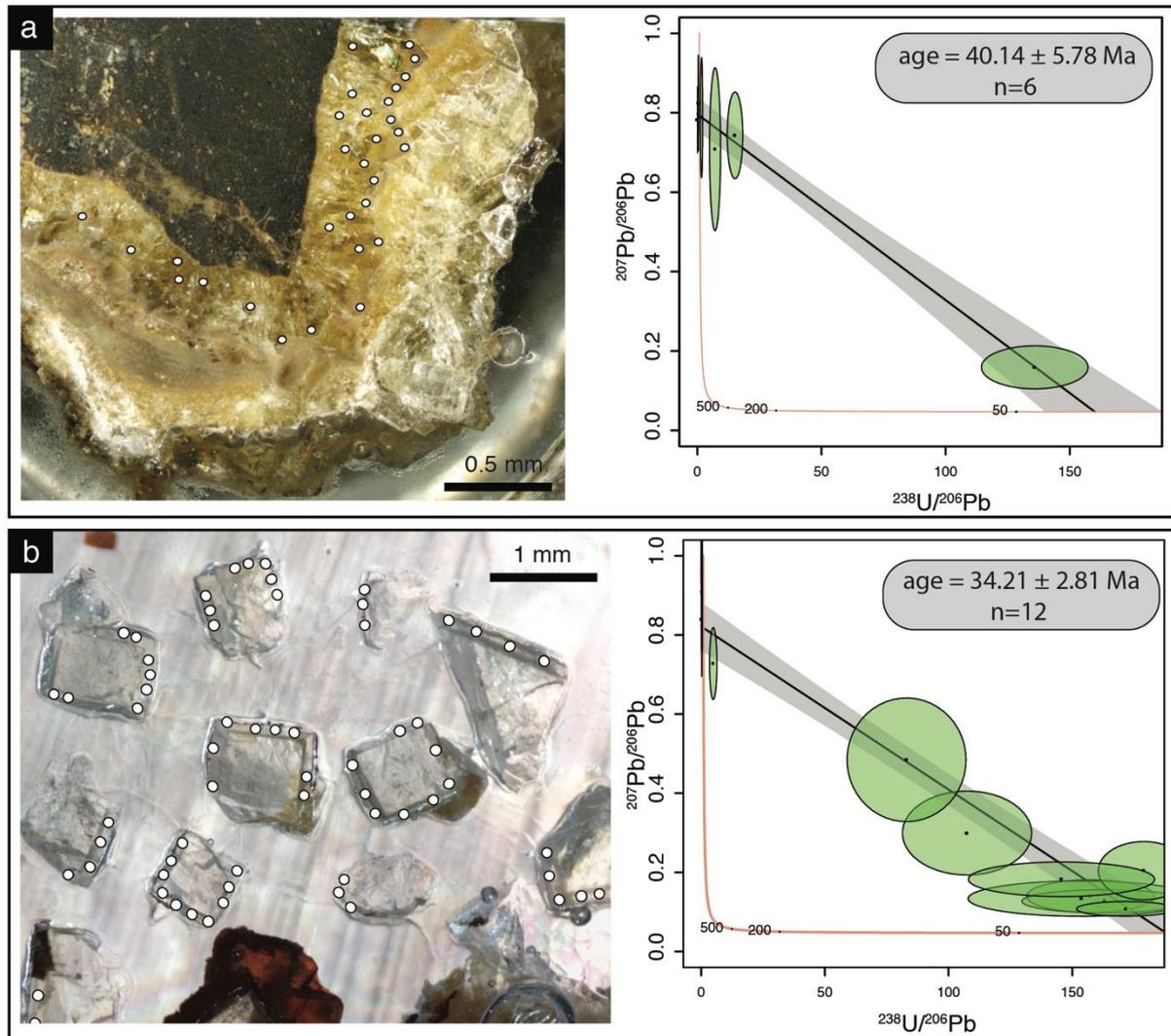


Figure 4.11 : Diagrammes Tera-Wasserburg obtenus à la carrière de l'Émeraude sur (a) la fluorite géodique  $Fl_{geo}$  et (b) la fluorite de surcroissance ( $Fl_{org}$ ).

L'âge obtenu sur la fluorite géodique est de  $40.14 \pm 5.78$  Ma (Figure 4.11.a). Cependant cet âge obtenu par la régression linéaire sur le diagramme Tera-Wasserburg n'est défini que grâce à un seul point proche de la concordia. En effet, les cinq autres restants sont extrêmement proches du pôle de plomb dit commun. Cela indique de l'incertitude est relativement importante et surtout le manque de données alignées sur cette droite de régression n'inspire pas une grande confiance dans l'âge obtenu.

L'âge obtenu sur la fluorite de surcroissance à la carrière de l'Émeraude est de  $34.21 \pm 2.81$  Ma (Figure 4.11.b). Malgré la quantité de données éliminées due à de trop grandes incertitudes, la régression linéaire pour cette génération de fluorite présente l'avantage d'être contrainte fortement par les deux tiers des valeurs restantes. En effet, six analyses présentent des rapports  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  variant de 80 à 190 et sont situées proches de la concordia.

Ces données montrent, malgré l'absence de matériau de référence propre à la matrice de la fluorite dont les conséquences ont déjà été discutées précédemment (cf 1.5.2 et 1.5.3), un âge à nouveau bien différent de celui obtenu par *Gigoux et al. (2015)*. Comme pour les échantillons de Pierre-Perthuis, la génération de fluorite de surcroissance à la carrière de l'Émeraude se rapproche d'un événement beaucoup plus récent pendant l'Éocène. L'âge obtenu sur la fluorite de surcroissance ne tombe cependant pas exactement dans l'intervalle de celui obtenu précédemment à Pierre-Perthuis ( $40.0 \pm 1.7$  Ma, *Lenoir et al., 2021*) même en prenant l'incertitude analytique.

### 3. Intérêts de la datation U-Pb sur fluorite

#### 3.1 Dilution isotopique versus ablation laser

Jusqu'à maintenant la datation directe de la fluorite n'était rendue possible que par analyse par dissolution chimique et dilution isotopique liée à la spectrométrie de masse (*Chesley et al., 1991 ; Galindo et al., 1994 ; Halliday et al., 1990, 1991 ; Menuge et al., 1997 ; Munoz et al., 2005*). Les limites que présentent la méthode Sm-Nd (cf Chapitre 1) et le développement fulgurant ces dernières années de la datation U-Pb sur calcite ont largement motivés les essais entrepris pour l'application de ce géochronomètre à la fluorite.

La quantité de matériel à analyser pour obtenir un âge était un des arguments les plus limitants concernant la méthode de datation Sm-Nd pour la fluorite avec un gramme nécessaire par échantillon. La préparation des échantillons par dissolution et dilution isotopique est également contraignant avec notamment la réalisation d'un protocole en salle blanche demandant un temps de préparation conséquent pour éviter toutes contaminations. Par ailleurs, l'utilisation de divers cristaux pour établir une isochrone avec une dispersion des rapports Sm-Nd suffisant était un des points critiques de l'application de cette méthode. En effet, la fluorite présentant souvent de nombreuses bandes de croissance avec des épaisseurs allant de quelques micromètres à plusieurs centaines (particulièrement visibles en cathodoluminescence), n'apparaît que peu propice à des méthodes de dilution à l'échelle d'un cristal parfois centimétrique (*Bosze et Rakovan, 2002*).

À ce titre, la simplicité et la rapidité du protocole pour la préparation des échantillons est un argument de poids concernant l'intérêt de ce nouveau géochronomètre puisque l'utilisation de cristaux brutes infra-millimétriques simplement polis suffit à réaliser l'analyse par LA-ICP-MS.

### 3.2 Prérequis

Cependant, l'utilisation de cette méthode nécessite tout de même le respect d'un certain nombre de critères pour permettre la datation d'une génération de fluorite qui peuvent être limitants.

Dans un premier temps évidemment, la fluorite doit contenir une certaine concentration en uranium. À ce titre, la répartition de l'uranium dans la matrice minérale est un aspect fondamental qui a motivé l'analyse à très grande résolution de la répartition de ces éléments dans la fluorite. À notre connaissance, seules deux études ont été publiées à ce jour concernant l'utilisation de la microanalyse par fluorescence X au synchrotron pour quantifier les éléments traces dans la fluorite naturelle (*Bosze and Rakovan, 2002 ; Bühn et al., 2003*). La première (*Bosze and Rakovan, 2002*) était limitée à la quantification et à la distribution des éléments de terres rares à une résolution spatiale de 5 µm. Dans la deuxième étude (*Bühn et al., 2003*), la fluorescence X synchrotron (SXRF) a été réalisée à une plus grande résolution spatiale de 20 µm pour quantifier Sr, Y, Ba et les éléments de terres rares le long de transects 1D. Aucune de ces deux études n'a évalué les questions scientifiques abordées dans ce chapitre. Il faut noter que d'autres études ont été publiées sur l'utilisation du rayonnement synchrotron pour examiner les cristaux de fluorite synthétiques (*Catlow et al., 1984 ; Ofuchi et al., 2000 ; Wang et al., 2011*). De plus, la fluorite n'est pas reconnue pour être un minéral très enrichi en uranium ce qui peut être en premier lieu le facteur limitant pour sa datation par méthode U-Pb.

À l'inverse, une trop grande quantité de plomb « commun » dans la matrice minérale rend l'échantillon de fluorite indatable. En effet, lors de sa cristallisation les ions  $Pb^{2+}$  peuvent se substituer aux ions  $Ca^{2+}$  et provoquent l'enrichissement préférentiel en plomb dans la fluorite lors de la fermeture du système isotopique. Les rapports  $^{238}U/^{206}Pb$  seront alors trop faibles et ne permettront pas de définir dans la projection Tera-Wasserburg un âge satisfaisant pour la génération échantillonnée.

La variabilité des rapports U/Pb au sein du cristal est un facteur déterminant pour la lecture des données U-Pb. En effet, puisque la projection Tera-Wasserburg permet l'interprétation des données par la régression linéaire entre les différentes analyses, celle-ci n'est précise que dans le cas où les rapports U/Pb sont variables au sein d'un cristal ou de cristaux co-génétiques.

## Conclusion

La datation de la fluorite par le géochronomètre U-Pb apparaît comme prometteuse et facilement mise en application. Cependant il est bon de savoir que de nombreux paramètres sont déterminants pour la databilité des échantillons et la présence seule d'uranium n'est malheureusement pas suffisante. L'incorporation de l'uranium dans la matrice est un enjeu majeur qui peut être imagé assez facilement avec des méthodes comme la cartographie par les traces de fission induites.

La datation U-Pb par ablation laser nécessite une normalisation par rapport à un matériau de référence dépendant de la matrice minérale pour corriger le fractionnement élémentaire provoqué par l'ablation laser qui n'a à ce jour par encore été déterminé. Ainsi, il est possible que des âges U-Pb soient biaisés puisqu'il existe des effets de matrice entre des matériaux de différentes compositions. Cette étude présente pour la première fois, une réelle discussion sur le potentiel de datation que présente la fluorite par la méthode U-Pb.

Cependant, malgré l'incertitude liée au fractionnement élémentaire, cette étude met en évidence pour la première fois le caractère polyphasé de la mise en place de gisements à F-Ba localisé à l'interface socle-couverture de la bordure nord-ouest du Massif du Morvan. L'âge Éocène obtenu souligne la manifestation d'un évènement de circulation de fluide relativement récent qui n'avait à ce jour pas été déterminé dans le Massif central.



# Partie III

**Sources et interactions fluide-roche à  
l'origine des gisements à F-Ba**





## Chapitre 5

**Influence majeure des roches crustales  
profondes dans les dépôts à F-Ba**





## Chapitre 5 : Influence majeure des roches crustales profondes dans les dépôts à F-Ba

Contraindre la géochimie des fluides minéralisateurs est indispensable pour déterminer les sources des fluides et préciser les modèles métallogéniques. La présence d'inclusions fluides dans les minéraux tels que le quartz, la calcite, la fluorite est un témoin inestimable qui peut nous permettre de déterminer de façon directe les paramètres physico-chimiques des fluides datant parfois de plusieurs millions d'années. Ce Chapitre 5 se concentre sur l'identification des sources des fluides à l'origine des minéralisations à F-Ba avec l'exemple de deux gisements de fluorite, le premier à Pierre-Perthuis et le second à La Collancelle. Une panoplie d'analyses géochimiques (microthermométrie,  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta\text{D}$ , analyses des cations et anions majeurs,  $\delta^{37}\text{Cl}$ ) a été utilisée exclusivement sur les inclusions fluides pour déterminer le plus précisément possible la composition chimique du ou des fluides parents. La composition de ces fluides vieux de plusieurs millions d'années (*Gigoux et al., 2015* ; Chapitre 4) a permis de proposer un modèle métallogénique concernant les sources et conditions de dépôt. Enfin, ces données ont été comparées à des données issues de la littérature scientifique concernant les eaux interstitielles actuelles profondes s'écoulant dans les aquifères triasiques et jurassiques du bassin de Paris et du graben du Rhin et permettront de discuter de l'évolution paléo-hydrologique des fluides ainsi que du potentiel minéralisateur de ces eaux. Ces résultats sont présentés sous forme d'un article scientifique prêt à être soumis dans la revue *Mineralium Deposita*.



## Introduction

Les sources des fluides, leurs natures et leurs conditions de dépôt sont les facteurs majeurs contrôlant la nature des minerais.

Les objectifs de cette étude multi méthodes sont :

- d'apporter des contraintes fortes sur les sources des fluides à l'origine des minéralisations de fluorite liés à la discordance à Pierre-Perthuis et à La Collancelle grâce à l'analyse directe des compositions isotopiques des fluides piégés en inclusions,
- de définir l'importance des contributions des interactions fluide-roche grâce à l'utilisation de traceurs géochimiques et isotopiques,
- de déterminer au cours du temps l'évolution du système minéralisateur, depuis le (ou les) paléo fluides piégé(s) en inclusions jusqu'aux eaux interstitielles actuelles du BP,
- de mettre en évidence le potentiel minéralisateur des eaux souterraines profondes actuelles qui s'écoulent dans l'aquifère du Trias de la bordure sud-est du BP,
- de proposer un modèle métallogénique robuste précisant les paramètres physico-chimiques des fluides et leurs conditions de dépôt,
- de répondre au défi analytique que représente la quantification de la teneur en chlore à partir de l'extraction d'inclusions fluides de fluorite notamment dû à la quantité minimale de chlore pour une analyse et donc la grande quantité d'échantillon disponible requise.

Ce travail est le fruit d'une collaboration avec plusieurs laboratoires pour l'acquisition des données et l'interprétation des résultats obtenus : Diana Chourio-Camacho – Mines ParisTech – Universités PSL et Gaël Monvoisin – GEOPS – Université Paris-Saclay (préparation des solutions par méthode crush-leach, quantification des anions et cations par absorption atomique et chromatographie ionique), Pierre Agrinier et Gérard Bardoux – IPGP – Université de Paris (isotopie du chlore par spectrométrie de masse), Thomas Rigaudier – CRPG – Université de Lorraine (isotopie de l'oxygène et de l'hydrogène de l'eau des inclusions fluides par méthode de micro-équilibre et spectrométrie de masse) et Romain Millot et Thibault Conte – BRGM (quantification des anions et cations majeurs par chromatographie ionique et ICP-MS).



## ARTICLE 2:

# From granite hydrothermal alteration to stratabound fluorite-barite mineralization in the south of the Paris Basin

*Ready for submission to Mineralium Deposita*

Louise Lenoir<sup>1\*</sup>, Thomas Blaise<sup>1\*</sup>, Diana Chourio-Camacho<sup>2</sup>, Antonin Richard<sup>3</sup> Alexandre Tarantola<sup>3</sup>, Pierre Agrinier<sup>4</sup>, Thomas Rigaudier<sup>5</sup>, Gaël Monvoisin<sup>1</sup>, Gérard Bardoux<sup>4</sup>, Benjamin Brigaud<sup>1</sup>, Jocelyn Barbarand<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Université Paris-Saclay, CNRS, GEOPS, 91405, Orsay, France

<sup>2</sup>Université PSL, MINES ParisTech, Centre de Géosciences, 77300, Fontainebleau, France

<sup>3</sup>Université de Lorraine, CNRS, GeoRessources Laboratory, B.P. 70239, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

<sup>4</sup> Université de Paris, Institut de Physique du Globe de Paris, CNRS, 75005 Paris, France

<sup>5</sup>Université de Lorraine, Centre de Recherche Pétrographiques et Géochimiques, UMR 7358 CNRS, France

## Résumé

Les circulations de fluides sont couramment invoquées pour expliquer la formation de gisements économiques à l'interface entre la couverture sédimentaire et le socle. Cependant, la discrimination de l'origine, de la température et des voies de circulation de fluides vieux de plusieurs millions d'années reste un défi pour reconstruire l'histoire diagénétique et thermique de ces dépôts et des roches environnantes. Dans cet article, nous discutons de la composition chimique et isotopique des inclusions fluides dans la fluorite des gisements stratiformes à F-Ba du sud du Bassin de Paris. Une des générations de fluorite de ce gisement s'est formé à des températures minimales de 70 à 110 °C, supérieures à la température de 60 °C des roches sédimentaires triasiques hôtes pendant la période de minéralisation. La salinité est de l'ordre de 12 % en poids, CaCl<sub>2</sub> étant le principal sel dissous. La composition des isotopes stables de l'oxygène et de l'hydrogène dans les inclusions fluides est proche de la ligne des eaux météoriques mondiales, ce qui contredit apparemment les valeurs de salinité.  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{D}$  sont

cohérents avec la composition isotopique de l'eau météorique contemporaine. Puisque les observations pétrographiques montrent qu'une grande partie des inclusions fluides ont décrépit, il est proposé que l'eau météorique récente s'est infiltrée dans les cristaux par les fractures et a été piégée dans les cavités appauvries. Le remplacement partiel des inclusions fluides primaires par de l'eau météorique récente peut avoir été favorisé par la fracturation naturelle par gel-dégel des échantillons d'affleurement. Des analyses de lixiviation en vrac des inclusions fluides ont néanmoins été effectuées, car les concentrations relatives des principaux ions dissous ne sont pas affectées par l'ajout d'eau météorique. Les rapports molaires Cl/Br sont significativement inférieurs à la valeur attendue de l'eau de mer, indiquant l'implication d'une saumure dont l'origine peut être de l'eau de mer évaporée. Les valeurs de  $\delta^{37}\text{Cl}$  d'environ -2 ‰ suggèrent que cette saumure a subi un fractionnement isotopique, peut-être par l'interaction avec les schistes liasiques sus-jacents. La composition Na-Ca-Cl des inclusions fluides est au premier ordre contrôlée par les réactions d'albitisation en profondeur dans les roches felsiques. La géothermométrie Na/K donne des températures de l'ordre de 150-250 °C, bien plus élevées que les températures de piégeage minimal des inclusions fluides, ce qui montre que l'équilibre chimique a été atteint à plusieurs kilomètres sous les couches stratoïdes minéralisées. Au fur et à mesure de leur libération, les fluides ascendants ont subi une baisse de température ainsi qu'une possible dilution due au mélange avec les eaux interstitielles, provoquant la précipitation massive de fluorite et de baryte. Les compositions chimiques et isotopiques des inclusions fluides dans la fluorite sont similaires à celles des eaux interstitielles contemporaines des aquifères situés à l'interface socle/sédiments dans le Bassin de Paris, ainsi que dans le graben du Rhin. Elles semblent être plus préservées des processus de dilution par les eaux météoriques que les eaux interstitielles d'aquifères plus superficiels comme les calcaires jurassiques. Les gisements de F-Ba liés à la discordance dans le sud du Bassin de Paris constituent donc un excellent exemple de minéralisations générées par l'expulsion d'eaux thermales qui ont lessivé la biotite et le feldspath dans un socle granitoïde fracturé. Nos recherches soulignent également que les compositions en oxygène et en hydrogène des inclusions fluides doivent être interprétées avec une grande prudence, surtout lorsqu'elle est obtenue à partir d'échantillons d'affleurement.

## Abstract

We provide new constraints for the fluid flow system at the origin of two F-Ba deposits located at the northern edge of the French Massif central (FMC). We used microthermometry, isotope ratios ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{37}\text{Cl}$ ) and cation and anion composition of fluid inclusions in fluorite crystals. Cl/Br molar ratios (212-521) indicate the involvement of a brine, whose origin may correspond to evaporated seawater from the Triassic compatible with supratidal dolomitic facies preserved nearby. The Na-Ca-Cl composition of fluid inclusions is first controlled by hydrothermal alteration of the Variscan basement from these brines (quartz dissolution, chloritization of biotite and albitization of Ca-plagioclase). The initial NaCl-rich brine evolves towards a  $\text{CaCl}_2$ -Si-F-Ba-rich brine. Na/K geothermometry in fluorite fluid inclusions gives temperatures in the range of 150-250 °C which shows that chemical equilibrium was reached several kilometers below the surface. This demonstrates the gravity-driven penetration of bittern brines through the fractured basement and the ensuing vertical movements to reach back up to the surface. The fluorite generation studied in this work crystallized at minimum temperatures of 70 to 110 °C, 10-40 °C warmer than the host Triassic dolomitic rocks. Expelled during Early Cretaceous tectonic events, ascending brines experienced a drop in pressure and temperature, together with possible dilution due to mixing with the  $\text{SO}_4$ -rich pore waters of the sedimentary rocks, causing massive precipitation of silica, then fluorite and barite. Our research also highlights that the oxygen and hydrogen composition of fluid inclusions should be interpreted with great caution, especially when obtained from fragile minerals (fluorite) from outcrop samples.

**Keywords:** strata-bound F-Ba deposit, fluid inclusion geochemistry, chlorine isotope, granite hydrothermal alteration, Paris Basin

## Acknowledgments

The authors acknowledge S. Fernando for providing crush-leach solutions of fluorite and R. Millot, S. Andrieu and T. Conte from BRGM (Bureau des Ressources Géologiques et Minières) for technical advice on ICP-MS. This work was supported by the Paris Ile-de-France Region – DIM “Matériaux anciens et patrimoniaux”

## Statements and Declarations

### Conflict of interest and funding

The authors declare that they have no conflict of interest.

### **Author contributions**

All authors contributed to the study conception and design. Antonin Richard, Diana Chourio-Camacho and Gaël Monvoisin were involved in the crush-leach analysis. Pierre Agrinier and Gérard Bardoux directed the stable chlorine isotopes quantification. Thomas Rigaudier supervised the fluid inclusions oxygen and hydrogen stable isotope composition measurements. Antonin Richard and Alexandre Tarantola were involved in data interpretation and the improvement of the paper. The first draft of the manuscript was written by Louise Lenoir and Thomas Blaise and all authors read, commented on previous versions of the manuscript and approved the final version.

## 1. Introduction

In Western Europe, the interface between the Variscan basement and the Mesozoic sedimentary cover hosts a large diversity of ore deposits of economically attractive elements such as U, Pb, Zn, Cu, Au, Bi, F and Ba. Fluorite-barite mineralization formed either basement-hosted veins (*Baatartsogt 2007; Cardellach 1990; De Graaf 2019; Dill and Weber 2010; Fourcade et al. 2002; Galindo 1994; Munoz et al. 1999; Walter et al. 2018*) or strata-bound deposits (*Boiron et al. 2010; Gigoux et al. 2016; Sizaret 2003*). Among these deposits, fluorite barite mineralizations are well developed on the northern edge of the French Massif central. World-class deposits hosted in Late Triassic rocks have been long identified at the interface between the Paris Basin and the Variscan basement (*Soulé de Lafont and Lhégu, 1980; Gigoux et al., 2016*). Models for these ore formations are diverse including a syn-sedimentary precipitation or late hydrothermal origin.

On the northern edge of the French Massif central (FMC), fluorite and barite stratabound mineralizations have long been recognized as world-class deposits (*Gigoux et al. 2016; Soulé de Lafont and Lhégu 1980*). Massive fluorite deposits are hosted in Late Triassic rocks lying unconformably over Paleozoic granitic rocks. A syn-sedimentary origin was first proposed (*Boirat and Touray 1980; Davaine 1980; Soulé de Lafont and Lhégu 1980*). Two elements however went against this hypothesis: temperatures of mineralizing fluids and the age of crystallization. *Nigon (1988) and Gigoux et al. (2016)* documented minimal trapping temperatures of fluid inclusions in fluorite in the range of 80-100 °C. Sm-Nd ages on geodic fluorite (*Gigoux et al. 2015*) are consistent with fluorite precipitation during the Early Cretaceous period, therefore refuting the syn-sedimentary origin. Driving mechanisms for mineralization still remain unclear as well as the origins of heat, fluids and elements.

*Gigoux et al. (2016)* highlighted a thermal disequilibrium between mineralizing fluids and the host sedimentary rocks of about 40 °C during the deposition period (*Uriarte 1997*). This hydrothermal activity has also recently been documented in the central and eastern parts of the Paris Basin (*Brigaud et al. 2020; Manganot et al. 2017*), recording upward fluid migration along deeply rooted faults. Results and discussion on fluid origin from, *Boiron et al. (2002), Cathelineau et al. (2012) and Gigoux et al. (2016)* suggested that precipitation resulted from the mixing of diluted fresh waters with dense sedimentary brines percolating downwards through the crystalline basement. Such a mixing process has been evidenced in many F-Ba-Pb-Zn-Cu stratabound and vein deposits in Western Europe (e.g., *Baatartsogt et al. 2007; de Graaf et al. 2019; Fusswinkel et al. 2013; Trinkler et al. 2005*). Fluids generated at a deeper depth in the basement have also been suggested with the boiling of a single fluid (*Sizaret et al., 2009*). The depth and pressure-temperature reached by fluids flowing through the basement are therefore key parameters for the understanding of mineral deposition in veins and in stratabound layers. The use of Na/K geothermometry in fluid inclusions from fluorite crystals in veins from the south of the French

Massif Central, showed that fluid equilibrium was reached at a temperature of around 300 °C (*Deloule, 1982*), much higher than the precipitation temperature of 180 – 200 °C. Mineralizing fluids are then characterized by high salinities from 17 to 24 wt % of NaCl measured using fluid inclusions microthermometry in fluorite. Different mechanisms have been proposed to explain this chemistry. Using Cl/Br and Na/K ratios in fluorite, quartz or dolomite fluid inclusions, *De Graaf et al. (2019)* envisaged evaporation of seawater whereas *Banks et al. (2000)* and *Cathelineau et al. (2012)* considered evaporite dissolution. Interaction with basement rocks may also be considered, as the penetration depth of meteoric water in the basement can reach at least 10 km (*Diamond et al., 2018*). In such conditions, mineral hydration reactions can consume H<sub>2</sub>O and generate fluids (*Stober and Bucher, 2004*). Besides, the low  $\delta D$  values of fluids trapped in fluid inclusions in fluorite, relating to mineralizations developed in the northeastern and southeastern borders of the French Massif Central, were interpreted as showing that the fluids were of meteoric origin (*Munoz et al. 1999; Sizaret et al. 2004, 2009*). Cl/Br ratios and chlorine stable isotope compositions in fluid inclusions can efficiently discriminate fluid origins (e.g., *Richard et al. 2011*) but so far, such data is scarce in F-Ba strata-bound and vein deposits from the borders of the French Massif Central. The little available data comes from *Boiron et al. (2002)* in the northwestern part of the French Massif Central where the high Cl content in fluid inclusions from fluorite crystals, together with Cl/Br ratios being lower than the average seawater value, were interpreted as resulting from seawater evaporation during the Late Triassic to Early Jurassic (*Boiron et al., 2002*).

In the present study, we continue the works of *Gigoux et al. (2015, 2016)* by characterizing of the chemical and isotopic compositions of fluid trapped in fluid inclusions in fluorite coming from two massive strata-bound F-Ba deposits in the Morvan massif. In particular, we focus on the origin of dissolved chlorine through the measurements of major dissolved ions and  $\delta^{37}\text{Cl}$  composition in fluid inclusions. Our main objectives are to (1) identify the origin of mineralizing fluids, (2) determine the temperature at which water-rock interaction occurred, (3) clarify the sources of involved chemical elements (F, Ba, Si, S...) and the mechanisms of mass transfer and mineral precipitation.

We also compare the physical, chemical and isotopic characteristics of paleo-fluids trapped as fluorite fluid inclusions with present-day pore waters in the deep aquifers of the Paris Basin and the Rhine graben located just above the Paleozoic basement. From this comparison, we further discuss fluid connections and mixing between the basement and deep sedimentary reservoirs.

## 2. Geological context

Mesozoic sedimentary rocks of the south-eastern part of the intracratonic Paris Basin overlie unconformably Paleozoic rocks outcropping in the Morvan Massif (*Lardeaux et al. 2014; Vialette 1973*). This massif constitutes the northern edge of the French Massif Central and was structured during the Variscan orogeny. It is mainly composed of granitic, metamorphic and volcano-sedimentary units emplaced during the early and late Carboniferous (*Figure 5.1, Lardeaux et al. 2014; Vialette 1973*). The two fluorite mineralizations studied in this work are located in the north-western part of the Morvan Massif (*Figure 5.1*). Both are hosted in the late Triassic "Assise de Chitry" Formation, just above the crystalline basement. This Carnian-Norian (235-208 Ma) sedimentary unit was originally dolomitic, but has experienced significant dissolution and replacement by chalcedony, fluorite and barite (*Gigoux et al. 2016*).

The Pierre-Perthuis deposit is located in the northwestern part of the Morvan Massif and hosts the major French fluorite orebody estimated at 1.4 million tons of  $\text{CaF}_2$  (*De Launay 1913; Soulé de Lafont et Lhégu 1980*). The tonnage of this deposit is mainly distributed in the Assise de Chitry Formation and in the last decimeters of weathered granite below the unconformity, forming a stratabound deposit. The Pierre-Perthuis fluorite deposit is formed on top of a leucogranitic unit and located near a major regional normal fault (direction N-S), with an offset estimated at 100 m (*Soulé de Lafont et Lhégu 1980*).

Situated 35 km southeast of the Pierre-Perthuis near another N-S normal fault, the La Collancelle site consists of massive fluorite and barite crystals associated with minor sulphides (mainly galena and chalcopryite) in the Assise de Chitry Formation above Paleozoic rhyolitic rocks (*Scolari 1966*). La Collancelle is located (1) halfway between the Marigny-sur-Yonne (0.5 million tons of fluorite) and Egreuil (0.4 million tons of fluorite) strata-bound fluorite deposits (about 10 km) and (2) in the vicinity of the Chitry-les-mines district, known for lead and zinc exploitation during the fifteenth and sixteenth centuries (*Burnol and Lhégu 1957*). 30,000 tons of galena and sphalerite and tens of tons of silver were produced during the fifteenth and sixteenth centuries from the Chitry-les-mines district, (*Burnol and Lhégu 1957*).

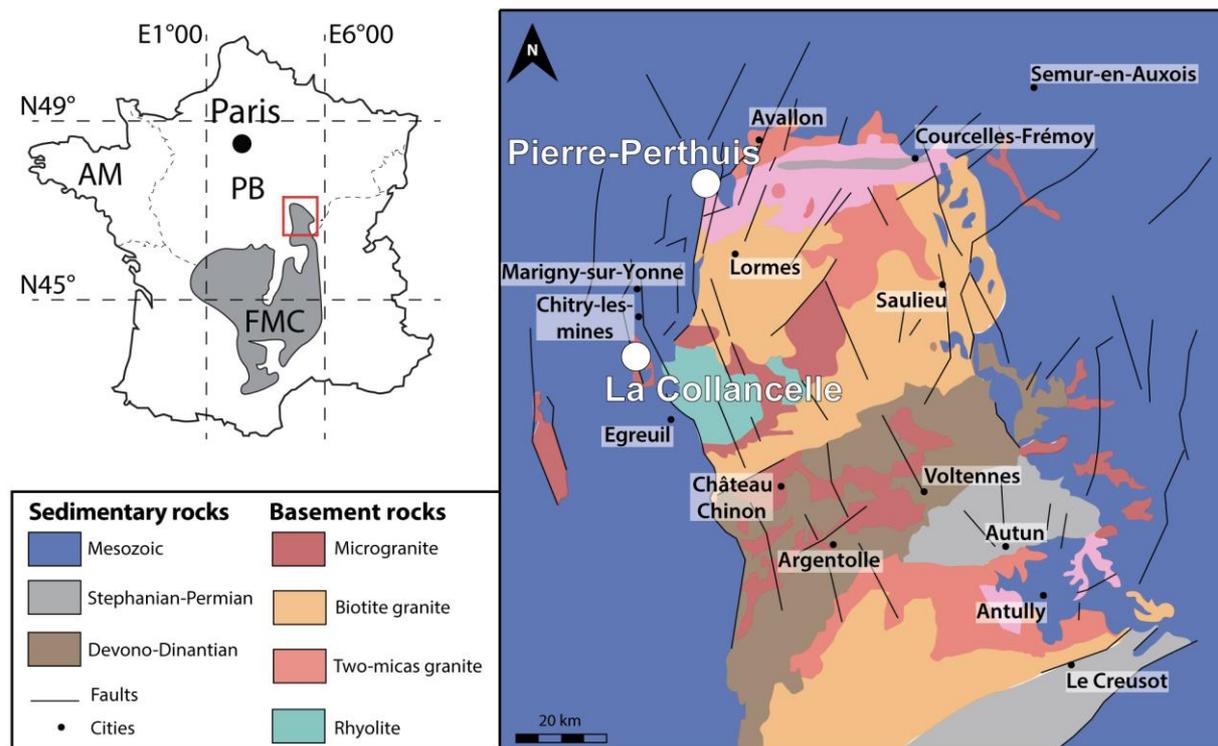


Figure 5.1: Geological map of the Morvan massif with the location of the fluorite deposits from Pierre-Perthuis and La Collancelle (modified according the 1:1 000 000 geological map, French Geological Survey). AM : Armorican Massif, FMC : French Massif Central, PB : Paris Basin

### 3. Material and methods

#### 3.1 Sampling strategy and fluid inclusion petrography

Centimetric fluorite crystals from Pierre-Perthuis and La Collancelle sites were selected. These crystals are rich in fluid inclusions and almost devoid of solid inclusions, except for some rare and small co-precipitated hematite that does not contribute to the bulk fluid characterization.

At Pierre-Perthuis, three areas were sampled: (1) Bois Dampierre, (2) Bois de l'Epenay and (3) La Roche Percée (Figure 5.2a). Sampling strategy in Pierre-Perthuis was based on petrographic observations by Gigoux *et al.*, (2016), completed by Lenoir *et al.* (2021), who documented three distinct fluorite generations. The first and last fluorite stages were not considered for this research because the crystals are too small (inframillimetric size) and devoid of fluid inclusions. Therefore, only the second fluorite stage dated at  $130 \pm 15$  Ma by Sm-Nd geochronology is considered here (Gigoux *et al.* 2016; Lenoir *et al.* 2021; Figure 5.2c, e). This stage is represented by cubic centimeters of yellow fluorite crystals, well-developed in the deposit in geodes and veins and thus allowing for sufficient sampling for the needs of this study (Gigoux *et al.* 2016).

At La Collancelle, massive F-Ba mineralizations are developed in large veins that were excavated during the construction of the Nivernais canal (*Figure 5.2b*). These fluorite crystals are similar to the ones from Pierre-Perthuis, with zonations marked by growth stages enriched by fluid inclusions of a milky aspect alternating with more limpid layers. All studied samples are presented in *Table 5.1*.

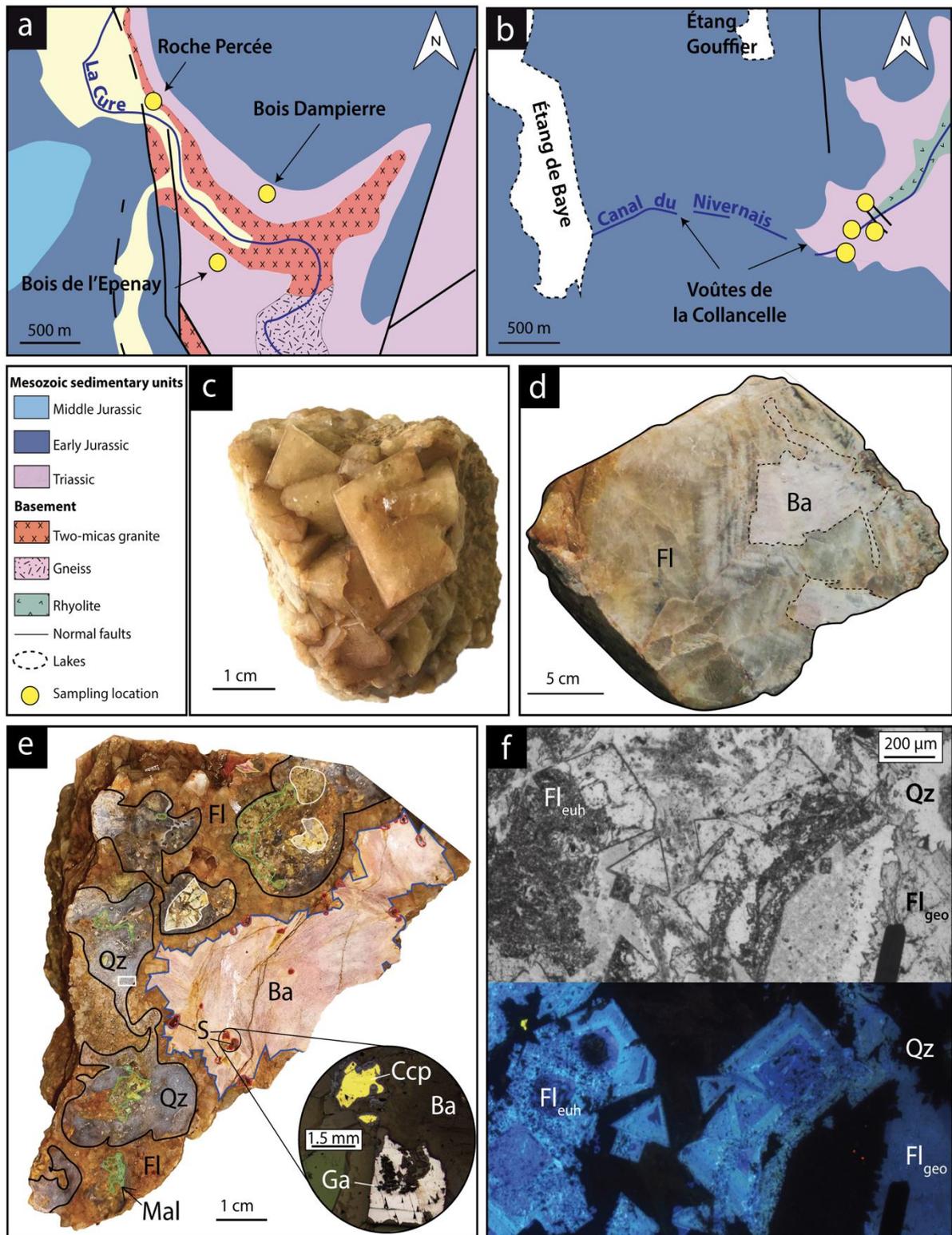


Figure 5.2 : Location of the mineralized outcrops at (a) Pierre-Perthus fluorite deposit and (b) La Collancelle fluorite site. (c) Cubic centimeters of geodic fluorite from Pierre-Perthus (Gigoux 2016, sample PP16). (d) Fluorite-barite sample from La Collancelle. (e) Mineralized sample from Pierre-Perthus. The silicified host rock (circled in black) contains clasts of the underlying altered granite (circled in white). The micro-photograph in reflected light at the bottom right is a magnification of small sulphide crystals included in barite. (f) Microphotographs in plane polarized light (top) and cathodoluminescence microscopy (bottom) illustrating two fluorite stages.  $Fl_{euh}$  is the first euhedral fluorite generation showing sector zoning and this was not considered in this study.  $Fl_{geo}$  is the second

fluorite generation, showing homogeneous and dull cathodoluminescence, corresponding to the geodic crystals illustrated in (c) and (e). Fl: fluorite; Ba: Barite; Qz: Quartz; Mal: Malachite; Ccp: Chalcopyrite; Ga: Galena

Deposit	Sample name	Location			Geochemical analyses			
		Geographic sector	Lat. X	Long. Y	major ions concentrations	$\delta^{18}\text{O}$ (‰V-SMOW)	$\delta\text{D}$ (‰V-SMOW)	$\delta^{37}\text{Cl}$ (‰SMOC)
Pierre-Perthuis	PP16	Roche Percée	47.437	3.784	X	X	X	X
	PP15	Bois de l'Epenay	47.431	3.786	X	-	-	-
	PP21	Roche Percée	47.437	3.784	X	-	-	-
	PP14	Roche Percée	47.437	3.784	-	-	-	X
	PPF1	Bois Dampierre	47.43	3.792	-	-	-	X
	PP19-3	Roche Percée	47.437	3.784	-	X	X	-
La Collancelle	COL19-1		47.169	3.652	X	X	X	X
	COL19-2		47.167	3.650	X	X	X	X
	COL19-3		47.169	3.652	X	-	-	X
	COL19-4	Tunnel de Breuilles	47.170	3.651	X	-	-	-
	COL19-5		47.170	3.651	X	-	-	-
	COL19-6		47.170	3.651	X	-	-	-
	COL19-SN		47.169	3.652	X	-	-	-

Table 5.1: Sample names, locations, methods and number of analyses that were applied in the present study

Twenty polished thin sections (30  $\mu\text{m}$ ) were prepared and observed using optical and cathodoluminescence microscopy. Fluid inclusions (FI) were described on ten polished thick sections (200  $\mu\text{m}$ ; 6 from Pierre-Perthuis and 4 from La Collancelle) using optical microscopy in plane polarized light.

### 3.2 Fluid inclusion microthermometry

Microthermometry was carried out on 10 double-polished 200- $\mu\text{m}$ -thick sections using a semi-automatic gas-flow heating-cooling Linkam MDS 600 stage adapted to a Leica DM2500 optical microscope. The stage was calibrated using two synthetic standards (supercritical  $\text{H}_2\text{O}$  and a  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ ). Applied corrections are documented in Appendix (Table 5.2). The composition of two-phase aqueous fluid inclusions (liquid and vapor) was approximated in the  $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  system because (1) three phase transitions were observed during low temperature experiments (Steele MacInnis et al. 2016) and (2) first ice melting temperature (apparent eutectic point) was measured from  $-54$  to  $-46$   $^\circ\text{C}$  (Yanatieva 1946). Total salinities ( $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$ ) are expressed as 'Sw<sub>t</sub>' in weight percent equivalent (wt.%)  $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$ , from the melting temperatures of hydrohalite and ice ( $T_{\text{m}_{\text{hh}}}$  and  $T_{\text{m}_{\text{ice}}}$ ) using the Excel<sup>®</sup> spreadsheet of Steele-MacInnis et al. (2011). The first apparent melting of a solid phase, assumed to be antarcticite, was difficult to observe and is given with a precision of  $\pm 2$   $^\circ\text{C}$ , estimated from repeated measures in the largest FI ( $T_{\text{e}}^*$ , Chi et al. 2021). The melting temperatures of hydrohalite ( $T_{\text{m}_{\text{hh}}}$ ) and ice ( $T_{\text{m}_{\text{ice}}}$ ) are reported with an accuracy of 1 and 0.1  $^\circ\text{C}$  respectively, and the homogenization temperatures

(Th) are  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Each fluid inclusion was measured twice. Data that cannot be replicated was excluded. The few fluid inclusions belonging to the same plane having variable liquid-vapor ratios were excluded and considered as evidence of post-trapping deformation (stretching, leakage) or necking-down (Goldstein and Reynolds 1994). In small fluid inclusions ( $< 10\ \mu\text{m}$ ), the melting temperature of antarcticite, hydrohalite and ice are too difficult to determine (Chu et al. 2016) and were thus not measured. A total of 171 fluid inclusions were observed and measured, 70 from Pierre-Perthuis and 101 from La Collancelle. Data acquired in this study is compiled with data from Gigoux et al. 2016 in the Results section (4.1).

### 3.3 Fluid inclusion oxygen and hydrogen stable isotope composition

Oxygen and hydrogen stable isotope compositions were measured at the CRPG laboratory (Université de Lorraine - CNRS, Vandoeuvre-lès-Nancy, France) on eight samples from Pierre-Perthuis and eight samples from La Collancelle. Fluorite crystals are described in the Supplementary section. Monogenic crystals were extracted from the host rocks and reduced into pieces of 1 to 5 mm. Mineral impurities were removed manually under the binocular tube. Each sample consists of 5 to 10 g of fluorite crystals. Samples were placed in stainless-steel tubes and degassed overnight to remove any water adsorbed at the crystal surfaces (Foucaud et al. 2018). Water trapped in fluid inclusions was then extracted by mechanical crushing and vaporized by heating tubes at a temperature of  $250^\circ\text{C}$ . The liberated  $\text{H}_2\text{O}$  was collected in a liquid nitrogen cold trap at  $-170^\circ\text{C}$  and then separated from non-condensable gases. Water collected in the range of 70-285  $\mu\text{mol}$  was transferred to a micro-equilibration reactor into which 12 to 75  $\mu\text{mol}$   $\text{CO}_2$  of known isotopic composition was added (Table 3). Samples were placed at  $25^\circ\text{C}$  for at least 24 h for a complete oxygen isotope equilibration between  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$ . After this time,  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$  were separated cryogenically. The oxygen isotopic composition of equilibrated  $\text{CO}_2$  was measured using a dual-inlet ThermoFisher MAT 253 mass spectrometer. The  $\delta^{18}\text{O}$  of water was calculated using the mass balance equation of Kishima and Sakai (1980). After separation from the  $\text{CO}_2$ , for the first four samples of Pierre-Perthuis the water was reduced to  $\text{H}_2$  using a uranium furnace heated to  $800^\circ\text{C}$ . For the rest of the samples, the water was collected into a silica tube containing about 400 mg of fine-grained chromium metal. This water was then reduced into  $\text{H}_2$  by Cr at  $1000^\circ\text{C}$  for 6 min. For all samples,  $\text{H}_2$  was then transferred and quantified into a calibrated volume using a Toepler pump. All D/H ratios were measured using a dual-inlet GV Isoprime mass spectrometer.  $\delta\text{D}$  values are reported in per mil relative to the Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW) for oxygen and hydrogen. Internal water standards were also analyzed using this equilibration technique. External reproducibility of the internal reference material was  $\pm 2.0\ \text{‰}$  and  $\pm 0.5\ \text{‰}$  for  $\delta\text{D}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  measurements respectively.

### 3.4 Major dissolved ions in fluid inclusions

Fluid inclusions were analyzed for their elemental composition using a bulk crush-leach method (*Banks et al. 2000; Gleeson et al. 2003*), consisting of opening fluid inclusions by mechanical crushing. For each sample, 1.5 to 50 g of infra-centimetric fluorite crystals were separated from the host rocks. Mineral impurities were removed under the binocular tube. Crystals were washed twice in an ultrasonic bath and then twice in boiling water for 10 min. Samples were finally crushed in an agate mortar to extract water from fluid inclusions and then diluted by adding 10 to 12 mL of doubly distilled water. Some solutions were generated by including several crush-leach solutions of about 15 g of fluorite crystals extracted from the same sample to increase ion concentrations. After 12 hours of decantation, the electrolytic solutions were collected with single-use plastic syringes together with a cellulose acetate membrane filter with a diameter of 0.2  $\mu\text{m}$  and separated into two aliquots for cation and anion analyses. Additional information regarding the methodology and tests performed are available in the supplementary data section (*Tables 5.4 and 5.5*). Thirty-five samples were prepared from Pierre-Perthuis and thirty-two from La Collancelle (*Table 5.6*).

The cation composition (Na, K) of twenty-two samples from Pierre-Perthuis was measured using an atomic absorption spectrometer – AAS (240 FS Varian) in fast sequential mode at Géosciences Paris-Saclay (GEOPS). Thirteen other samples from Pierre-Perthuis and thirty-two from La Collancelle were analyzed (Na, K) using ion chromatography using a Dionex Aquion ion chromatography system – ICS with a Dionex IonPac CS-16 column and IonPac CG-16 guard column (Thermo Fischer Scientific, Waltham, USA) at Géosciences Paris-Saclay (GEOPS). These aliquots were acidified with 0.2 mL of ultrapure  $\text{HNO}_3^-$  (AnalaR NORMAPUR<sup>®</sup>, down to pH=2) triply distilled using the DST 1000 Savillex system to minimize the adsorption effect and any reprecipitation of calcium (*Gleeson et al. 2003, Köhler et al. 2009*). The second aliquots from these samples were used to quantify the anions (Cl, Br) by ion chromatography using an ICS-1000 Dionex with a Dionex IonPac AS-14 column and IonPac AG-14 guard column at Géosciences Paris-Saclay (GEOPS).

Thirteen electrolytic solutions generated from Pierre-Perthuis samples and eighteen from La Collancelle samples were analyzed at the French Geological Survey (BRGM, France) by ion chromatography using a Dionex Aquion system (Thermo Fischer Scientific, Waltham, USA) for chlorine concentration and by ICP-MS for bromine concentrations (*Table 5.6*).

Uncertainties on the reported anion and cation concentrations were determined by repeated measurements of standard solutions and are given with a 95% confidence interval. Actual concentrations of fluid inclusions have been recalculated by applying a correction factor obtained by comparing the chlorine concentrations obtained by crush-leach analyses and the mean of those calculated by microthermometry. Finally, these correction factors have been applied to all elements measured in crush-leach solutions (*Banks et al. 2000*). The major cation and anion content in the fluid inclusion

leachates is expressed in mg/L of solution and is discussed in the text in terms of molar ratios. Actual concentrations were converted from mg/L to ppm by taking into account the density of fluid inclusions estimated from microthermometry and approximated in the H<sub>2</sub>O-NaCl system (*Steele-Maclinnis et al. 2012*).

### 3.5 Fluid inclusion chlorine stable isotope composition

For each sample, 90 to 120 g of fluorite crystals were extracted and prepared following the crush-leach method previously detailed (see 3.4 Major dissolved ions in fluid inclusions). Five samples were prepared for Pierre-Perthuis and three for La Collancelle. Unfractionated chloromethane of sufficient purity for isotope measurements was produced in three steps: (1) precipitation of silver chloride by addition of silver nitrate (AgNO<sub>3</sub>), (2) reaction of silver chloride with iodomethane (CH<sub>3</sub>I) and (3) separation by gas chromatography.  $\delta^{37}\text{Cl}$  was then measured on a dual-inlet gas source mass-spectrometer Finnigan Delta plus XP (Thermo Fisher Scientific) at the Institut de physique du globe de Paris (IPGP, Université Paris Cité) on gaseous CH<sub>3</sub>Cl. The overall analytical procedure follows the methods developed by *Kaufmann (1984)*, detailed by *Eggenkamp (1994)* and routinely used at IPGP for more than two decades (e.g., *Bonifacie et al. 2005; Giunta et al. 2015; Godon et al. 2004b*). Data is reported with the conventional  $\delta^{37}\text{Cl}$  notation in per mil variations relative to Standard Mean Ocean Chlorine (SMOC, *Godon et al. 2004b*). During this study, the external reproducibility for the internal seawater standard was  $\pm 0.031$  ‰ (1 $\sigma$ , n =4) for the first session and  $\pm 0.005$  ‰ (1 $\sigma$ , n =3) for the second.

## 4. Results

### 4.1 Fluid inclusion petrography

Fluid inclusions were classified depending on their origin and their petrographic characteristics as follows:

- isolated inclusions assumed as primary in origin
- inclusions aligned or distributed in clusters along planes parallel to the mineral edges, also assumed as primary in origin
- pseudo-secondary fluid inclusion assemblages that are not along planes parallel to the mineral edges, and that do not crosscut the edges of the mineral
- Secondary fluid inclusion planes crosscutting mineral edges.

Complex fluid inclusion assemblages coexist in both deposits (*Figure 5.3a*). In all samples, fluid inclusions are aqueous and contain mostly two phases (H<sub>2</sub>O liquid and vapor). Most of the very large fluid

inclusions ( $>50\ \mu\text{m}$ ) are decrepited and form clusters located along growth bands or cleavages and fractures (*Figure 5.3b, c*).

The preserved fluid inclusions in geodic fluorite of Pierre-Perthuis are of two-types, either isolated and large ( $>20\ \mu\text{m}$ ; *Figure 5.3.d*) or small ( $<20\ \mu\text{m}$ ) and aligned along growth zones (*Figure 5.3f*). In fluorite samples from La Collancelle, fluid inclusions appear as (1) primary, isolated, elongated and large ( $10\ \mu\text{m} < \text{FI size} < 40\ \mu\text{m}$ ) (*Figure 5.3e*), (2) aligned along planes that do not intersect the mineral edges (*Figure 5.3f*) and (3) randomly distributed in clusters (red dashed lines) according to the growth planes ( $>40\ \mu\text{m}$ ) (*Figure 5.3a, g*).

Rare and small monophasic liquid fluid inclusions ( $<10\ \mu\text{m}$ ) are observed aligned along secondary plane at the edge of crystals and considered negligible in comparison with the total volume of the fluid inclusions (estimated  $<5\%$ , *Figure 5.3h*).

Some two-phase fluid inclusions (isolated or aligned along planes) cannot be assigned to a well-defined fluid inclusion assemblage. The interpretation of the origin of these fluid inclusions may be limited by the thickness of the sample. As long as the liquid/vapor ratio is the same as in primary fluid inclusion planes, these two-phase fluid inclusions were assumed to be of primary origin.

Evidence of post-trapping deformation or necking-down were observed in some primary fluid inclusion assemblages which had two-phase fluid inclusions with an identical L/V ratio except for a single fluid inclusion. These fluid inclusions with inconsistent L/V ratios represented less than 5% of the inclusions in each fluid inclusion assemblage and were excluded for microthermometric measurements.

Secondary fluid inclusion planes crosscutting mineral edges were not observed.

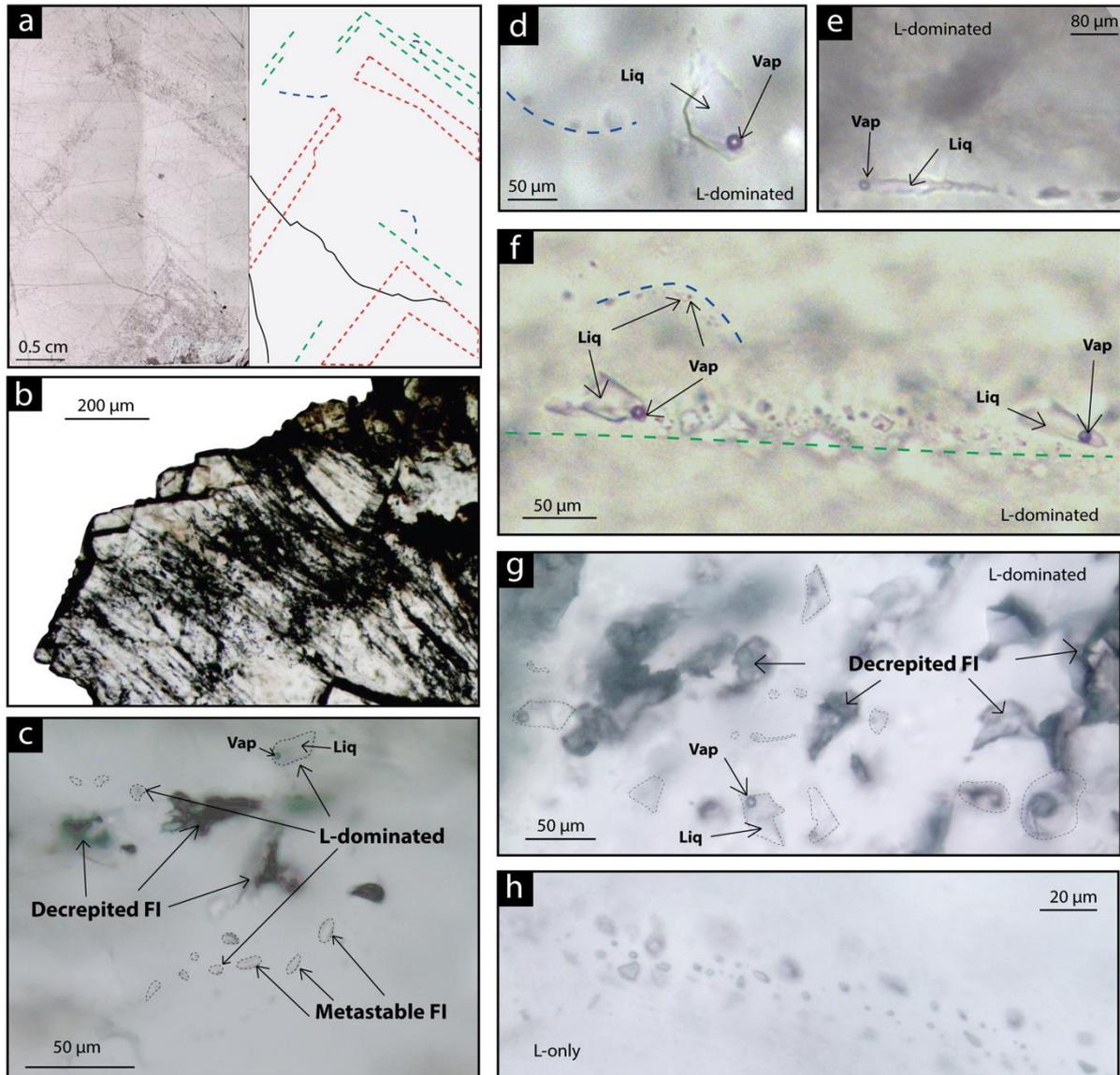


Figure 5.3: Fluorite fluid inclusion petrography. (a) Schematic presentation of typical fluid inclusion assemblages in fluorite from La Collancelle. (b) Clusters of large opened and leaked inclusions along sub-parallel fractures in a fluorite crystal from Pierre-Perthuis. (c) Illustration of a complex fluid inclusion assemblage in fluorite samples example from Pierre-Perthuis. (d) and (e) Isolated fluid inclusion interpreted as primary from Pierre-Perthuis. Blue dashed line indicates a pseudo-secondary plane. (f) Fluid inclusion assemblage of liquid-vapor aqueous inclusions aligned along a growth direction represented by the green dashed line from La Collancelle. (g) Cluster of fluid inclusions, where decrepited, one-phase and two-phases inclusions coexist, illustrated as red dashed lines in (a) from La Collancelle. (h) Fluid inclusion plane containing monophasic aqueous-liquid inclusions from Pierre-Perthuis

## 4.2 Fluid inclusions trapping temperatures and compositions

Homogenization temperatures ( $T_h$ ) vary from 80 to 245 °C with 85% of the measurements between 80 and 110 °C at Pierre-Perthuis and from 67 to 231 °C with more than 75% of the values

between 80 and 120 °C at La Collancelle (Figure 5.4a). The primary and pseudo-secondary fluid inclusions in each deposit yielded the same ranges of Th values.

In both fluorite deposits, the first apparent melting ( $T_e^*$ ) within the aqueous phase occurred at  $-48 \text{ °C} \pm 5$  (2-sigma uncertainty on the average of all measurements in fluid inclusions) consistent with the eutectic of the  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  system (Yanatieva 1946, Steele McInnis et al. 2011). Hydrohalite systematically melted before ice. Hydrohalite final melting temperatures range from  $-48$  to  $-25 \text{ °C}$  and from  $-36$  to  $-21 \text{ °C}$  at Pierre-Perthuis and La Collancelle respectively. Ice melting temperatures were between  $-14$  and  $-1 \text{ °C}$  at Pierre-Perthuis and from  $-16.4$  to  $-0.2 \text{ °C}$  at La Collancelle. Total salinity ( $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$ ) expressed as 'Swt' thus varies from 13 to 21 wt% in Pierre-Perthuis and from 0 to 19 wt% in La Collancelle. Fluid inclusions from Pierre-Perthuis have on average a higher total salinity than those of La Collancelle (14 vs 11 wt%) and are more calcic (wt%  $\text{CaCl}_2=12.8$  for Pierre-Perthuis and 6.8 for La Collancelle on average). Na/Ca ratios are highly variable, with a median value of 0.2 at Pierre-Perthuis ( $n=67$ ) and 0.7 at La Collancelle ( $n=24$ ). The composition of fluid inclusion is plotted in a  $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  ternary diagram in Figure 5.4b.

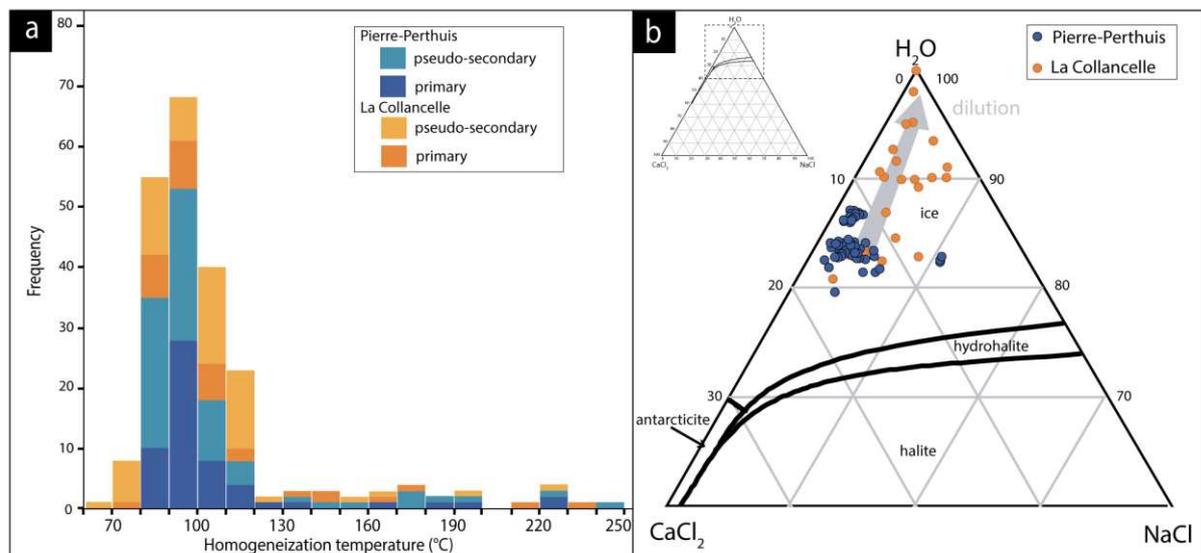


Figure 5.4 : (a) Frequency histogram of homogenization temperatures ( $T_h$ ) according to the type of fluid inclusions from Pierre-Perthuis and La Collancelle (b) Fluid inclusion composition in the  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  system from Pierre-Perthuis and La Collancelle

All data is summarized in Table 5.7 and detailed in the supplement.

fluorite deposit		Pierre-Perthuis					La Collancelle		
type of fluid inclusion		Gigoux et al., 2016		this study		all fluid inclusions	primary	pseudo-secondary	all fluid inclusions
		primary	pseudo-secondary	primary	pseudo-secondary				
Th	min	+87	+87	+84	+85	+84	+74	+67	+67
	max	+223	+245	+181	+136	+245	+231	+223	+231
	med	+96	+91	+96	+100	+94	+99	+101	+101
	n	19	44	38	30	131	32	63	95
Tmice	min	-15.9	-15.8	-19.3	-15.4	-19.3	-17.4	-16.4	-17.4
	max	-12.2	-8.7	-12.0	-14.1	-9.0	0	-1.1	0
	med	-12.2	-12.6	-15.8	-14.4	-12.6	-3.9	-6.5	-6.2
	n	19	44	8	4	75	11	18	29
Tmhh	min	-33.5	-43.1	-37.9	-44.6	-44.6	-36.0	-34.3	-36.0
	max	-30.0	-21.1	-34.4	-24.7	-21.1	-20.9	-20.9	-20.9
	med	-36.5	-36.3	-35.7	-32.1	-36.4	-26.8	-28.6	-28.1
	n	17	42	4	4	67	10	16	26
Te*	min	-	-	-50	-	-50	-50	-54	-54
	max	-	-	-45	-	-45	-43	-43	-43
	med	-	-	-48	-	-48	-48	-49	-48
	n	0	0	4	0	4	10	16	26
Swt	min	13	13	16	18	13	0	2	0
	max	19	19	21	18	21	19	18	19
	med	16	16	17	18	16	9.6	10.3	10.3
	n	17	41	4	4	66	9	15	24
wt% NaCl	min	1.2	1.2	2.2	1.4	1.2	0.04	0.9	0.04
	max	5.2	10.7	3.7	10.7	10.7	10.7	7.4	10.7
	med	2.2	2.2	2.7	6.3	2.3	3.1	4.3	4.2
	n	17	41	4	4	66	9	15	24
wt% CaCl <sub>2</sub>	min	11.4	6.5	12.9	6.9	6.5	0.01	1.4	0.01
	max	14.7	15.0	16.8	16.1	16.8	16.3	14	16.3
	med	12.9	12.8	14.2	11.5	13.0	5.4	6.4	6.2
	n	17	41	4	4	66	9	15	24

Table 5.7: Summary of microthermometric data for fluid inclusions from Pierre-Perthuis (data of this study compiled with those of Gigoux et al. 2016) and La Collancelle, according to the type of fluid inclusions

### 4.3 Oxygen and hydrogen stable isotope composition of fluid inclusion water

$\delta^{18}\text{O}$  of fluid inclusion water at Pierre-Perthuis varies from  $-7.8$  to  $-5.0$  ‰ and  $\delta\text{D}$  from  $-51.2$  to  $-37.0$  ‰. La Collancelle fluorite samples yield  $\delta^{18}\text{O}$  values between  $-7.8$  and  $-4.2$  ‰, while the  $\delta\text{D}$  values are between  $-40.1$  and  $-23.2$  ‰ (Table 5.8).

Sample	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	$\delta\text{D}$ ‰
	V-SMOW	V-SMOW
PP16-1	-7.0	-37.0
PP16-2	-7.8	-47.0
PP16-3	-7.4	-37.3
PP16-4	-5.1	-41.4
PP16-5	-5.4	-39.7
PP16-6	-5.0	-49.2
PP16-7	-5.9	-39.1
PP19-3	-7.9	-51.2
COL19-1	-7.8	-35.4
COL19-3	-6.1	-32.0
COL19-4	-6.0	-27.1
COL19-5	-4.2	-23.2
COL19-6	-5.5	-32.2
COL19-7	-5.4	-35.6
COL19-2	-6.6	-38.0
COL19-8	-4.2	-38.9

Table 5.8 : Hydrogen and oxygen isotopic compositions of fluid inclusions in fluorite from Pierre-Perthuis and La Collancelle deposits

### 4.4 Ion composition

Pierre-Perthuis and La Collancelle fluid inclusions have average Cl concentrations estimated from microthermometry of 100,000 ppm (66 values) and 69,900 ppm (24 values) respectively (Table 5.9). The concentrations obtained from crush-leach solutions and the calculated concentrations from the average salinity obtained from microthermometric measurements are reported in Table 5.10. The molar Cl/Br ratio varies from 212 to 406 at Pierre-Perthuis and from 260 to 521 at La Collancelle.

samples	leachate data				mean density		mean Cl concentration		reconstructed fluid composition from chlorine concentrations and leachate data			Elemental ratios				
	Cl	Na	K	Br	estimated by microthermometry				Na	K	Br	Na/Br	Na/K	Cl/Br	Na/Cl	
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	g/cm <sup>3</sup>	2 $\sigma$ (%)	ppm	2 $\sigma$ (%)	ppm	ppm	ppm	molar	molar	molar	molar	
PP16	min	7.0	1.9	0.1					15,226	1,057	706	74	21	229	0.25	
	max	77.5	27.7	1.9	0.7				36,951	2,985	929	160	31	301	0.60	
	mean	29.2	9.9	0.7	0.2				29,000	1,977	806	126	25	267	0.47	
	n	15	13	13	15				13	13	15	13	13	15	13	
	2 $\sigma$ (%)	1.0	27.1	28.4	9.2				15	18	5	-	-	-	-	
PP15	min	5.7	0.9	0.1	0.1				6,331	584	722	22	15	212	0.10	
	max	21.0	7.1	0.7	0.2				38,697	3,757	1,001	186	22	294	0.63	
	mean	15.2	3.3	0.3	0.1	1.06	6.2	100,000	23	24,698	2,410	897	100	18	240	0.40
	n	5	5	5	5				5	5	5	5	5	5	5	
	2 $\sigma$ (%)	1.4	64.1	67.7	7.9				58	59	12	-	-	-	-	
PP21	min	9.3	4.1	0.4	0.1				35,110	2,010	523	136	16	219	0.57	
	max	106.0	41.9	2.8	1.0				4,5141	4,768	971	298	31	406	0.74	
	mean	47.6	19.1	1.4	0.4				38,662	3,064	795	175	22	275	0.63	
	n	13	13	13	13				13	13	13	13	13	13	13	
	2 $\sigma$ (%)	5.0	22.2	22.2	15.9				8	25	16	-	-	-	-	
COL19-1	min	26.6	11.5	0.6	0.2				27,000	1,262	549	167	20	272	0.61	
	max	37.1	15.8	1.3	0.3				29,932	2,527	568	189	36	281	0.67	
	mean	33.8	14.0	0.9	0.3				28,359	1,843	559	177	28	277	0.64	
	n	5	5	5	5				5	5	5	5	5	5	5	
	2 $\sigma$ (%)	1.4	4.6	28.9	1.4				5	29	1	-	-	-	-	
COL19-2	min	9.8	3.2	0.3	0.1				6,070	1,496	506	41	6	260	0.14	
	max	36.3	6.0	1.0	0.3				31,024	1,929	594	197	31	305	0.70	
	mean	17.7	4.8	0.4	0.1				23,164	1,710	538	149	24	288	0.52	
	n	5	5	5	5	1.02	11.8	69,900	95	5	5	5	5	5	5	
	2 $\sigma$ (%)	1.4	42.2	10.6	6.7				62	47	46	-	-	-	-	
COL19-3	min	24.3	1.0	0.7	0.2				28,193	1,845	297	230	25	293	0.63	
	max	78.4	23.9	1.7	0.6				29,306	2,019	528	332	26	521	0.66	
	mean	53.0	17.3	1.2	0.3				28,621	1,917	424	275	25	379	0.64	
	n	5	3	3	5				3	3	5	3	3	5	3	
	2 $\sigma$ (%)	5.0	2.1	4.7	21.1				46	46	50	-	-	-	-	
COL19-4	min	28.4	12.6	1.0	0.2				28,044	1,510	413	211	14	309	0.63	
	max	85.4	35.4	2.5	0.5				30,413	3,705	499	237	33	374	0.68	
	mean	53.7	22.8	1.5	0.3				29,158	2,092	449	226	26	346	0.66	

	n	6	6	6	6		6	6	6	6	6	6
	2σ (%)	5.0	3.7	38.7	8.0		46	60	47	-	-	-
	min	69.1	63.9	3.2	0.5		31,291	1,553	501	217	34	302
	max	140.0	63.9	3.2	1.0		31,291	1,553	512	217	34	308
COL19-5	mean	104.4	63.9	3.2	0.8		31,291	1,553	507	217	34	305
	n	3	1	1	3		1	1	3	1	1	3
	2σ (%)	5.0	0.0	0.0	1.1		46	46	46	-	-	-
	min	20.3	8.3	0.5	0.2		27,890	1,578	470	178	29	284
	max	33.5	14.0	0.8	0.3		29,913	1,647	544	217	31	329
COL19-6	mean	25.9	10.9	0.6	0.2		28,952	1,614	509	198	31	304
	n	4	4	4	4		4	4	4	4	4	4
	2σ (%)	5.0	3.0	1.8	6.0		46	46	46	-	-	-
	min	10.8	5.4	0.3	0.1		25,808	1,492	525	157	19	270
	max	15.2	5.7	0.5	0.1		34,700	3,070	572	218	34	294
COL19-SN	mean	12.9	5.5	0.4	0.1		30,214	2,160	545	191	25	283
	n	4	3	3	4		3	3	4	3	3	4
	2σ (%)	1.4	14.8	37.8	3.8		48	59	46	-	-	-

Table 5.10 : Ion concentrations (in mg/L) from fluorite crystals of Pierre-Perthuis and La Collancelle measured in crush-leach solutions and recalculated from chlorine concentration obtained by microthermometry (in ppm). Total dissolved chlorine content was calculated from the concentrations in NaCl and CaCl<sub>2</sub> (equation 1 and Table 5.9)

#### 4.5 Chlorine stable isotope composition of fluid inclusions

Chlorine stable isotope compositions  $\delta^{37}\text{Cl}$  were measured for five geodic fluorite samples from Pierre-Perthuis and three samples from La Collancelle (Table 5.11). Values of Pierre-Perthuis fluorite samples vary from  $-2.19$  to  $-1.76$  ‰ with an average of  $-2.00 \pm 0.17$  ‰. La Collancelle samples varied from  $-1.95$  to  $-1.31$  ‰ with an average of  $-1.73 \pm 0.36$  ‰. Both were significantly depleted in  $^{37}\text{Cl}$  relative to seawater ( $\delta^{37}\text{Cl}=0$  ‰) and chlorides from evaporite minerals ( $-1 < \delta^{37}\text{Cl} \text{ ‰} < 0.6$ ; Richard et al. 2011).

Locality	Sample	Volume ( $\mu\text{L}$ )	$\mu\text{mol Cl/mL}$	$\delta^{37}\text{Cl}$ ‰ <sub>SMOC</sub>
Pierre-Perthuis	PPFI-1	17,000	0.92	-2.07
	PP14	19,800	0.61	-1.76
	PP16-1	17,500	0.44	-2.19
	PPFI-2	17,500	0.87	-2.10
	PP16-2	19,536	1.85	-1.88
La Collancelle	COL19-1	20,153	1.02	-1.92
	COL19-2	16,442	2.08	-1.31
	COL19-3	20,313	0.83	-1.95

Table 5.11 : Summary of  $\delta^{37}\text{Cl}$  (‰<sub>SMOC</sub>) values from fluorite fluid inclusions

## 5. Discussion

### 5.1 Data significance

#### 5.1.1 Crush-leach solutions

We here discuss the significance of the bulk fluid inclusions analysis considering the (1) origin of fluid inclusions, (2) potential contamination of the solutions generated through the crush-leach method and (3) analytical bias.

##### (1) Origin of fluid inclusions

The common issues in the study of fluid inclusions raised by *Chi et al. (2021)* were rigorously considered here. Since the crush-leach method used to quantify the chemical and isotopic composition of fluid inclusions was based on the release of the entire fluid inclusion content within several grams to several tens of grams of crystals, determining the origin of fluid inclusions was of critical importance for rigorous data interpretation. Crystals selected for this research were monogenic and appeared homogenous under cathodoluminescence microscopy (*Figure 5.2f*). They contained fluid inclusions that were previously described. Concerning secondary fluid inclusion assemblage, crosscutting mineral edges were not observed. Therefore, most of the fluid inclusion assemblages that were not aligned along the apparent crystal growth directions were interpreted as pseudo-secondary (*Goldstein and Reynolds 1994*). However, the occurrence of secondary inclusions in our samples could not be excluded, since a significant proportion of fluid inclusions could not be unambiguously attributed to well defined fluid inclusion assemblage. Some liquid-only aqueous inclusions were observed (*Figure 5.3c*), interpreted here as in a meta-stable state (*Diamond 2003; Roedder 1984*). The nucleation of a vapor phase through repeated cycles of cooling and heating was unsuccessful (*Goldstein 2001; Goldstein and Reynolds 1994*). The proportion of these single-phased fluid inclusions was estimated to be less than 5% of the total fluid

inclusions content. Therefore, these single-phased fluid inclusions were considered to have the same composition to the primary fluid inclusions with only a different molar volume and also do not altered the geochemical signature.

Finally, a large portion of fluid inclusions appeared to be opened and leaked in both deposits.

#### (2) Potential contamination

A series of tests was conducted to evaluate potential sources of contamination of the solutions generated by the bulk crush-leach of fluorite crystals. A first set of electrolytic solutions was generated by increasing the mass of crushed samples (from 1.5 to 25.4 g), while keeping the volume of added MilliQ water constant (10 mL). Conversely, a second set was generated by increasing the volume of added MilliQ water (from 4 to 20 mL), while keeping the mass of crushed samples constant (5 g). Results showed an expected positive correlation between the increasing mass of crushed samples and the concentration of Cl, Br, Na and K in the first set of solutions and an expected negative correlation between the increasing volume of MilliQ water and the concentration of dissolved ions in the second set of solutions (*Figure 5.12, Table 5.5*). Additionally, elemental ratio values (Cl/Br, Na/Br, Na/K) were fairly comparable from one leachate to another. Based on these results and the repeated analysis of blank solutions during the crush-leach protocol (*Table 5.4*), we conclude that there is an absence of contamination in Cl, Br, Na and K in our solutions.

#### (3) Analytical bias

Because Br content was less than 1 mg/L in almost all crush-leach solutions, two quantification methods were employed: ion chromatography (Br detection limit = 50 µg/L, maximal error = 5.1%) and ICP-MS (Br detection limit = 10 µg/L), yielding comparable values (*Table 5.10 and Table 5.6*). Hence, we conclude that there is an absence of significant analytical bias, and that the Cl/Br and Na/Br ratios accurately represent those of the fluorite-mineralizing fluids.

### 5.1.2 Oxygen stable isotope compositions

Yellow fluorite crystals were investigated by *Bill (1982) and Bill and Calas (1978)*, who evidenced thermally unstable  $O_3^-$  molecular ions, which substituted for two nearest-neighbor  $F^-$  ions. The  $O_3^-$  molecular ions could be compensated by a local charge of rare-earth ions (*Bill and Calas 1978*) and  $O_2^-Na^+$  molecular complexes (*Chatagnon and Galland 1982*). However, no significant difference in the oxygen and hydrogen isotopic composition from different fluorite samples was revealed in this study. We have therefore assumed that oxygen substitution in fluorite should not bias the  $\delta^{18}O$  values, which are hereafter interpreted as the oxygen isotope composition of fluid contributions.

## 5.2 Origin and physical-chemical characteristics of mineralizing brines

### 5.2.1 Temperatures and salinities of reacting fluids

In the northern part of the Morvan, multiple studies on various F-Ba occurrences have shown minimal trapping temperatures for yellow fluorite deposits from 85 to 115 °C (Voltennes: *Joseph et al., 1973*; Argentolle: *Valette, 1983*; Charbonnière: *Yaman and Guilhaumou, 1980*, Chaillac: *Sizaret et al., 2004*). *Nigon (1988)* documented a minimum trapping temperature for fluorite deposits from Marigny-sur-Yonne (about 20 km from Pierre-Perthuis and 10 km from La Collancelle) between 75 and 125 °C. In this contribution, minimal trapping temperatures for both fluorite deposits have been estimated ranging from 85 to 115 °C. This temperature range was consistent with the stability limit of the yellow coloration in fluorite (around 250 °C, *Trinkler et al. 2005*). Th higher than 115 °C were also common and may have indicated either post-trapping deformation or the contribution of hotter fluids. Variations in Th and salinity measured in primary fluid inclusions have commonly been observed (*Richard et al. 2016; Scheffer et al. 2019; Walter et al. 2017*) and may have been caused by natural fluctuations in the fluid temperature or the pressure regime.

The geodic fluorite of Pierre-Perthuis was dated at  $130 \pm 15$  Ma by Sm–Nd geochronology (*Gigoux et al. 2015*). *Barbarand et al. (2013)* estimated a maximum thickness of sedimentary cover during the Early Cretaceous period of about 1.3 kilometers in the northwestern part of the Morvan Massif and therefore a maximum burial temperature of around 70 °C for Triassic rocks (taking a Cretaceous geothermal gradient of 40 °C/km and mean surface temperatures of 25 °C). This estimation is consistent with the host rocks temperatures of about 60–65 °C during the early Cretaceous determined by *Uriarte (1997)* from the maturity of sedimentary organic matter. In the local geological context and according to the estimation of the maximum burial depth of the sedimentary series hosting the fluorite mineralizations, the calculation of the pressure is incompatible with the use of a lithostatic gradient which would evoke unthinkable conditions. The existence of fluid overpressure could be an alternative for such pressures, but no evidence exists to support this hypothesis. Consequently, the mineralizing fluids were at least 10 to 40 °C hotter than the host sedimentary rocks during fluorite crystallization. Part of this difference may be explained by pressure and offset between the homogenization temperatures and trapping temperatures. But this offset is small and assuming a hydro-static pressure gradient and a trapping pressure of fluid inclusions approximately at 100 bars, it represents a correction of about + 5°C (*Figure 5.13*).

The total salinity of fluid inclusions in La Collancelle displays variations from 0 to 19 wt% that could be interpreted as a result of a mixing between two fluids: a CaCl<sub>2</sub>-rich brine diluted by seawater and/or fresh meteoric waters. At Pierre-Perthuis, the total salinity is more homogeneous, indicating either a single fluid source or fluids having been well-mixed before fluorite precipitation.

We plotted (Figure 5.5) the minimum trapping temperatures of fluid inclusions obtained by microthermometry together with temperatures calculated by various Na/K geothermometers proposed in literature (Arnórsson *et al.* 1983; Fournier 1979; Giggenbach 1988; Nieva and Nieva 1987; Tonani 1980; Truesdell 1976). These chemical geothermometers provided temperatures from 150 to 250 °C according to a classic geothermal gradient, about a hundred degrees higher than crystallization temperatures. The Na/K ratios in geothermal fluids are essentially controlled by reactions with K-feldspar and albite (Arnórsson *et al.* 1983). At Pierre-Perthuis and La Collancelle, the feldspar reservoir is the underlying granitic basement. Therefore, equilibrium temperatures provided by Na/K geothermometry are evidence of the involvement of a basement brine that reached chemical equilibrium at a depth of around 4 to 8 km. The ascent of these solutions towards the basement-sedimentary cover unconformity was accompanied by a temperature drop of about 100 °C.

Such a difference in temperatures provided by fluid inclusion microthermometry and the Na/K geothermometer was previously seen in fluorite veins from the Montroc and Le Burc deposits, south of the French Massif Central (Deloule 1982). In present-day deep aquifers of the Rhine graben, Na/K and Na/K/Ca geothermometers in thermal waters yield temperatures about 100 °C higher than measured bottom hole temperatures (Aquilina *et al.* 1997; Pauwels *et al.* 1993; Sanjuan *et al.* 2016).

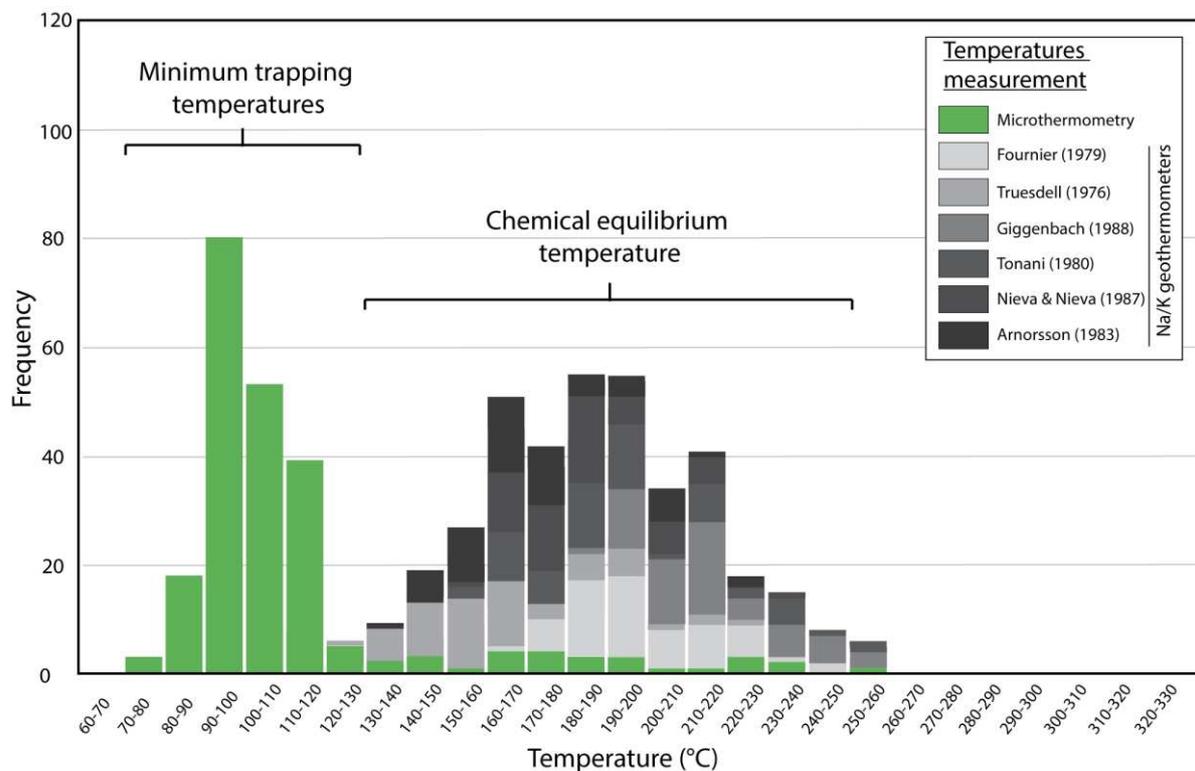


Figure 5.5 Histogram of pressure-corrected temperatures from fluid inclusions microthermometry (green) and calculated by Na/K geothermometers from the composition of water obtained by crush-leach (grey tones)

## 5.2.2 Focus on the O and H stable isotope composition of fluid inclusion water

$\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  values of fluid inclusions in fluorite plot close to the global meteoric water line (Figure 5.6, Craig 1961). In Pierre-Perthuis, considering the Early Cretaceous as the crystallization period (Gigoux et al. 2015), the paleo-latitude of the Morvan Massif was about  $30^\circ$  (Thierry and Barrier 2000) and the paleo-altitude was probably low. In such a paleo-geographical situation, the Early Cretaceous meteoric water in the Morvan Massif should have been much less depleted in  $^{18}\text{O}$  and D compared to the isotopic composition of fluorite fluid inclusions. Furthermore, the measured isotopic composition is at odds with the high salinity of the mineralizing fluid (Figure 5.4) that suggested evolved seawater, unless we consider either (1) an increase in salinity acquired solely by fluid-rock interactions in the granitic basement (Stober and Bucher 2004) or (2) the dissolution of evaporite. The latter solution can be easily disregarded because no evaporites have been found in the studied area.

In samples from Pierre-Perthuis, the obtained  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  values were in the range of the present-day mean annual isotopic composition of rainwater and shallow ground waters in the area (Delbart 2014). Thus, a plausible explanation would be to consider the obtained isotopic values of fluorite fluid inclusions as reflecting the presence of contemporaneous meteoric water in our fluorite samples. It is known that water molecules are easily adsorbed on the surface of fluorite crystals (Foucaud et al. 2018). However, adsorbed water is removed by continuous pumping of the extraction line overnight. Since fluorite crystals were not washed before mechanical crushing, we also ruled out any contamination during sample preparation. Petrographic observations showed that most of the fluid inclusions in both deposits have leaked (Figure 5.3b, c, g). In addition, some samples displayed fractures affecting fluid inclusions distributed in clusters that extended towards the edges of the crystals (Figure 5.3b). We suggest that the depleted cavities generated by the leakage of fluid inclusions within fluorite crystals were partially filled by recent meteoric waters through this fracture network. These sub-contemporaneous waters may have been trapped in these porous zones and may have resisted desorption. The fractures may have formed in response to a tectonic stress, for instance during the propagation of the Pyrenean compression (Lenoir et al. 2021). However, this hypothesis is not favored since no micro-tectonic features were developed in the studied deposits. Instead, we propose that the fracture network originates from natural freeze-thaw in outcrop conditions and may have been enhanced by the presence of clusters of very large fluid inclusions constituting weak areas within the crystals.

Therefore, it is likely that a significant portion of primary fluid inclusions were lost due to leakage and partly replaced by recent meteoric water. In such a case, the obtained  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  values cannot be reliably used to determine the origin of the mineralizing fluids. It is worth noting that low  $\delta\text{D}$  in fluid inclusions were also measured in some fluorite deposits in the northeastern and southeastern borders

of the French Massif Central (*Sizaret et al. 2009; Munoz et al. 1999*, respectively), and were interpreted as a main contribution of meteoric waters, despite high salinities. At Pierre-Perthuis and La Collancelle, the obtained values corresponded to a mixed signature between recent meteoric water and preserved primary fluid inclusions, in unknown proportions. Overall,  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  values obtained for La Collancelle fluorite were higher than for Pierre-Perthuis, suggesting a lower contamination by recent meteoric waters. This was supported by the lower amounts of fractures in fluorite from La Collancelle. Indeed, the isotopic composition of fluorite fluid inclusions from La Collancelle broadly matched those of the present-day deep Keuper (i.e. Carnian-Norian) brines in the Paris Basin (*Figure 5.6*). The latter have been interpreted as resulting from the dilution of evaporated seawater (*Fontes et Matray 1993b*). Finally, some values plot above the global meteoric water line suggesting isotopic shifts related to low-temperature fluid-rock interaction at depth in the basement, similar to those reported in the contemporaneous ground waters sampled in the French Massif Central granite (*Kloppmann et al. 2002*).

In summary, the primary oxygen and hydrogen stable isotope signature of the mineralizing fluid has been partly lost due to recent meteoric waters that infiltrated the crystals in outcrop conditions. It is suggested that La Collancelle fluids are closer to the true  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  composition of mineralizing fluids than Pierre-Perthuis fluids. Therefore, a potential contribution of meteoric water at the time of fluorite precipitation could not be detected from the stable isotope composition of fluorite fluid inclusions. Nevertheless, the microthermometric data obtained in preserved fluid inclusions from La Collancelle shows the presence of very low salinity primary fluid inclusions, and fluctuations of the total salinity in several fluid inclusions belonging to the same fluid inclusion assemblage, suggesting a dilution of a saline solution by diluted waters, likely meteoric in origin. Such low-salinity fluid inclusions were however not found in fluorite from Pierre-Perthuis.

Finally, it is worth mentioning that all fluid inclusions in barite crystals from both Pierre-Perthuis and La Collancelle have leaked. Hence, no measurements of their oxygen and hydrogen stable isotope composition were conducted. In our case, the entire replacement of primary fluid inclusions by more recent meteoric water in barite crystals is likely, as suspected by *De Graff et al. (2019)* in a similar F-Ba deposit in the Harz mountains in Germany.

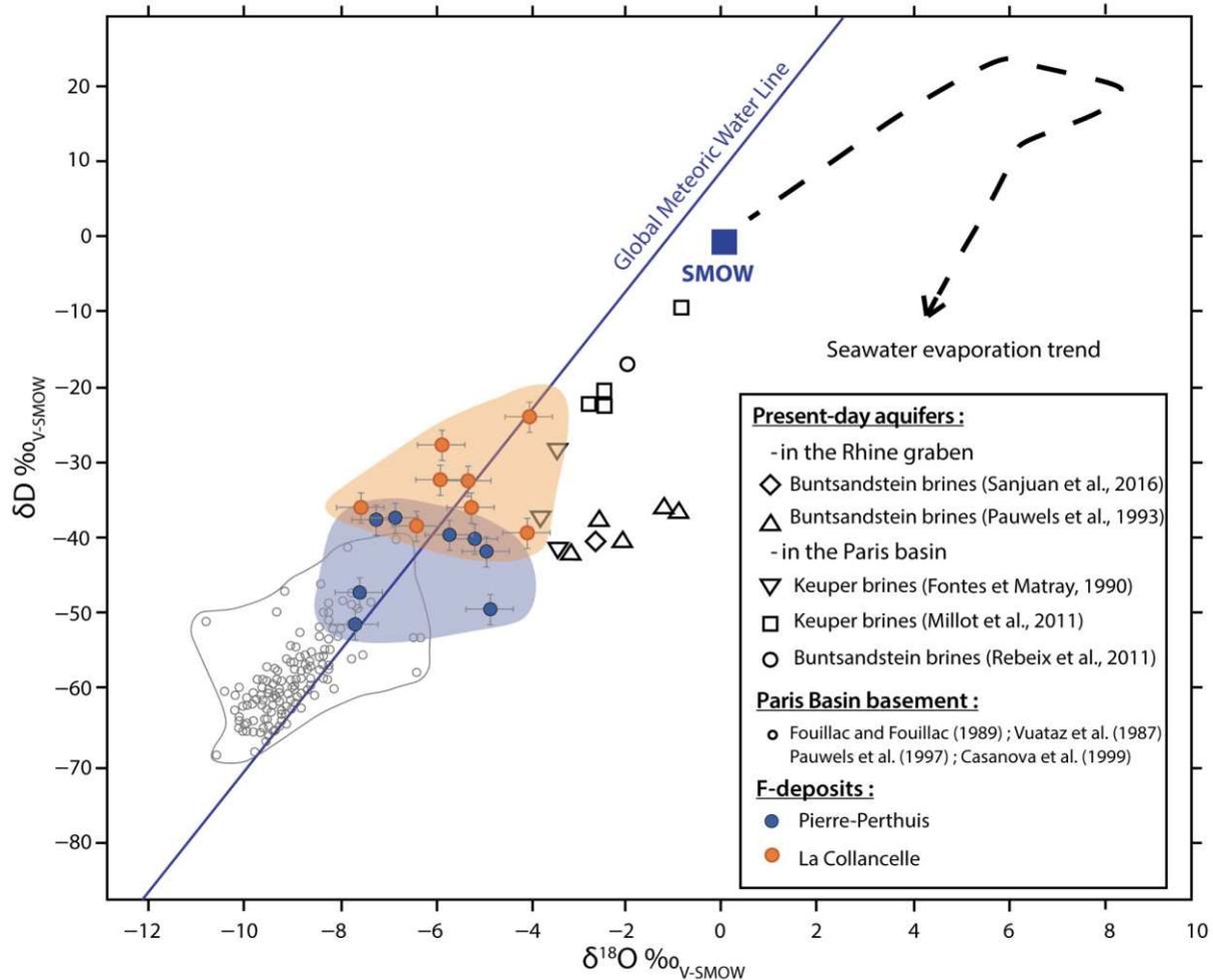


Figure 5.6 : Stable hydrogen and oxygen isotope composition of water from fluid inclusions in fluorite crystals and from contemporaneous waters in the French Massif Central basement and in Triassic aquifers from the Paris Basin. Seawater evaporation trend is from Pierre (1982) and Global Meteoric Water Line is from Craig (1961)

### 5.2.3 Calcic-brine origin and sources of Si, F and Ba

Over the last few years,  $\text{CaCl}_2$ -rich brines have been detected in many fluid inclusions studies carried out on unconformity-related deposits (e.g., [Derome et al., 2005](#); [Richard et al. 2016](#); [Walter et al. 2017](#)). Low Na/Ca saline solutions can be generated through several processes, including (1) dissolution of gypsum or anhydrite, (2) dissolution or dolomitization of calcite, (3) evaporation of Cretaceous-like “ $\text{CaCl}_2$  seas”, (4) Na-Ca exchange reactions in silicate minerals.

#### (1) Dissolution of gypsum or anhydrite

Dissolution of gypsum or anhydrite generates fluids enriched in  $\text{SO}_4^{2-}$ . The sulfate content in our fluorite fluid inclusions leachates was low (about a factor of 100 lower than Cl content). Additionally, no

sulphate accumulations have been known in the sedimentary strata from the southern edge of the Paris Basin. We therefore excluded the dissolution of gypsum or anhydrite.

(2) Dissolution or dolomitization of calcite

*Gigoux et al. (2015)* attempted to constrain the source of calcium in the fluorite deposits from the northwestern Morvan Massif using the strontium and calcium isotopic compositions. Two hypotheses were raised: (1) crystallization from a fluid dominated by a  $\delta^{44}\text{Ca}$  isotope ratio similar to that of seawater and a  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio higher than seawater (resulting from the interaction with the granitic basement) or (2) from a fluid with a low  $\delta^{44}\text{Ca}$  (carbonate and silicate sources) that experienced fractionation processes.

While the first generation of fluorite in the Pierre-Perthuis deposit ( $\text{Fl}_{\text{euhr}}$ , *Figure 5.2f*) formed from the partial dissolution of dolomite in the host rock, the second generation, which is studied here, crystallized in geodic cavities (*Figure 5.2e*). This second fluorite generation is devoid of carbonate inclusions. Moreover, if dolomitization of calcite was a source of Ca in the mineralizing fluids, those fluids should also be enriched in Mg. Since the Mg content in our fluid inclusions leachates is very low (usually below the detection limit), it is unlikely that fluorite-mineralizing fluids caused the dissolution - recrystallization of calcite into dolomite.

For such reasons and since calcite dissolution and dolomitization are usually a minor source of Ca in basinal and basement ground waters (*Davisson and Criss 1996*), other processes should be sought.

(3) Evaporation of Cretaceous-like "CaCl<sub>2</sub> seas"

The ion composition of primary brines depends on the initial seawater composition. The latter has oscillated over time between Cretaceous-like "CaCl<sub>2</sub> seas" and modern-like "MgSO<sub>4</sub> seas" (*Kovalevych et al. 2006; Lowenstein et al. 2001*) that during evaporation form water which is respectively more or less rich in calcium (*Lowenstein et al. 2001; Lowenstein and Timofeeff 2008*). Therefore, Cretaceous-like seawater evaporation can generate brines with low Na/Ca.

Sm-Nd geochronology yielded an Early Cretaceous age for the second fluorite generation in Pierre-Perthuis (*Gigoux et al. 2015*), i.e., prior to the large transgression of the chalk sea in the Paris Basin during the Turonian (*Guillocheau et al. 2000*). Hence, the evaporation of Cretaceous seawater is an unlikely source of Ca, as it contradicts the geochronological data.

(4) Na-Ca exchange reactions in silicate minerals

Albitization concomitant with the replacement of biotite by chlorite is widespread in granitic rocks of the Morvan Massif (*Carat 1969*). An early Triassic age was deduced from palaeomagnetic data on hematite crystals associated with albitization, interpreted as being related to surface weathering

(Parcerisa et al. 2010; Ricordel et al. 2007). Elsewhere in the French Massif Central, albitization was related to hydrothermal reactions at 250-400 °C from low salinity aqueous fluids (Cathelineau et al. 1986). The estimated temperature obtained using Na/K geothermometry is about 200 °C which corresponds to the estimated chemical equilibrium temperature between the brine and the granite basement. Albitization reactions may have started at lower temperatures. Albitization and biotite chloritization are concomitant (Parneix et al. 1985). In the granites from the Morvan Massif, chlorite is systematically depleted in F when compared to unaltered biotite (Gigoux 2015). The release of F in solution may have in turn increased the kinetics of albitization reactions (Duan et al. 2022). The progressive modification of the NaCl-rich brine into a CaCl<sub>2</sub>-rich brine through albitization reactions enhanced the solubility of fluorite and favored the subsequent formation of high tonnage F deposits (Richardson and Holland 1979b). Authigenic albite in the French Massif Central is close to the pure end-member (Cathelineau 1986). Ba should have thus been sourced from the dissolution and recrystallization of plagioclase, together with minor amounts of Pb, Zn and Cu.

#### 5.2.4 Sources of dissolved chlorine

Cl/Br ratios measured in fluid inclusions are inconsistent with a magmatic fluid source (Dyja et al., 2016; Yardley 2005) and with a brine derived solely from the dissolution of evaporites (Banks et al. 2000). They are also lower than the seawater value ( $\text{Cl}/\text{Br}_{\text{seawater}}$  (molar) = 650, Fontes and Matray 1993; Figure 5.7) but are consistent with an evaporated seawater origin beyond halite saturation. Indeed, when viewed in a Na/Br vs. Cl/Br cross-plot (Figure 5.8) the fluid inclusion composition is consistent with seawater evaporation, which appears more intense in Pierre-Perthuis than in La Collancelle. Chlorine concentration in fluid inclusions is lower than pure evaporated seawater undergoing halite precipitation, which indicates dilution by meteoric water and/or seawater (Figure 5.7; Scheffer et al. 2019). Our fluorite fluid inclusion compositions in the north of the Morvan Massif were comparable with those documented by Boiron et al. (2002) in the high Poitou area, in the western edge of the French Massif Central (Figures 5.7 and 5.8). They were also similar to the composition of present-day brines in the Keuper (i.e. Carnian-Norian) aquifer of the Paris Basin (Millot et al. 2011). This latter point will be discussed in section 5.4.  $\delta^{37}\text{Cl}$  values are lower than the expected value of seawater ( $\delta^{37}\text{Cl} \approx 0$  over the last 2 Ga, Eggenkamp et al. 2019b, Figure 5.9). Evaporite chlorides that precipitated by evaporation of seawater have  $\delta^{37}\text{Cl}$  values mostly above  $-0.5$  ‰ (Richard et al., 2011). Therefore, additional chlorine isotope fractionating processes must have occurred to produce the  $^{37}\text{Cl}$ -depletion in chlorides. This can be neither sequestration of  $^{37}\text{Cl}$  in minerals because clay and other low-temperature minerals contain low amounts of Cl, nor advection through the fracture of chloride-rich fluids which is known not to fractionate Cl<sup>-</sup> isotopes (Bernachot et al. 2017). On the other hand, slow ion transport processes, such as diffusion and ion filtration, are capable

of fractionating  $\text{Cl}^-$  isotopes of chlorides (Agrinier et al. 2021; Desaulniers et al. 1986; Eggenkamp 1994, 2010). However, diffusion was shown to generate  $\delta^{37}\text{Cl}$  change larger than 1 ‰ only for downstream concentrations lower than 10 mM within 100 Ma unrealistic conditions in the aquifers of the Paris Basin, where  $[\text{Cl}^-]$  is generally higher than 10 mM. Ion filtration could generate  $^{37}\text{Cl}$ -depletion in chlorides of pore fluid forced through clay membranes as proposed by Agrinier et al. (2019, 2021). This has been suggested as an explanation for the strong  $^{37}\text{Cl}$ -depletions observed in the chlorides of the oceanic clay-rich young sediment pore fluids. Then there is the possibility that these fluids of the Paris Basin might still record the consequences of this early ion filtration or evaporated seawater fluids which have been fractionated by ion filtration in clay-rich levels. Finally, it is worth noting that deep Triassic fluids from the central and eastern Paris Basin are similarly depleted in  $^{37}\text{Cl}$  (Figure 5.9).

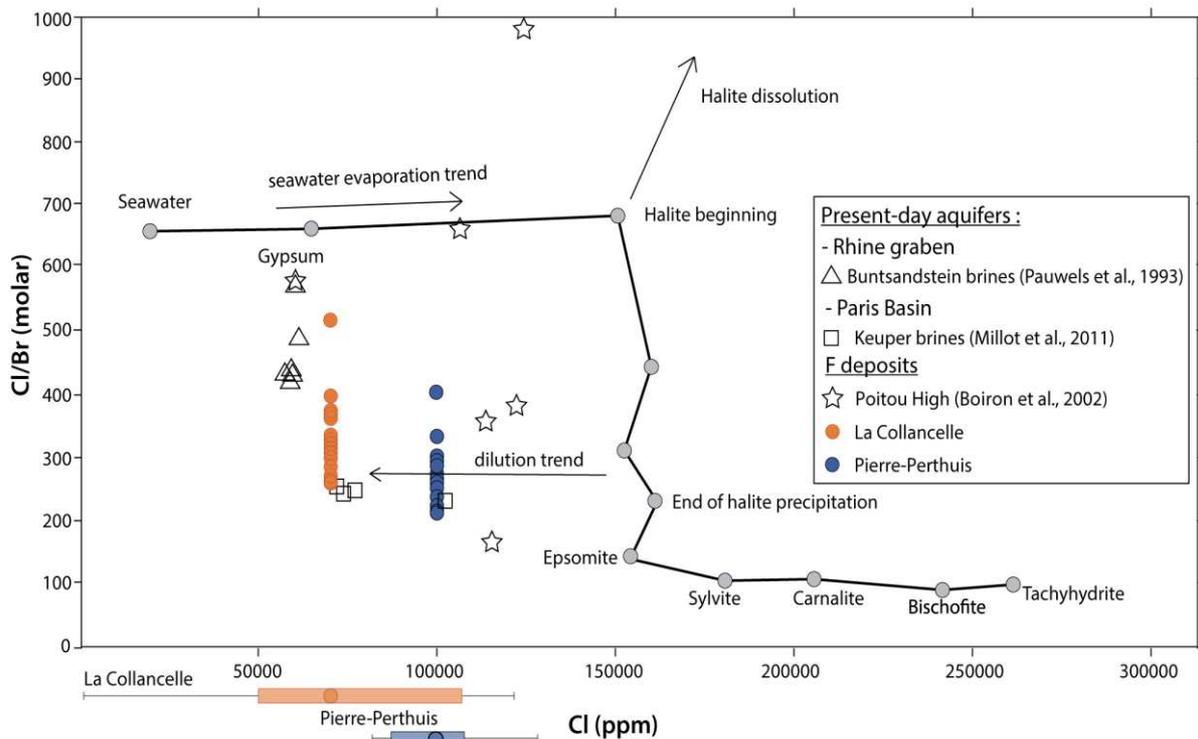


Figure 5.7 : Cl/Br molar ratio (crush-leach solutions) as a function of chlorine concentration (microthermometry) from fluid inclusions in fluorite from Pierre-Perthuis and La Collancelle deposits, seawater evaporation trend according to Fontes and Matray 1993

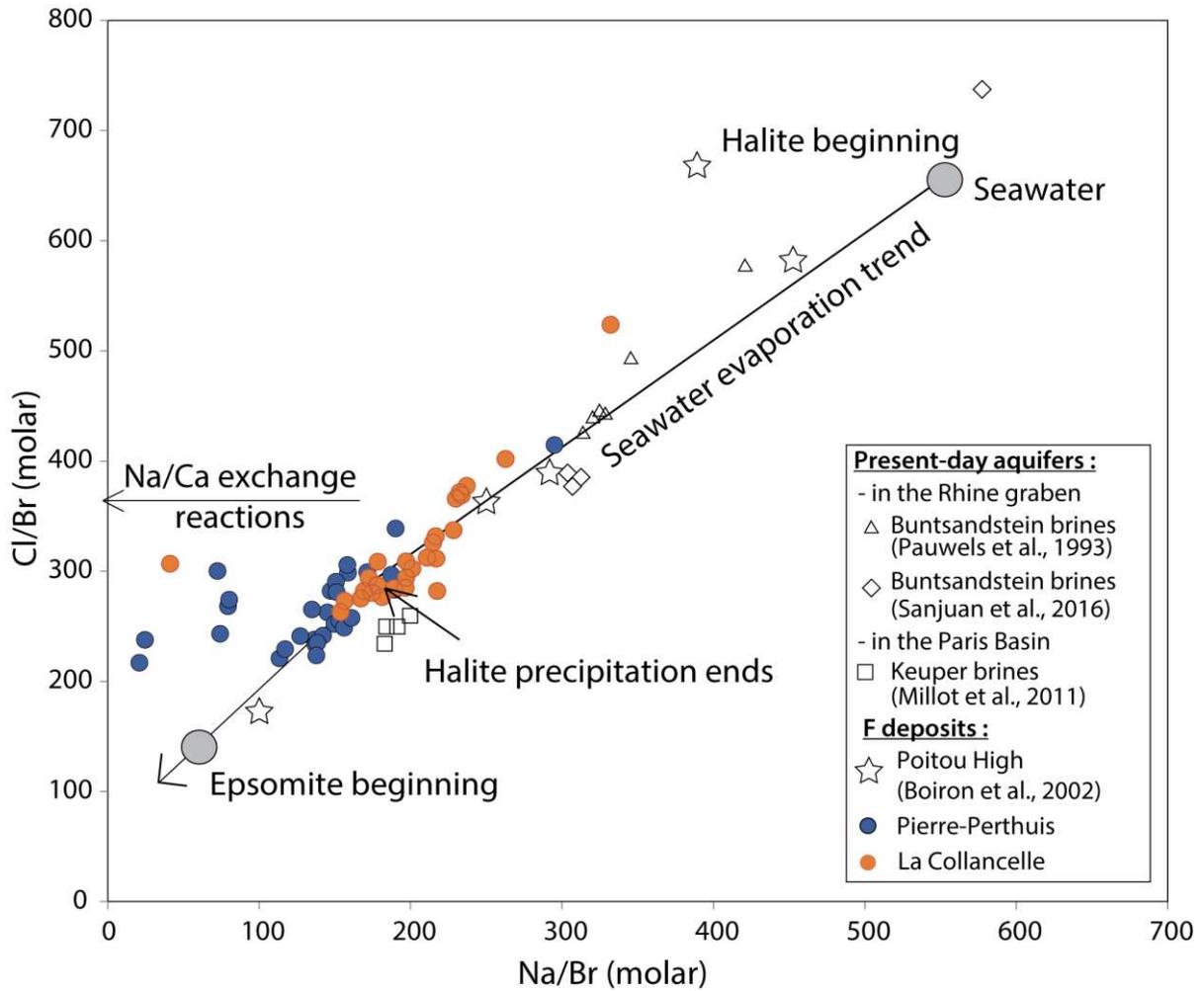


Figure 5.8 : Cl/Br molar ratio as a function of Na/Br molar ratio (crush-leach solutions) from fluid inclusions in fluorite from Pierre-Perthuis and La Collancelle deposits

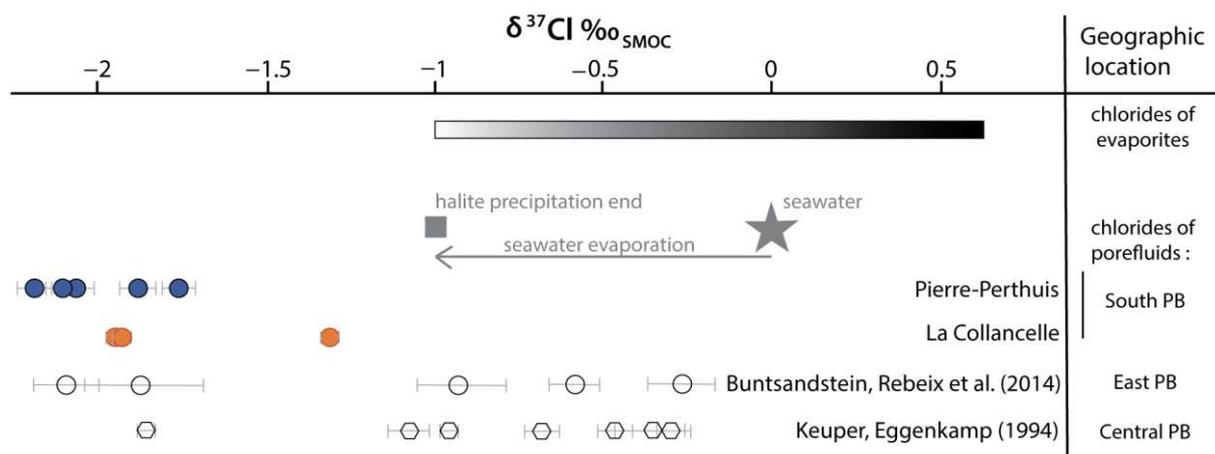


Figure 5.9 :  $\delta^{37}\text{Cl}$  values from fluid inclusions in fluorite from Pierre-Perthuis and La Collancelle deposits, compiled with data from the Triassic aquifers in the Paris Basin. The range for chlorides in evaporite salts is from Eggenkamp et al. (2019). 90 % of the evaporite salts have  $\delta^{37}\text{Cl}$  in the [-0.5, 0.5] range, only the tail of the precipitation of salt, when  $\text{MgCl}_2$  precipitates, has  $\delta^{37}\text{Cl}$  values lower than -0.5 ‰

### 5.2.5 Cause of fluorite precipitation

*Richardson and Holland (1979a)* showed that the solubility of fluorite in NaCl-CaCl<sub>2</sub> solutions decreases with decreasing temperature. In Pierre-Perthuis and La Collancelle deposits, a fluid cooling by around 100 °C is evidenced from the comparison between fluid inclusions trapping temperatures and Na/K geothermometry, which must have been a driving force for fluorite crystallization. Besides the temperature drop, other mechanisms for fluorite precipitation are (1) an increase in the pH; (2) mixing of two brines of different chemical composition and (3) dilution with meteoric water (*Richardson and Holland 1979b*). Since chlorine concentrations in fluorite fluid inclusions are lower than the expected values for seawater evaporated beyond halite saturation (*Fontes and Matray 1993*), a dilution of the basinal calcic brine by meteoric water is likely (*Figure 5.7*). Such a mixing process might explain the variations in Th measured in fluid inclusions (*Figure 5.4a*). At la Collancelle, fluid inclusions in fluorite display a large range of salinities, likely caused by variable mixing rates between a brine and freshwater or seawater (*Figure 5.4b*).

CaCl<sub>2</sub>-rich fluid inclusions in fluorite are common (e.g., *Scheffer et al. 2019*), because the presence of dissolved calcium chloride enhanced fluorite solubility (*Richardson and Holland 1979a*). Conversely, the amount of fluorite precipitate from cooling or dilution of CaCl<sub>2</sub>-NaCl solutions tends to increase with increasing amounts of dissolved CaCl<sub>2</sub> (*Richardson and Holland 1979b*). Hence, we propose that fluorite crystallization in Pierre-Perthuis and La Collancelle was triggered by the cooling of a Ca-rich basement brine and its mixing with less saline pore waters when the solutions reached the sedimentary rocks.

### 5.3 Comparison with present-day pore waters in the Paris Basin and the Rhine graben

The chemical and isotopic compositions of present-day porewaters in the Paris Basin percolating through the Triassic sandstones have previously been documented in many boreholes from the central and the eastern part of the Basin (*Eggenkamp 1994; Millot et al. 2011; Rebeix et al. 2011; Worden and Matray 1995*). *Millot et al. (2011)* sampled and analyzed groundwaters in the Keuper argillaceous sandstones (Chaunoy sandstone Formation) located at a depth of between about 2.5 and 3 km just above the Paleozoic basement, at temperatures of approximately 90 °C and displaying chlorine concentrations ranging from 72,000 to 102,000 mg/L, i.e., comparable to those found in fluorite fluid inclusions. *Matray and Fontes (1990)* also measured the stable isotope composition of waters in the Keuper sandstones from the central Paris Basin and documented values from -4 to -3 ‰ for δ<sup>18</sup>O and from -40 to -25 ‰ for δD. These authors suggested that Keuper pore waters originated from the mixing of a sedimentary brine with fresh meteoric waters. The nature of the brine end-member was approached through Cl/Br ratios. *Millot et al. (2011)* reported values between 240 and 260 (molar ratios). In the eastern Paris Basin, where the lower Triassic sandstones are buried at a depth of approximately 2 km,

*Rebeix et al. (2011)* measured  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  in pore waters similar to the central part of the Basin, and a Cl/Br (molar) value of 167. Finally, the stable chlorine isotope composition was measured in Triassic pore waters in the eastern Paris Basin by *Rebeix et al. (2014)* and in the central Paris Basin by *Eggenkamp (1994)* who reported variable  $\delta^{37}\text{Cl}$  values between  $-0.3$  and  $-2.1$  ‰. Hence, present-day deep Triassic fluids in the central and eastern Paris Basin display comparable physical-chemical characteristics with fluorite fluid inclusions in Pierre-Perthuis and La Collancelle. Present-day and paleo-waters are composed of a mixing between evaporated seawater and fresh waters. However, the main difference resides in the Na/Ca ratios of the fluids, which are much higher in contemporaneous waters than in our fluid inclusions (*Figure 5.10*). This can be explained by (1) the lower residence times of present-day ground waters and (2) their lower chemical equilibrium temperature ( $80$ - $100$  °C in the central PB, *Millot et al. 2011*), which shows the negligible contribution of basement brines.

Basement fluids coming from a deep borehole (2.7 to 3.3 km depth) in the central Paris Basin were analyzed by *Boulègue et al. (1990)*, who reported high over-saturation with respect to  $\text{CaF}_2$  at temperatures ranging from  $100$  to  $120$  °C. Na/Ca ratios in these basement fluids are lower than in the overlying Triassic aquifers (*Figure 5.10*). These authors indicate that although fluorite precipitation was inhibited at depth, a decrease in fluid temperature should trigger fluorite crystallization. These processes, together with dilution by meteoric waters, occurred on the southern border of the Paris Basin during the Lower Cretaceous and formed world-class stratabound F-Ba deposits.

Some analogies may also be found in the deep geothermal reservoir of the Rhine graben. The Cronenburg, Bruchsal and Bühl geothermal wells reached the Triassic and Permian reservoirs located above the granite basement, at depths ranging from about 2.5 to 2.8 km and temperatures between  $115$  and  $140$  °C (*Sanjuan et al. 2016* and references therein). Geothermal fluids have chlorinities ranging from 60.000 to 120.000 mg/L and Cl/Br molar ratios lower than the average seawater value (*Figure 5.7*), which is interpreted as deriving from the evaporation of seawater (*Pauwels et al. 1993*). The chemical geothermometers give temperatures up to  $250$  °C, attesting to the penetration of some of these brines into the granitic basement (*Pauwels et al. 1993*). However, their Na/Ca ratios are much higher than those measured in Pierre-Perthuis and La Collancelle, which can be explained by the lower residence time of thermal waters in the basement reservoir, estimated to be about 1 My (*Sanjuan et al. 2016*).

As a conclusion, contemporaneous waters flowing in the deep aquifers of the Paris Basin and the Rhine graben located above the crystalline basement show similar temperatures and chlorinities than fluorite mineralizing fluids. Most of these deep ground waters are composed of evolved seawater diluted by fresh waters, with some contribution of chlorine from the dissolution of halite (*Matray et al. 1994; Pauwels et al. 1993*). The main difference resides in the Na/Ca ratios, much lower in fluorite-mineralizing fluids, testifying to an intense evolution of a primary brine through albitization reactions. The long residence time of basement fluids (several tens of My) and the associated water-rock

interactions explain their buffering in F, Ba, Pb, Zn and Cu, coming from the chloritization of biotite and the albitization of anorthite. Massive F-Ba mineralizations, associated with Pb, Zn and Cu on the northern border of the Morvan Massif, are therefore comparable to other “Mississippi Valley Type” mineralizations in western Europe and northern Africa formed under the Mesozoic extensional regime (*Burisch et al. 2022; Muchez et al. 2005*).

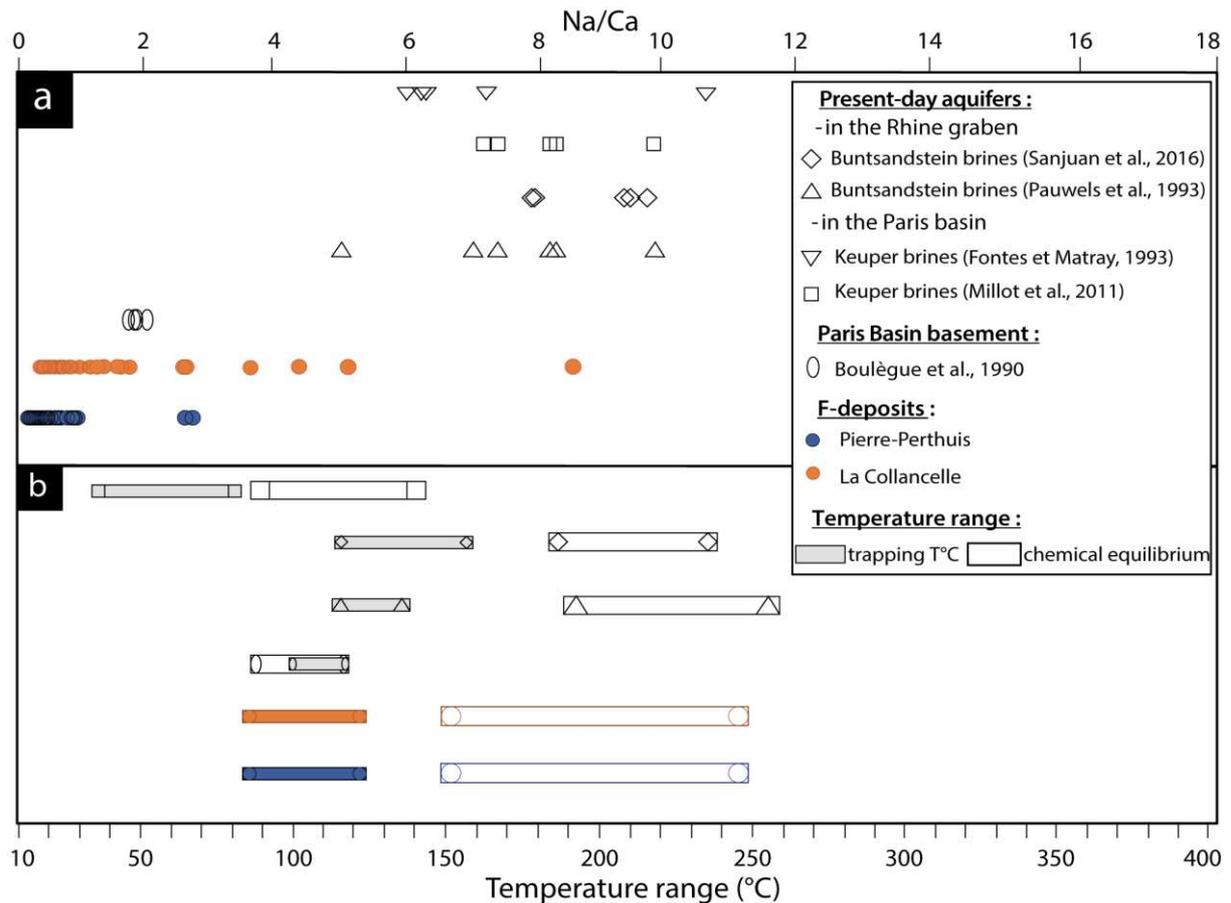


Figure 5.10 : Chemical analysis comparison of present-day geothermal fluids in the Paris Basin and the Rhine Graben with paleo-fluids from Pierre-Perthuis and La Collancelle fluorite deposits (a) Na/Ca ratios and (b) temperature ranges of sampling waters and calculated temperatures by Na/K geothermometers from the composition of water

## 5.4 Conceptual model for F-Ba ore deposition

We have shown that fluorite mineralizations in the south of the Paris Basin were formed from evaporated seawater infiltrated in the basement (*Figure 5.7*). Evaporated seawater in the inner restricted carbonate platform at the end of the Triassic is consistent with the presence of oncoids, bird eyes or microbialitic laminations (*Bois 1978*). According to Cl/Br and Na/Br ratios, this brine passed halite saturation. Massive halite deposits are known to exist in the basin more than 100 km north of the study area, of late Triassic (Carnian) age, laterally corresponding to the dolomitic facies of the Carnian-Norian

of Burgundy. These halite deposits are broadly contemporaneous to the Assise de Chitry Formation, host of F-Ba mineralizations. We propose that massive Early Cretaceous fluorite mineralizations at Pierre-Perthuis and La Collancelle are related to Triassic evaporated seawater (1 in Figure 5.11) and were diluted by fresh meteoric waters and/or seawater Cretaceous from the Cretaceous (9a and 9b in Figure 5.11). The evaporated seawater interacted with clay-rich levels in the basin and experienced an early depletion in  $^{37}\text{Cl}$  through ion filtration (3 in Figure 5.11). The Na-rich dense Triassic brine penetrated downward in the fractured basement (4 in Figure 5.11) and was stored in this reservoir during several tens of million years (6 in Figure 5.11). Such high residence durations are conceivable for basement fluids (e.g., *Fehn and Snyder 2005*).

The first fluorite mineralization event is associated with a massive silicification stage of the Assise de Chitry Formation, lying unconformably above the basement, the silicification occurring just after fluorite and barite crystallization (2 in Figure 5.11, *Gigoux et al. 2016*). This first generation of euhedral fluorite is major in volume and formed from the dissolution and recrystallization of the host dolomitic rocks (*Gigoux et al. 2016*). Silica precipitation should have been triggered by the pressure and temperature drop experienced by ascending basement fluids (2 in Figure 5.11). Fluid over-pressure is attested by numerous altered granitic clasts included in the silicified strata (Figure 5.2e). The source of silica, together with the timing of silicification remains unknown. Quartz dissolution is well documented in the granite of the French Massif Central (*Cathelineau 1986; Parneix et al. 1985*) and constitutes the likely source of Si.

The basement brine reached temperatures of about 200 °C, corresponding to a depth of 4 – 8 km (considering a classic hydrostatic geothermal gradient). The simultaneous chloritization of biotite and albitization of anorthite enriched the solutions in F, Ba, Pb, Zn and Cu (5 in Figure 5.11). Mineral hydration reactions may have contributed to increase the salinity of the solution (*Bons et al. 2014*). The Na-rich brine progressively evolved towards a  $\text{CaCl}_2$ -rich brine through albitization (6 in Figure 5.11). From the Lower Jurassic to the Lower Cretaceous Continental Europe was affected by the progressive northward propagation of the overall stress field from the Atlas-Iberian-Adriatic rift to the opening of the Central Atlantic and initiating the Alpine Tethys rift (*Schettino and Turco 2011; Stampfli and Borel 2004; van Hinsbergen et al. 2020; Ziegler and Dèzes 2006*). The transition to the Arctic-North Atlantic rift system provoked major crustal extension and subsidence in Continental Europe (*Burisch et al. 2022, Figure 5.11*) with common estimation of crustal thinning about 20 to 40 (and more) kilometers (*Etheve et al. 2018; Willner et al. 1991; Ziegler et Dèzes 2006*). The major event of the Early Cretaceous extensional regime provoked the rifting phase in the Bay of Biscay and also caused a local compressive regime in the north of the French Massif Central and the Paris Basin. Evidence of reactivation of brittle faults are demonstrated in the compressive regime in the Paris Basin during the Early Cretaceous (*Benard et al. 1985, Tremolieres, 1981*). *Guillocheau et al. (2000)* and later *De Wever et al. (2002)* documented two

unconformities in the sedimentary cover of the Paris Basin during the Early Cretaceous which was interpreted as a NE–SW to E–W compression with a localization of deformation along the Armorican and the Artois–Ardennes basin margins. Basement fluids were expelled through the reactivation of Variscan faults during the local compression regime due to transmission of the extensive large-scale stress field of the Atlantic opening (7 in Figure 5.11; *Gigoux et al. 2015*). Metals would have been carried in solution through chloride and/or fluoride complexes. The stability of these complexes may have drastically decreased when basement fluids mixed with less saline, S-rich solutions (8 in Figure 5.11). Massive fluorite and barite, together with minor sulphides (galena, sphalerite and chalcopyrite), crystallized from (1) the temperature drop resulting from ascending and (2) mixing with freshwater and/or seawater (8, 9a and 9b in Figure 5.11).

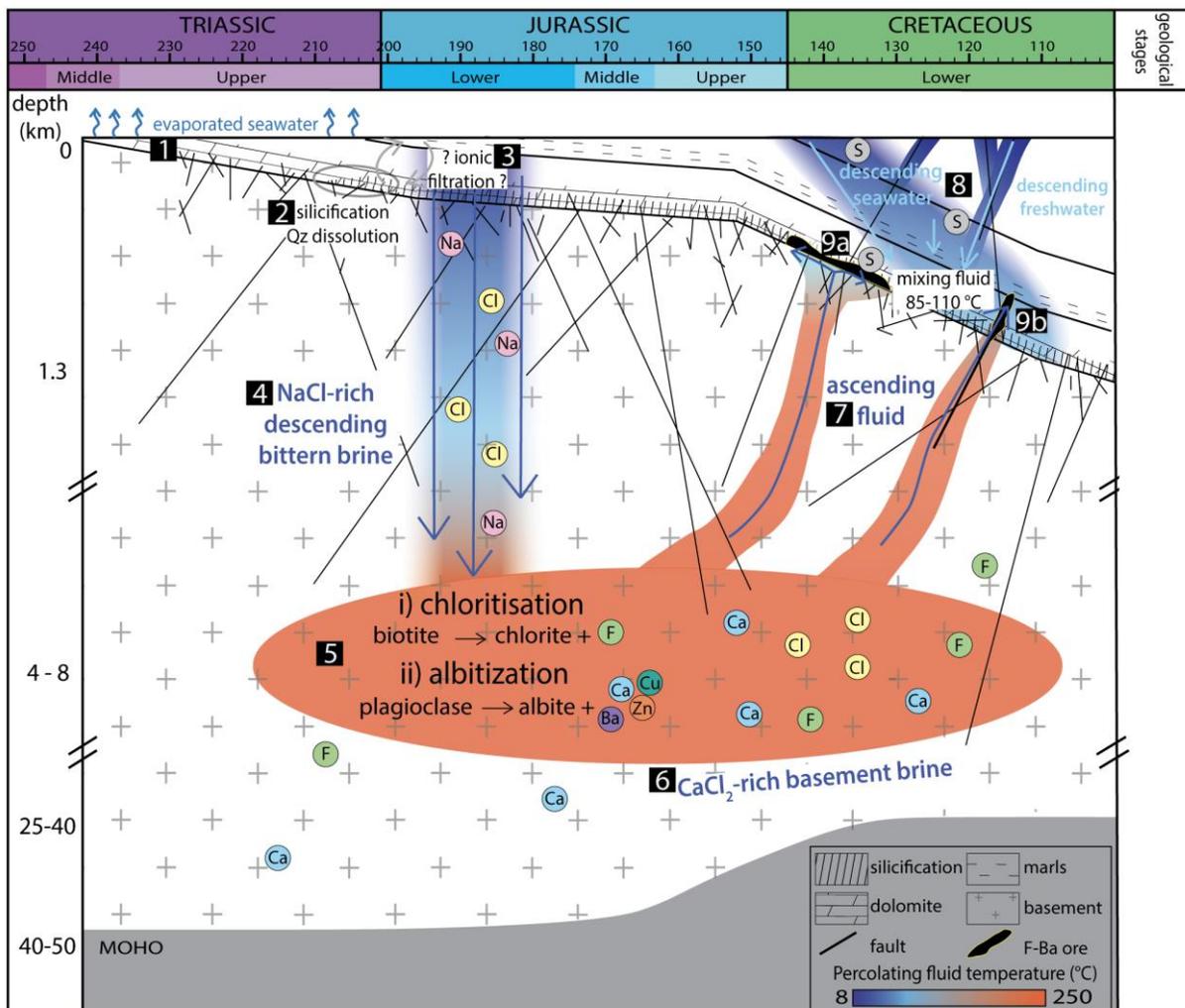


Figure 5.11 : Conceptual model for Early Cretaceous massive F-Ba deposit on the northwestern edge of the French Massif Central

## 6. Conclusion

Chemical analysis of bulk fluid inclusions in fluorite crystals from two F-Ba deposits located in the northern part of the French Massif Central provide new constraints on the origins of mineralizing fluids and the fluid-rock interactions responsible for massive F-Ba ores. We propose an original study which combines a multitude of analytical techniques, each being an indispensable piece of the puzzle to reconstruct the history of the deposit. Based on the Cl/Br ratio and chlorine concentration, we propose that an evolved Triassic seawater migrated deeply into the basement through a fault system. The anion and cation concentrations indicate a relatively long residence time which allowed this evolved seawater to chemically equilibrate with the surrounding rocks. These Na-rich marine waters descended along fault structures of contrasting density and were enriched in calcium due to chloritization and albitization which occurred in the granitic basement. Episodic events of tectonic activity forced the metal-rich brines upwards leading to ore deposition at shallower crustal levels. Massive F-Ba mineralizations are interpreted as being the result of the mixing of Ca-Si-Cl-rich brines with SO<sub>4</sub>-rich fresh and/or seawater from the sedimentary basin which decreased the fluorite solubility. Relying on careful and detailed petrography, we demonstrate that the oxygen and hydrogen composition of fluid inclusions should be studied carefully in order to avoid potentially misleading interpretations.

Future research should be conducted to access the same information at other fluorite stages of the deposit, especially concerning the chlorine content, so as to complete the metallogenic model over time.

## Appendix

### Microthermometric analysis standards and corrections

Additional information regarding the microthermometric study to determine the trapping temperature and the salinity of mineralizing fluid are listed in *Table 5.2*.

Certified and measured phase change temperatures are used to determine a correction factor in the form  $y=ax+b$ , applied daily to the microthermometric measurements on fluid inclusions in fluorite. H<sub>2</sub>O with critical density synthetic standard is used to correct "hot temperatures" ( $T_h$ ) and H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> synthetic standard for "cold temperatures" ( $T_{e^*}$ ,  $T_{m_{hh}}$ ,  $T_{m_{ice}}$ ). Both have been measured at Géoressources (Nancy) using external standard certified by other laboratories.

	H <sub>2</sub> O with supercritical density (Homogenization temperature)						H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> (melting temperatures)					
	T <sub>m<sub>ice</sub></sub> (°C)		T <sub>h</sub> (°C)		Correction factor		T <sub>m<sub>ice</sub>CO<sub>2</sub></sub> (°C)		T <sub>m<sub>ice</sub>H<sub>2</sub>O</sub> (°C)		Correction factor	
	Cert.	Meas.	Cert.	Meas.	a	b	Cert.	Meas.	Cert.	Meas.	a	b
14/02/2018		-0.8		378	0.99	0.79		-60.4		9.7	0.98	0.92
15/02/2018		-0.3		378	0.99	0.30		-58.1		10.2	1.00	0.17
19/02/2018		-0.1		377	0.99	0.10		-58.0		10.1	1.01	0.24
20/02/2018		-0.1		377	0.99	0.10		-58.0		10.1	1.01	0.24
02/05/2018		-0.1		377	0.99	0.10		-59.3		9.9	0.99	0.60
07/05/2018		-0.1		377	0.99	0.10		-59.0		9.9	0.99	0.56
17/05/2019		-0.1		377	0.99	0.10		-59.0		10.2	1.00	0.17
22/05/2019		-0.3		378	0.99	0.30		-58.1		9.9	0.99	0.56
23/05/2019		-0.1		377	0.99	0.10		-59.0		9.9	0.99	0.56
15/06/2021	0	0.1	374	384	0.97	0.10	-58.1	-	10.4	-	-	-
17/06/2021		-0.1		377	0.99	0.10		-59.1		9.8	0.99	0.66
29/06/2021		-0.1		377	0.99	0.10		-58.0		10.1	1.01	0.24
01/07/2021		-0.1		377	0.99	0.10		-58.0		10.1	1.01	0.24
02/07/2021		-0.1		377	0.99	0.10		-58.0		10.1	1.01	0.24
09/07/2021		-0.1		377	0.99	0.20		-59.5		10.0	0.99	0.54
12/07/2021		-0.1		377	1.00	0.10		-60.2		9.8	0.98	0.81
13/07/2021		-0.1		377	1.00	0.10		-60.2		9.8	0.98	0.81
15/07/2021		0.1		376	0.99	0.10		-58.3		10.2	1.00	0.20
16/07/2021		0.1		376	0.99	0.10		-58.3		10.2	1.00	0.20

Table 5.2 : Summary of certified (cert.) and measured (meas.) phase change temperatures of two synthetic standards used for microthermometric study

## Analytical details of O and H stable isotope composition measurements

Additional information regarding the micro-equilibration method used to determine the  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  values in fluid inclusions are listed in *Table 5.3*.

Sample	petrographic characteristics	sample mass (g)	quantity $\text{CO}_2$ added ( $\mu\text{mol}$ )	quantity $\text{H}_2\text{O}$ fluid inclusions ( $\mu\text{mol}$ )	wt% fluid inclusions
PP16-1	Flgeo	9.1	74.2	110.4	0.022
PP16-2		10.0	40.6	71.9	0.013
PP16-3		10.0	41.1	206.0	0.037
PP16-4		10.1	43.0	145.0	0.026
PP16-5		10.2	43.1	167.6	0.030
PP16-6		10.0	43.1	145.5	0.026
PP16-7		10.3	14.9	143.4	0.025
PP19-3		10.1	15.8	54.1	0.010
COL19-1	yellow fluorite zoned fluorite (full of FI) milky fluorite	9.7	72.9	89.9	0.017
COL19-2		10.3	12.5	94.4	0.017
COL19-3		10.3	69.0	127.1	0.022
COL19-4		9.7	69.0	133.9	0.025
COL19-5		7.1	70.8	284.9	0.072
COL19-6		5.1	62.8	162.3	0.057
COL19-7		7.2	62.3	133.4	0.024
COL19-8		10.1	16.5	211.4	0.037

*Table 5.3 : Summary of petrographic and analytical information for oxygen and hydrogen stable isotope composition analyses*

## Crush-leach protocol

Blank solutions were generated to test all potential sources of contamination during aliquot preparation, such as: (1) single-use equipment (falcon, syringe, filter), (2) purity of MilliQ water and (3) cleanliness of the agate mortar. Three sets of blank solutions have been prepared and detailed in *Table 5.4*, compiled with major ions composition. Concentrations in Cl, Br, Na and K in crush-leach solutions were always at least 4 times higher than in the blank solutions.

Blank	Tested materials						Major ions composition (in mg/L)			
	MilliQ water	vial 15mL	vial 50mL	syringe	filter	mortar	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
1	X	X					0.007	0.016	bdl	bdl
2	X	X		X			0.012	0.012	bdl	bdl
3	X	X		X	X		0.096	0.023	0.011	0.008
4	X		X				0.003	0.017	bdl	bdl
5	X	X		X			0.011	0.016	bdl	bdl
6	X	X *					0.191	bdl	0.008	0.003
7	X	X *		X	X		0.249	0.018	0.019	0.017
8	X			X *			0.188	0.012	bdl	bdl
9	X			X *	X		0.231	bdl	0.003	0.006
10	X			X *	X *		0.191	0.009	bdl	bdl
11	X		X *				0.528	bdl	0.015	0.009
12	X		X *	X	X		0.310	bdl	0.061	0.208
13	X		X *	X *	X *		0.239	bdl	0.038	0.033
14	X			X	X	X	0.183	bdl	0.017	0.157
15	X		X				0.173	0.007	0.009	0.121
16	X		X	X	X		0.221	0.008	0.008	bdl
17	X	X					0.193	0.009	0.014	0.094
18	X	X		X	X		0.188	bdl	0.014	0.134
19	X					X	0.190	0.014	0.141	0.016

Table 5.4 : Summary of tested materials for different blank solutions and major ions compositions measured. \*=rinsed five times. bdl = below detection limits

Then, we measured major dissolved ions in aliquots prepared from (1) a variable sample mass ( $1.5 \text{ g} < m < 25.4 \text{ g}$ ) and a constant volume of MilliQ water ( $V=10 \text{ mL}$ ; samples PP16-1 to PP16-10) and (2) a constant sample mass ( $m=5 \text{ g}$ ) and a variable volume of MilliQ water ( $4 \text{ mL} < V < 20 \text{ mL}$ ; samples PP16-11 to PP16-15). Concentrations of major dissolved anions and cations from these solutions are presented in Table 5.5.

Locality	Samples	crush-leach solutions		leachate data			
		Dilution volume	Mass	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Br <sup>-</sup>
		mL	g	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Pierre-Perthuis	PP16 -1	10	2.7	12.34	2.53	0.14	0.12
	PP16 -2	10	3.9	12.67	4.84	0.40	0.12
	PP16 -3	10	5.7	15.84	5.82	0.39	0.14
	PP16 -4	10	7.2	29.37	bdl	bdl	0.24
	PP16 -5	10	10.4	43.79	15.20	0.97	0.36
	PP16 -6	10	11.0	38.00	13.40	0.96	0.29
	PP16 -7	10	13.6	31.11	10.67	0.81	0.23
	PP16-8	10	11.0	35.20	12.12	0.86	0.28
	PP16 -9	10	20.8	77.45	27.65	1.86	0.63
	PP16 -10	10	25.4	68.66	24.15	1.50	0.65
	PP16 -11	4	4.6	33.10	5.34	0.39	0.25
	PP16 -12	8	5.0	9.55	1.90	0.12	0.08
	PP16 -13	10	5.3	13.95	2.73	0.18	0.12
	PP16 -14	15	5.5	9.98	bdl	bdl	0.08
	PP16 -15	20	5.1	7.01	2.74	0.17	0.07

Table 5.5 : Anions and cations concentrations measured in crush-leach solutions from PP16-1 to PP16-10 samples (same volume of dilution and variable sample mass) and from PP16-11 to PP16-15 (variable volume of dilution and same sample mass). bdl = below detection limits

For a given sample mass, as the dilution volume increases, the anion concentrations decrease. In the same way, for a given dilution volume, as the sample mass increases, the anion concentrations increase.

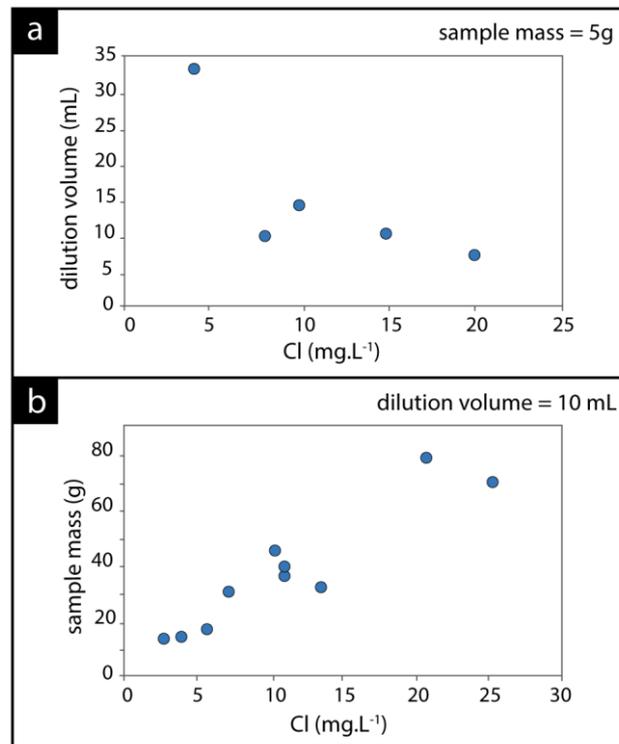


Figure 5.12 : Variation of chlorine concentration as a function of a) dilution volume (PP16-11 to PP16-15) for a constant mass and b) sample mass (PP16-1 to PP15-10) for a constant volume

Crush-leach solutions were analyzed using several methods at GEOPS and BRGM laboratories (Table 5.6).

Laboratory	Method	Element analyzed	Localities	
			Pierre-Perthuis	La Collancelle
GEOPS	atomic absorption spectrometer	Na, K	20	-
	ion chromatography	Cl, Br	20	15
	ion chromatography	Na, K	13	33
BRGM	ICP-MS	Br	13	18
	ion chromatography	Cl	13	18
Total samples			33	33

Table 5.6 : Summary of conducted analyses of crush-leach leachates

### Fluid inclusion pressure correction

According to the present-day preserved sedimentary pile in the Paris Basin and *Barbarand et al. (2013)*, the maximum sedimentary thickness during the Early Cretaceous mineralization period is ca. 1 km. Fluorite precipitation likely occurred under hydrostatic equilibrium at such a shallow burial depth, fluids being connected through the fracture and pore networks developed in both basement and sedimentary rocks. Considering a hydrostatic pressure gradient (*Goldstein and Reynolds 1994*), we

postulated a trapping pressure of 100 bars. Using the excel® spreadsheet from *Bodnar (1993)* and *Steele MacInnis et al. (2012)*, the average slope of the dP/dT isochore is 25.1 bar/ °C at Pierre-Perthuis and 22.7 bar/ °C at La Collancelle, for an average fluid density of 1.1 and 1.0 g.cm<sup>-3</sup> respectively (simplified in H<sub>2</sub>O-NaCl system). Consequently, the corrected trapping temperature for fluid inclusions is around 5 degrees higher than the minimal trapping temperatures (*Figure 5.13*).

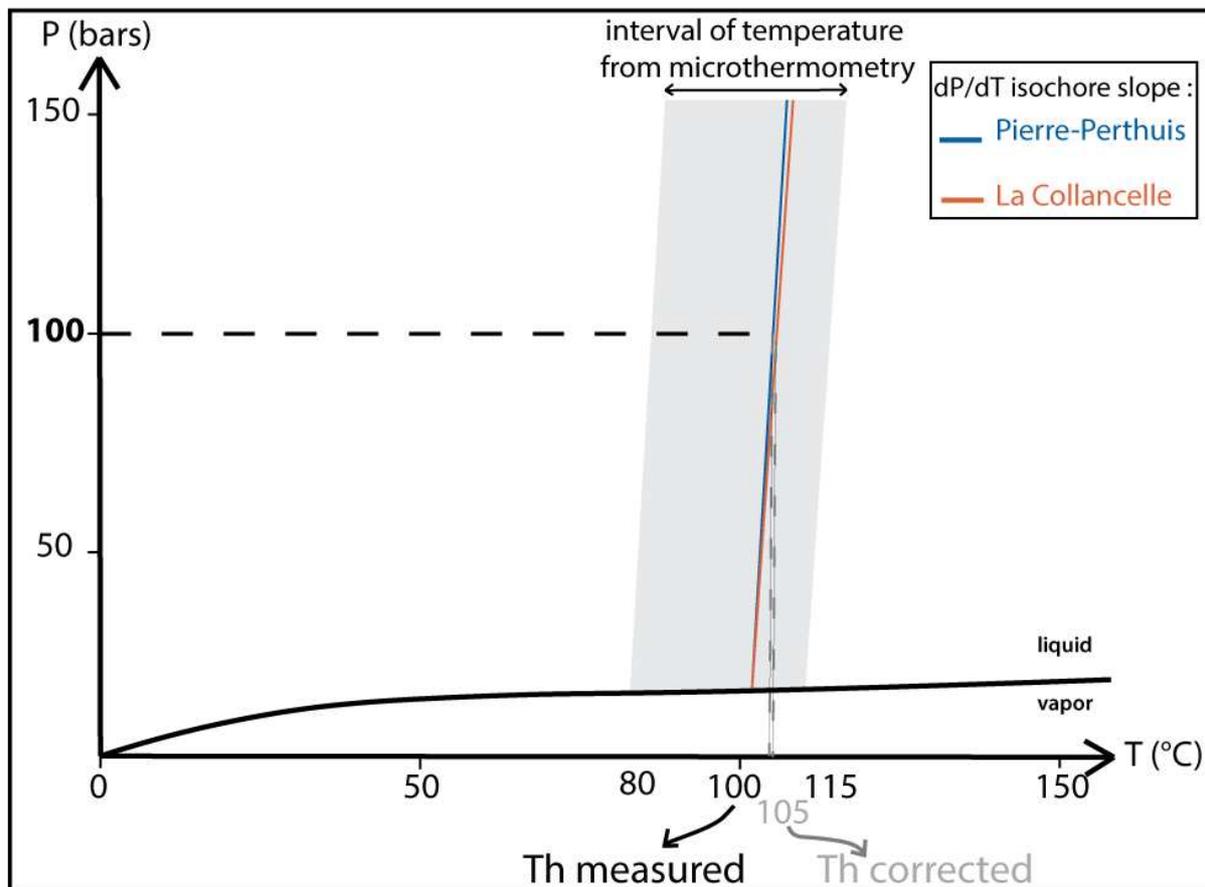


Figure 5.13 : P-T plots in the H<sub>2</sub>O-NaCl system illustrating the pressure correction applied on fluid inclusions (modified after Goldstein and Reynolds 1994)

### Average chlorine concentrations in fluid inclusions

The average of chlorine concentration in fluid inclusions from Pierre-Perthuis and La Collancelle has been computed from microthermometric measurements (detailed in Table 5.9) using the following equation:

$$Cl = \left( \frac{(wt\ \% NaCl \cdot 2MCl)}{MNa + MCl} + \frac{(wt\ \% CaCl_2 \cdot MCl)}{MCa + 2MCl} \right) \cdot 1000 \quad \text{equation n}^\circ 5.1$$

With MCl=35, MNa=23 and MCa=40 (molar masses of chlorine, sodium and calcium, respectively, in g.mol<sup>-1</sup>).

Locality	Average of salt concentrations from microthermometry			Average Cl concentration (ppm)
	Nb of value	NaCl (wt%)	CaCl <sub>2</sub> (wt%)	Cl
Pierre-Perthuis	66	3.00	12.80	100,000
La Collancelle	24	4.36	6.85	69.900

Table 5.9 : Average chlorine concentration in ppm of fluid inclusions computed from the average of microthermometric measurements





## Chapitre 6

### **Les éléments des terres rares : Traceurs des interactions fluide-roche**





## ARTICLE 3 :

# « Éléments des terres rares dans la fluorite : traceurs des interactions fluides-roches »

*Article en préparation*

## Résumé :

Dans cette étude, nous explorons les distributions en éléments des terres rares (ETR) dans la fluorite de trois sites à F-Ba localisés à l'interface socle-couverture (deux gisements stratiformes et un gisement filonien) de la bordure sud-est du Bassin de Paris. Ces distributions en ETR sont envisagées comme traceurs des interactions fluides-roches et mesurées in-situ grâce à un système d'ablation laser couplé à un spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (LA-ICP-MS). Trois générations de fluorite sont étudiées et montrent un spectre « en cloche » avec un fort appauvrissement en ETR légers par rapport aux ETR moyens et lourds. Les anomalies élémentaires sont calculées à partir des concentrations en ETR normalisées au *Post Archean Australian Shale (PAAS)*. Les anomalies sont nulles ou positives en europium et les médianes pour chaque génération varient de 0.96 à 1.75. Elles sont nulles ou négatives pour l'anomalie en cérium et varient de 0.76 à 0.94. Ces anomalies sont particulièrement marquées pour l'ultime génération de fluorite étudiée. Nous proposons que les éléments des terres rares pour ces générations de fluorite localisées à la bordure nord-ouest du Morvan, soient issus d'un fluide qui a lessivé le socle granitique en profondeur. Ce fluide qui a percolé en profondeur dans le socle est un fluide acide, riche en chlore et fluor qui a été chauffé à environ 200°C. Les éléments des terres rares ont été extraits dans des conditions oxydantes tandis que la précipitation minérale s'est produite dans des conditions plutôt réductrices. Nos résultats montrent que l'étude in-situ par LA-ICP-MS des générations de fluorite est un outil remarquable pour tracer les interactions fluide-roche à l'origine des gisements à F-Ba liés à la discordance socle-couverture.



## 1. Introduction

Les concentrations et la distribution des éléments des Terres Rares (ETR) dans la fluorite peuvent fournir des informations sur l'origine des fluides et la nature et les degrés d'interactions fluides-roches (Möller et Morteani, 1983). Les processus de fractionnement fluides-solides peuvent être dus 1) à la libération des ETR lors de la dissolution des minéraux porteurs, 2) à des processus d'adsorption-désorption à la surface des minéraux et 3) à la co-précipitation de plusieurs phases solides (Möller et al., 1998). Les éléments des terres rares ont des propriétés physico-chimiques très proches en particulier grâce à leurs rayons ioniques assez comparables (Bau, 1991). Ils sont essentiellement intégrés dans le réseau cristallin sous leur valence III stable (Piper, 1974) bien que des auteurs aient montré qu'ils puissent subsister comme ions divalents dans la matrice comme c'est le cas pour l'euporium, le thulium ou encore l'holmium (Bill et Calas, 1978 ; Chatagnon et al., 1982 ; Kempe et al., 2002). Les rayons ioniques des terres rares trivalentes diminuent avec l'augmentation du numéro atomique de 1.03 Å (La) à 0.8 Å (Lu) et peuvent par conséquent, se substituer à  $\text{Ca}^{2+}$  (1 Å) dans le réseau de la fluorite (Möller et al., 1985 ; Whittaker and Muntus, 1970). Cependant cette substitution génère un excès de charge positive dans la matrice minérale qui peut être localement compensé par des ions ( $\text{F}^-$  ou  $\text{H}^-$  en position interstitielle,  $\text{O}_2^-$  en substitution du fluor, ou un cation alcalin en substitution d'un ion calcium (Chatagnon, 1981). De plus, quelques éléments des terres rares possèdent des caractéristiques chimiques particulières. C'est le cas notamment de l'euporium et du cérium. Ils possèdent d'autres valences que  $\text{REE}^{3+}$ , tels que  $\text{Eu}^{2+}$  et  $\text{Ce}^{4+}$  et qui dépendent du pH, de la température, des conditions redox du milieu. Ils peuvent ainsi traduire des conditions géochimiques particulières par leur comportement anormal et être utilisés comme traceurs des interactions fluide-roche (Marchand et al. 1976, Grappin et al. 1979).

Ainsi, les distributions en ETR au sein des minéraux authigènes sont des outils puissants pour contraindre les processus hydrothermaux, permettant de discuter des chemins de percolations des fluides et des interactions fluides-roches et du potentiel d'oxydo-réduction selon les phases de croissances cristallines (Bonsall et al., 2011 ; Deng et al., 2014 ; Haschke et al., 2021 ; Loges et al., 2013 ; Magyarosi et Conliffe, 2021 ; Schlegel et al., 2020 ; Schwinn et Markl, 2005 ; Zou et al., 2021).

Dans le Massif du Morvan, Gigoux (2015) a mesuré les compositions élémentaires de la fluorite de plusieurs gisements situés à l'interface socle-couverture dans le Massif du Morvan. Ces analyses ont été menées, dans un premier temps, pour évaluer la databilité des cristaux de fluorite géodique à Pierre-Perthuis par la méthode Sm-Nd. La comparaison entre les distributions en ETR dans les cristaux a permis de définir avec confiance un caractère co-génétique et de contraindre leur formation au Crétacé inférieur (Gigoux et al., 2015). Dans un second temps, les distributions en ETR de diverses générations de fluorite sur le pourtour du Morvan ont été établies. L'ensemble des générations de fluorite géodique étudiées montre une signature « en cloche » avec un appauvrissement en ETR légers par rapport aux lourds et

aux moyens. Le socle granitique est évoqué pour avoir une influence majeure sur les signatures en ETR avec notamment la monazite et l'allanite définis comme minéraux sources pour les concentrations en ETR dans la fluorite.

Notre étude s'intéresse à la distribution en éléments de terres rares ETR de diverses générations de fluorite provenant des gisements à F-Ba stratiformes et filoniens situés à la discordance entre la couverture sédimentaire du Bassin de Paris et le socle cristallin du Massif central français (MCF).

## 2. Matériel and méthodes

### 2.1 Stratégie d'échantillonnage

Des cristaux de fluorite ont été collectés dans deux gisements de fluorite stratiformes (Pierre-Perthuis et la carrière de l'Émeraude) et un gisement filonien (La Collancelle) en affleurements ou provenant d'une ancienne carrière.

Le gisement de Pierre-Perthuis est composé de trois zones géographiques et présente trois stades de fluorite bien définis : (1) euhédral et disséminé dans une matrice silicifiée ( $Fl_{euh}$ ), (2) des cristaux de fluorite jaune à blanc laiteux en remplissage de géodes ou veines ( $Fl_{geo}$ ) et (3) sous la forme d'une fine surcroissance finale ( $Fl_{og}$ ) (*Gigoux et al., 2016 ; Lenoir et al., 2021, Lenoir et al., 2022 en préparation*).

Dans la carrière de l'Émeraude, les trois mêmes stades de fluorite sont observés mais la première génération n'a pas pu être échantillonnée.

A La Collancelle, de grandes veines excavées lors de la construction du canal du Nivernais montrent une fluorite très massive jaune avec des stades de croissance successifs mis en évidence par des zones de croissance très denses en inclusions fluides.

Tous les échantillons sont présentés dans la *Table 6.1*.

Gisement	Nom de l'échantillon	Localisation			Génération de fluorite analysée par LA-ICP-MS
		Secteur géographique	Lat. X	Long. Y	
Pierre-Perthuis	PP4-2	Bois Dampierre	47.43	3.792	Fl <sub>euh</sub> , Fl <sub>geo</sub>
	PP19-3	Roche Percée	47.437	3.784	Fl <sub>euh</sub>
	PP1802	Bois Dampierre	47.43	3.792	Fl <sub>log</sub>
	PP5	Bois Dampierre	47.43	3.792	Fl <sub>euh</sub>
	PP16	Bois de l'Épenay	47.431	3.786	Fl <sub>geo</sub> , Fl <sub>log</sub>
Émeraude quarry	EM6	Chitry-les-mines	47.257	3.675	Fl <sub>geo</sub>
	EM8		47.257	3.675	Fl <sub>geo</sub> , Fl <sub>log</sub>
La Collancelle	COL19-1b	Tunnel de Breuilles	47.169	3.652	Fl <sub>geo</sub>
	COL19-2		47.167	3.65	Fl <sub>geo</sub>

Table 6.1: Noms et localisations des échantillons étudiés et générations de fluorite analysées par LA-ICP-MS d'après la paragénèse de Gigoux et al., 2016.

## 2.2 Observations pétrographiques

Les échantillons ont été observés avant et après analyses au LA-ICP-MS par microscopie optique polarisée en lumière transmise mais également par cathodoluminescence. Ces observations ont permis de déterminer avant chaque séquence les zones d'intérêt à ablater et de vérifier après l'ablation laser que l'échantillonnage ne concernait bien que la génération de fluorite d'intérêt. En effet, l'aspect critique de ces analyses concerne notamment les cristaux de la fluorite euhédrale qui sont disséminés dans la matrice silicifiée de l'Assise de Chitry et parfois de taille inférieure à celle du faisceau laser (*Figure 6.1.a*).

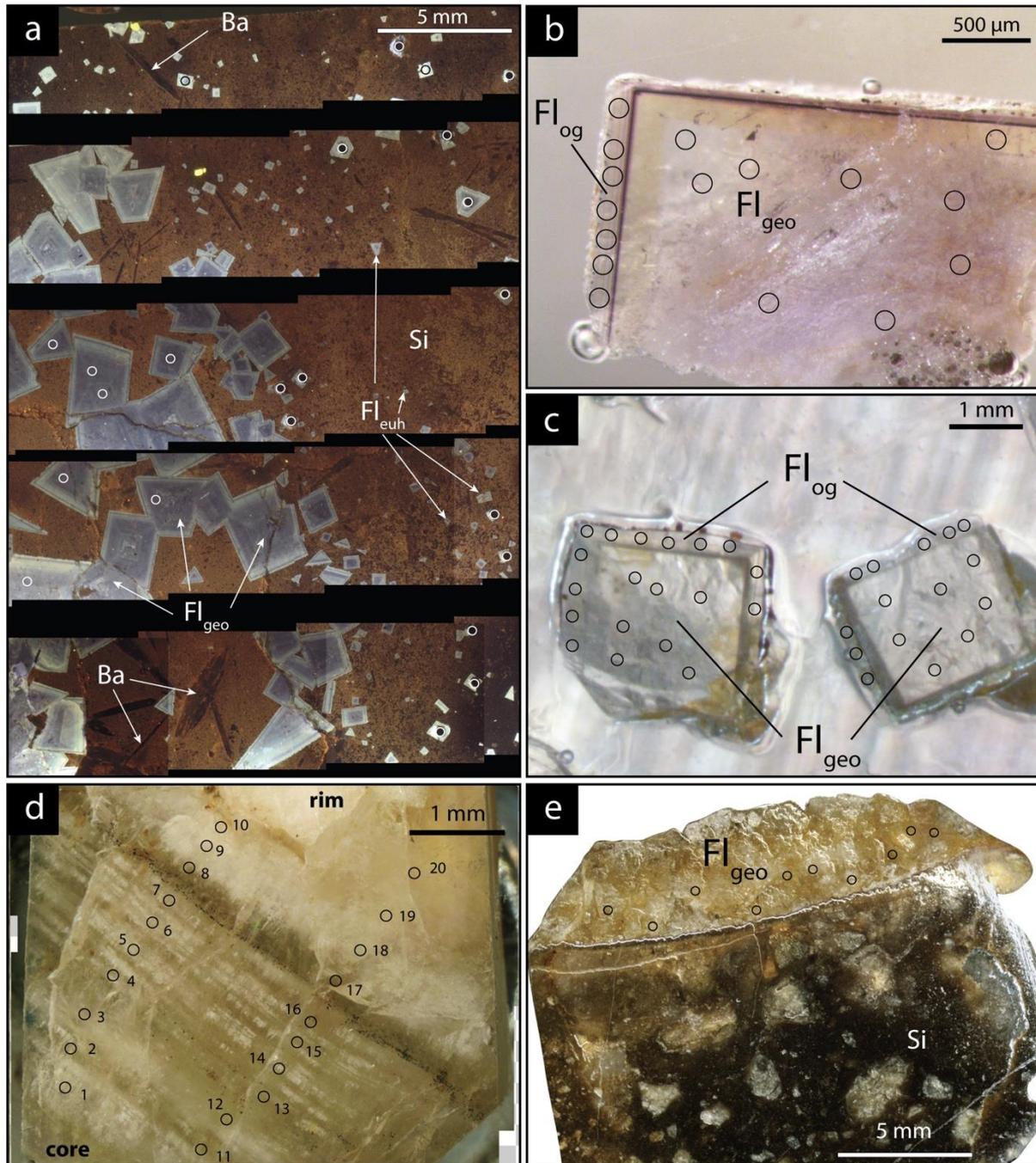


Figure 6.1 : Illustration de la stratégie d'échantillonnage menée par ablation laser ICP-MS sur les cristaux de fluorite des gisements de la bordure nord-ouest du Morvan pour la quantification des éléments des terres rares, a) photographie en cathodoluminescence de cristaux de  $Fl_{geo}$  et  $Fl_{euh}$  disséminés dans l'Assise de Chitry silicifiée à Pierre-Perthus, b) Photographie en lumière naturelle de  $Fl_{geo}$  et  $Fl_{og}$  à Pierre-Perthus, c) Photographie en lumière naturelle de  $Fl_{geo}$  et  $Fl_{og}$  à la Carrière de l'Émeraude, d) Photographie en lumière transmise de bande de croissance de fluorite dans le filon de La Collancelle et e) Photographie en lumière naturelle de cristaux de fluorite géodique au contact avec l'Assise de Chitry silicifiée à La Collancelle.

## 2.3 Compositions *in-situ* en ETR de la fluorite

La composition en ETR de la fluorite a été quantifiée au laboratoire de Géosciences de l'Université Paris-Saclay (GEOPS), en utilisant un laser excimer de 193nm (Teledyne, Photon Machines) couplé à un spectromètre de masse à plasma inductif à champ sectoriel Thermo Scientific™ (SF-ICP-MS), ELEMENT XR (Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA).

Tous les échantillons ont été nettoyés avant l'analyse par un lavage à l'eau doublement distillée et à l'éthanol. L'ablation des échantillons a été réalisée dans une cellule d'échantillonnage remplie de gaz He. Le matériau ablaté a été transporté de la cellule d'ablation à l'ICP-MS en utilisant Ar comme gaz porteur. Le laser a fonctionné à 10 Hz et à 6.25 J cm<sup>-2</sup>. Les cristaux de fluorite ont été pré-ablatés pendant 7 secondes avec un diamètre de faisceau de 150 µm, puis analysés avec un diamètre de faisceau de 85 µm dans une séquence composée de 30 secondes d'acquisition du signal de fond, 30 secondes d'analyse de fluorite et 30 secondes d'acquisition du signal de fond après analyse.

Les étalons de verre NIST612 ont été utilisés pour l'étalonnage externe (Pearce *et al.*, 1997). La teneur stœchiométrique en <sup>43</sup>Ca fixée à 71.83 en pourcent poids d'oxyde (wt % CaO) de la fluorite a été utilisée comme standard interne pour la conversion de l'intensité du signal en concentration. Les masses suivantes ont été mesurées : <sup>24</sup>Mg, <sup>27</sup>Al, <sup>31</sup>P, <sup>44</sup>Ca, <sup>55</sup>Mn, <sup>56</sup>Fe, <sup>88</sup>Sr, <sup>89</sup>Y, <sup>137</sup>Ba, <sup>139</sup>La, <sup>140</sup>Ce, <sup>141</sup>Pr, <sup>146</sup>Nd, <sup>147</sup>Sm, <sup>153</sup>Eu, <sup>157</sup>Gd, <sup>159</sup>Tb, <sup>163</sup>Dy, <sup>165</sup>Ho, <sup>166</sup>Er, <sup>169</sup>Tm, <sup>172</sup>Yb et <sup>175</sup>Lu.

L'échantillon PP16 (Pierre-Perthuis) présente des cristaux de fluorite couleur miel centimétrique pétrographiquement homogène et a été analysé de façon journalière en début et fin de séquence pour un suivi qualité et permettre de discuter de la reproductibilité des données.

Les concentrations exprimées en ppm sont calculées à l'aide du logiciel Lolite© (Paton *et al.*, 2011) en intégrant le signal sur la plus large durée possible (si possible supérieure à 20 s). Les distributions des ETR sont obtenues par normalisation par rapport au *Post Archean Australian Shale* (PAAS, Nance *et Taylor*, 1976). Les anomalies élémentaires en Eu et Ce (Eu/Eu\* et Ce/Ce\*) sont exprimées selon les formules données par Bau *et Dulski*, (1996) et Zhang *et al.* (2014) comme suit :  $Eu/Eu^* = Eu_N / (0.67Eu_N + 0.33Tb_N)$  et  $Ce/Ce^* = Ce_N / (0.5La_N + 0.5Pr_N)$  où N signifie que les concentrations utilisées sont normalisées au PAAS.

## 3. Résultats

Les concentrations en éléments des terres rares normalisées au PAAS de tous les échantillons étudiés sont reportées selon les moyennes par éléments des terres rares en fonction de l'échantillon et de la génération de fluorite analysée dans le *Table 6.2*. Les anomalies moyennes en europium et cérium sont également reportées dans ce tableau. Les concentrations brutes (en ppm) pour chaque analyse sont à retrouver en Annexe 3 à la fin du manuscrit.

Gisement	Échantillon generation		Concentrations moyennes en ETR obtenues au LA-ICP-MS et normalisées au PAAS																
			n	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Eu/Eu* Ce/Ce*	
Pierre-Perthuis	PP4-2	Fl <sub>eu</sub>	20	0.83	0.39	1.75	1.54	3.28	7.73	9.48	16.04	10.08	11.89	11.90	11.70	11.67	2.20	1.19	0.75
		Fl <sub>geo</sub>	10	0.12	0.25	0.43	0.77	3.15	4.97	6.29	7.53	7.22	5.39	4.25	3.29	2.64	1.95	1.09	0.90
	PP19-3	Fl <sub>eu</sub>	16	0.37	0.63	0.91	1.05	3.11	3.74	5.03	5.04	6.05	3.78	2.77	2.56	2.77	1.53	0.97	0.94
	PP5	Fl <sub>eu</sub>	19	0.20	0.28	0.39	0.64	1.98	2.75	4.08	3.69	3.57	2.41	1.89	1.49	0.99	2.12	1.09	0.89
	PP1802	Fl <sub>og</sub>	5	0.26	0.22	0.27	0.37	0.76	1.90	1.51	1.56	1.96	1.85	1.74	1.79	1.78	1.63	1.86	0.85
	PP16	Fl <sub>geo</sub>	57	0.08	0.18	0.30	0.55	1.80	1.92	3.26	2.54	2.06	1.40	1.02	0.78	0.74	0.41	0.94	0.84
		Fl <sub>og</sub>	5	0.27	0.23	0.29	0.42	0.87	1.95	1.76	1.82	2.31	2.27	2.15	2.12	2.10	1.91	1.66	0.82
Carrière de l'Émeraude	EM6	Fl <sub>geo</sub>	30	0.46	0.67	0.91	1.34	4.19	7.67	7.69	10.75	12.41	10.66	10.02	9.33	8.24	7.50	1.21	0.96
	EM8	Fl <sub>geo</sub>	15	0.10	0.18	0.32	0.57	1.91	4.20	4.49	5.99	6.70	5.38	5.44	4.02	4.02	3.15	1.30	0.86
		Fl <sub>og</sub>	15	0.25	0.29	0.45	0.70	2.26	4.80	5.20	5.80	6.33	5.50	4.94	4.53	3.81	3.20	1.41	0.79
La Collancelle	COL19-1b	Fl <sub>geo</sub>	20	0.25	0.39	0.62	0.87	2.42	4.74	4.75	6.00	6.75	5.35	4.42	3.72	2.93	2.31	1.30	0.90
	COL19-2	Fl <sub>geo</sub>	10	0.14	0.24	0.41	0.60	2.32	4.60	4.35	6.76	7.87	6.29	4.81	4.30	3.19	2.51	1.21	0.90

Table 6.2 : Concentrations en éléments des terres rares (en ppm) mesurées par LA-ICP-MS sur fluorite, n : nombre d'analyses par ablation laser.

### 3.1 Distribution en ETR des fluorites de Pierre-Perthuis

L'ensemble des données obtenues sur les fluorites de Pierre-Perthuis sont normalisées au PASS et représentées dans la *Figure 6.2*. A Pierre-Perthuis, les trois générations ont été échantillonnées facilement grâce à la taille du faisceau laser (85  $\mu\text{m}$ , *Figure 6.1a, b*) et présentent des répartitions en ETR relativement similaires. La fluorite euhédrale est représentée en orange, la fluorite géodique en bleu et la surcroissance en vert. On observe un net appauvrissement en ETR légers par rapport aux ETR moyens et dans une moindre mesure aux ETR lourds qui donne cet aspect dit en « cloche ». La fluorite euhédrale et la fluorite géodique indiquent la même répartition en ETR. Cependant, la fluorite euhédrale apparaît globalement plus enrichie en ETR que la fluorite géodique. Cette dernière présente des concentrations normalisées au PAAS plus faibles sur l'ensemble des éléments.

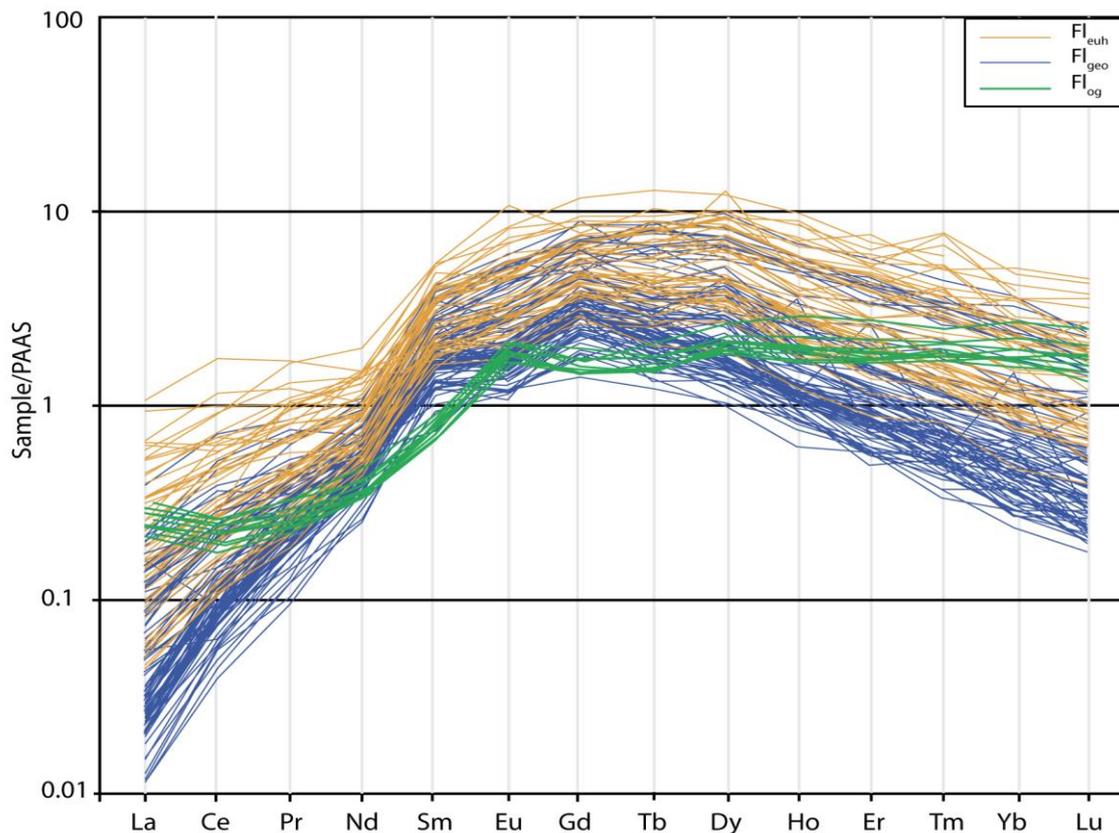


Figure 6.2 : Distribution des terres rares normalisées au PAAS pour les fluorites de Pierre-Perthuis.

### 3.2 Distribution en ETR dans la fluorite à la Carrière de l'Émeraude

Dans la carrière de l'Émeraude, seules  $F_{l_{geo}}$  et  $F_{l_{og}}$  ont été analysées (*Figure 6.4*) car la génération de fluorite euhédrale n'était pas accessible à l'ablation avec cette taille de faisceau. L'ensemble des données obtenues sur les fluorites de la carrière de l'Émeraude sont représentées normalisées au PAAS dans la *Figure 6.3*. Comme à Pierre-Perthuis, les ETR légers sont très appauvris par rapport aux ETR

moyens et lourds. Les éléments ayant une masse supérieure à celle du Gd présentent une distribution quasiment plate.

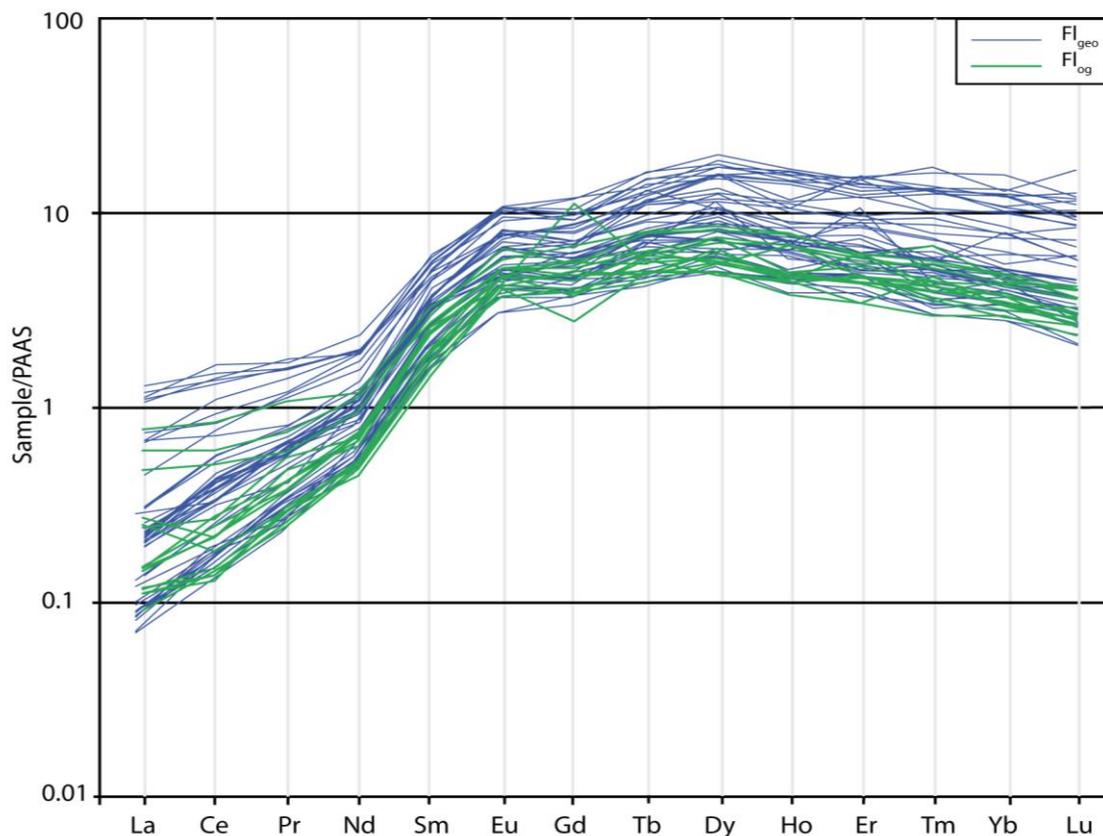


Figure 6.3 : Distribution des terres rares (ETR) normalisées au PAAS pour les fluorites de la Carrière de l'Émeraude.

### 3.3 Spectres des ETR dans le filon de La Collancelle

Les cristaux de fluorite dans le filon de La Collancelle présente parfois des zonation importantes, c'est le cas pour l'échantillon COL19-2 mais pas pour COL19-1b (pour lequel les analyses ont été effectuées aléatoirement dans la matrice minérale). Pour tenter d'illustrer une évolution de composition du fluide minéralisateur pendant la cristallisation, des analyses suivant deux transects perpendiculaires à ces bandes de croissance ont été menées du cœur à la bordure (Figure 6.1.d). La cristallisation progressive de générations de fluorite à partir d'une solution dans un contexte de système minéralisateur fermé provoque un appauvrissement global en ETR *Schwinn et Markle, 2005*). Ainsi, les dernières générations de fluorite qui cristallisent présente des concentrations en ETR globalement plus faibles. Les distributions en ETR de chaque analyse sont présentées et associées au numéro correspondant à leur localisation à la surface du cristal (Figures 6.1.d et 6.4).

L'ensemble des analyses réalisées est associé au stade de la fluorite géodique ( $Fl_{geo}$ ). Dans le filon de La Collancelle, les distributions en ETR sont homogènes et présentent toutes la forme « en cloche ». On observe une légère hétérogénéité pour les concentrations de chaque élément. Cependant,

dans l'échantillon COL19-2, il n'est pas possible de corrélérer les distributions en ETR les plus faibles avec les stades de croissance de fluorite les plus tardifs. On ne peut donc pas définir un système minéralisateur fermé à l'origine de ces minéralisations.

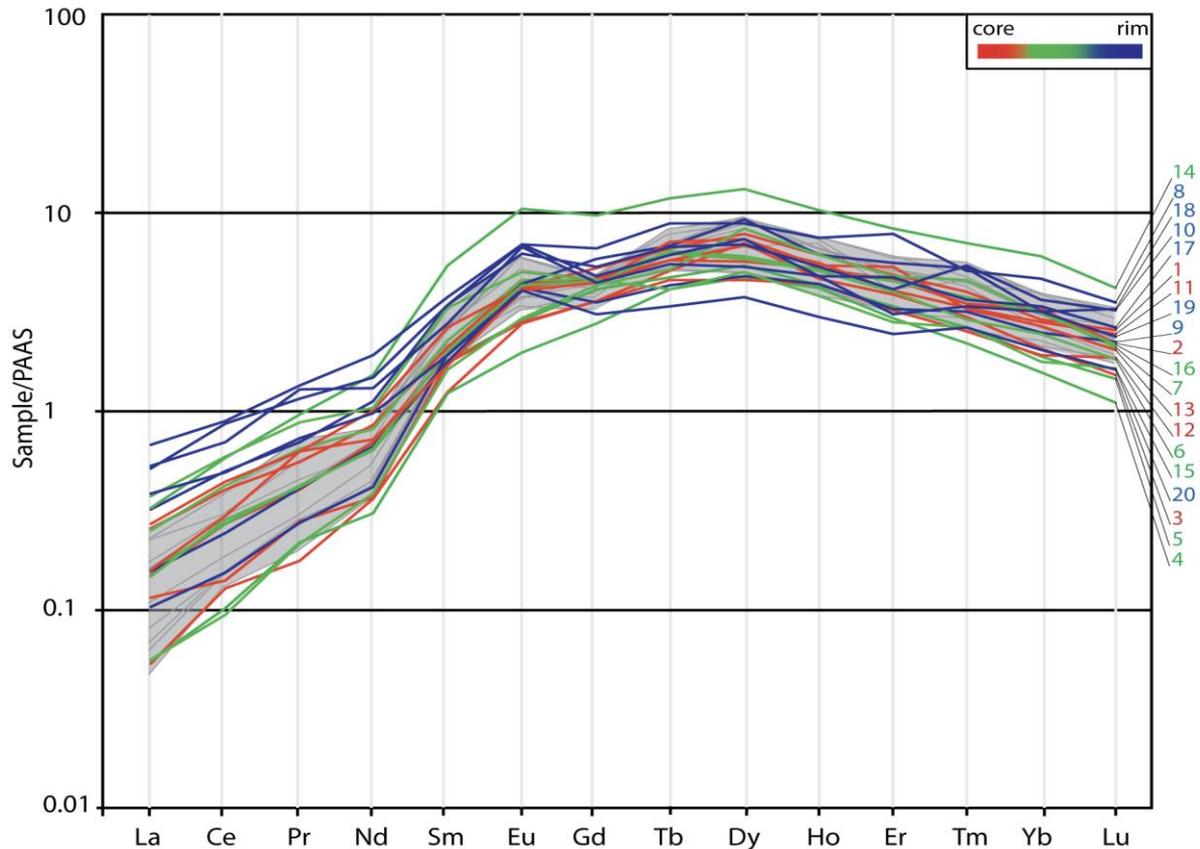


Figure 6.4 : Distribution des terres rares normalisées au PAAS pour les fluorites du filon de La Collancelle. Les numéros font référence à la position des spots d'analyse présentée en Figure 6.1.d pour l'échantillon COL19-1b. L'enveloppe grise correspond aux analyses effectuées aléatoirement dans les cristaux géodiques de l'échantillon COL19-2 qui ne présentent pas de zonation.

## 4. Discussion

### 4.1 Validité des analyses par LA-ICP-MS

La qualité de l'ablation dépend de nombreux facteurs, dont les paramètres du laser (longueur d'onde, fluence et fréquence) et les caractéristiques cristallographiques intrinsèques comme l'orientation, les impuretés chimiques, les inclusions de fluide ou les défauts (Gogoll *et al.*, 1996). Les dommages provoqués par l'ablation laser dans la fluorite sont connus (De Bonis *et al.*, 2014 ; Jia *et al.*, 2005 ; Rafique *et al.*, 2012 ; Reichling *et al.*, 1994). En se basant sur une étude précédente montrant les paramètres instrumentaux optimum pour l'ablation de la fluorite pour l'obtention d'un signal le plus stable possible (Lenoir *et al.*, 2021), nous avons gardé ici ces mêmes paramètres (pré-ablation et ablation). En l'absence de matériau de référence de même matrice que nos échantillons naturels, nous

avons utilisé pour un suivi qualité, l'échantillon PP16 qui a été analysé par dissolution et ICP-MS (Gigoux *et al.*, 2015).

Lorsque l'on analyse la composition chimique d'un cristal entier par dissolution, la composition reflète une moyenne pondérée en volume de la composition de tout le cristal. Ainsi, des variations dans la distribution des ETR sont attendues entre des mesures réalisées in situ par LA-ICP-MS et des mesures moyennes par dissolution-ICP-MS. Les distributions obtenues sur PP16 par LA-ICP-MS sont comparées en *Figure 6.5* à la distribution obtenue par dissolution ICP-MS par Gigoux *et al.* (2015). Bien que cette démarche soit uniquement qualitative, nous pouvons néanmoins observer une bonne correspondance entre les différentes distributions en ETR obtenues par les deux méthodes, ainsi que des concentrations absolues comparables.

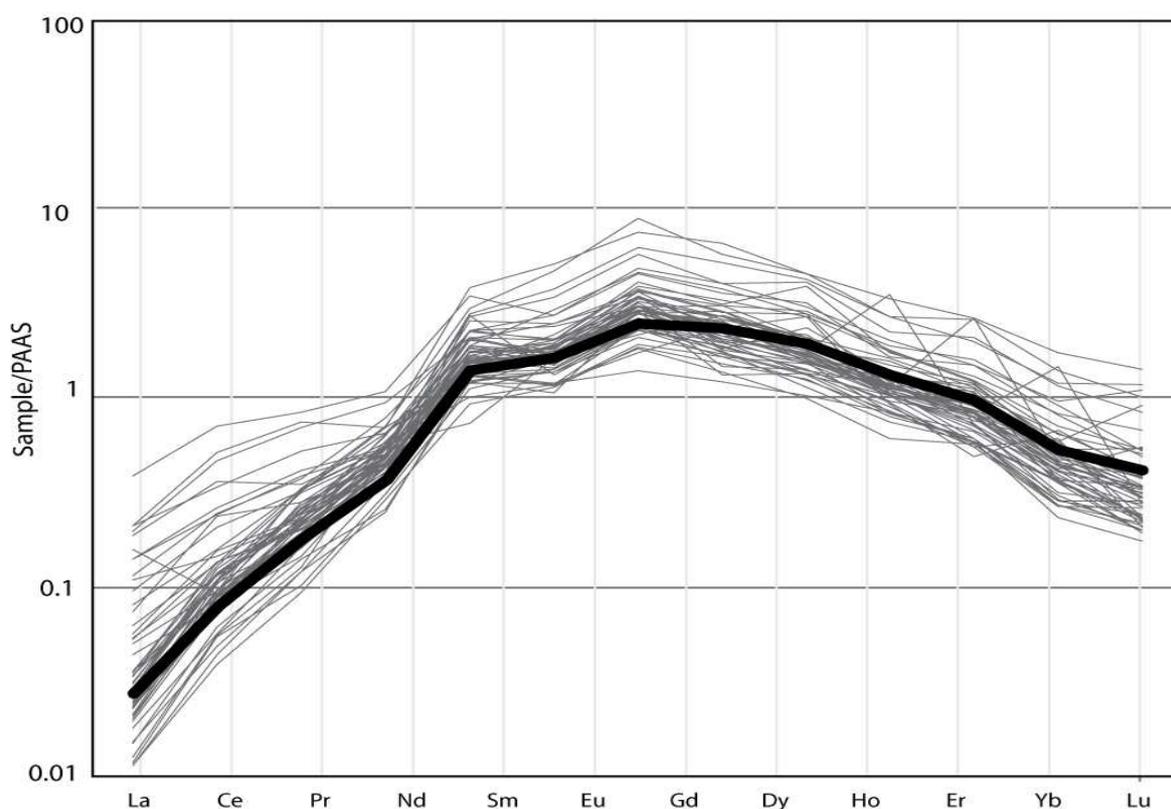


Figure 6.5 : Distribution des terres rares normalisées au PAAS de l'échantillon PP16 provenant de Pierre-Perthuis. En gris les données obtenues par LA-ICP-MS (cette étude) en noir les valeurs obtenues par dissolution-ICP-MS (Gigoux, 2015).

Pour aller plus loin et quantifier la variation entre les deux méthodes, nous avons calculé la moyenne des concentrations obtenues par LA-ICP-MS sur PP16 pour chaque élément que nous avons rapporté à la valeur obtenue par dissolution et ICP-MS (Gigoux *et al.*, 2015). Ainsi, nous illustrons en *Figure 6.6*, l'écart à la moyenne entre les deux techniques d'analyse. Les rapports sont proches de 1 pour l'ensemble des éléments des terres rares ( $1 \pm 0.3$ ) avec une différence légèrement plus marquée pour

les ETR légers (notamment La, Ce et Pr). Nous pouvons en conclure que les distributions en ETR obtenues par LA-ICP-MS sont reproductibles et significatives.

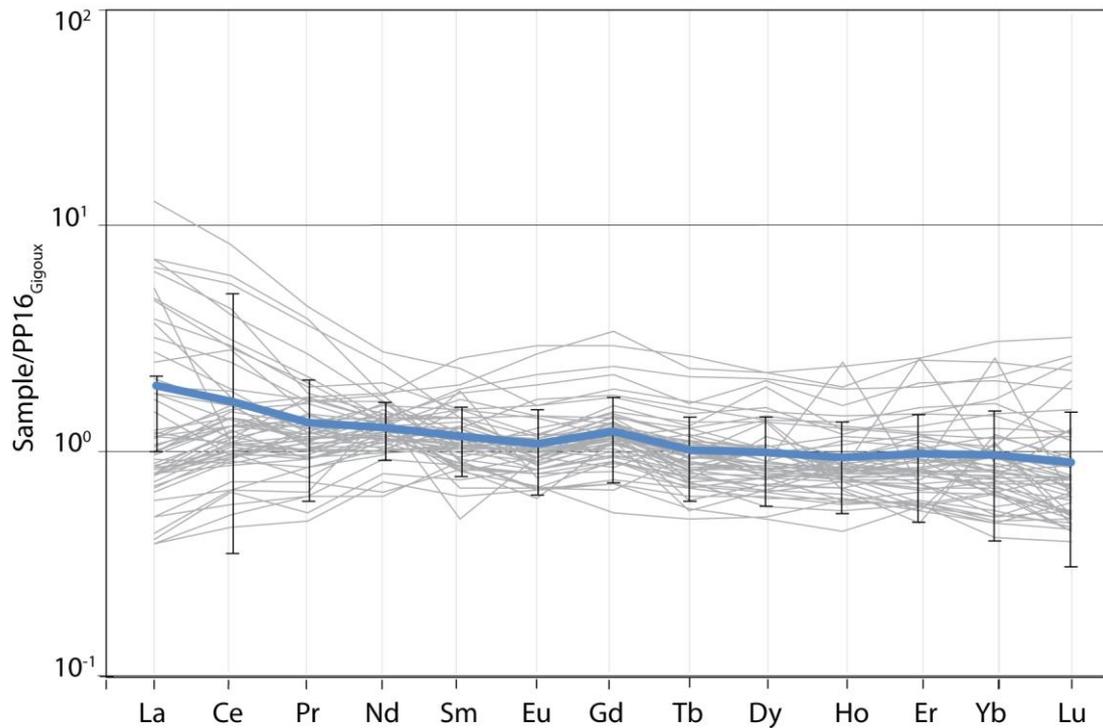


Figure 6.6 : Comparaison quantitative des concentrations en ETR obtenues sur fluorite entre les analyses par LA-ICP-MS et la dissolution-ICP-MS (Gigoux et al, 2015). En gris sont représentées toutes les analyses par LA-ICP-MS rapportées à celle par dissolution ICP-MS et en bleu la moyenne sur toutes les analyses. Les barres d'erreur représentent l'erreur 2sigmas sur les concentrations pour chaque élément.

## 4.2 Origine du spectre en cloche

Les trois générations de fluorite présentent un spectre en forme de cloche asymétrique avec un enrichissement en ETR moyens par rapport aux éléments de terres rares lourds et légers (Figure 6.2, 6.3 et 6.4). Les terres rares légères sont très appauvries avec une forte pente entre Sm et Nd. Le point d'inflexion de la courbure se situe entre Gd et Dy, tous les échantillons présentent des anomalies positives ou nulles en Eu et des anomalies négatives ou nulles en cérium (Table 6.2).

Des études se contredisent quant au fractionnement en ETR entre le fluide minéralisateur et la fluorite. *Marchand et al. (1976)* supposent que le fractionnement est nul c'est-à-dire que la signature en ETR des fluorites reflète parfaitement celle du fluide minéralisateur. Cela suppose que les ETR ont un comportement identique lors de la cristallisation et aucun ne sera intégré préférentiellement au réseau cristallin par rapport à un autre. À l'inverse, *Van Hinsberg et al. (2010)* montrent qu'un tel fractionnement est à considérer en particulier pour des fluides minéralisateurs riches en chlore. En effet, des expériences

solide-liquide indiquent que, selon la nature des espèces en solution ( $\text{Cl}$ ,  $\text{NO}_3^-$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$ ), les coefficients de partage (bien que relativement similaires) diffèrent selon les ETR. Ainsi, la distribution en ETR mesurée dans la fluorite ne traduira pas absolument celle du fluide minéralisateur.

On peut exclure une origine marine pour les concentrations en ETR de la fluorite puisque celles-ci sont au moins  $10^7$  fois supérieure à celles de l'eau de mer (*Figure 6.7, Mitra et al., 1994*). En projetant les signatures obtenues dans la matrice de la fluorite avec celles mesurées dans les minéraux du granite présent localement (*Figure 6.7, Aubert et al., 2001 ; Gigoux, 2015*), un certain nombre de différences sont identifiées. Les concentrations en ETR normalisées au PAAS dans la fluorite ne correspondent pas exactement aux signatures mesurées dans les minéraux des granites du Morvan en particulier pour les concentrations en ETR moyens. En revanche, des études expérimentales ont montré qu'une solution lessivant un socle granitique présentera une distribution en cloche, c'est-à-dire appauvrie en ETR légers et lourds par rapport aux ETR moyens (*Schwinn et Markl, 2005*). Dans le Massif du Morvan, certaines générations de fluorite montrent une distribution en ETR beaucoup plus « plate » et influencée par des roches de socle gneissique (*Gigoux, 2015 ; Schwinn et Markl, 2005*). Les distributions des ETR obtenues sur les générations de fluorite des trois sites sont donc en adéquation avec une origine granitique des ETR. Cette origine profonde coïncide avec l'histoire d'un fluide percolant en profondeur avec un long temps de résidence qui a été évoqué précédemment pour la mise en place de ces gisements à F-Ba (*Lenoir et al., 2022, en préparation*).

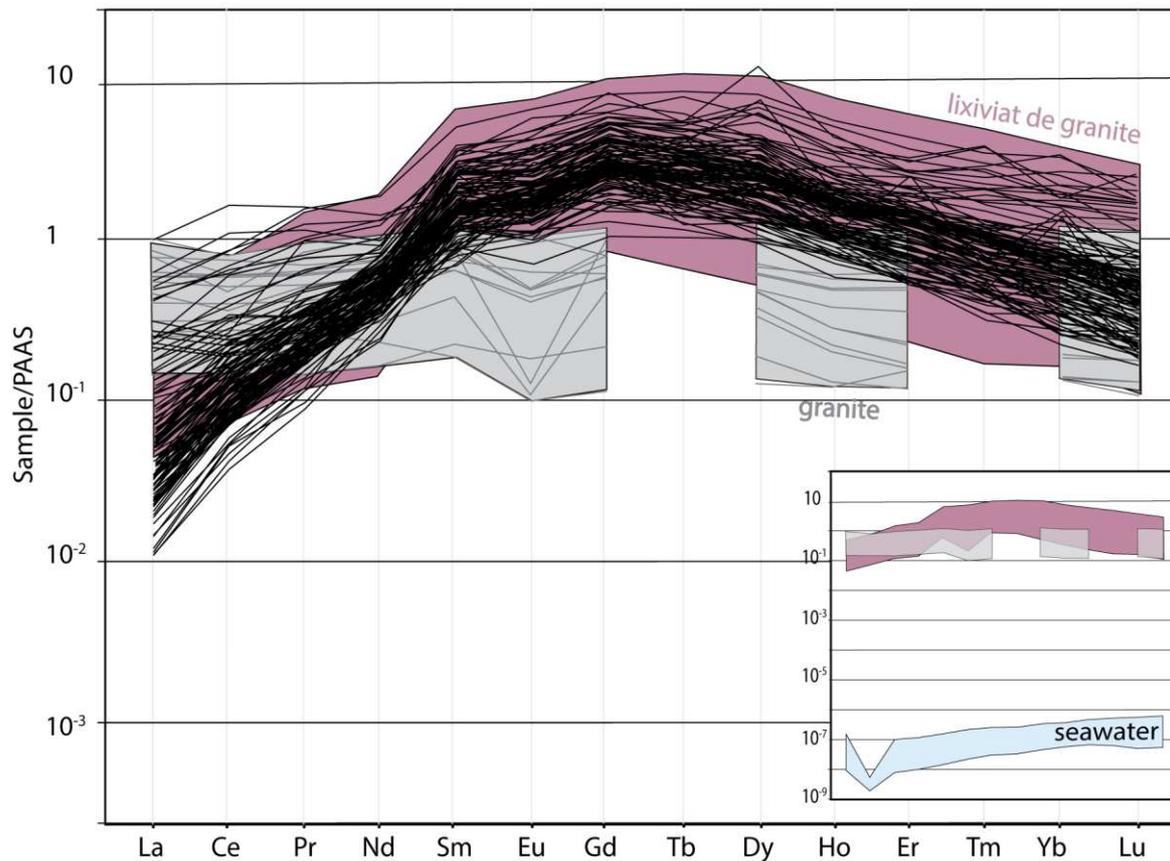


Figure 6.7 : Distributions des terres rares normalisées au PAAS des fluorites analysées durant cette étude (courbes noires). L'enveloppe grise correspond aux distributions des ETR des granites du nord du Morvan (modifié d'après Gigoux, 2015, données absentes pour Tb et Tm), l'enveloppe rose aux compositions des eaux ayant lessivé des roches granitiques (Schwinn and Markl, 2005) et l'enveloppe bleue correspond aux gammes des distributions des ETR pour l'eau de mer actuelle dans l'océan Atlantique (Mitra et al., 1994).

### 4.3 Similarités et différences entre les générations

Des cristaux de fluorite provenant de la même source présentent des rapports Y/Ho similaires et un alignement dans un diagramme Y/Ho versus La/Ho (Bau et Dulski, 1995). Comme le montre la Figure 6.8, les échantillons de fluorite des gisements de Ba-F du nord-ouest du Morvan s'alignent dans le diagramme Y/Ho par rapport à La/Ho, ce qui indique que les fluides minéralisateurs ont la même origine et ont interagit avec des roches comparables, dans des conditions physico-chimiques probablement comparables.

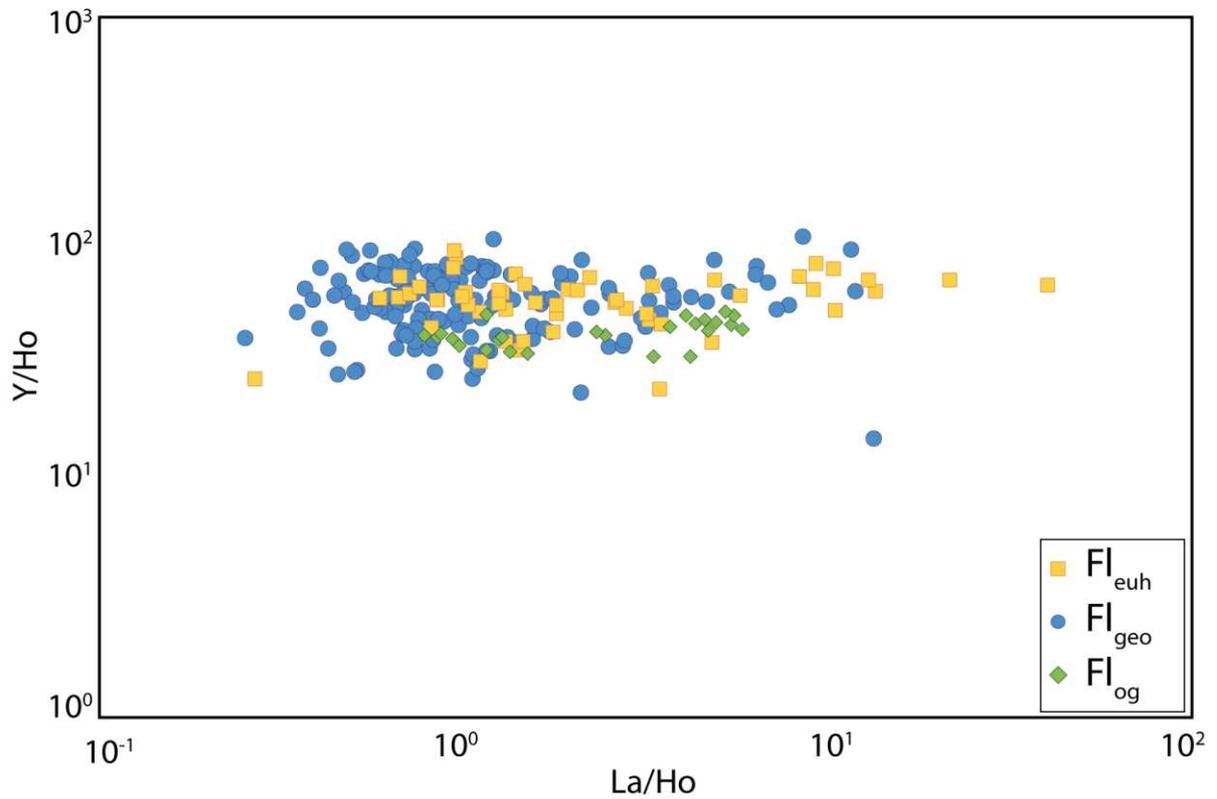


Figure 6.8 : Diagramme Y/Ho vs. La/Ho (d'après Bau and Dulski, 1995) des différentes générations de fluorite à la bordure nord-ouest du Morvan.

La fluorite euhédrale, échantillonnée seulement à Pierre-Perthuis présente un spectre en cloche assez homogène pour toutes les analyses avec une anomalie en europium qui varie de 0.63 à 1.94 (médiane à 1.04) et une anomalie en cérium qui varie de 0.46 à 1.26 (médiane à 0.91). L'enrichissement en ETR moyens concernant cette génération est très marqué (Figure 6.9).

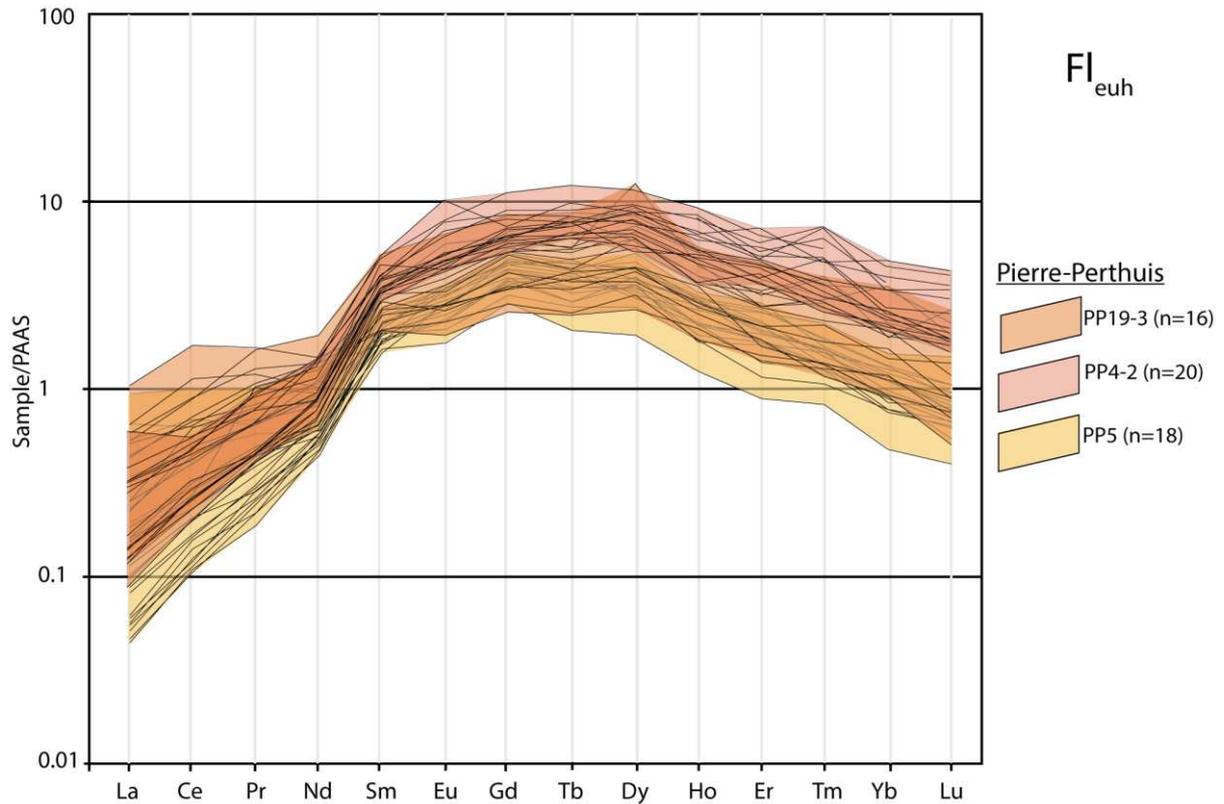


Figure 6.9: Spectres des terres rares normalisés au PAAS des fluorites provenant de Pierre-Perthuis associées au stade  $Fl_{euh}$ .

Dans les trois gisements étudiés, la génération de fluorite qui apparaît en remplissage de géodes ou fractures, de couleur blanche à miel, présente en cathodoluminescence une zonation concentrique avec un noyau luminescent bleu foncé (Figure 6.1.a,b et e, *Gigoux et al., 2015*). L'anomalie en europium varie de 0.54 à 1.95 (médiane = 0.96) à Pierre-Perthuis, de 0.96 à 1.57 (médiane à 1.19) à la carrière de l'Émeraude et de 0.90 à 2.03 (médiane = 1.27) dans le filon de La Collancelle. L'anomalie en cérium varie à Pierre-Perthuis de 0.42 à 1.34 (med=0.82), à la carrière de l'Émeraude de 0.77 à 1.17 (med= 0.94) et à La Collancelle de 0.70 à 1.11 (med= 0.91). Une distinction entre les gisements peut être réalisée par rapport à l'appauvrissement en ETR lourds. Ils paraissent plus appauvris à Pierre-Perthuis qu'à La Collancelle et à la carrière de l'Émeraude (Figure 6.10). Une telle différence peut s'expliquer par la contribution de phases minérales différentes sur le budget total en ETR selon les sites étudiés. De plus, la présence de phases minérales co-précipitées riches en ETR, bien que non-observées, ne peut être exclue.

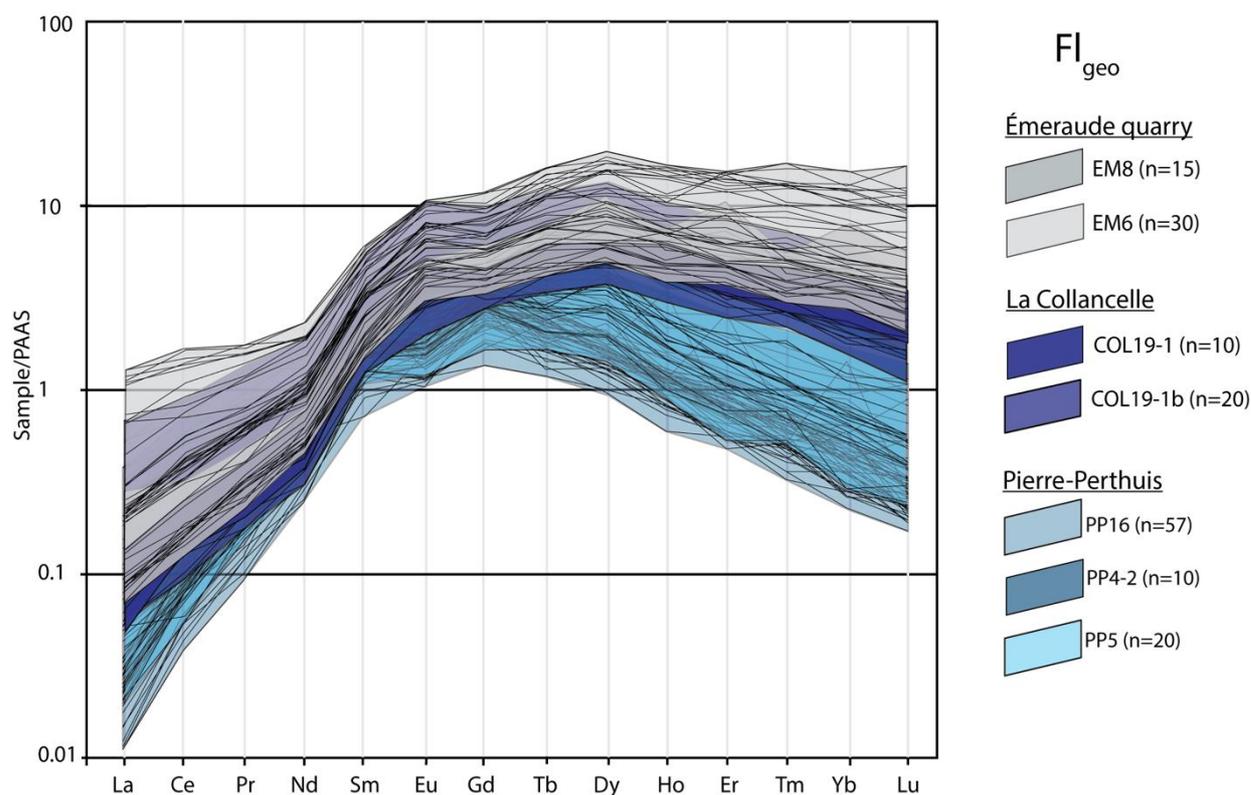


Figure 6.10 : Spectres des terres rares normalisés au PAAS des fluorites provenant des trois gisements à F-Ba du nord du Morvan associées au stade  $Fl_{geo}$ .

La génération de fluorite dite en surcroissance (Figure 6.1.b et c, Lenoir et al., 2021) qui apparaît seulement dans les gisements de Pierre-Perthuis et de la Carrière de l'Émeraude, présente une luminescence dans les tons bleus très sombres quasiment éteinte. Entre les deux gisements, une distribution des terres rares similaire peut être observée mais avec un léger enrichissement général des teneurs en ETR à la Carrière de l'Émeraude par rapport à Pierre-Perthuis (Figure 6.11). Les anomalies en cérium et en europium apparaissent nettement plus marquées que pour les deux autres générations. L'anomalie positive en europium varie de 1.02 à 1.81 pour les deux gisements (médiane à 1.75 à Pierre-Perthuis et 1.39 à la carrière de l'Émeraude) tandis que l'anomalie négative en cérium varie de 0.58 à 0.98 (médiane à 0.84 à Pierre-Perthuis et à 0.76 à la carrière de l'Émeraude).

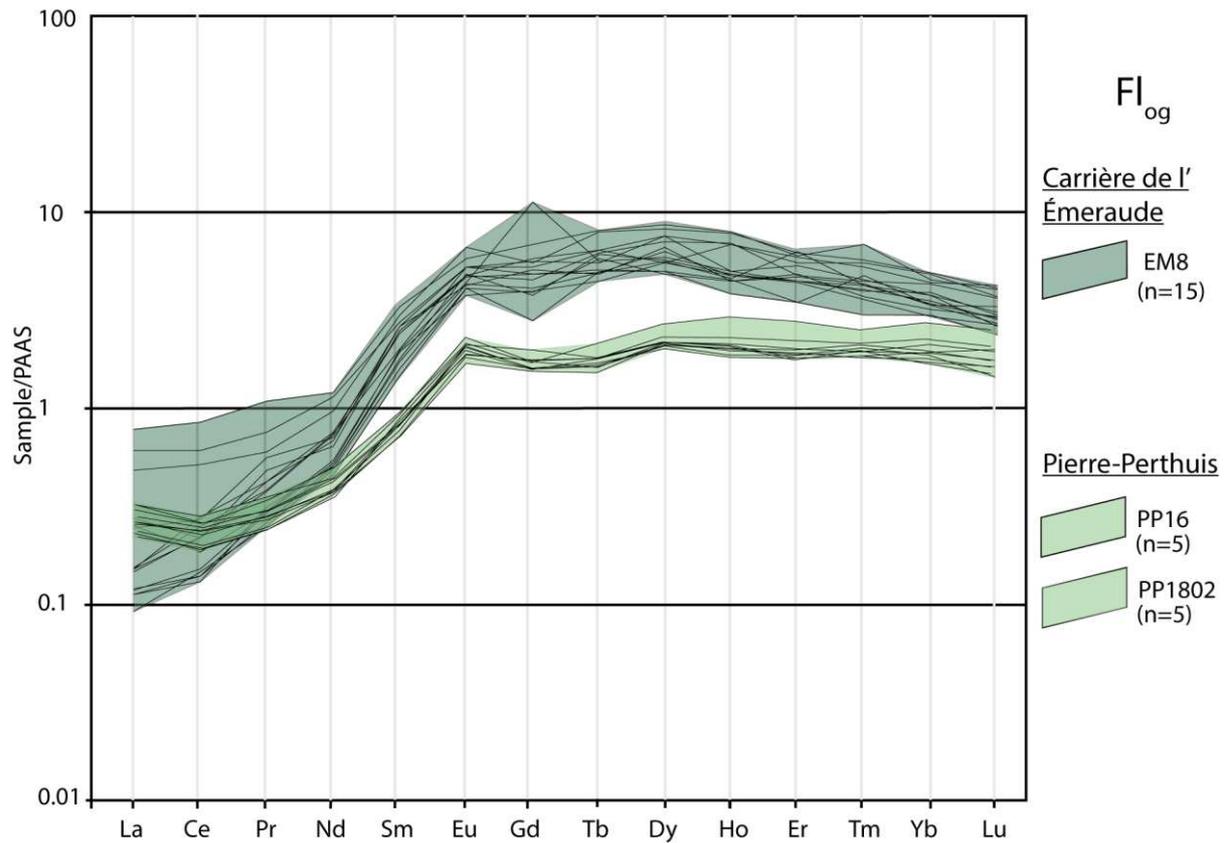


Figure 6.11 : Spectres des terres rares normalisés au PAAS des fluorites provenant de la carrière de l'Émeraude et de Pierre-Perthuis associées au stade  $Fl_{og}$ .

#### 4.4 Appauvrissement en ETR

Dans toutes les distributions en ETR obtenues, un important appauvrissement en terres rares légères est clairement identifié, ce qui pourrait signifier que ces générations de fluorite co-précipitent avec des espèces minérales riches en ETR légers. Cet appauvrissement est communément expliqué par la présence de minéraux du groupe des aluminophosphates-sulfates (APS, *Gaboreau et al., 2007*). Cependant, ces espèces minérales n'ont été observées dans aucun des trois gisements étudiés.

Le fractionnement des ETR pendant leur transport en solution est contrôlé par les processus de complexation et de sorption (*Bau, 1991 ; Bau et Möller, 1992*). Il a été démontré que les ETR moyens, lourds sont préférentiellement complexés par rapport aux ETR légers dans un fluide à haute température riche en fluor et en chlore sous la forme  $(REE-Cl)^{2+}$  ou  $(REE-F)^{2+}$  et dans une moindre mesure avec des ions sulfates et carbonates (*Bau et Dulski, 1995 ; Haas et al., 1995 ; Wood, 1990a*). Les deux premiers complexes sont favorisés par un environnement acide et sont généralement les plus importants en termes de concentrations (*Kolonin et Shironosova, 2002*) tandis que les deux autres sont favorisés par un environnement alcalin (*Chatagnon, 1981*). Même si aucune mesure directe du pH n'est disponible, il est supposé (sur la base des concentrations élevées de sel dans les inclusions fluides, *Lenoir et al., 2022*,

*en préparation*), que la distribution des ETR dans le fluide est contrôlée principalement par la complexation chimique (*Schwinn et Markle, 2005*). Ainsi, les éléments des terres rares moyen et lourds sont plus facilement transportés sous forme de complexes au sein d'une solution acide.

Des études ont montré que les ETR lourds sont préférentiellement complexés par les ions carbonates (*Trinkler et al., 2005*). L'appauvrissement de ces éléments à Pierre-Perthuis pour les deux premières générations étudiées pourraient être l'indication d'un pH plus élevé provoqué par la dissolution des carbonates (*Al-Droubi et al., 1978*) que pour les autres générations.

## 4.5 Signification des anomalies

Puisque l'environnement physico-chimique de la formation de la fluorite représente un contrôle primordial sur la distribution des ETR dans ce minéral (*Marchand et al. 1976, Grappin et al. 1979*), des contraintes supplémentaires sur l'origine de la fluorite peuvent être dérivées des données sur les éléments traces.

### 4.5.1 Anomalie en europium

Le rayon ionique de l' $\text{Eu}^{3+}$  est similaire au rayon ionique du  $\text{Ca}^{2+}$ , ce qui facilite particulièrement son incorporation dans la matrice minérale de la fluorite par substitution ionique. À l'inverse, sa forme réduite  $\text{Eu}^{2+}$  est difficilement incorporée dans les minéraux et reste alors adsorbée à leur surface ou complexée en solution (*Bau et Möller, 1992*). Cependant, dans un liquide de composition granitique en conditions réductrices,  $\text{Eu}^{2+}$  se substitue au calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) des plagioclases (*Weill et Drake, 1973*). Par rapport aux ETR voisins trivalents,  $\text{Eu}^{2+}$  se répartit préférentiellement dans la phase fluide à haute température ( $>200^\circ\text{C}$ , *Bau, 1991 ; Bau et Möller, 1992*). Ainsi, l'anomalie positive en europium (*Figure 6.12*) enregistre une hausse de température subie par les fluides qui ont donc été portés à plus de  $200^\circ\text{C}$  qui ont alors permis de mobiliser l'europium par altération des granites (*Alexander et al., 2008 ; Bau et Alexander, 2009 ; Bau et al., 2010 ; Craddock et al., 2010 ; Douville et al., 1999 ; James et al., 1995 ; Johannessen et al., 2017 ; Michard et al., 1983 ; Schwinn et Markle, 2005*). Cependant le minéral ne peut présenter cette anomalie positive en Eu que si la température de cristallisation est inférieure à  $200^\circ\text{C}$ . En effet, par refroidissement et oxydation thermochimique, l' $\text{Eu}^{2+}$  (dont le rayon empêche son incorporation dans le réseau de la fluorite) est oxydé en  $\text{Eu}^{3+}$  et devient alors facilement disponible pour se substituer au calcium dans la matrice de la fluorite (*Schwinn and Markle, 2005*). A l'inverse, une température de cristallisation trop élevée (supérieure à  $200^\circ\text{C}$ ) provoque un fractionnement contrôlé par la cristallographie lors de la précipitation qui se traduit par une anomalie négative en Eu (*Bau, 1991 ; Möller et al., 1998 ; Möller et Holzbecher, 1998*). Ces observations sont en accord avec l'application du thermomètre d'équilibre chimique Na/K et la microthermométrie utilisés par *Lenoir et al. (2022, en*

*préparation*) sur les fluides piégés en inclusion dans la fluorite géodique ( $Fl_{geo}$ ) qui indiquent des hausses de températures jusqu'à 250 °C maximum puis un refroidissement autour de 100 °C lors de la cristallisation. L'anomalie positive en europium apparaît bien marquée pour l'ultime génération de fluorite ( $Fl_{og}$ ) mais est cependant peu marquée et exceptionnellement inférieure à 1 ( $0.5 < Eu/Eu^* < 2$ ) pour les deux premières générations de fluorite analysées ( $Fl_{euh}$  et  $Fl_{geo}$ ). Cela indique que les fluides se sont trouvés à la température frontière de l'oxydation de l'europium. Ces données sont en accord avec les températures estimées par le géothermomètre d'équilibre chimique Na/K qui fournit un intervalle de température compris entre 150 et 250 °C (*Lenoir et al., 2022, en préparation*).

#### 4.5.2 Anomalie en cérium

Le cérium est quant à lui plus dépendant du pH que de la température. Soluble et mobile dans son état réduit  $Ce^{3+}$ , il s'oxyde en  $Ce^{4+}$  et précipite sous forme  $CeO_2$  dans des conditions oxydantes. L'essentiel des analyses montre pour toutes les générations de fluorite une anomalie négative en cérium plus marquée dans l'ultime génération de fluorite ( $Fl_{og}$ ) que dans les deux premières ( $Fl_{euh}$  et  $Fl_{geo}$ , *Figure 6.12*). *Constantopoulos (1988)* suggère que les anomalies négatives en Ce dans les fluorites hydrothermales sont causées par l'oxydation de  $Ce^{3+}$  en  $Ce^{4+}$  qui possède plus faible solubilité (*Möller et Morteani, 1983*). Lorsqu'en solution la fugacité de l'oxygène est élevée, le  $Ce^{3+}$  est facilement oxydé en  $Ce^{4+}$  localement et est préférentiellement adsorbé par des hydroxydes. Cette adsorption entraîne un appauvrissement de l'ensemble du système fluide en Ce et engendre des anomalies négatives pour les minéraux précipités à partir de cette solution après transport.

Les anomalies négatives en Ce et les anomalies positives en Eu sont la preuve d'un changement des conditions redox pendant la migration du fluide.

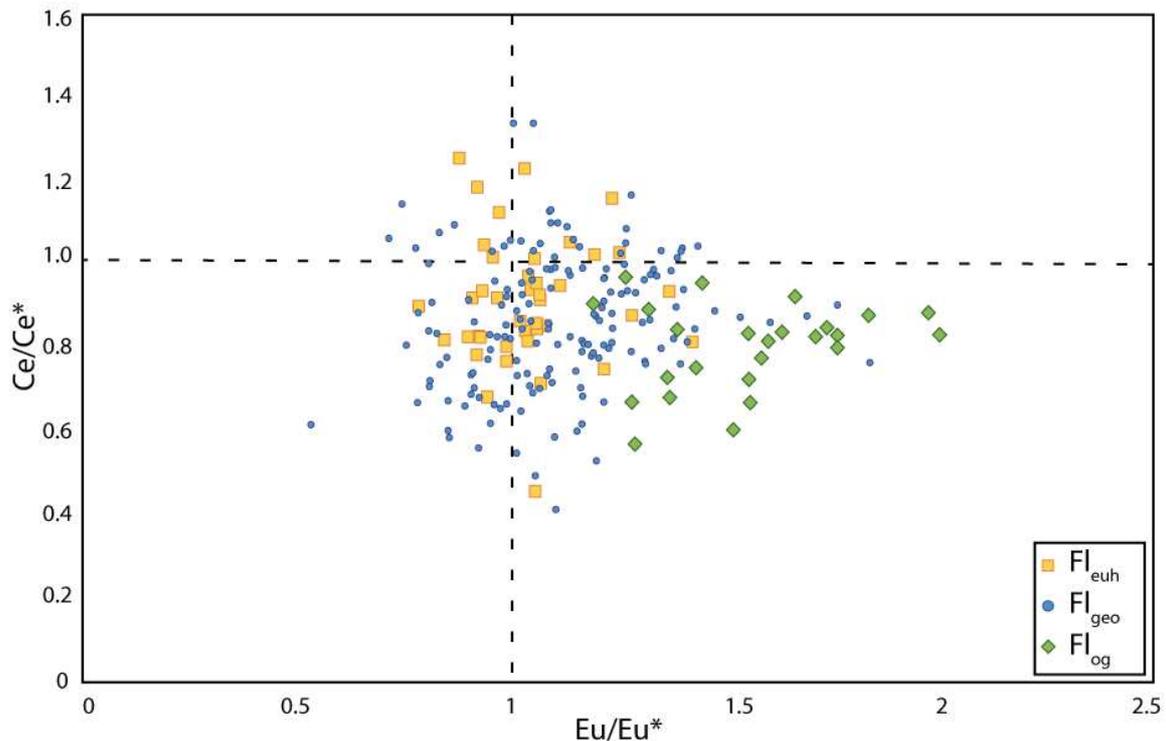


Figure 6.12 : Anomalies en Eu en fonction des anomalies en Ce normalisées au PAAS ( $Eu/Eu^*_{PAAS}$  et  $Ce/Ce^*_{PAAS}$ ).

#### 4.6 Conditions de cristallisation

Möller *et al.* (1998) propose de discuter des environnements et des processus de cristallisation par l'étude des rapports Tb/Ca versus Tb/La (Figure 6.13). La quasi-totalité des analyses sur les fluorites des trois gisements se situe dans le champ hydrothermal. Deux tendances sont distinctes dans ce diagramme. Les données obtenues dans la  $FI_{euh}$  et dans la  $FI_{og}$  suivent la tendance de cristallisation primaire.

En revanche, la génération de la  $FI_{geo}$  suit une tendance subhorizontale dans cette projection (Figure 6.13) qui traduit une cristallisation secondaire. La génération précédente de fluorite ( $FI_{euh}$ ) apparaît souvent dissoute et recristallisée ce qui suggère que les phases postérieures puissent s'être formées à partir de sa remobilisation.

Certaines valeurs se localisent dans le domaine péigmatitique, qui ne correspond pas aux fluides identifiés dans cette étude (Figure 6.13). Des études précédentes ont montré que les valeurs Tb/La pouvaient être largement influencées par l'orientation des faces de la fluorite pendant sa croissance selon s'il s'agit de secteur cubique [100], dodécaédrique [110] ou octaédrique [111] et varier jusqu'à deux ordres de grandeur (Bosze *et Rakovan*, 2002). Nos analyses pétrographiques ainsi que les analyses à très grande résolution réalisées par fluorescence X par rayonnement synchrotron, ne mettent en évidence que des bandes de croissance parfaitement parallèles et donc *a priori* un seul type de secteur (Lenoir *et al.*, 2021). Cependant, seule une étude par cathodoluminescence à des longueurs d'onde spécifiques

associée à un activateur correspondant permet de s'assurer de la présence de ces différents secteurs (Baele et al., 2011). En l'absence d'une telle étude, nous pourrions supposer que les valeurs hors champ hydrothermal (Figure 6.13), correspondent à des analyses réalisées dans différents secteurs cristallographiques de nos échantillons.

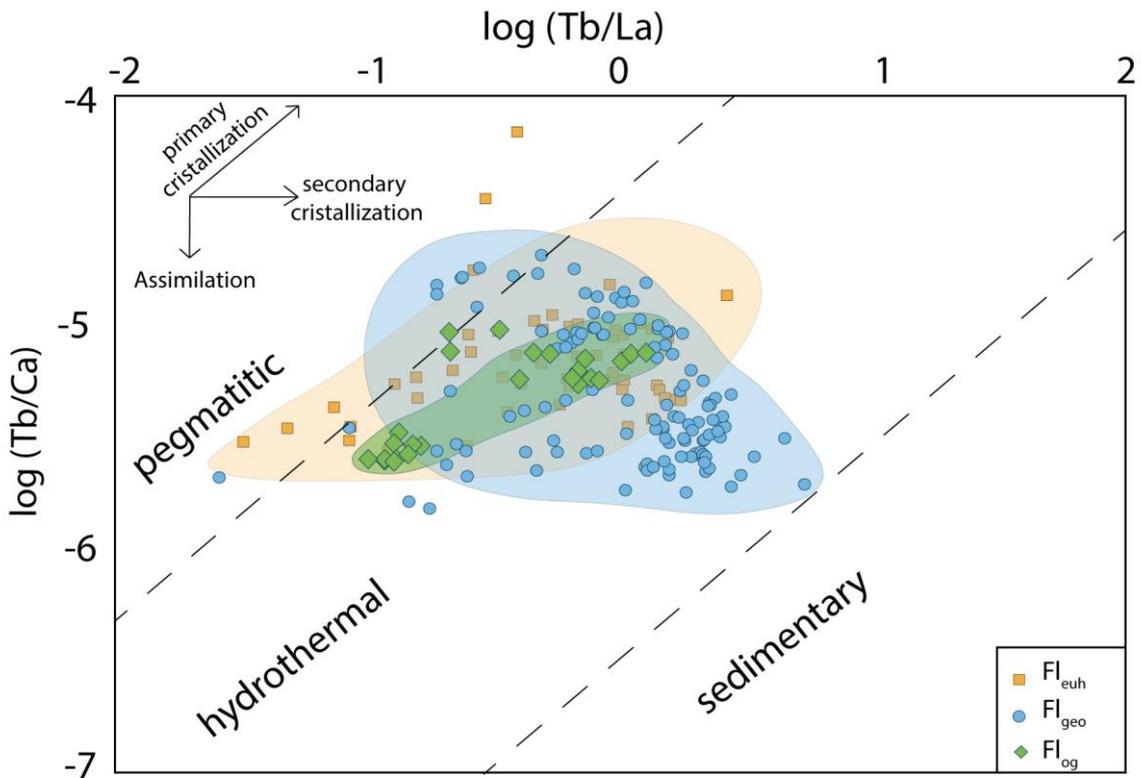


Figure 6.13 : Log (Tb/Ca) vs log (Tb/La) des fluorites des gisements du nord Morvan analysés durant cette étude (modifié d'après Möller et al., 1998).

#### 4.7 Comparaison avec d'autres gisements à F-Ba

Des études menées sur des veines à F-Ba dans le Massif central (Jébrak et al. 1985) ainsi que dans les monts métallifères en Allemagne, montrent des signatures en ETR tout à fait comparables (Trinkler et al., 2005). Ces études possèdent un point commun qui semble remarquable à savoir qu'elles concernent exclusivement des générations de fluorite jaunes (Bill & Calas 1978 ; Calas et Touray, 1972 ; Calas et al., 1972). Dans notre étude, les cristaux possèdent une couleur blanche à miel mais des caractéristiques physico-chimiques semblables en termes de température de cristallisation et salinité des fluides minéralisateurs évoqués. Ces études proposent que l'appauvrissement en ETR légers serait causé par la précipitation précoce de phases riches en Ce avant la formation de la fluorite, tandis que l'incorporation des terres rares lourdes serait due à la formation de complexes carbonatés dans la phase fluide. La réaction chimique proposée de peroxydation du cérium nécessite un environnement

relativement réducteur car l'oxydation du Ce à l'état tétravalent inhiberait la réaction (*Trinkler et al., 2005*).

De la même façon que dans la fluorite, les éléments des terres rares peuvent se substituer dans les minéraux uranifères grâce à leur rayon ionique similaire à  $U^{4+}$  et sans fractionnement à haute température (*Shannon, 1976*). En revanche pour des températures plus basses ( $<350^{\circ}C$ ) la signature en ETR prend la forme d'une cloche avec un enrichissement préférentiel des ETR ayant un rayon ionique proche de celui d' $U^{4+}$ . *Mercadier et al. (2011)* ont rapporté des distributions des ETR similaires pour des gisements d'uranium géants spatialement liés à la discordance dans les gisements de Mc Arthur et de Cigar Lake au Canada. Ces gisements se sont formés à des températures comprises entre 120 et 230 °C avec des salinités pour les fluides minéralisateurs de 25 à 35 % poids eq. NaCl.

## 5. Conclusion

Les différentes distributions en éléments des terres rares dans la fluorite dans les trois gisements n'apparaissent pas très discriminantes selon les générations de fluorite étudiées. Les investigations menées par la comparaison d'analyses réalisées par dissolution et ablation laser nous conduisent à penser que les données obtenues durant cette étude sont fiables et reproductibles. Les analyses concernent trois gisements de fluorite localisés à l'interface socle-couverture. Aucune des trois générations de fluorite étudiées ne présentent une signature indiquant que la source des ETR proviendrait des roches encaissantes carbonatées ou d'une eau de mer. À l'inverse, toutes les analyses montrent une distribution des éléments des terres rares « en cloche » avec un appauvrissement des ETR légers et lourds par rapport aux ETR moyens. Ces concentrations élémentaires indiquent une même source de fluide à l'origine de l'ensemble des générations de fluorite étudiées. Cette distribution a été associée à une origine granitique et implique une forte contribution du granite pour l'apport des éléments des terres rares. Cela suppose que le fluide minéralisateur a percolé en profondeur dans le socle granitique et indique une circulation de fluide à grande échelle. Une anomalie positive en europium indique que ces fluides ont été chauffés à 200°C en profondeur pendant leur circulation. Les distributions en éléments des terres rares nous indiquent également que les fluides minéralisateurs étaient acides avec une fugacité en oxygène élevée et riches en fluor et en chlore. Si la première et la dernière génération de fluorite semblent être issues d'une cristallisation primaire, la seconde ( $Fl_{geo}$ ) pourrait traduire partiellement des phénomènes de remobilisation (dissolution-recristallisation) de la première génération ( $Fl_{euh}$ ).







## Chapitre 7

**Évolution du stock de soufre en  
solution et conditions redox associées  
dans le système minéralisateur à F-Ba  
à la bordure sud-est du Bassin de Paris**





## ARTICLE 4 :

# “Évolution du stock de soufre en solution et conditions redox associées dans le système minéralisateur à F-Ba à la bordure sud-est du Bassin de Paris ”

*Article en préparation*

### 1. Introduction

Les gisements à fluorite-barite sont très souvent associés à des sulfures de fer, plomb, zinc ou cuivre, en quantité variables (*Brigo et al., 1982 ; Fusswinkel et al., 2013 ; Galindo et al., 1994 ; Tornos et al., 1991*), pouvant également représenter un intérêt économique. L'importance volumique de la barite dans les gisements de discordance du sud du Bassin de Paris pose la question de l'origine du soufre. Contrairement aux métaux et au fluor mobilisés par la dissolution-recristallisation des minéraux instables en conditions hydrothermales tels que la biotite ou l'anorthite, l'origine du soufre n'est pas aisément contrainte. La faible solubilité de la barite implique que les espèces  $Ba^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$  ne peuvent pas être transportées massivement en solution au sein du même fluide (*Hanor, 2000*). Ceci a amené de nombreux auteurs à proposer un mécanisme de mélange de deux fluides ou plus pour la précipitation de la barite (*Boiron et al., 2010 ; Giorno et al., 2022 ; Heijlen et al., 2001 ; Leach et al., 2001 ; Muechez et Heijlen, 2003 ; Muechez et al., 2005*). Si l'on exclue des venues d'origine magmatique au sein de la zone d'étude, plusieurs autres origines peuvent être proposées : (1) l'eau de mer ou connée au sein des aquifères du bassin, (2) l'eau de mer évaporée, dont le stock de soufre n'est pas épuisé après cristallisation du gypse, (3) La dissolution d'évaporites, (4) La dégradation des matières organiques sédimentaires. De plus, la co-existence, voire la co-précipitation de sulfates et de sulfures pose la question des conditions physico-chimiques du dépôt, et de l'origine du soufre réduit. Les ions sulfates en solution peuvent être réduits par voie biogénique (bacterial sulfate reduction : BSR) ou par voie thermochimique (thermochemical sulphate reduction : TSR). La quasi-totalité des bactéries et micro-organismes ne peuvent plus métaboliser à des températures supérieures à 80°C (*Machel, 2001*). À

l'inverse, la réduction thermochimique des sulfates est reconnue à partir de températures de l'ordre de 100 à 140°C dans les bassins sédimentaires (Machel, 2001 ; Worden et al., 1995). Dès lors, en considérant des températures de cristallisation de l'ordre de 110 °C acquises sur fluorite dans les gisements à l'interface socle-couverture du Morvan (Gigoux et al., 2016), est-il possible de déterminer le processus de réduction des sulfates, à l'origine des cristallisations des sulfures ? Afin de répondre à ces questions de l'origine du soufre et des mécanismes de réduction des sulfates, deux gisements stratiformes de l'interface socle-couverture (Pierre-Perthuis et la carrière de l'Émeraude à Chitry-les-mines) ainsi que le gîte de La Collancelle ont été étudiés. Les compositions isotopiques  $\delta^{34}\text{S}$  ont été mesurés dans les cristaux de barite et de certains sulfures des trois sites étudiés. Par ailleurs, ces compositions isotopiques seront exploitées pour essayer d'estimer les températures de précipitation dans le cas de co-précipitation sulfates-sulfures. Enfin, les variations du  $\delta^{34}\text{S}$  au sein d'une même phase cristalline permet de discuter de l'évolution du stock de soufre dans le système minéralisateur (Hough et al., 2019).

## 2. Matériel and méthodes

### 2.1 Stratégie d'échantillonnage

Les échantillons de sulfures et sulfates ont été collectés à l'affleurement pour les deux gisements stratiformes de Pierre-Perthuis et La Carrière de l'Émeraude et le gisement filonien de La Collancelle. Des cristaux de barite, chalcopryrite et pyrite ont été extraits à Pierre-Perthuis tandis que des barites, galènes et chalcopryrites de La carrière de l'Émeraude et du filon de La Collancelle ont été analysées. Tous les échantillons sont présentés en *Table 7.1*.

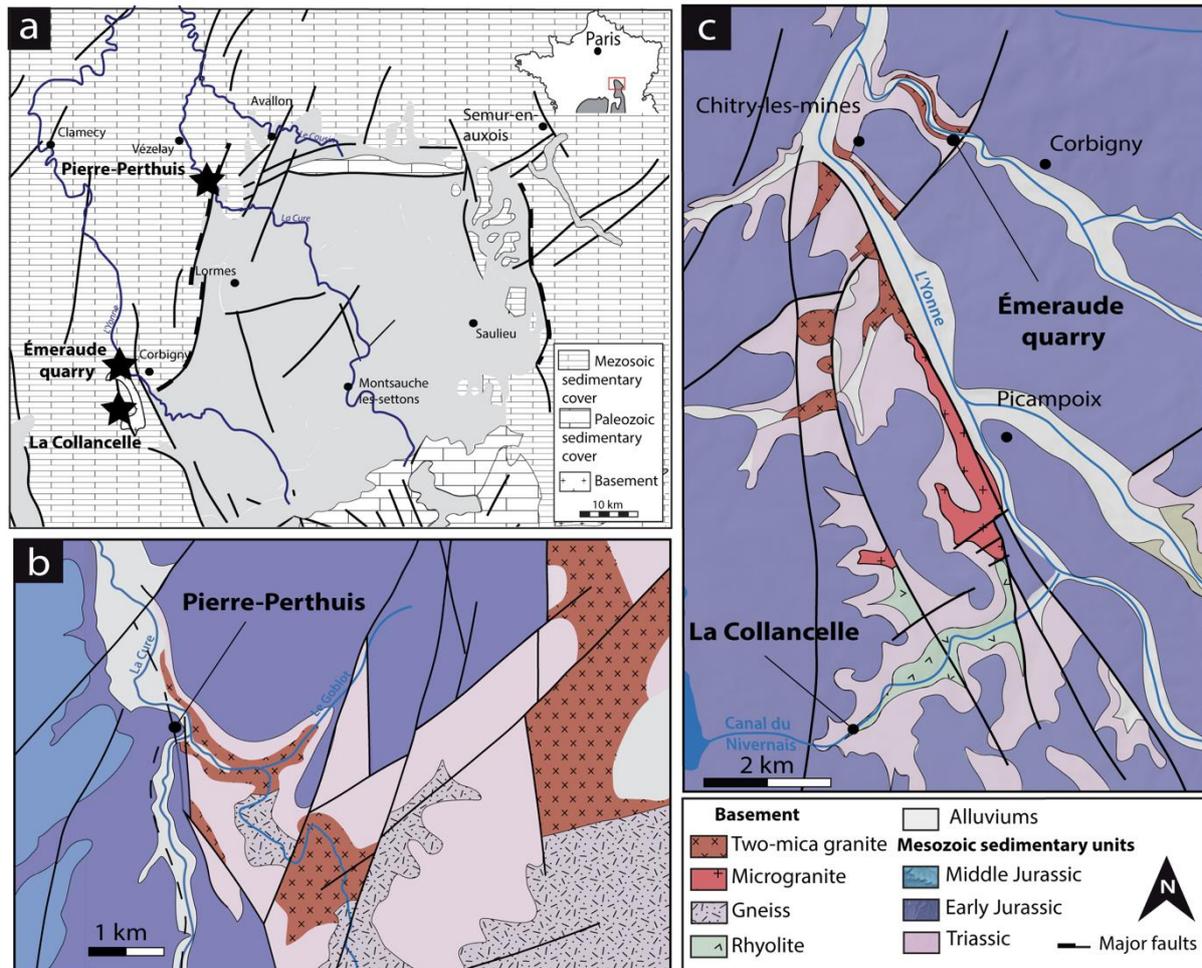


Figure 7.1 : Cartes géologiques simplifiées de (a) la bordure nord du Massif du Morvan avec la localisation des trois sites étudiés (b) la région de Pierre-Perthuis et (c) la région de la carrière de l'Émeraude et du filon de La Collancelle (modifié d'après les cartes au 1: 50 000 d'Avallon ; Horon et al., 1966 et de Clamecy ; Debrand-Passard et al., 1990).

Deposit	Sample name	Location			$\delta^{34}\text{S}$
		Geographic sector	Lat. X	Long. Y	
Pierre-Perthuis stratabound deposit	RP001a	Roche Percée	47.437	3.784	Ba, Ccp
	VRP004		47.437	3.784	Ccp
	RP002		47.437	3.784	Ccp, Ba
	PP18		47.437	3.784	Py
Émeraude quarry stratabound deposit	EM9	Chitry-les-mines	47.257	3.675	Ba, Ccp
	EM1		47.257	3.675	Ba, Ga
La Collancelle vein deposit	COL19-1b	Tunnel de Breuilles	47.169	3.652	Ccp
	COL19-4a		47.17	3.651	Ga
	COL19-2		47.167	3.65	Ba, Ga
	COL19-3		47.169	3.652	Ba

Table 7.1 : Noms des échantillons avec leur location et les méthodes appliquées. Ba : Barite, Ccp : Chalcopyrite, Py : Pyrite et Ga : Galène.

## 2.2 Observations pétrographiques

Vingt-cinq lames minces polies ont été examinées au microscope optique en lumière transmise et en lumière réfléchie pour l'analyse pétrographique des sulfures et sulfates. Les différentes phases minérales ont été replacées dans une séquence paragenétique basée sur celle proposée par *Gigoux et al. (2016)*. Des observations au microscope électronique à balayage ont permis d'établir par analyse chimique semi-quantitative (MEB-EDS) la nature des phases minérales.

## 2.3 Compositions en isotopes stables du soufre des sulfures et sulfates

Les rapports des isotopes stables du soufre ont été mesurés au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG, Université de Lorraine et CNRS) à Nancy (France) par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) à l'aide d'une sonde ionique multi-collecteurs CAMECA IMS1270 E7. Dix lames minces ont été recouvertes d'une couche de 30 nm d'or. Pour situer précisément l'analyse SIMS, des observations pétrographiques ont été effectuées avant et après le dépôt d'or en utilisant la microscopie à lumière réfléchie.

Les cristaux de sulfures et de sulfates ont été pulvérisés avec un faisceau d'ions primaires Cs<sup>+</sup> de 10kV avec un courant de 2.7 nA. Un canon à électrons à incidence normale a été utilisé pour la compensation de charge. Les échantillons ont été pré-pulvérisés pendant 120 s avec une trame de faisceau de 20 × 20 µm avant l'acquisition du signal pour minimiser la contamination de surface et les ions secondaires <sup>32</sup>S<sup>-</sup> et <sup>34</sup>S<sup>-</sup> ont ensuite été détectés en mode multi-collection à l'aide de deux cages de Faraday pendant 30 cycles de 4.96 s d'acquisition avec une taille de spot de 15µm de diamètre. Le bruit de fond a été analysé lors de la préablation avant chaque analyse, puis utilisé pour corriger les données. Une résolution de masse nominale (M/ΔM) de 4998 a été utilisée pour résoudre les interférences avec les hydrures.

Les données ont été intégrées sous forme de rapport <sup>32</sup>S/<sup>34</sup>S (annoté δ<sup>34</sup>S en ‰) avec des taux de comptage typiques de <sup>32</sup>S<sup>-</sup> et <sup>34</sup>S<sup>-</sup> d'environ 4.8 × 10<sup>8</sup> et 2 × 10<sup>7</sup> comptes par seconde (cps) respectivement. Les rapports de soufre ont été exprimé par rapport à un matériel de référence à savoir la troilite de Vienna-Canyon Diablo (V-CDT) (*Ding et al., 2001*). Une pyrite, une galène, une chalcopryrite et une barite ont été utilisées comme standard de matrice comparable pour corriger le rapport isotopique du soufre. L'homogénéité de la pyrite Sierra a été documentée par *LaFlamme et al. (2016)* et son δ<sup>34</sup>S est certifié à 2.17 ± 0.08 ‰<sub>V-CDT</sub>. La galène, la chalcopryrite et la barytine sont des matériaux de référence propres au CRPG certifiés à -7.6 ± 0.2 ‰<sub>V-CDT</sub>, 2.29 ± 0.2 ‰<sub>V-CDT</sub> et 27.7 ± 0.2‰<sub>V-CDT</sub> respectivement (*Table 7.2*).

Les mesures ont été effectuées par des séquences quotidiennes comprenant cinq analyses de chaque matériau de référence, suivies d'analyses sur des échantillons inconnus. Le fractionnement

massique instrumental (FMI) pour  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  a été quantifié au cours de chaque session analytique pour chaque matériel de référence en utilisant toutes les analyses répétées. Au cours des sessions, les FMI étaient compris entre  $-19.55 \pm 0.32$  ‰<sub>CDT</sub> et  $1.32 \pm 0.27$  ‰<sub>CDT</sub>. Les incertitudes finales sont rapportées à un niveau de confiance de 95 % ( $2\sigma$ ), en propageant l'incertitude systématique du matériau de référence primaire d'appariement matriciel et la correction propagée pour le fractionnement de masse instrumental à travers la session analytique par addition quadratique.

Date	Name	Reference Materials				Correction factor			
		$\delta^{34}\text{S}$ certified (‰ <sub>CDT</sub> )	error ( $2\sigma$ )	$\delta^{34}\text{S}$ measured (‰ <sub>CDT</sub> )	error ( $2\sigma$ )	analyses (n)	Instrumental mass fractionation	error ( $2\sigma$ )	analyses (n)
09/12/2019	Galena	-7.6	0.2	-27.46	0.15	4	-19.441	0.63	36
	Sierra Pyrite	2.17	0.08	0.89	0.02	10	-1.280	0.24	-
	Maiza barite	27.7	0.2	11.11	0.08	5	-16.589	0.18	16
10/12/2019	Galena	-7.6	0.2	-26.67	0.13	9	-19.087	0.17	57
	Sierra Pyrite	2.17	0.08	1.35	0.07	5	-0.821	0.13	-
	Maiza barite	27.7	0.2	12.11	0.09	5	-15.589	0.41	54
11/12/2019	Galena	-7.6	0.2	-27.16	0.16	9	-19.552	0.32	33
	Sierra Pyrite	2.17	0.08	0.94	0.02	5	-1.227	0.34	4
	Maiza barite	27.7	0.2	12.1	0.09	5	-15.600	0.5	90
	Chalcopyrite	2.29	0.2	3.52	0.02	8	-1.226	0.18	15
12/12/2019	Galena	-7.6	0.2	-27.60	0.16	7	-19.997	0.27	-
	Sierra Pyrite	2.17	0.08	1.01	0.02	5	-1.162	0.27	-
	Maiza barite	27.7	0.2	12.04	0.08	5	-15.663	0.37	39
	Chalcopyrite	2.29	0.2	3.61	0.02	9	1.319	0.27	66
13/12/2019	Galena	-7.6	0.2	-26.79	0.09	10	-19.195	0.29	-
	Sierra Pyrite	2.17	0.08	0.97	0.02	10	-1.197	0.25	4
	Maiza barite	27.7	0.2	11.23	0.09	10	-15.537	0.33	5
	Chalcopyrite	2.29	0.2	3.05	0.02	10	0.754	0.34	20

Table 7.2 : Résumé des rapports isotopiques du soufres certifiées et mesurées sur les différents matériaux de référence pour chaque séquence d'analyses réalisées au CRPG par sonde ionique au cours de cette étude et les facteurs de correction correspondant par session d'analyse.

### 3. Résultats

#### 3.1 Observations pétrographiques des phases porteuses de soufre

Basées sur la paragenèse générale pour les gisements du nord-ouest du Morvan établie par *Gigoux et al. (2016)*, les descriptions pétrographiques des différentes phases minérales seront présentées en deux parties : les sulfures et les sulfates.

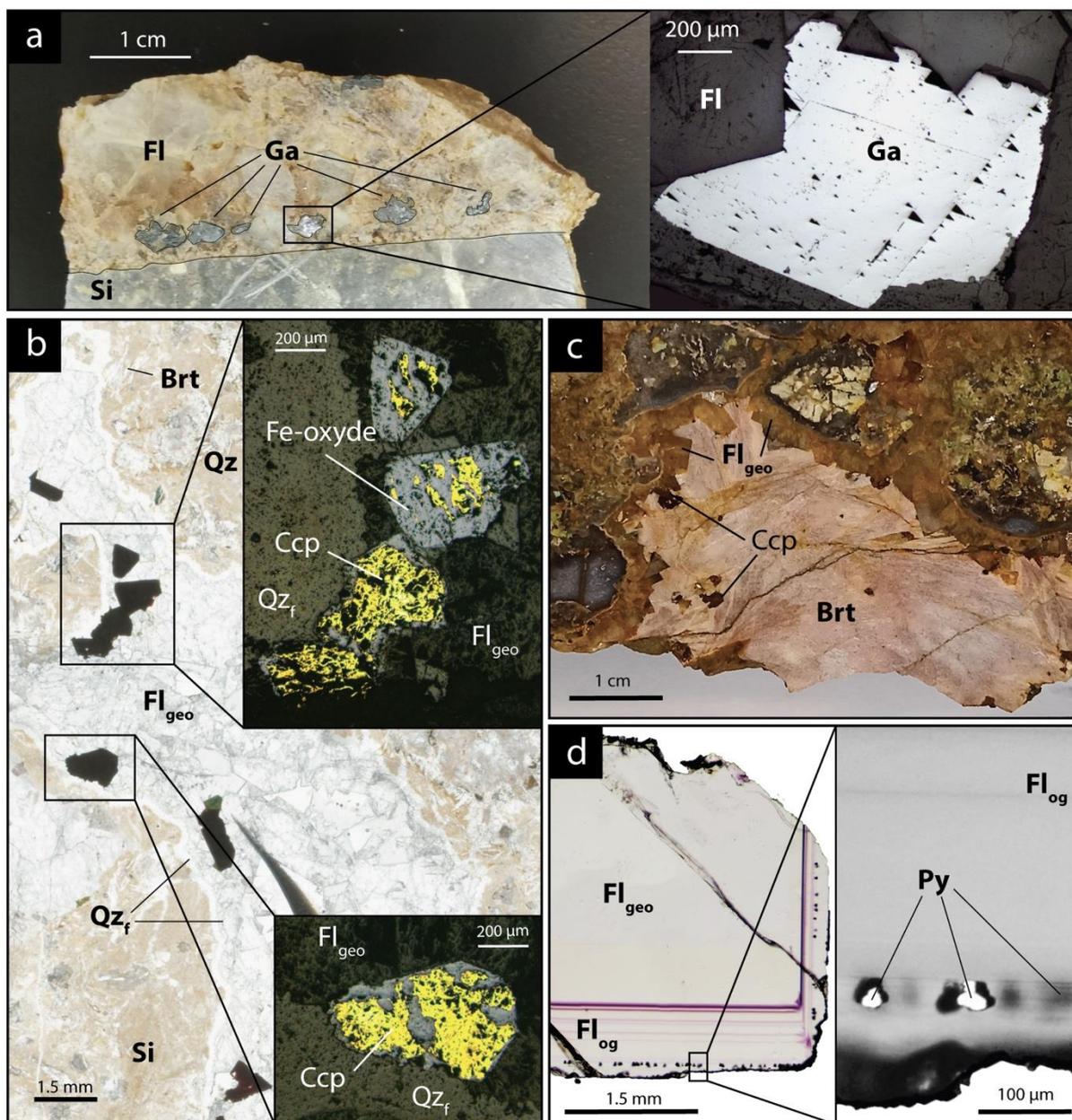


Figure 7.2 : Photographie des échantillons représentatifs des différents stades de sulfures et sulfates dans la paragenèse des gisements stratiformes de Pierre-Perthuis et de la carrière de l'Émeraude et du filon de la Collancelle. (a) Photographie en lumière naturelle et zoom en lumière réfléchie de cristaux de galène à La Collancelle associés à la minéralisation massive de fluorite. (b) Photographies en lumière transmise et zoom en lumière réfléchie de cristaux de chalcopyrites hématisées. (c) Photographie en lumière naturelle d'un échantillon de barite rose associé à des cristaux de chalcopyrites. (d) Photographies de cristaux de pyrites globulaires, Brt : Barite, Ccp : Chalcopyrite, Fe-oxide ; oxyde de fer, Fl : Fluorite (geo : géodique, og : overgrowth), Ga : Galène, Py ; pyrite, Qz : Quartz (f : frange), Si : roche encaissante silicifiée (Assise de Chitry).

### 3.1.1 Phases sulfurées

Trois phases minérales sulfurées distinctes sont observées dans les échantillons des trois gisements de cette étude. Le stade à galène est très bien développé dans la carrière de l'Émeraude et

dans le filon de La Collancelle mais peu présent à Pierre-Perthuis. Ces cristaux de galène sont de plusieurs centaines de micromètres à plusieurs millimètres (*Figure 7.2.a*). Si à la carrière de l'Émeraude le stade à galène est associé à une génération de fluorite (EM1), il peut, dans le filon de la Collancelle, être également associé à une phase de barite rose massive plus tardive et localisée au cœur du filon postérieurement à la fluorite géodique (COL19-3).

Des cristaux de chalcopirite sont observés dans les trois gisements étudiés et présentent de fortes similarités dans leurs caractéristiques pétrographiques. En effet ces cristaux expérimentent une phase d'altération plus ou moins intense (*Figure 7.2.b*). Cependant, on différencie deux stades puisque l'un est associé à la précipitation d'une génération de fluorite massive en remplissage de fractures (VRP004, CO19-1b ; *Figure 7.2.b*) tandis que la seconde co-précipite avec une phase de barite rose en éventail (RP001a, RP002 ; *Figure 7.2.c*).

Une troisième phase de sulfures a été déterminée uniquement à Pierre-Perthuis. Il s'agit de petits cristaux de pyrite globulaires bien alignés d'environ 30  $\mu\text{m}$ . Ces cristaux co-précipitent avec un ultime stade de croissance de fluorite présentant une texture fibreuse nommé Fl<sub>og</sub> (*Figure 7.2.d*).

### 3.1.2 Phases sulfatées

Dans les trois gisements étudiés, trois phases à barite ont été reconnues en accord avec la séquence paragenétique définie par [Gigoux et al. \(2016\)](#). Cependant seulement une a été analysée par SIMS. Il s'agit du stade le plus développé qui apparaît sous forme de grands cristaux de barite de couleur rose. Les cristaux font jusqu'à plusieurs dizaines de centimètres et apparaissent en remplissage de grandes fractures ou géodes (*Figure 7.2.c*).

### 3.2 Séquence paragenétique

La paragenèse a été établie et modifiée à partir des observations menées par [Gigoux et al. \(2016\)](#) pour les deux gisements stratiformes de Pierre-Perthuis et de la Carrière de l'Émeraude. Concernant le filon de La Collancelle une paragenèse simplifiée a été établie. Les deux séquences paragenétiques sont illustrées en *Figure 7.3*. L'étude pétrographique a permis de compléter plusieurs stades de sulfure dans la paragenèse que sont les stades S<sub>3</sub>, co-précipité avec l'ultime génération de fluorite (Fl<sub>og</sub>, [Lenoir et al., 2021](#)) et S<sub>4</sub> co-précipité avec la génération de barite rose à grands cristaux en éventail (Brt<sub>p</sub>). Chacun des stades soufrés apparaît sous forme de cristaux isolés ou de regroupement de quelques cristaux mais jamais en remplissage de fractures ou sous forme de soufre natif.

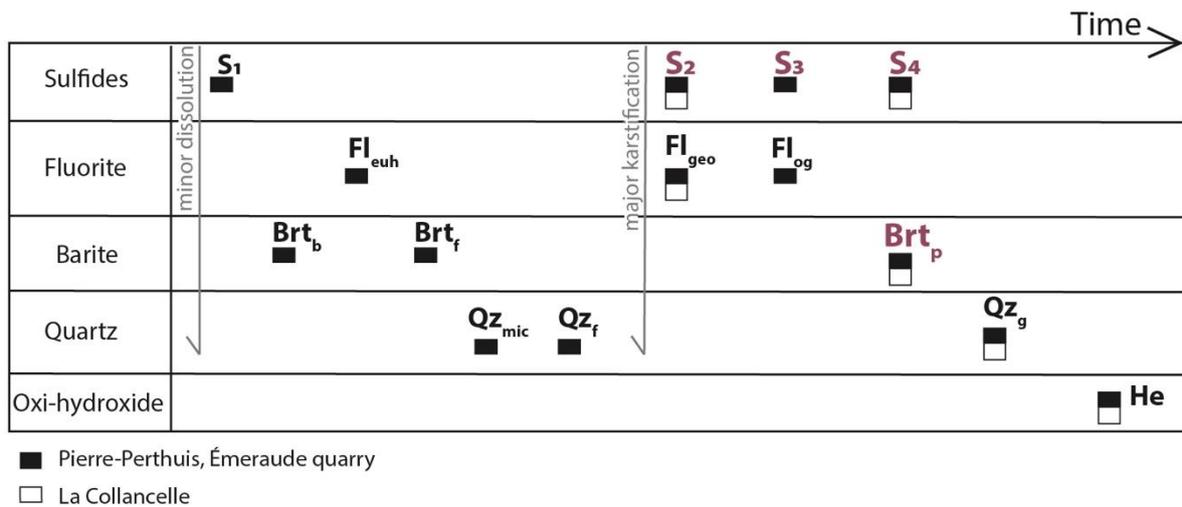


Figure 7.3 : Séquence paragéométrique des deux sites stratiformes (Pierre-Perthuis et la carrière de l'Émeraude) et du filon de La Collancelle situés en Bourgogne (modifié d'après Gigoux et al., 2016). S : Sulfure, Brt : Barite, Fl : Fluorite, He : Hématite, Qz : Quartz. Les générations en violet correspondent à celles dont le  $\delta^{34}\text{S}$  a été analysé durant cette étude.

### 3.2.1 Stade précoce de sulfure S<sub>2</sub>

Le stade le plus précoce de sulfure analysé dans cette étude correspond au stade S<sub>2</sub> qui se traduit par des cristaux de galène et chalcopryrite à La Collancelle et dans la carrière de l'Émeraude et un stade de chalcopryrites uniquement à Pierre-Perthuis (Figure 7.2.a.b). Ce stade est calé temporellement puisque ces sulfures sont associés à une génération de fluorite dite géodique (Fl<sub>geo</sub>) qui a été datée par géochronologie Sm-Nd au Crétacé inférieur (Gigoux et al., 2015). Il existe des contraintes thermiques grâce à des analyses des inclusions fluides de cette génération de fluorite qui ont été acquises à Pierre-Perthuis et La Collancelle. Ces études déterminent un intervalle de température minimale de piégeage entre 85 et 115 °C (Gigoux et al., 2016 ; Lenoir et al., 2021).

### 3.2.2 Stade S<sub>3</sub>

La pyrite est fréquente dans les gisements d'uranium de type roll front (Bonnetti et al., 2015 ; Cai et al., 2007 ; Campbell et al., 2012 ; Ingham et al., 2014). Le stade sulfuré représenté par les pyrites globulaires à Pierre-Perthuis est associé à un stade de surcroissance de fluorite daté par méthode U-Pb d'âge Éocène grâce à un enrichissement particulier en uranium (Lenoir et al., 2021). Il n'existe actuellement pas de contraintes thermiques pour ce stade puisqu'aucune inclusion fluide n'a été observée dans cette surcroissance (Lenoir et al., 2021). Bien que le stade de fluorite (Fl<sub>og</sub>) soit également représenté dans la carrière de l'Émeraude, aucune pyrite globulaire ou phase soufrée n'a été observée.

### 3.2.3 Stade S<sub>4</sub>

La dernière phase porteuse de soufre observée dans ces différents gisements est le stade dit S<sub>4</sub> qui co-précipite avec la barite Br<sub>p</sub>. Il s'agit de cristaux de galène massifs (pluri-millimétriques) à La Collancelle et de cristaux de chalcopyrites infra millimétriques à Pierre-Perthuis. Dans la carrière de l'Émeraude, des cristaux de galène sont également associés à ce stade S<sub>4</sub> mais n'ont pas été analysés durant cette étude.

### 3.2.4 Stade tardif de sulfate Br<sub>p</sub>

Le stade de sulfate observé et analysé qui est exprimé par de larges cristaux de barite rose correspond au stade *Large pink barite* (Br<sub>p</sub>) suivant la nomenclature proposée par [Gigoux et al. \(2016\)](#). Il s'agit du stade porteur de soufre le plus tardif dans la paragenèse ([Figure 7.3](#)). Ce stade est très largement exprimé dans les trois gisements étudiés. Il existe des contraintes thermiques grâce à des analyses des inclusions fluides de cette génération de barite qui ont été acquises à Pierre-Perthuis. Ces études déterminent un intervalle de températures minimales de piégeage compris entre 90 et 150 °C ([Gigoux et al., 2016](#)).

## 3.3 Composition en isotopes stables du soufre

La stratégie d'analyse par SIMS sur phases sulfurées et sulfatées est illustrée dans les [Figure 7.4](#) et [7.5](#). Les résultats sont présentés par phase minérale et par zone géographique comme décrit précédemment. Toutes les valeurs sont résumées dans la [Table 7.3](#) et illustrées dans la [Figure 7.6](#).

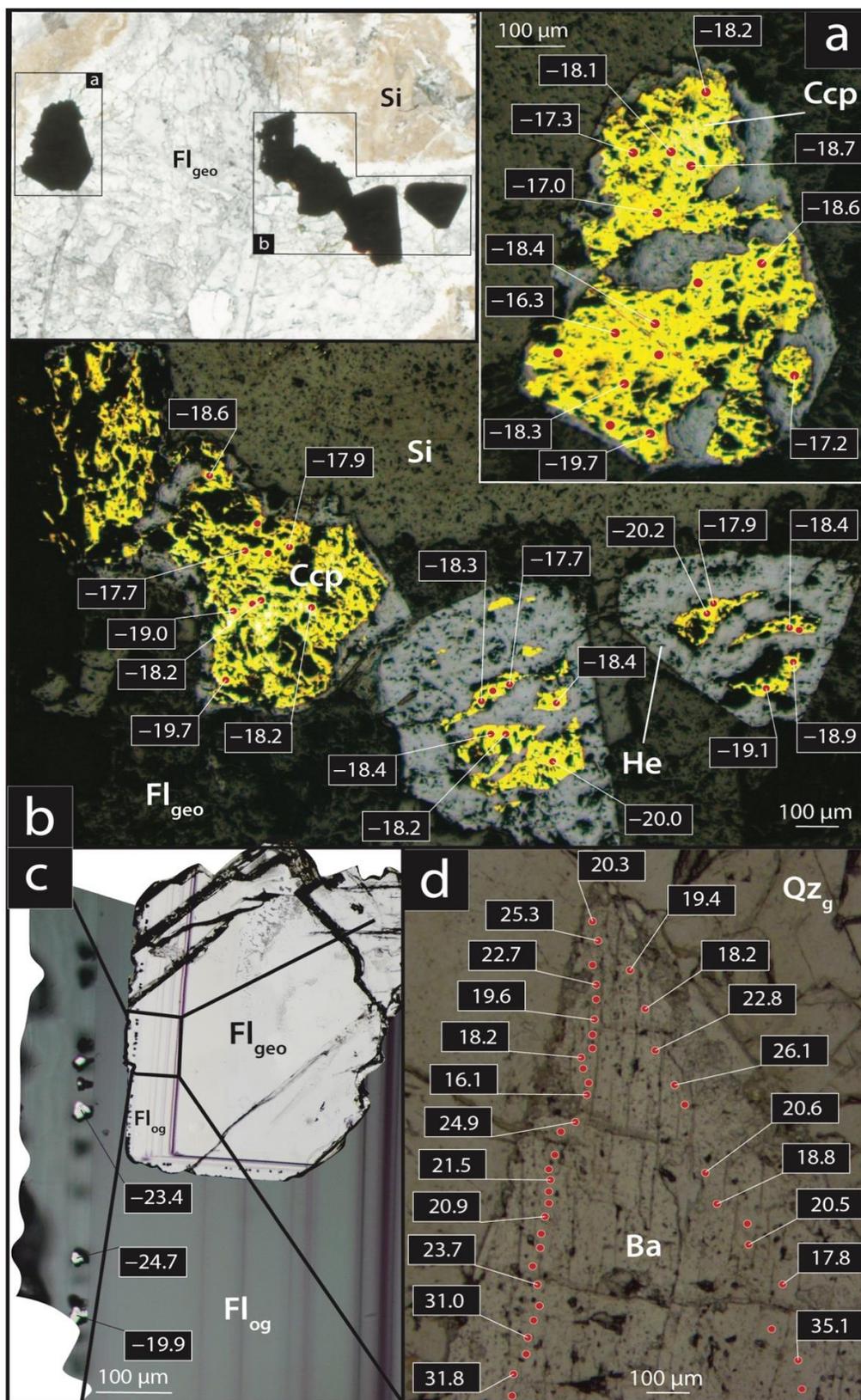


Figure 7.4 : Observations microscopiques (en lumière réfléchie et lumière transmise) des différents stades sulfurés provenant des dépôts de fluorite du nord-ouest du Massif du Morvan avec localisation des données  $\delta^{34}\text{S}$  (‰<sub>ov-cdt</sub>) obtenues par SIMS, a) et b) cristaux de chalcopryrite provenant de Pierre-Perthuis, c) cristaux de pyrite globulaires du stade  $S_3$  à Pierre-Perthuis, d) barite rose provenant de La Collancelle. Les points rouges indiquent l'ensemble des analyses réalisées mais seules quelques valeurs ont été indiquées sur la figure par soucis de clarté.

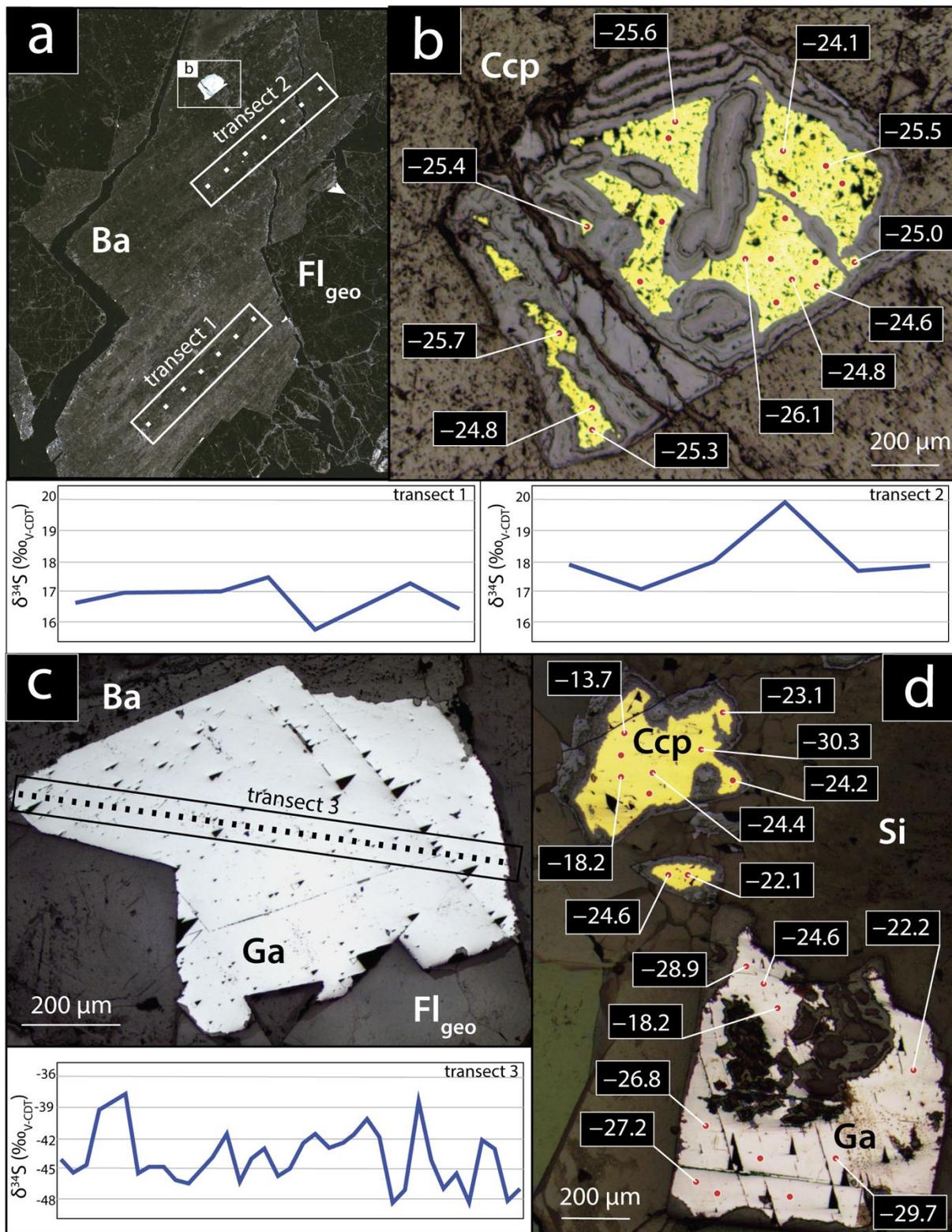


Figure 7.5 : Observations microscopiques (en lumière réfléchie) des différents stades sulfurés provenant des dépôts de fluorite du nord-ouest du Massif du Morvan avec localisation des données  $\delta^{34}\text{S}$  obtenues par SIMS exprimée en ‰<sub>V-CDT</sub>. a) et b) cristaux de chalcopryrite inclus dans de la barite provenant de Pierre-Perthuis, c) cristaux de galène du stade S4 à la carrière de l'Émeraude, d) cristaux de chalcopryrite et de galène provenant de la carrière de l'Émeraude. Les points rouges indiquent l'ensemble des analyses réalisées mais seules quelques valeurs ont été indiquées sur la figure par soucis de clarté.

Deposit	Sample	crystalline phase	Petrographic characteristics	$\delta^{34}\text{S}$ analyzes by SIMS ( $\%_{\text{ov-CDT}}$ )				
				n	mean	min	max	error (2 $\sigma$ )
Pierre-Perthuis	RP001a	barite	large pink barite crystals (several centimeters to decimeters in size) with fan-shapes that fill large geodes or open spaces	15	17.3	15.8	19.9	0.4
		chalcopyrite	almost totally hematized chalcopyrite crystal about 1 mm co-precipitated with large pink barite crystals	29	-25.7	-26.5	-24.7	0.3
	barite	large pink barite crystals (several centimeters to decimeters in size) with fan-shapes that fill large geodes or open spaces	2	18.1	17.7	18.5	0.4	
	chalcopyrite	intensely hematized chalcopyrite crystal about 1 mm co-precipitated with large pink barite crystals	20	-25.2	-26.1	-24.1	0.4	
VRP004	chalcopyrite	intensely hematized chalcopyrite crystal of about 1 mm initiating the formation of fluorite crystals filling fractures or geodes	39	-18.4	-20.2	-16.3	0.3	
	pyrite	well-aligned globular pyrite crystals of about 30 $\mu\text{m}$ associated with fibrous fluorite overgrowth	8	-23.6	-24.9	-19.9	0.4	
Émeraude quarry	EM1	barite	large pink barite crystals (several centimeters to decimeters in size) with fan-shapes that fill large geodes or open spaces	53	15.4	14.3	18.0	0.5
		galena	large crystals measuring several millimeters to centimeters co-precipitated with cubic fluorite generation following a karsification event	68	-42.0	-48.5	-35.2	0.6
	chalcopyrite	intensely hematized millimetric galena crystal after hexagonal prisms of micro-quartz (200 $\mu\text{m}$ ) and co-precipitated with galena	15	-25.0	-31.4	-13.7	0.2	
	galena	intensely hematized millimetric galena crystal after hexagonal prisms of micro-quartz (200 $\mu\text{m}$ ) and co-precipitated with chalcopyrite	10	-27.7	-29.7	-26.5	0.7	
COL19-1b	chalcopyrite	small chalcopyrite crystals (200 $\mu\text{m}$ ) following the growth bands of a massive fluorite generation present at the wall hangings of the vein	12	-16.5	-19.4	-14.6	0.3	
	galena	large crystals measuring several millimeters to centimeters co-precipitated with cubic fluorite generation following a karsification event	24	-12.3	-18.2	-6.0	0.6	
La Collancelle	COL19-2	barite	large pink barite crystals (several centimeters to decimeters in size) with fan-shapes that fill large geodes or open spaces	53	21.1	16.5	32.8	0.4
		galena	chalcopyrite crystal about 1 mm co-precipitated with large pink barite crystals	23	2.0	-2.5	7.7	0.6
	COL19-3	barite	large pink barite crystals (several centimeters to decimeters in size) with fan-shapes that fill large geodes or open spaces	115	22.1	15.2	35.1	0.6

Table 7.3 : Tableau descriptif des valeurs en isotopie stable du soufre et des caractéristiques pétrographiques des différentes phases minérales observées pour chaque échantillon étudié.

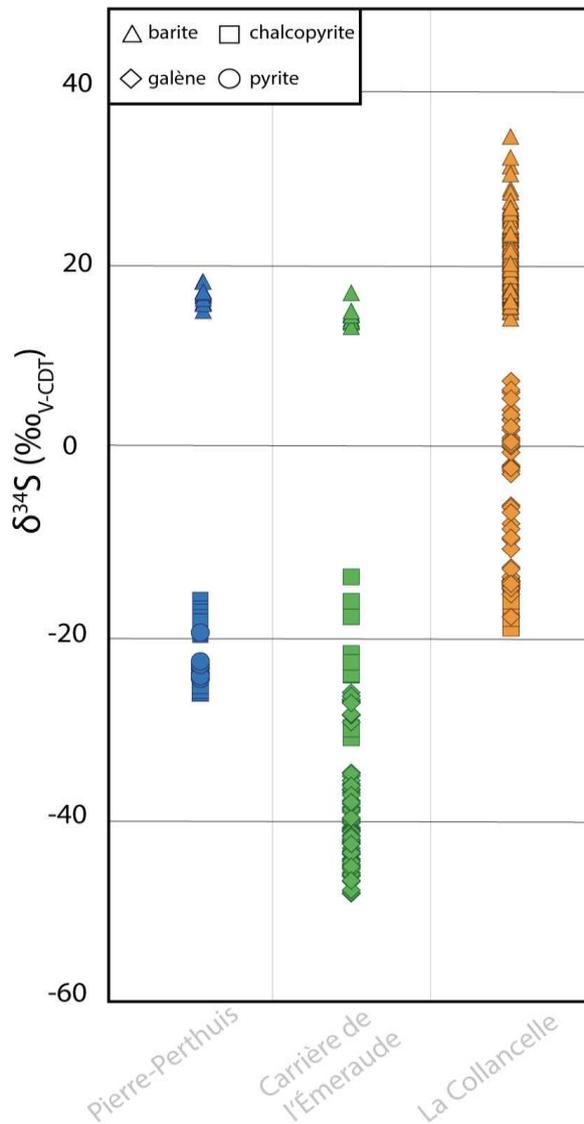


Figure 7.6 : Synthèse des compositions en  $\delta^{34}\text{S}$  des différentes phases minérales soufrées analysées dans trois gisements situés à la bordure nord-ouest du Massif du Morvan.

### 3.3.1 Stades de la galène

Pour la carrière de l'Émeraude (échantillon EM1), la galène co-précipite avec une fluorite géodique. Deux cristaux de galène ont été analysés et indiquent des valeurs de  $-48.5$  et  $-35.2$  ‰<sub>V-CDT</sub> avec un  $\delta^{34}\text{S}$  moyen de  $-42.0$  ‰<sub>V-CDT</sub> pour 68 analyses. Concernant le deuxième échantillon (EM9), dix mesures ont été effectuées aléatoirement au cœur du cristal de galène qui indique une moyenne de  $-27.7$  ‰<sub>V-CDT</sub> avec un  $\delta^{34}\text{S}$  maximum à  $-26.5$  et minimum à  $-29.7$  ‰<sub>V-CDT</sub>.

À La Collancelle, deux échantillons contenant de la galène ont été analysés. Le premier est associé à une fluorite massive et les valeurs en  $\delta^{34}\text{S}$  varient de  $-5.9$  à  $-18.2$  ‰<sub>V-CDT</sub> avec une moyenne de  $-12.3$  ‰<sub>V-</sub>

CDT tandis que le second est associé à la minéralisation de barite rose avec des valeurs comprises entre  $-2.5$  et  $7.7$  ‰<sub>ov-CDT</sub>.

### 3.3.2 Stades de la chalcopryrite

Les cristaux de chalcopryrites sont observables dans tous les gisements. Ils ont la particularité de présenter une auréole d'altération sur leur pourtour et sont très intensément hématisés (voir quasi totalement). À Pierre-Perthuis, trois échantillons de chalcopryrite ont été analysés. Deux sont associés à la précipitation d'importants volumes de barite rose (RP001a et RP002) avec des valeurs en  $\delta^{34}\text{S}$  de  $-25.7$  et  $-25.2 \pm 0.4$  ‰<sub>ov-CDT</sub> respectivement. Le troisième échantillon (VRP004) indique des valeurs variant de  $-20.2$  à  $-16.3$  ‰<sub>ov-CDT</sub> ( $n=39$ ) avec une moyenne de  $-18.4 \pm 0.3$  ‰<sub>ov-CDT</sub>.

À la carrière de l'Émeraude, la moyenne des 15 analyses réalisées sur un cristal co-précipité avec de la galène après un stade de quartz en prismes hexagonaux est de  $-25.0 \pm 0.2$  ‰<sub>ov-CDT</sub>. Les valeurs varient entre  $-31.4$  et  $-13.7$  ‰<sub>ov-CDT</sub>.

Enfin, dans le filon de La Collancelle, un échantillon de chalcopryrite a été analysé. Celui-ci présente plusieurs petits cristaux de chalcopryrite ( $<200$   $\mu\text{m}$ ) dont les 12 valeurs obtenues aléatoirement en leur cœur varient de  $-19.4$  à  $-14.6$  ‰<sub>ov-CDT</sub> avec une moyenne de  $-16.5 \pm 0.3$  ‰<sub>ov-CDT</sub>.

### 3.3.3 Stade de la pyrite globulaire

La génération de sulfures associée à la frange de pyrites globulaires représentée seulement à Pierre-Perthuis présente une composition en isotopes stables du soufre extrêmement homogène. Huit pyrites ont été analysées contenues dans deux cristaux de fluorite distincts (*Figure 7.6, Table 7.1*) et présentent des valeurs en  $\delta^{34}\text{S}$  variant de  $-25.0$  ‰<sub>ov-CDT</sub> à  $-19.9$  ‰<sub>ov-CDT</sub>. La moyenne sur ces valeurs est de  $-23.6$  ‰<sub>ov-CDT</sub> avec une incertitude 2 sigmas inférieure à  $0.4$  ‰<sub>ov-CDT</sub> (*Figure 7.6 ; Lenoir et al., 2021*).

### 3.3.4 Stade de la barite rose en éventail

Dans les trois gisements, le stade de sulfate étudié correspond à une barite rose à grands cristaux. Du fait de la large taille de ces cristaux une grande quantité de données a pu être acquise.

Dans le filon de La Collancelle, la barite rose est présente au cœur du filon postérieurement à la fluorite. Deux échantillons ont été analysés (COL19-2 et COL19-3) et ils présentent chacun des valeurs en  $\delta^{34}\text{S}$  variant de  $16.5$  à  $32.8$  ‰<sub>ov-CDT</sub> ( $n=53$ ) et de  $15.2$  à  $35.1$  ‰<sub>ov-CDT</sub> ( $n=115$ ) respectivement.

Dans la carrière de l'Émeraude, un échantillon a été analysé et les valeurs en  $\delta^{34}\text{S}$  varient de  $9.5$  à  $18.0$  ‰<sub>ov-CDT</sub> ( $n=53$ ). La valeur moyenne est de  $15.1$  avec une incertitude 2 sigmas inférieure à  $0.5$  ‰<sub>ov-CDT</sub>.

Enfin à Pierre-Perthuis, deux échantillons de sulfates ont été analysés (RP001a et RP002) dont les compositions moyennes sont de 17.3 et  $18.1 \pm 0.4$  ‰<sub>OV-CDT</sub> respectivement (Table 7.3).

## 4. Discussion

### 4.1 Origines potentielles du soufre dans les fluides minéralisateurs

Les résultats obtenus sont discutés au regard des contraintes temporelles et géochimiques acquises au cours de ces travaux de thèse (Lenoir et al., 2021 ; Lenoir et al., 2022 en préparation), associés à celles obtenues durant des études précédentes (Nigon, 1988 ; Gigoux et al., 2015) et présentés dans la Figure 7.11.

La stabilité en solution entre les sulfures et les sulfates varie en fonction des conditions de pH et de la fugacité de l'oxygène (Cooke et al., 1998). Les champs de stabilité entre les sulfures et les sulfates en solution ont été contraintes dans plusieurs études (Cooke et al., 1998 ; Maynard and Okita, 1991 ; Kritsotakis and von Platen, 1980). En se basant sur la proposition de Hanor, (2000) pour la stabilité sulfate-sulfure dans une solution à 100°C avec une solution de 20 % poids de sel (eq. NaCl) soit relativement comparable à notre système (Chapitre 5), il est possible de discuter des conditions de minéralisations des fluides dans le nord du Morvan. En effet, le stade S<sub>2</sub> correspond à un stade de co-précipitation de galène et chalcopyrite. Dans le diagramme proposé en Figure 6.7, ces espèces minérales sont présentes en solution pour des fluides acides (pH < 4). En revanche, pour le stade S<sub>4</sub>, où le sulfate est co-précipité avec des cristaux de galène, pour un pH qui reste constant (environ 4) les conditions physicochimiques du fluide changent nécessairement. Les conditions de la phase fluide du stade S<sub>4</sub> correspond, d'après (Hanor, 2000), à un fluide dont la fugacité de l'oxygène est plus élevée et donc des conditions plus oxydantes.

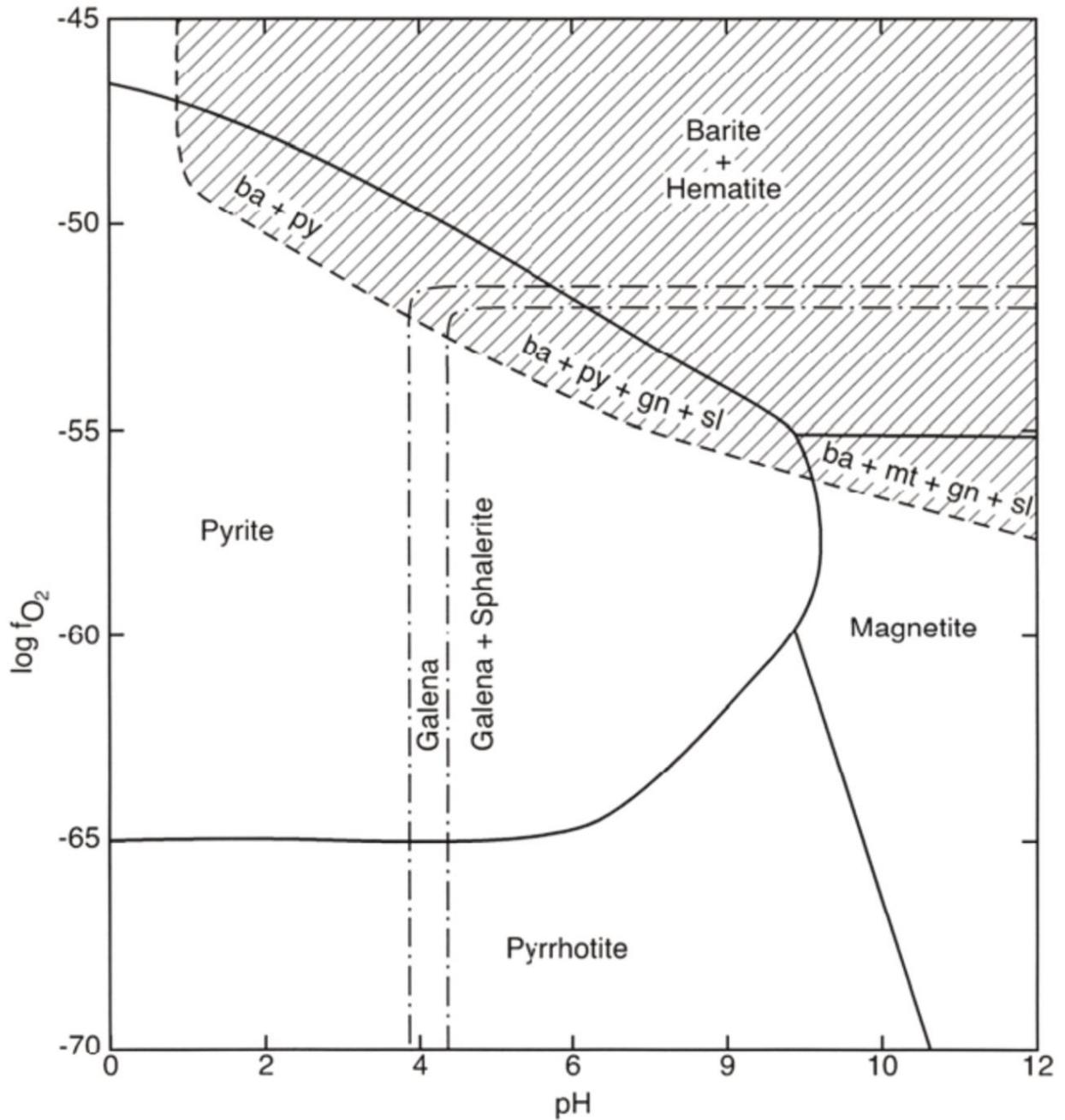


Figure 7.7 : Diagramme log fO<sub>2</sub>-pH montrant les champs de stabilité pour la barite (hachuré), les oxydes et sulfures de Fe, la galène et la sphalérite pour une solution à 100°C et une salinité de 20 % en poids dans les proportions de l'eau de mer. (Hanor, 2000, modifié d'après Cooke et al., 1998).

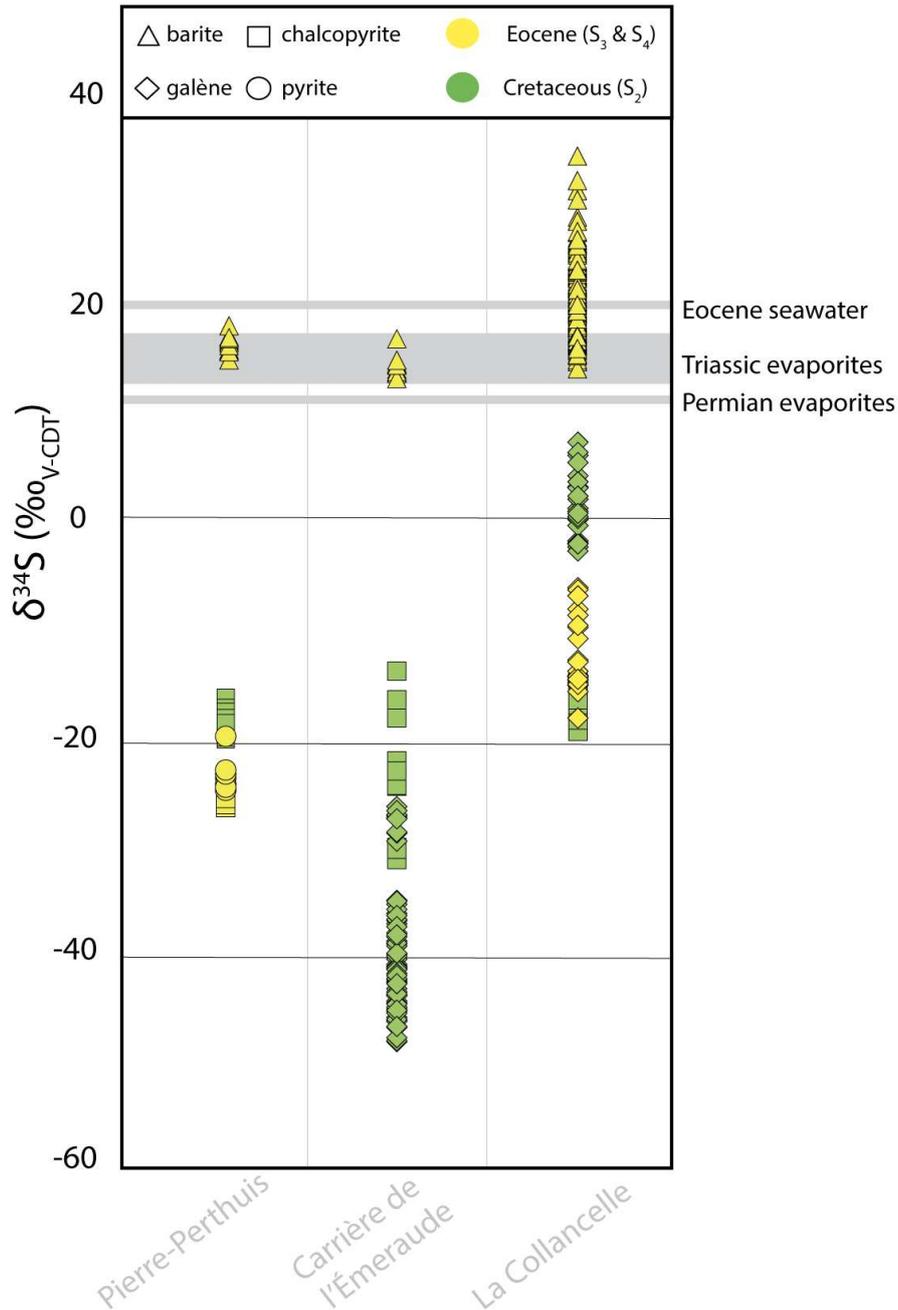


Figure 7.8 : Compositions en  $\delta^{34}\text{S}$  des différentes phases minérales sulfurées dans trois gisements du nord-ouest du Morvan. La composition de l'eau de mer à l'Éocène est d'après Claypool (1980) et celles des évaporites du Trias et du Permien d'après Matray (1988).

#### 4.1.1 Les sulfures co-précipités avec la fluorite géodique

Le premier stade à sulfures étudié ici ( $S_2$ ) est contraint à une température de formation entre 85 et 115°C (Gigoux *et al.*, 2016 ; Lenoir *et al.*, 2021) soit exactement à la frontière théorique entre la BSR et la TSR ne permettant pas à elle-seule de privilégier un mode de réduction plutôt qu'un autre (Machel, 2001). Cependant, la TSR ne commence à être cinétiquement significative qu'à des températures

supérieures à 100-140°C dans les bassins sédimentaires (Worden *et al.*, 1995 ; Machel, 2001). À ce stade, les signatures en  $\delta^{34}\text{S}$  des galènes provenant de la carrière de l'Émeraude présentent des compositions extrêmement négatives (de -24 ‰ à -50 ‰<sub>ov-CDT</sub>) et hétérogènes (Figure 6.8). Ces signatures sont caractéristiques d'une réduction du soufre présent dans un fluide sous forme  $\text{HS}^-$  (Leach *et al.*, 2010) par des bactéries sulfato-réductrices en milieu confiné (Strauss, 1997). En effet, les BSR métabolisent plus facilement le  $^{32}\text{S}^-$  que le  $^{34}\text{S}^-$  car la force de liaison du  $^{34}\text{S}-\text{O}$  est supérieure à celle du  $^{32}\text{S}-\text{O}$  (Kaplan *et Rittenberg*, 1964 ; Sakai, 1957, 1968 ; Ohmoto, 1972 ; Seal, 2006).

En revanche, à La Collancelle, les valeurs en  $\delta^{34}\text{S}$  des galènes de ce même stade ont des valeurs beaucoup plus élevées aux alentours de 0 ‰<sub>ov-CDT</sub> (Figure 6.8) qui ne sont pas en adéquation avec des phénomènes de réduction par l'activité des bactéries. La formation de ces sulfures seraient précipités par réduction thermochimique de soufre en solution localement.

#### 4.1.2 Les pyrites globulaires de la fluorite de surcroissance

Concernant le stade S<sub>3</sub>, celui-ci est calé temporellement à 40 Ma grâce à un âge U-Pb obtenu sur la surcroissance de fluorite à laquelle il est associé (Figure 7.7 ; Lenoir *et al.*, 2021). Cette surcroissance est associée à des conditions redox importante car elle dévoile une texture fibreuse collomorphe observée en lumière transmise pouvant être interprétée comme des substances polymères extracellulaires formées par une activité bactérienne (Heim *et al.*, 2012 ; Lenoir *et al.*, 2021). De plus, l'aspect globulaire des pyrites est généralement interprété comme étant d'origine biogénique (Belyi *et al.*, 1972 ; Blakeman *et al.*, 2002 ; Bonnetti *et al.*, 2020 ; Cai *et al.*, 2007 ; Chen *et al.*, 2019 ; Rackley, 1972). Ce stade de cristallisation a été rattaché à des phénomènes de réduction bactérienne qui produisent des espèces soufrées réagissant avec les oxy-hydroxydes de fer ou le fer dissous en solution pour former des disulfures de fer ( $\text{FeS}_2$ , Lenoir *et al.*, 2021).

#### 4.1.3 La barite rose massive

La force de liaison du  $^{34}\text{S}-\text{O}$  est supérieure à celle du  $^{32}\text{S}-\text{O}$ . En raison de cette caractéristique physique, les oxydes de soufre tels que les sulfates incorporent de préférence le  $^{34}\text{S}$ , ce qui leur donne des valeurs  $\delta^{34}\text{S}$  élevées et laisse les sulfures appauvris en  $^{34}\text{S}$ , indépendamment de leur origine biogénique ou thermochimique (Ohmoto, 1972 ; Sakai, 1957, 1968 ; Seal, 2006). Les isotopes du soufre dans la barite peuvent fournir des informations sur les mécanismes de formation tels que les processus redox et les températures de l'aquifère dérivées des différences isotopiques sulfure-sulfate, comme l'ont montré Ohmoto *et Lasaga* (1982) ou Schwinn *et al.* (2006).

Il existe trois sources principales de sulfates à savoir 1) les sulfates marins dissous, 2) les sulfates issus de la dissolution des évaporites et 3) les sulfates formés par l'oxydation des sulfures (Seal *et al.*,

2000). Différents modèles sont proposés pour la formation de tels minéralisations, 1) une solution riche en baryum qui interagit avec les couches sédimentaires riches en sulfates, 2) une solution riche en baryum et sulfate dont les conditions physicochimiques changent et provoquent la précipitation de la barite, 3) un fluide riche en baryum et en sulfures qui va subir une oxydation, 4) une solution riche en sulfates qui réagit avec des sédiments riches en baryum et 4) deux fluides riches en baryum et sulfate respectivement qui se mélangent et précipitent la barite (Uchamejshvili *et al.*, 1966). Il est communément proposé dans la littérature que les dépôts de barite se produisent selon cette dernière hypothèse par mélange d'une saumure profonde ascendante enrichie en Ba avec des eaux de bassin riches de soufre dissous (Canals *et al.*, 1999).

D'après la séquence paragenétique établie, l'ultime génération de barite est postérieure à 40 Ma (Lenoir *et al.*, 2021). Elle ne peut-être issue de la réduction des sulfates marins contemporains car leur signature isotopique est supérieure ( $\delta^{34}_{\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})} > 20\text{‰}_{\text{ov-CDT}}$ , Claypool, 1980). Matray, (1988) indique que les évaporites du Trias localisées dans le Bassin de Paris possèdent des compositions isotopiques comprises entre 13 et 18 ‰<sub>ov-CDT</sub>. Les évaporites du Trias sont formées par l'évaporation de saumure dans les bassins ayant une constante recharge en eau de mer (Claypool *et al.*, 1980 ; Utrilla *et al.*, 1992). Cependant, la dissolution de tels niveaux évaporitiques provoquerait une signature géochimique en chlore et en brome dans les fluides au moins deux fois supérieure à celle mesurée dans les inclusions fluides de la fluorite (Fontes *et Matray*, 1993a ; Chapitre 5). Malgré l'absence de contrainte géochimiques dans les fluides piégés dans la barite, le soufre semble ne probablement pas provenir de la dissolution de sulfates.

La composition isotopique du soufre des barites des deux gisements stratiformes (Pierre-Perthuis et la carrière de l'Émeraude) se situe dans la gamme du  $\delta^{34}\text{S}$  des sulfates aqueux marins de la fin du Trias au Crétacé supérieur (Figure 7.9, Claypool *et al.*, 1980). L'eau de mer à la période fin-Crétacé serait d'environ 14.5 à 15.7 ‰<sub>ov-CDT</sub> (Claypool, 1980 ; Fanlo *et Ayora*, 1998 ; Holser, 1979). La nature des dépôts au pourtour de Massif du Morvan indique des conditions de sabkhas au Trias, dont l'eau de mer en conditions de faibles profondeur riche en soufre peut avoir été enfouie et préservée grâce à des temps de résidence très long au travers de formations peu perméables (Fehn *et Snyder*, 2005). La possibilité que des eaux marines plus récentes (Jurassique ou Crétacé) soient à l'origine du sulfate consommé pour la précipitation de la barite rose du nord-ouest du Morvan ne peut pas être exclue (Figure 7.9).

De plus, à la bordure nord-ouest du Massif du Morvan, de nombreuses fractures affectent le granite à l'interface entre le socle et la couverture sédimentaire. Des minéralisations de barite sont parfois observées en remplissage de ces fractures ce qui corroborent l'hypothèse d'une saumure profonde ascendante transportant également  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  en solution. Les sulfures pourraient avoir été produits par réduction thermochimique et/ou biogénique.

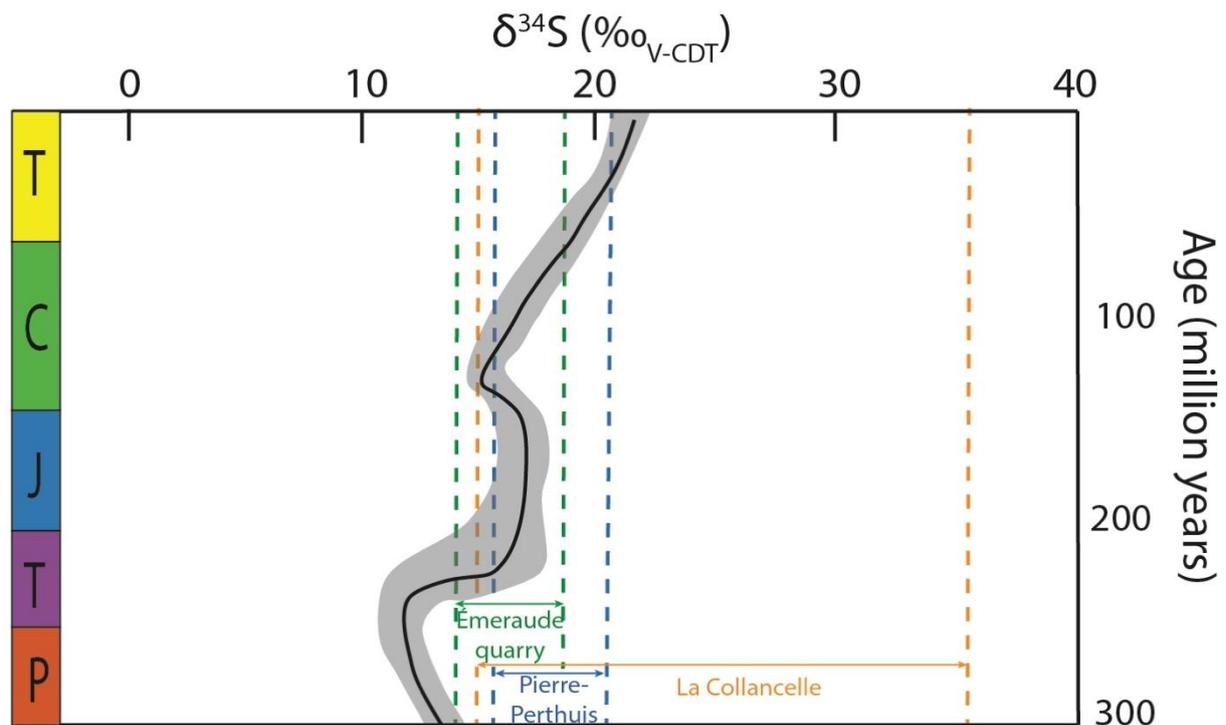


Figure 7.9 : Distributions en  $\delta^{34}\text{S}$  des cristaux de barite provenant des trois gisements étudiés à la bordure nord-ouest du Massif du Morvan comparées à l'évolution de la signature isotopique du sulfate aqueux provenant de l'eau de mer au cours du temps (modifié d'après Claypool et al., 1980).

Une précipitation contemporaine entre les cristaux de barite rose en gerbe et des cristaux de chalcopryrite a été mise en évidence dans la carrière de l'Émeraude et à Pierre-Perthuis. Ces deux phases minérales sont donc à l'équilibre et issues d'un même fluide ayant une température et une composition chimique uniformes. On peut alors utiliser le géothermomètre isotopique du soufre entre la barite et la chalcopryrite (représenté ici par le coefficient de fractionnement entre  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_2\text{S}$ ) qui permet à partir du fractionnement moyen entre ces deux phases d'estimer une température de précipitation. Les valeurs  $\delta^{34}\text{S}$  obtenues sur deux échantillons sont respectivement de 17.4 ‰V-CDT et -25.4 ‰V-CDT en moyenne pour la barite et la chalcopryrite indiquant un fractionnement de 42.8 ‰. L'équation de [Sakai \(1968\)](#) nous donne une valeur de température de précipitation de  $125^\circ\text{C} \pm 10$  pour un tel facteur de fractionnement. Cette estimation coïncide avec les températures de formation estimées par microthermométrie pour la génération de barite rose tardive ( $\text{Brt}_p$ ) comprises dans un intervalle entre 90 et  $150^\circ\text{C}$  ([Gigoux et al., 2016](#)).

Cependant à La Collancelle, bien qu'une partie des valeurs se trouve dans l'intervalle correspondant à ces évaporites, une grande partie montre des valeurs en  $\delta^{34}\text{S}$  bien supérieures ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{max}}=35.2$  ‰V-CDT). Des travaux menés sur les filons de fluorite dans le granite à l'interface socle-couverture dans les chaînes côtières de la Catalogne au nord-est de l'Espagne montrent de telles hétérogénéités ([Canals and Cardellach, 1993](#)). [Canals et al. \(1999\)](#) interprètent ces signatures comme le

résultat d'un mélange entre des sulfates aqueux partiellement réduits (produisant des signatures isotopiquement plus lourdes) avec un fluide profond contenant du Ba et du H<sub>2</sub>S (dont l'oxydation provoquerait des signatures isotopiques plus légères).

## 4.2 Évolution du stock de soufre dans le système minéralisateur

Les très faibles rapports en  $\delta^{34}\text{S}$  des cristaux de galènes du stade S<sub>2</sub> à la carrière de l'Émeraude suggèrent la présence d'un fluide minéralisateur riche en H<sub>2</sub>S typiquement réduit par les bactéries sulfato-réductrices (*Leach et al., 2010*). Ces valeurs négatives reflètent le processus de réduction bactérienne du sulfate (BSR, *Strauss, 1997*), en raison des isotopes plus légers <sup>32</sup>S métabolisés préférentiellement par les bactéries (*Kaplan et Rittenberg, 1964*).

La forte homogénéité de la signature en  $\delta^{34}\text{S}$  des pyrites du stade S<sub>3</sub> (*Figure 6.10*) indique une importante fraction de sulfate disponible dans un système ouvert à cette période (*Hough et al., 2019 ; Magnall et al., 2016*). Bien que le phénomène de réduction du sulfate pour la formation de ces sulfures ait été attribué à la BSR, il est difficile d'estimer le fractionnement isotopique entre le soufre en solution et la pyrite sans connaître le taux de réduction dû à la prolificité microbienne (*Gomes et al., 2017*).

Si dans les deux gisements stratiformes, la signature en isotopes stables du soufre dans la barite durant le stade S<sub>4</sub> est très homogène, elle apparaît beaucoup plus dispersée dans le filon de La Collancelle (*Figure 6.9*) synonyme de fonctionnement en système fermé ou d'un apport en soufre supplémentaire. La présence de phases sulfatées et sulfurées co-précipitées permettent par les équations de fractionnement de déterminer une température de précipitation d'environ 120 °C. Les signatures isotopiques des galènes du stade S<sub>4</sub> à La Collancelle sont nettement moins négatives et dispersées que celles du stade S<sub>2</sub> (*Figure 7.10*). Contrairement aux stades S<sub>2</sub> et S<sub>3</sub>, le système semble être, à ce stade, dominé par la réduction thermochimique.

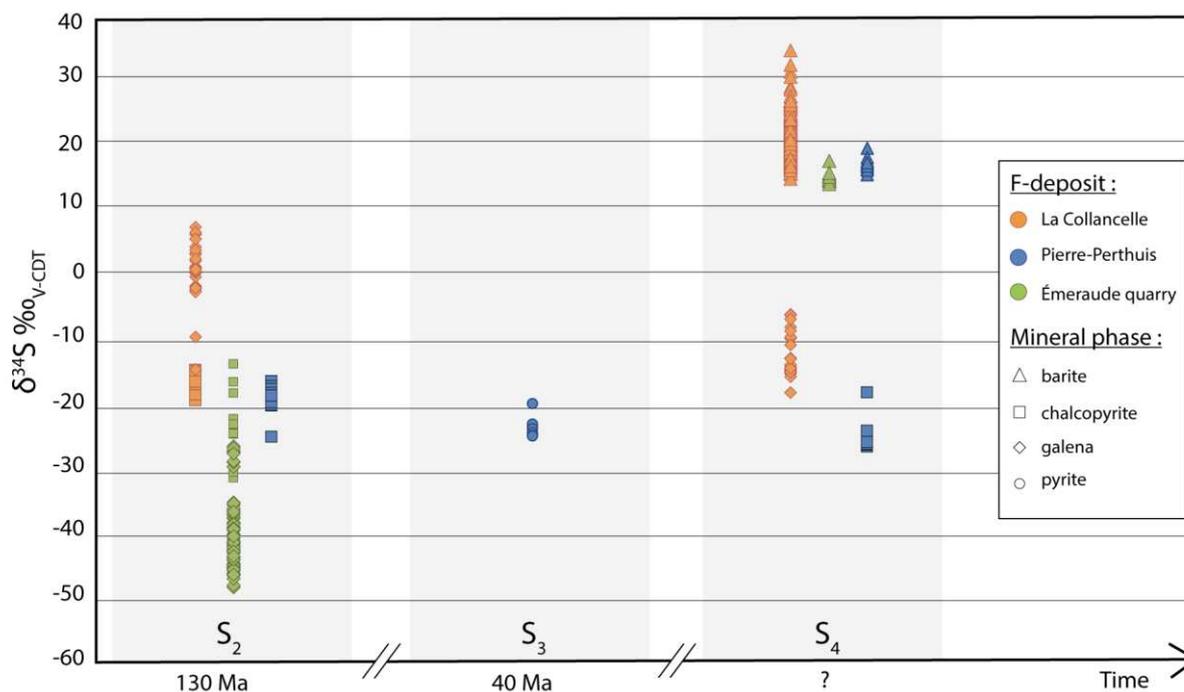


Figure 7.10 : Évolution de la composition en isotopes stables du soufre des différentes phases minérales sulfurées et sulfatées de trois gisements situés à la bordure nord-ouest du Morvan au cours du temps.

Cette étude menée in-situ à l'échelle de quelques dizaines de micromètres permet d'obtenir des signatures isotopiques des phases sulfatées massives et sur les phases sulfurées co-précipitées. Bien que mineures en volume, ces dernières sont une source d'informations sur les conditions physico-chimiques associées à la précipitation de la barite et de la fluorite qui sont les espèces dominantes des gisements. Ces analyses permettent de définir des gammes de signatures isotopiques plus détaillées que celles obtenues précédemment par dissolution, avec des valeurs en  $\delta^{34}\text{S}$  bien plus négatives que celles obtenues précédemment. La quantité de données acquise sur un monocristal permet de définir des tendances concernant le système minéralisateur. En effet, un cristal peut traduire une très grande hétérogénéité qui ne peut être descellée par l'acquisition d'une seule valeur qu'elle soit ponctuelle ou à l'échelle du cristal dissous.

Le challenge concernant l'interprétation de ces données concerne le calage temporel qui est dans cette étude seulement soumis aux observations pétrographiques et à deux âges radiochronologiques (Gigoux et al., 2015 ; Lenoir et al., 2021).

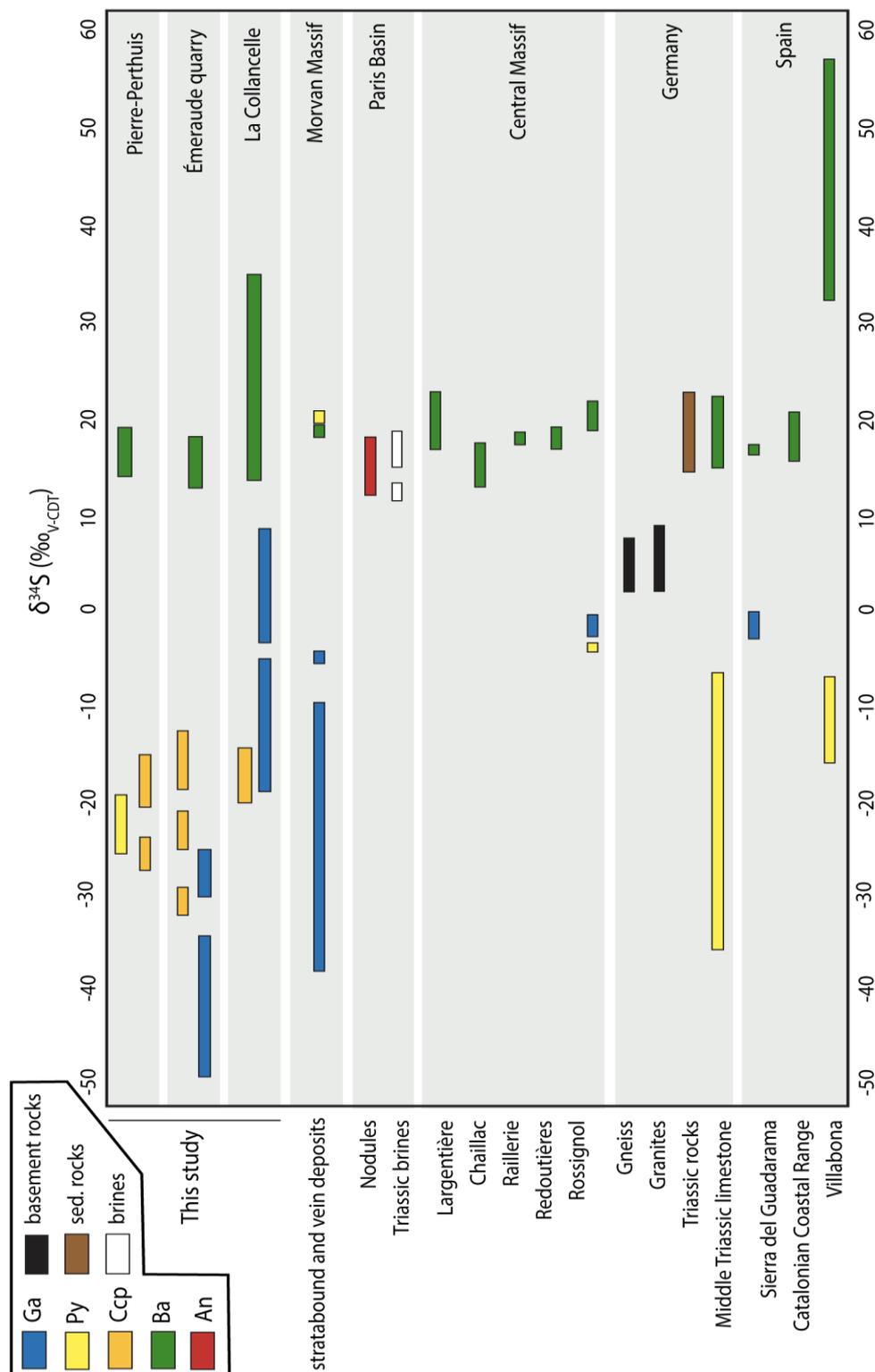


Figure 7.11 : Variations en en  $\delta^{34}\text{S}$  des différentes phases minérales sulfurées et sulfatées de trois gisements situés à la bordure nord-ouest du Morvan, comparées à des données issues de la littérature (Massif du Morvan : Gigoux, 2015 ; Bassin de Paris : Fontes et Matray, 1993, Ploquin, 2011 ; Massif central : Tardy et al., 1982, Sizaret, 2002, Aquilina et al., 2011 ; Allemagne : Staude et al., 2011 ; Espagne : Canals et al., 1992, Galindo et al., 1994, Sanchez et al., 2010)

## 5. Conclusion

Dans les trois gisements à F-B localisés à l'interface socle-couverture de la bordure sud-est du Bassin de Paris, les minéralisations en barite sont extrêmement conséquentes. La présence de ces cristaux pose la question de l'origine du soufre également exprimée par la présence de phases sulfurées plus discrètes. Les observations pétrographiques sur ces différentes phases soufrées indiquent plusieurs stades de cristallisation sur plusieurs dizaines de millions d'années au regard de la paragenèse établie grâce à des études géochronologiques antérieures. L'utilisation de la spectrométrie de masse à ions secondaires montre des signatures géochimiques en isotopes stables du soufre variables au sein des sulfures. En nous appuyant sur une pétrographie soignée et détaillée, nous montrons que le système fluide en conditions de pH faible contient en solution des sulfures responsables de la formation du stade S<sub>2</sub> par réduction bactériennes à des températures d'environ 100 °C. Le stade S<sub>3</sub> a été rattaché à des phénomènes de réduction bactérienne qui produisent des espèces soufrées réagissant avec les oxyhydroxydes de fer ou le fer dissous en solution pour former des disulfures de fer dans des conditions réductrices. La précipitation de sulfates au stade S<sub>4</sub>, indique un équilibre sulfure-sulfate dans la phase fluide établit par des conditions plus oxydantes. Ces co-précipitations les plus tardives dans la paragenèse de barite avec des sulfures a permis de définir des conditions de cristallisation à environ 120 °C qui sont dominées à ce moment par la TSR. Les sulfates proviennent probablement d'une eau de mer qui percole à travers le socle et précipite de la barite en profondeur qui pourrait dater du Trias ou du Jurassique. Dans les gisements stratiformes, le système minéralisateur apparaît ouvert, tandis que le stock de soufre paraît limité pour le gisement filonien de La Collancelle. Cependant le manque de contraintes temporelles précises sur ces phases porteuses de soufre est à l'heure actuelle une limite quant à l'interprétation de l'histoire métallogénique des gisements.







# Chapitre 8

## **Synthèses et perspectives**





## Introduction

La compréhension des gisements à fluor et baryum localisés à l'interface entre le socle et la couverture sédimentaire est encore actuellement débattue dans la communauté scientifique. Le calendrier absolu des circulations de fluides, les conditions de transport des métaux par les fluides, les moteurs qui contrôlent leur migration, le contrôle exercé par la tectonique régionale dans la mobilisation et le piégeage des fluides sont tout autant de questions qui sont sujets à controverse. Si les outils géochimiques pour l'étude de ces minéralisations sont nombreux, le manque d'accessibilité ou d'échantillonnage représentatif est souvent un verrou. L'objectif de ce travail était d'apporter de nouvelles contraintes afin d'améliorer la compréhension des mécanismes à l'origine des gisements à F-Ba liés spatialement à une discordance socle-couverture. L'approche pluridisciplinaire géochronologique et géochimique mise en place durant cette étude a permis d'apporter de nouveaux éléments quant à l'histoire des fluides géologiques minéralisateurs et aux interactions fluide-roche responsables de la formation de ces gisements à F-Ba.

Durant cette thèse, les travaux réalisés ont porté sur l'étude de trois gisements à fluor et baryum associés à l'interface entre la couverture sédimentaire triasique du Bassin de Paris et le socle cristallin du Massif central. Une portion affleure actuellement à la surface. L'étude porte sur deux gisements stratiformes tandis que le troisième est filonien mais spatialement très proche de la discordance (quelques mètres).

## 1. Rappels de la problématique et des enjeux principaux

### 1.1 Paléo-circulations de fluides

Des questions fondamentales subsistent concernant la nature des fluides minéralisateurs à l'origine des gisements à F-Ba discordants malgré un nombre d'étude conséquent à travers le monde. L'origine des fluides évoqués pour la formation de ces minéralisations est couramment contrainte indirectement par les signatures en isotopes stables de l'oxygène des phases co-précipitées avec la fluorite. Ainsi, déterminer la source des fluides minéralisateurs nécessite l'utilisation de nouveaux traceurs qui seront basés en particulier sur la signature géochimique des fluides piégés en inclusions dans la matrice. De plus, les saumures évoquées sont riches en  $\text{CaCl}_2$  et le chlore est souvent désigné comme agent privilégié pour le transport des métaux sous forme de complexes dans la phase fluide. Cependant, cette source en chlore n'est pour l'heure toujours pas établie de même que l'origine de cette saumure calcique. La question des réactions chimiques responsables de l'enrichissement en fluor, en calcium et en chlore de la phase fluide est centrale. Les conditions physico-chimiques pour la mobilisation de ces éléments depuis les roches encaissantes vers les minéraux authigènes *via* la phase

fluide restent à déterminer. Il en est de même pour les processus à l'origine de la précipitation d'important volume de fluorite et barite à l'interface socle-couverture. L'étude des concentrations élémentaires et de leur répartition au sein de la fluorite peuvent être considérés pour discuter des processus et conditions physico-chimiques nécessaires à la cristallisation de la fluorite et de la barite. Le calendrier absolu de ces circulations de fluides est un enjeu crucial pour discuter des sources, temps de résidence et interactions fluide-roche responsables de l'enrichissement des fluides en éléments critiques.

## 1.2 Lacune dans le calendrier absolu des circulations de fluides

Les gisements à F-Ba localisés à l'interface entre le socle et la couverture sédimentaire souffrent d'un manque de méthodes géochronologiques fiables permettant de caler dans le temps les minéralisations. Historiquement considérés comme synsédimentaires si stratiformes et contraints par chronologie relative de recoupement pour les filons de socle, les calendriers géologiques des gisements à F-Ba sont longtemps restés limités.

L'avènement des géochronomètres basés sur les principes de la radioactivité a permis d'apporter des contraintes temporelles à la formation de certains de ces gisements. Cependant, ces méthodes sont initialement développées sur des minéraux co-précipités (argiles, adulaires) et basées sur la décroissance radioactive du potassium 40 en argon. La majorité de ces âges sont tout de même à considérer avec précaution car la possibilité de perte d'argon radiogénique par diffusion, d'éventuelle présence de phases recristallisées au cœur ou en bordure des cristaux ou encore des biais dus à la durée du processus de cristallisation sont évoqués pour certaines datations par la méthode K-Ar. ([Cathelineau et al., 2012](#)). L'apport de la méthode Sm-Nd a permis d'apporter de nouvelles contraintes sur la mise en place des gisements à F-Ba mais la quantité d'échantillon nécessaire et les prérequis indispensables de cette méthode sont encore aujourd'hui largement limitant. L'évolution des méthodes d'extraction (échelle ponctuelle de plus en plus fine) et l'augmentation de la sensibilité des appareils de mesure des isotopes radioactifs (tels que les spectromètres de masse) permettant d'atteindre des faibles concentrations ont motivé le développement de l'application du géochronomètre uranium-plomb sur la fluorite. L'objectif de ce nouvel apport est de contraindre le calendrier absolu de la circulation des fluides minéralisateurs mais nécessite une étude critique nouvelle concernant l'incorporation de l'uranium et du plomb dans la matrice de la fluorite.

## 2. Synthèse des résultats obtenus

### 2.1 Nature des sources et conditions de mobilisation des métaux

La reconstruction de la signature géochimique des fluides minéralisateurs à partir de l'utilisation d'une panoplie de techniques analytiques adaptées aux gisements à F-Ba a permis de reconstruire une partie de l'histoire de ces fluides.

Une des conclusions majeures de ces travaux de thèse repose sur l'implication d'une eau de mer évoluée dans la mise en place des minéralisations à F-Ba du nord-ouest du Morvan.

Sur la base des rapports Cl/Br dans les inclusions fluides de la fluorite, une eau de mer évaporée au-delà de la précipitation de la halite semble à l'origine des minéralisations. En effet, les éléments conservatifs que sont le chlore et le brome dans les inclusions fluides de la fluorite présentent des rapports molaires bien inférieurs ( $Cl/Br \approx 300$ ) à ceux de l'eau de mer pure ainsi que des eaux météoriques. De plus, l'étude microthermométrique sur les inclusions fluides primaires dans la fluorite indique une saumure à environ 15 % poids eq. NaCl avec une composante calcique majoritaire, en particulier pour le gisement de Pierre-Perthuis. Les réactions d'échange entre Na et Ca dans les plagioclases via des fluides hydrothermaux sont ici invoquées. En effet, la modification progressive d'une saumure riche en NaCl en saumure riche en  $CaCl_2$  peut se réaliser en profondeur par des réactions d'albitisation. Les indices de tels réactions chimiques sont connus dans le Massif du Morvan et attestent d'une importante altération en profondeur avec des réactions concomitantes de chloritisation des biotites dans le socle granitique du Morvan.

L'hypothèse d'une importante contribution des interactions fluide-granite dans la chimie des fluides minéralisateurs est corroborée par l'utilisation du géothermomètre chimique Na/K sur les fluides piégés en inclusion. Ce dernier a permis d'établir des températures d'équilibre entre le fluide minéralisateur et la roche encaissante comprises entre 150°C et 250 °C. Considérant un gradient géothermique classique d'environ 30°C / km, la saumure a donc percolé à travers le socle à des profondeurs allant de 5 à 8 kilomètres. Les concentrations en éléments des terres rares mesurées sur l'ensemble des générations de fluorite indiquent une source commune avec une distribution « en cloche » relativement homogène pour les gisements à la bordure sud-est du Bassin de Paris. Les concentrations très faibles en ETR légers indiquent que les fluides sont relativement acides et riches en chlore et en fluor. Ces éléments sont à l'origine de complexes permettant le transport privilégié des ETR moyens et lourds en solution. Ces apports élémentaires ont été déterminés comme provenant des minéraux du granite sous-jacent et une anomalie positive en europium trace un épisode de réchauffement des fluides à une température d'environ 200 °C. L'anomalie négative en cérium marquée pour l'ensemble des générations de fluorite est quant à elle synonyme de fluides oxydants qui percolent à travers le socle granitique.

Un des nouveaux grands apports de ces travaux de thèse concerne les temps de résidence évoqués pour la formation de ces gisements à F-Ba. L'eau de mer évoluée évoquée comme source primaire à l'origine des phénomènes d'albitisation et de chloritisation dans le socle est probablement générée pendant la régression marine du Trias. Cependant, les minéralisations de fluorite géodique qui se sont formées à partir de cette saumure sont datées par Sm-Nd au début du Crétacé (*Gigoux et al., 2016*). Cela implique que les fluides ont résidé dans le socle pendant plusieurs dizaines de millions d'années.

La signature d'eau météorique évoquée par les compositions isotopiques de l'oxygène et de l'hydrogène de l'eau des inclusions fluides de la fluorite est à considérer avec une extrême précaution. L'étude pétrographique minutieuse des inclusions fluides a révélé que la signature isotopique stable primaire de l'oxygène et de l'hydrogène du fluide minéralisateur a été partiellement perdue en raison des eaux météoriques récentes qui ont infiltré les cristaux dans les conditions d'affleurement. Bien qu'une telle contribution ne puisse être exclue notamment à La Collancelle avec l'observation d'inclusions fluide faiblement salées, de tels fluides n'ont pas été observés dans les fluorites de Pierre-Perthuis.

## **2.2 Conditions de dépôts des minéralisations à F-Ba**

Les études microthermométriques menées sur les inclusions fluides primaires dans la fluorite ont déterminé des températures minimales de piégeage comprises entre 85 et 115 °C pour la génération de fluorite géodique. Cette gamme de température est bien inférieure à celle enregistrée par les fluides et obtenue par le géothermomètre chimique (Na/K) qui varie de 150 à 250 °C. Cette différence significative de température montre que la remontée de ces solutions vers la discordance par l'intermédiaire des accidents tectoniques majeurs associés à des réseaux de failles en profondeur s'est accompagnée d'une diminution de la température d'une centaine de degrés, suffisante pour provoquer la baisse de la solubilité de la fluorite et du quartz et leur précipitation dans les encaissants carbonatés à l'interface socle-couverture. De plus, les concentrations en chlore dans les inclusions fluides sont bien inférieures à celles attendues pour l'eau de mer évaporée ( $Cl < 150.000$  ppm). Les inclusions fluides présentent, pour certains sites, une large gamme de salinité qui peut être expliquée par un processus de dilution de la saumure avec des eaux météoriques ou bien de l'eau de mer. Ainsi, la contribution d'un phénomène de dilution accompagnant la baisse de température des fluides ne peut être exclue.

Si d'après les compositions en ETR, les générations de fluorite euhédrale et de surcroissance semblent issues d'une cristallisation primaire, la fluorite géodique pourrait être issue de la dissolution-re cristallisation partielle de la première génération. Les saumures riches en ETR, U, Ba, Ca et Cl sont acides et rencontrent à l'interface socle couverture des fluides riches en sulfures et sulfates provenant

du bassin d'âge triasique, jurassique ou encore dérivées des évaporites du Trias (*Claypool, 1980 ; Matray, 1988*).

Les compositions très négatives de certains sulfures, l'incorporation d'uranium dans la fluorite de surcroissance ( $Fl_{og}$ ), associée à une texture fibreuse collomorphe indiquent des processus de réduction dominés par une activité bactérienne pour une partie des minéralisations du gisement. La précipitation cogénétique de cristaux de pyrite indiquent des conditions réductrices importantes pour la dernière génération de fluorite à Pierre-Perthuis. Cependant, les derniers stades d'espèces soufrées montrent un équilibre en solution de sulfure et sulfate synonyme de co-précipitation dans des conditions plus oxydantes que pour les stades précédents si on considère un pH constant (*Hanor, 1994*). De plus, le fractionnement entre ces deux espèces en équilibre chimique indique des températures de cristallisation d'environ 120°C dont la formation est cette fois dominée par la réduction thermochimique.

### 2.3 Lien entre l'histoire polyphasée du gisement et la dynamique du bassin

Initialement proposés comme synsédimentaires, les gisements stratiformes de la bordure sud-est du Bassin de Paris ont longtemps été contraints temporellement à partir d'observations pétrographiques et de terrain comme les galets minéralisés dans les formations sédimentaires du début du Jurassique (*Soulé de Lafont et Lhégu, 1980*). Cependant, la datation absolue d'un épisode de minéralisation de fluorite à la bordure nord-ouest du Massif du Morvan pour les gisements à F-Ba discordants a été déterminé pour la première fois par *Gigoux et al. (2015)* et associé à la période du Crétacé inférieur. Les minéralisations de fluorite dite « géodique » de la bordure sud-est du Bassin de Paris sont attribuées à la mise en circulation de fluides provoquée par élévation topographique des bordures du bassin lors de l'ouverture du Golfe de Gascogne.

En employant la datation U-Pb sur fluorite pour l'une des premières fois, des circulations de fluides plus tardifs ont été démontrées, ayant eu lieu au cours du Cénozoïque et ont été enregistrés sous forme de surcroissances micrométriques recouvrant la fluorite géodique. L'âge de cet épisode minéralisateur a été estimé par l'utilisation de la datation U-Pb à  $40.0 \pm 1.7$  Ma. Cet épisode de circulation de fluide a été provoqué par un champ de contrainte compressif local lié à la propagation de la compression pyrénéenne dans le domaine intraplaque. Cette estimation d'âge correspond au dernier événement de surcroissance de fluorite dans ces gisements. Comme les cristaux de fluorite géodique ont été précédemment datés à  $130 \pm 15$  Ma par Sm-Nd, au moins deux épisodes d'écoulement fluide se sont produits avec un temps entre les deux d'environ 90 millions d'années. La fluorite s'est déposée au cours de plusieurs écoulements fluides successifs induits par la réactivation de failles affectant le socle granitique. De plus, le premier stade marqué par le développement de fluorite euhédrales associées à un microquartz semble beaucoup plus précoce (Jurassique ?). La datation

radiométrique à petite échelle de bandes de croissance dans les phases authigènes permet de déterminer la chronologie de ces multiples événements de cristallisation. Ces travaux démontrent de façon convaincante la mise en place polyphasée de ces minéralisations à F-Ba encaissées dans les séries sédimentaires triasiques en discordance sur le socle hercynien du sud du Bassin de Paris au cours d'au moins trois épisodes. Ces formations dans le domaine intra-plaque montre une sensibilité importante face aux événements géodynamiques se produisant en bordure de plaque. Cette innovation en géochronologie ouvre de nouvelles perspectives quant à l'étude de ces gisements formés à basse température.

## 2.4 Développement analytique

### 2.4.1 Applicabilité de la datation U-Pb par LA-ICP-MS sur fluorite

Certaines bandes de croissance de fluorite peuvent être localement datées par géochronologie U-Pb. L'interception inférieure de Tera-Wasserburg obtenu fournit un âge de  $40.0 \pm 1.7$  Ma. Bien que facilement applicable d'un point de vue analytique et tout à fait prometteuse quant aux nouvelles perspectives qu'elle apporte, la méthode U-Pb par LA-ICP-MS sur fluorite présente un certain nombre de contraintes à considérer en amont de son utilisation.

En effet, dans le gisement F-Ba de Pierre-Perthuis, l'uranium a été identifié dans la bordure la plus externe des cristaux de fluorite. La cartographie SR-XRF démontre la préservation et la conservation d'une zonation de l'ordre du micromètre dans la concentration d'uranium et du plomb dans la fluorite. Les observations pétrographiques couplées aux traces de fission induite et à la cartographie SR-XRF ont mis en évidence que l'uranium est incorporé dans le réseau cristallin de la fluorite par substitution élémentaire. Les paramètres de « databilité » de la fluorite sont également soumis à ces concentrations en uranium et en plomb. Bien que la sensibilité des appareils de mesure permette de quantifier de très faibles concentrations en uranium, l'aspect critique porte essentiellement sur les concentrations en plomb parfois bien trop élevé pour l'utilisation du chronomètre U-Pb. En effet, le plomb est commun dans les systèmes minéralisateurs et son intégration lors de la cristallisation de la fluorite altère la lecture de l'enregistrement isotopique de la décroissance radioactive de l'uranium. La précipitation de la dernière surcroissance de fluorite dans des conditions réductrices avec la formation de cristaux de pyrite qui incorporent préférentiellement le plomb présent dans la phase fluide semble être un atout majeur pour le succès de sa datation par le géochronomètre U-Pb.

Cependant, l'âge Éocène fournit n'est pas corrigé pour le fractionnement lié à l'ablation laser de la matrice. Les limites actuelles quant à l'utilisation de ce géochronomètre sur la fluorite réside dans l'absence d'un standard de référence qui permettrait de corriger ce fractionnement. Ainsi, l'âge obtenu peut être surestimé ou sous-estimé. Si l'on considère un décalage d'âge de 20 % comme un cas extrême

(Guillong *et al.*, 2020), cette estimation d'âge diffère encore considérablement de l'âge Sm-Nd de  $130 \pm 15$  Ma.

### 2.4.2 Quantification des isotopes du chlore dans les inclusions fluides

Un des développements majeurs de cette étude réside dans la quantification des isotopes du chlore dans les inclusions fluides de la fluorite. L'enjeu de cette méthode était de tracer la source du chlore en exploitant les fractionnements isotopiques. La complexité de la mise en place du protocole était due à la quantité de chlore nécessaire pour effectuer les analyses ( $>20$   $\mu$ moles de chlore) ainsi que le volume de solution finale ( $<80$  mL) qui, s'il est trop important, affecte la cinétique de précipitation du chlorure d'argent. Pour la première fois, il est proposé des compositions isotopiques  $\delta^{37}\text{Cl}$  dans les inclusions fluides relativement peu salées de fluorite. La bonne reproductibilité des valeurs obtenues, associée aux nombreux "blancs" analytiques effectués pour tester le protocole d'extraction et dilution des inclusions fluides, permet de conclure que ces compositions isotopiques représentent effectivement celles du fluide minéralisateur.

## 3. Analogies avec les gisements Pb-Zn-Cu-U

L'une des observations marquantes de ces travaux de thèse semble être la grande similarité des paramètres physicochimiques des fluides évoqués pour la formation de ces minéralisations à F-Ba du nord du Massif central avec ceux qui sont caractéristiques des gisements à Pb-Zn-Cu et U. Dans ces travaux de nombreux parallèles ont pu être établis notamment avec les gisements en Pb-Zn de la forêt noire en Allemagne

Sur un aspect structural, il est admis qu'une grande majorité des gisements MVT se forment dans de grands et profonds bassins à l'interface entre un socle et des sédiments carbonatés qui présentent l'avantage de créer facilement des structures karstiques indispensables pour la mise en place de gisements épigénétiques.

Les gammes de températures pour la formation de ces gisements sont comprises entre 80 et 140°C et jusqu'à 250 °C ce qui est également comparable aux minéralisations à F-Ba de la bordure sud-est du Bassin de Paris.

Les phénomènes de dolomitisation sont souvent étroitement associés aux gisements MVT. Il s'agit des roches encaissantes des minéralisations qui font l'objet de ces travaux de thèse et si leur rôle dans le modèle génétique proposé n'est pas encore parfaitement établi, elles semblent avoir un impact sur la concentration des minéralisations localement.

L'implication de deux fluides distincts semblent être un facteur majeur pour la formation des gisements MVT et d'uranium. Malgré les similarités entre les fluides évoqués pour ces différents types,

la nature des minéralisations est bien distincte. Les paramètres qui semblent être déterminants correspondent à la salinité totale des fluides. En effet, les concentrations massives en uranium sont produites par le mélange de deux saumures très évoluées et très salées avec une concentration en chlore élevée (<150 000 ppm), tandis que notre modèle propose une dilution importante par des eaux météoriques ou faiblement salées. La forte concentration en éléments capables de former des complexes avec les métaux (comme le chlore) est un élément majeur tandis que la nature des roches sources ne semble être qu'un facteur secondaire.

## 4. Les perspectives

Comme tout travail de recherche, bien que cette étude apporte un certain nombre de réponses pour l'étude des gisements à F-Ba situés à l'interface socle-couverture elle laisse néanmoins des questions en suspens ouvrant ainsi la porte à quelques perspectives...

### 4.1 Préciser les sources des fluides et interactions fluide-roche

Dans cette étude les concentrations en anions et cations majeurs sont recalculées à partir des concentrations en chlore estimées par microthermométrie. Cette approximation génère une perte d'informations notamment pour une potentielle trace de mélange entre une eau marine évoluée et des eaux nettement moins riches en chlore (eau de mer ou eau météorique) qui permettrait grâce aux rapport Cl/Br de discuter des contributions et des taux de mélange de la saumure riche en  $\text{CaCl}_2$  avec ce deuxième fluide peu salé.

Pour pallier ces incertitudes, deux méthodes sont envisageables. La première correspond à la mesure par microsonde électronique des rapports Cl/Br directement sur les phases minérales co-précipitées telles que la sphalérite. Cette méthode implique cependant des équations d'état entre phase fluide et solide. La seconde correspond à la mesure directe de la composition chimique d'une seule inclusion fluide par ablation laser-ICP-MS (*Scharrer et al., 2021*). Cette méthode permet de discuter des conditions géochimiques du fluide réservoir et de la variation potentielle de la minéralogie de l'aquifère. De plus, les mesures des teneurs en métaux au sein des inclusions fluides permettraient de comprendre plus en détails les analogies avec les modèles MVT discutés précédemment.

Des origines profondes ont été évoquées lors de ces travaux de thèse. Cependant les éléments analysés dans cette étude sont souvent dépendants des conditions redox sur lesquels ils fournissent des informations. L'étude d'éléments moins sensibles à ces variations comme le lithium, qui est lithophile et dont les concentrations ne sont contrôlées que par les processus d'altération et d'interaction fluide-roche (*Millot, 2013*) serait intéressant pour comprendre plus en détail la composition

du fluide minéralisateur ainsi que la contribution des interactions fluide-roche pour sa capacité à mobiliser les métaux.

L'incorporation de l'uranium dans la fluorite a été assimilée à des processus de réduction par l'observation de cristaux de pyrite précipités conjointement. Des indices de textures laminaires dans la génération de fluorite ont conduit à penser que l'uranium était incorporé sous sa forme réduite par l'intermédiaire de phénomènes de réduction bactérienne. Cependant, des études sur l'état d'oxydation de l'uranium sous forme  $U^{6+}$  ou  $U^{4+}$  serait tout à fait pertinent pour détailler les processus redox à l'origine de cette incorporation. L'analyse de ces échantillons porteurs d'uranium sur la ligne de lumière XANES (Synchrotron SOLEIL) permettrait de définir la spéciation de l'U dans la matrice de la fluorite et ainsi préciser les conditions de dépôts de ces minéralisations de fluorite.

## 4.2 Mieux contraindre le calendrier des évènements minéralisateurs

L'apport de cette nouvelle étude géochronologique sur les gisements discordants à la bordure nord-ouest du Morvan permet de compléter le calendrier absolu de leur formation. Concernant les différentes générations de fluorite observées toutes n'ont pas été contraintes dans le temps notamment les plus précoces. Dans un premier temps, un travail approfondi sur l'accès à ces générations précoces serait un apport essentiel pour déterminer le début de la mise en place de ces gisements à l'interface socle-couverture et les premiers évènements à l'origine de ces circulations de fluides.

Dans un autre temps, peut-on établir un lien entre les gisements filoniens localisés au cœur du Massif du Morvan comme celui de Voltennes avec les gisements stratiformes de la bordure nord-ouest du Massif ? Le gisement filonien de La Collancelle situé à l'ouest présente un grand nombre de similarités avec ceux de Pierre-Perthuis et de la carrière de l'Émeraude avec des compositions chimiques des fluides minéralisateurs tout à fait comparables. Le gisement de Voltennes, daté par K-Ar sur adulaire (*Joseph et al., 1973*) peut-il être rattaché au système évoqué précédemment ? Des incertitudes subsistent quant à cet âge liasique et l'essai de datation par les méthodes Sm-Nd et/ou U-Pb permettrait de conforter l'âge de ces épisodes minéralisateurs.

La méthode de datation U-Pb, testée ici sur la matrice de la fluorite, ne cesse de progresser et de nombreux minéraux font l'objet de développements analytiques.

Les fluorites microcristallines et euhédrales sont rattachées à différentes formations dont la datation permettrait de définir les contraintes temporelles initiales à la formation de ces gisements. En effet, ces générations de fluorite sont encaissées dans une formation appelée l'Assise de Chitry. Malgré une très forte altération, l'observation de rhomboèdres de dolomite primaire qui n'ont pas été totalement silicifiés subsiste. Cette formation a été définie comme datant du Norien-Carien à partir de la corrélation de nombreux forages réalisés sur la bordure nord est ouest du Massif du Morvan. Étudiée

aux prémices de la stratigraphie séquentielle, cette formation mériterait l'obtention d'un âge absolu rendu envisageable par les travaux de *Motte et al. (2021)* qui a développé la méthode U-Pb sur dolomite. Comme évoqué précédemment, ces générations de fluorite précoces sont précédées d'importantes phases de silicification qui affecte la formation dolomitique primaire. À nouveau, de récents développements analytiques sur la silice amorphe (*Nuriel et al., 2019*) permettent d'appréhender la datation de ces évènements de circulations de fluides à l'interface socle-couverture.

### 4.3 Considérations méthodologiques

#### 4.3.1 Composition des inclusions fluides

Des tests menés par rayonnement synchrotron XRF, sur des cristaux de fluorite ont permis de cartographier des inclusions fluides proches de la surface). Ces analyses ont permis de quantifier certains éléments comme les anions et plus particulièrement le brome (*Figure 8.1*) qui sont difficiles à mesurer par ICP-MS. Cette méthode fonctionne pour les éléments dont la matrice minérale n'est pas porteuse et n'interfère pas avec les teneurs comprises dans la phase liquide.

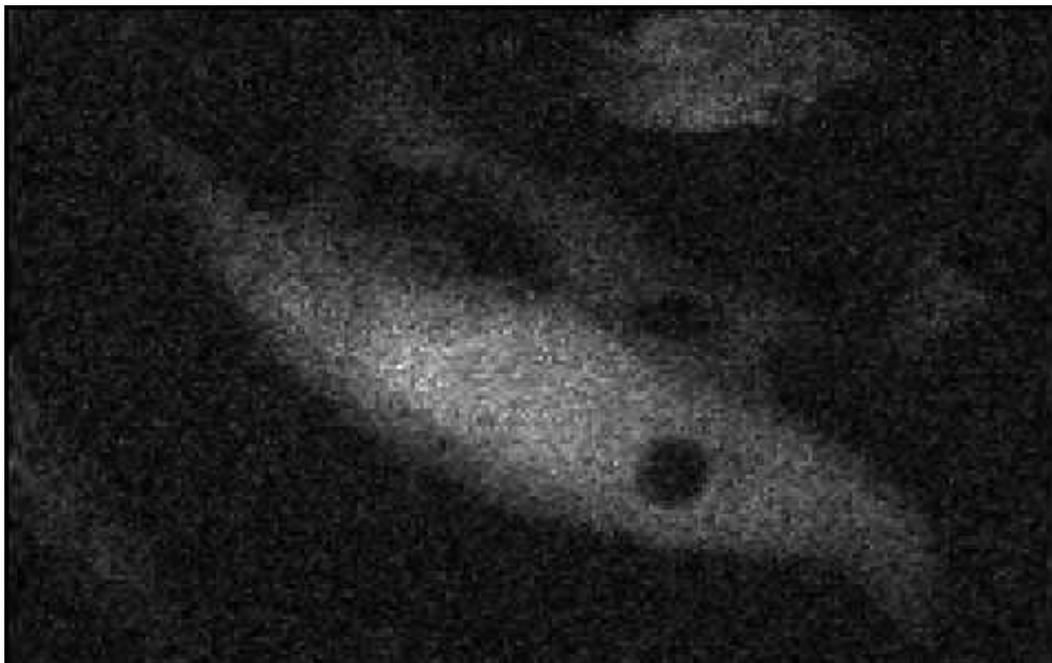


Figure 8.1 : Carte de distribution du brome dans une inclusion fluide piégée dans un cristal de fluorite géodique. L'inclusion fluide mesure 45  $\mu\text{m}$  de longueur. En blanc la phase liquide de l'inclusion mise en évidence par la concentration en brome et le rond noir correspond à sa phase vapeur.

### 4.3.2 Axes d'amélioration pour la méthode U-Pb par LA-ICP-MS sur fluorite

La datation de la fluorite par la méthode U-Pb constitue un nouvel outil complémentaire pour préciser le calendrier des gisements à F-Ba de discordance qui était jusqu'à aujourd'hui largement limité à l'utilisation de la méthode Sm-Nd, demandant des quantités de matériel pur important. Cependant, l'application de cette méthode est confrontée à un certain nombre de défis analytiques qu'il serait nécessaire de relever à l'avenir. En effet, les cratères d'ablation montrent une forte hétérogénéité de volume ablaté entre les matériaux de référence et les échantillons de fluorite. L'un des grands enjeux de cette méthode est l'amélioration de la qualité de l'ablation laser. Il serait en effet nécessaire de mener des tests complémentaires sur cette matrice qui présente une faible réactivité à l'absorption des ultraviolets, demandant ainsi une forte énergie de faisceau ( $6 \text{ J.cm}^{-2}$ ). La formation d'éjectas dont la forme apparaît sensiblement liée au réseau cristallographique de la fluorite laisse à penser qu'un faisceau laser adapté provoquerait potentiellement moins de dégâts. Des essais d'ablation de la fluorite par un laser femtosecondes pourraient être réalisés afin de tenter d'améliorer la qualité de l'ablation. Les essais de datation d'un échantillon de fluorite provenant du gisement d'Horní Krupka en République Tchèque (HK13) précédemment daté par thermochronologie (U-Th-Sm)/He sont largement encourageant. En effet, l'âge obtenu par la méthode U-Pb est concordant dans l'incertitude analytique. Cependant, le développement d'un standard de fluorite de référence, dont les rapports  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  seraient homogènes et certifiés par une méthode indépendante, est un enjeu majeur pour l'application du géochronomètre U-Pb par ablation laser-ICP-MS sur fluorite.





## **Références bibliographiques**





## A

- Agrinier, P., Bonifacie, M., Bardoux, G., Lucazeau, F., Giunta, T., and Ader, M., 2021, Chlorine isotope data of chlorides challenge the pore fluid paradigm: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 300, p. 258–278, doi:[10.1016/j.gca.2021.02.034](https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.02.034).
- Agrinier, P., Destrigneville, C., Giunta, T., Bonifacie, M., Bardoux, G., Andre, J., and Lucazeau, F., 2019, Strong impact of ion filtration on the isotopic composition of chlorine in young clay-rich oceanic sediment pore fluids: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 245, p. 525–541, doi:[10.1016/j.gca.2018.11.013](https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.11.013).
- Al-Droubi, A., Grondin, J.-L., Fritz, B., and Tardy, Y., 1978, Calcul des équilibres dans le système  $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ . Rappel des conditions de dissolution et de précipitation de la calcite : *Sciences Géologiques. Bulletin*, v. 31, p. 195–202, doi:[10.3406/sgeol.1978.1549](https://doi.org/10.3406/sgeol.1978.1549).
- Alexander, B.W., Bau, M., Andersson, P., and Dulski, P., 2008, Continentally-derived solutes in shallow Archean seawater: Rare earth element and Nd isotope evidence in iron formation from the 2.9 Ga Pongola Supergroup, South Africa: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 72, p. 378–394, doi:[10.1016/j.gca.2007.10.028](https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.10.028).
- Alexandre, P., Kyser, K., Thomas, D., Polito, P., and Marlat, J., 2009, Geochronology of unconformity-related uranium deposits in the Athabasca Basin, Saskatchewan, Canada and their integration in the evolution of the basin: *Mineralium Deposita*, v. 44, p. 41–59, doi:[10.1007/s00126-007-0153-3](https://doi.org/10.1007/s00126-007-0153-3).
- Allaby, A., and Allaby, M., 1990, *The concise Oxford Dictionary of Earth Sciences*: Oxford, 410 p.
- Alm, E., Huhma, H., and Sundblad, K., 2005, Preliminary Palaeozoic Sm-Nd ages of fluorite-calcite-galena veins in the southeastern part of the Fennoscandian Shield: SKB.
- Anderson, G.M., 1978, Basinal brines and Mississippi Valley-Type ore deposits: *Episodes*, v. 1, p. 15–19, doi:[10.18814/epiiugs/1978/v1i2/003](https://doi.org/10.18814/epiiugs/1978/v1i2/003).
- Anderson, A.J., Clark, A.H., Ma, X.-P., Palmer, G.R., MacArthur, J.D., and Roedder, E., 1989, Proton-induced X-ray and gamma-ray emission analysis of unopened fluid inclusions: *Economic Geology*, v. 84, p. 924–939.
- Anderson, G., and Garven, G., 1987, Sulfate-sulfide-carbonate associations in Mississippi Valley-type lead-zinc deposits: *Economic Geology*, v. 82, p. 482–488.
- Anderson, G., and Macqueen, R., 1982, Ore deposit models-6. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits: *Geoscience Canada*.
- André, G., 2003, *Caractérisation des déformations méso-cénozoïques et des circulations de fluides dans l'Est du Bassin de Paris* [Thèse de doctorat]: Université Henri Poincaré, 312 p.
- Anikin, I., and Shushkanov, A., 1963, The solubility of fluorite in aqueous solutions of electrolytes: *Kristallografiya*, v. 8, p. 128–130.
- Aquilina, L., Boulvais, P., and Mossmann, J.-R., 2011, Fluid migration at the basement/sediment interface along the margin of the Southeast basin (France): implications for Pb–Zn ore formation: *Mineralium Deposita*, v. 46, p. 959–979, doi:[10.1007/s00126-011-0360-9](https://doi.org/10.1007/s00126-011-0360-9).
- Aquilina, L., Pauwels, H., Genter, A., and Fouillac, C., 1997, Water-rock interaction processes in the Triassic sandstone and the granitic basement of the Rhine Graben: Geochemical investigation of a geothermal reservoir: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 61, p. 4281–4295, doi:[10.1016/S0016-7037\(97\)00243-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00243-3).

- Arnórsson, S., Gunnlaugsson, E., and Svavarsson, H., 1983, The chemistry of geothermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal investigations: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 47, p. 567–577, doi:[10.1016/0016-7037\(83\)90278-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90278-8).
- Autran, A., and Cogné, J. La zone interne de l'orogène varisque dans l'Ouest de la France et sa place dans le développement de la chaîne hercynienne, *Mémoire du BRGM*, 1980, pp.191-202.
- Averbuch, O., and Piromallo, C., 2012, Is there a remnant Variscan subducted slab in the mantle beneath the Paris basin? Implications for the late Variscan lithospheric delamination process and the Paris basin formation: *Tectonophysics*, v. 558–559, p. 70–83, doi:[10.1016/j.tecto.2012.06.032](https://doi.org/10.1016/j.tecto.2012.06.032).
- Azaroual, M., and Fouillac, C., 1999, Thermodynamic modelling of modern basinal brines from the Paris Basin: implication for MVT ore genesis : *Mineral Deposits, Process to Processing*, v. 2, p. 809–812.

## B

---

- Baatarsoigt, B., Schwinn, G., Wagner, T., Taubald, H., Beitter, T., and Markl, G., 2007, Contrasting paleofluid systems in the continental basement: a fluid inclusion and stable isotope study of hydrothermal vein mineralization, Schwarzwald district, Germany: *Geofluids*, v. 7, p. 123–147, doi:[10.1111/j.1468-8123.2007.00169.x](https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2007.00169.x).
- Baele, J.-M., Monin, L., Navez, J., and André, L., 2011, Systematic REE Partitioning in Cubo-Dodecahedral Fluorite from Belgium Revealed by Cathodoluminescence Spectral Imaging and Laser Ablation-ICP-MS, *in* Trondheim, Norway, p. 23–30, doi:[10.1007/978-3-642-27682-8\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-642-27682-8_4).
- Baertschi, P., 1976, Absolute <sup>18</sup>O content of standard mean ocean water: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 31, p. 341–344.
- Bakker, R.J., 1999, Optimal Interpretation of Microthermometrical Data from Fluid Inclusions: Thermodynamic Modelling and Computer Programming [Thèse d'habilitation à diriger les recherches]: Ruprecht-Karls-University.
- Bakker, R.J., and Jansen, J.B.H., 1990, Preferential water leakage from fluid inclusions by means of mobile dislocations: *Nature*, v. 345, p. 58–60, doi:[10.1038/345058a0](https://doi.org/10.1038/345058a0).
- Banaszak, K.J., 1975, Genesis of the Mississippi Valley Type lead-zinc ores [Thèse de doctorat]: Northwestern University.
- Banks, D.A., Boyce, A.J., and Samson, I.M., 2002, Constraints on the Origins of Fluids Forming Irish Zn-Pb-Ba Deposits: Evidence from the Composition of Fluid Inclusions: *Economic Geology*, p. 471–480.
- Banks, D.A., Giuliani, G., Yardley, B.W.D., and Cheillets, A., 2000, Emerald mineralisation in Colombia: fluid chemistry and the role of brine mixing: *Mineralium Deposita*, v. 35, p. 699–713, doi:[10.1007/s001260050273](https://doi.org/10.1007/s001260050273).
- Barbarand, J., 1999, Cinétique de cicatrisation des traces de fission dans les cristaux d'apatite et histoire thermique de la bordure sud-est du Massif Central [Thèse de doctorat]: Université Henri Poincaré, 495 p.
- Barbarand, J., Quesnel, F., and Pagel, M., 2013, Lower Paleogene denudation of Upper Cretaceous cover of the Morvan Massif and southeastern Paris Basin (France) revealed by AFT thermochronology and constrained by stratigraphy and paleosurfaces: *Tectonophysics*, v. 608, p. 1310–1327, doi:[10.1016/j.tecto.2013.06.011](https://doi.org/10.1016/j.tecto.2013.06.011).
- Barbier, J., 2012, L'origine du fluor dans l'eau des sources de France: un aperçu au travers des données de la base ADES: *Cahiers de l'ASEES*, v. 17, p. 7–16, doi:[doi.org/10.1051/asees/2012003](https://doi.org/10.1051/asees/2012003).

- Barker, S.L.L., Bennett, V.C., Cox, S.F., Norman, M.D., and Gagan, M.K., 2009, Sm–Nd, Sr, C and O isotope systematics in hydrothermal calcite–fluorite veins: Implications for fluid–rock reaction and geochronology: *Chemical Geology*, v. 268, p. 58–66, doi:[10.1016/j.chemgeo.2009.07.009](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.07.009).
- Barnard, W.R., and Nordstrom, D.K., 1982, Fluoride in precipitation—II. Implications for the geochemical cycling of fluorine: *Atmospheric Environment* (1967), v. 16, p. 105–111, doi:[10.1016/0004-6981\(82\)90317-1](https://doi.org/10.1016/0004-6981(82)90317-1).
- Barrier, P., and Goddÿn, X., 1998, Les faluns du Blésois et du Lochois : contrôle structural, environnements de dépôt, organisation séquentielle et reconstitution paléoéogéographique : *Bulletin d'information des géologues du bassin de Paris*, v. 35, p. 13–32.
- Bastos Neto, A., Touray, J.C., Dardenne, M., and Charvet, J., 1991, Chronologie et évolution des fluides hydrothermaux dans le district fluorine de Santa Catarina, Brésil : Données de l'analyse des terres rares et de l'étude des inclusions fluides : *Mineralium Deposita*, p. 211–216.
- Basuki, N.I., and Spooner, 2002, A Review of Fluid Inclusion Temperatures and Salinities in Mississippi Valley-type Zn-Pb Deposits: Identifying Thresholds for Metal Transport: *Exploration and Mining Geology*, v. 11, p. 1–17, doi:[10.2113/11.1-4.1](https://doi.org/10.2113/11.1-4.1).
- Bath, A.H., and Edmunds, W.M., 1981, Identification of connate water in interstitial solution of chalk sediment: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 45, p. 1449–1461, doi:[10.1016/0016-7037\(81\)90278-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90278-7).
- Bau, M., 1991, Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium: *Chemical Geology*, v. 93, p. 219–230, doi:[10.1016/0009-2541\(91\)90115-8](https://doi.org/10.1016/0009-2541(91)90115-8).
- Bau, M., and Alexander, B.W., 2009, Distribution of high field strength elements (Y, Zr, REE, Hf, Ta, Th, U) in adjacent magnetite and chert bands and in reference standards FeR-3 and FeR-4 from the Temagami iron-formation, Canada, and the redox level of the Neoproterozoic ocean: *Precambrian Research*, v. 174, p. 337–346, doi:[10.1016/j.precamres.2009.08.007](https://doi.org/10.1016/j.precamres.2009.08.007).
- Bau, M., Balan, S., Schmidt, K., and Koschinsky, A., 2010, Rare earth elements in mussel shells of the Mytilidae family as tracers for hidden and fossil high-temperature hydrothermal systems: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 299, p. 310–316, doi:[10.1016/j.epsl.2010.09.011](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.09.011).
- Bau, M., and Dulski, P., 1995, Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 119, p. 213–223.
- Bau, M., and Dulski, P., 1996, Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa: *Precambrian Research*, v. 79, p. 37–55, doi:[10.1016/0301-9268\(95\)00087-9](https://doi.org/10.1016/0301-9268(95)00087-9).
- Baubron, J., Jébrak, M., Joannès, C., Lhégu, J., Touray, J.C. and Ziserman, A., 1980, Nouvelles datations K/Ar sur des filons à quartz et fluorine du Massif Central français, *Compte-Rendu de l'Académie des Sciences de Paris*, t.290, p. 951-953.
- Bauer, G., 1556, *De Re Metallica*, from de 1st latin edition in 1556, by H.C. Hoover and L.H. Hoover: New-York.
- Baumgartner, R.J., Van Kranendonk, M.J., Pagès, A., Fiorentini, M.L., Wacey, D., and Ryan, C., 2020, Accumulation of transition metals and metalloids in sulfidized stromatolites of the 3.48 billion-year-old Dresser Formation, Pilbara Craton: *Precambrian Research*, v. 337, p. 105534, doi:[10.1016/j.precamres.2019.105534](https://doi.org/10.1016/j.precamres.2019.105534).
- Behr, H.J., and Heinrichs, T., 1987, Geological interpretation of DEKORP 2-S: A deep seismic reflection profile across the Saxothuringian and possible implications for the Late Variscan structural evolution of Central Europe: *Tectonophysics*, v. 142, p. 173–202, doi:[10.1016/0040-1951\(87\)90122-3](https://doi.org/10.1016/0040-1951(87)90122-3).

- Bellemans, F., De Corte, F., and Van Den Haute, P., 1995, Composition of srm and cn u-doped glasses: Significance for their use as thermal neutron fluence monitors in fission track dating: *Radiation Measurements*, v. 24, p. 153–160, doi:[10.1016/1350-4487\(94\)00100-F](https://doi.org/10.1016/1350-4487(94)00100-F).
- Bellon, H., Gillot, P.Y., and Nativel, P., 1974, Eocene volcanic activity in Bourgogne, Charollais, Massif Central (France): *Earth and Planetary Science Letters*, v. 23, p. 53–58, doi:[10.1016/0012-821X\(74\)90029-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(74)90029-6).
- Belyi, V., Vinogradov, V., and Lisitsin, A., 1972, Sulfur isotope composition of uranium roll ore bodies and its genetic significance: *Litologiya i Poleznye Iskopaemye*, v. 6, p. 42–53.
- Benard, F., De Charpal, O., Mascle, A., and Tremolieres, P., 1985, Mise en évidence d'une phase de serrage Est-Ouest au Crétacé inférieur en Europe de l'Ouest : *Comptes-rendus des séances de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique-physique, chimie, sciences de l'univers, sciences de la terre*, v. 300, p. 765–768.
- Bergamaschi, A., 2017, Développements méthodologiques et logiciels pour l'imagerie X multimodale par balayage sur la ligne de lumière Nanoscopium [Thèse de doctorat] : Université Paris Saclay, 146 p.
- Bergerat, F., 1984, La fracturation nivernaise: Influences bourguignonne et centralienne sur la structuration du Nivernais : *Bulletin d'information des géologues du bassin de paris*, v. 21, p. 27–31.
- Bernachot, I., Garcia, B., Ader, M., Peysson, Y., Rosenberg, E., Bardoux, G., and Agrinier, P., 2017, Solute transport in porous media during drying: The chlorine isotopes point of view: *Chemical Geology*, v. 466, p. 102–115, doi:[10.1016/j.chemgeo.2017.05.024](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.05.024).
- Bertrand, G., Tourlière, B., Cassard, D., Dupuy, J.J., Melleton, J., and Gloaguen, E., 2016, Le potentiel minier français, *in* Caen, p. 24.
- Bill, H., 1982, Origin of the coloration of yellow fluorites: The  $O_3^-$  center structure and dynamical aspects: *The Journal of Chemical Physics*, v. 76, p. 219–224, doi:[10.1063/1.442761](https://doi.org/10.1063/1.442761).
- Bill, H., and Calas, G., 1978, Color centers, associated rare-earth ions and the origin of coloration in natural fluorites: *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 3, p. 117–131, doi:[10.1007/BF00308116](https://doi.org/10.1007/BF00308116).
- Blakeman, R.J., Ashton, J.H., Boyce, A.J., Fallick, A.E., and Russell, M.J., 2002, Timing of Interplay between Hydrothermal and Surface Fluids in the Navan Zn + Pb Orebody, Ireland: Evidence from Metal Distribution Trends, Mineral Textures, and  $^{34}S$  Analyses: *Economic Geology*, v. 97, p. 73–91, doi:[10.2113/gsecongeo.97.1.73](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.97.1.73).
- Bless, M.J., Demoulin, A., Felder, P.S., Jagt, J.W., and Reynders, J., 1990, The Hautes Fagnes area (NE Belgium) as a monadnock during the Late Cretaceous: *Annales de la Société géologique de Belgique*.
- Bodnar, R.J., 1993, Revised equation and table for determining the freezing point depression of H<sub>2</sub>O-NaCl solutions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 57, p. 683–684, doi:[10.1016/0016-7037\(93\)90378-A](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90378-A).
- Bodnar, R.J., and Bethke, P.M., 1984, Systematics of stretching of fluid inclusions; I, Fluorite and sphalerite at 1 atmosphere confining pressure: *Economic Geology*, v. 79, p. 141–161, doi:[10.2113/gsecongeo.79.1.141](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.79.1.141).
- Bodnar, R., and Sterner, S., 1985, Synthetic fluid inclusions in natural quartz. II. Application to PVT studies : *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 49, p. 1855–1859.
- Boirat, J.M., Touray, J.C., and Soulé de Lafont, D., 1980, Nouvelles observations sur le gisement stratiforme de fluorine et barytine de Courcelles-Fremoy (Morvan, France): *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, v. D, p. 5–8.
- Boiron, M.C., Cathelineau, M., Banks, D.A., Buschaert, S., Fourcade, S., Coulibaly, Y., Michelot, J.L., and Boyce, A., 2002, Fluid transfers at a basement/cover interface Part II. Large-scale introduction of chlorine into the basement by Mesozoic basinal brines: *Chemical Geology*, v. 192, p. 121–140, doi:[10.1016/S0009-2541\(02\)00191-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00191-2).

- Boiron, M.-C., Cathelineau, M., Banks, D.A., Fourcade, S., and Vallance, J., 2003, Mixing of metamorphic and surficial fluids during the uplift of the Hercynian upper crust: consequences for gold deposition: *Chemical Geology*, v. 194, p. 119–141, doi:[10.1016/S0009-2541\(02\)00274-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00274-7).
- Boiron, M.-C., Cathelineau, M., and Richard, A., 2010, Fluid flows and metal deposition near basement /cover unconformity: lessons and analogies from Pb-Zn-F-Ba systems for the understanding of Proterozoic U deposits: *Geofluids*, doi:[10.1111/j.1468-8123.2010.00289.x](https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2010.00289.x).
- Bois, M., 1978, La base de la transgression mésozoïque sur la bordure ouest et nord du Morvan [Thèse de doctorat] : Université de Dijon, 258, 2 vol. p.
- Bonifacie, M., Charlou, J.L., Jendrzewski, N., Agrinier, P., and Donval, J.P., 2005, Chlorine isotopic compositions of high temperature hydrothermal vent fluids over ridge axes: *Chemical Geology*, v. 221, p. 279–288, doi:[10.1016/j.chemgeo.2005.06.008](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.06.008).
- Bonnetti, C., Cuney, M., Michels, R., Truche, L., Malartre, F., Liu, X., and Yang, J., 2015, The Multiple Roles of Sulfate-Reducing Bacteria and Fe-Ti Oxides in the Genesis of the Bayinwula Roll Front-Type Uranium Deposit, Erlan Basin, NE China: *Economic Geology*, v. 110, p. 1059–1081, doi:[10.2113/econgeo.110.4.1059](https://doi.org/10.2113/econgeo.110.4.1059).
- Bonnetti, C., Liu, X., Zhaobin, Y., Cuney, M., Michels, R., Malartre, F., Mercadier, J., and Cai, J., 2017, Coupled uranium mineralisation and bacterial sulphate reduction for the genesis of the Baxingtuo sandstone-hosted U deposit, SW Songliao Basin, NE China: *Ore Geology Reviews*, v. 82, p. 108–129, doi:[10.1016/j.oregeorev.2016.11.013](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.11.013).
- Bonnetti, C., Zhou, L., Riegler, T., Brugger, J., and Fairclough, M., 2020, Large S isotope and trace element fractionations in pyrite of uranium roll front systems result from internally-driven biogeochemical cycle: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 282, p. 113–132, doi:[10.1016/j.gca.2020.05.019](https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.05.019).
- Bons, P.D., Fusswinkel, T., Gomez-Rivas, E., Markl, G., Wagner, T., and Walter, B., 2014, Fluid mixing from below in unconformity-related hydrothermal ore deposits: *Geology*, v. 42, p. 1035–1038, doi:[10.1130/G35708.1](https://doi.org/10.1130/G35708.1).
- Bonsall, T.A., Spry, P.G., Voudouris, P.C., Tombros, S., Seymour, K.S., and Melfos, V., 2011, The Geochemistry of Carbonate-Replacement Pb-Zn-Ag Mineralization in the Lavrion District, Attica, Greece: Fluid Inclusion, Stable Isotope, and Rare Earth Element Studies: *Economic Geology*, v. 106, p. 619–651, doi:[10.2113/econgeo.106.4.619](https://doi.org/10.2113/econgeo.106.4.619).
- Booth, H.S., and Bidwell, R.M., 1950, Solubilities of Salts in Water at High Temperatures : *Journal of the American Chemical Society*, v. 72, p. 2567–2575, doi:[10.1021/ja01162a063](https://doi.org/10.1021/ja01162a063).
- Bosze, S., and Rakovan, J., 2002, Surface-structure-controlled sectoral zoning of the rare earth elements in fluorite from Long Lake, New York, and Bingham, New Mexico, USA: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 66, p. 997–1009, doi:[10.1016/S0016-7037\(01\)00822-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00822-5).
- Bouabdellah, M., and Margoum, D., 2016, Geology, Fluid Inclusions, and Geochemistry of the Aouli Sulphide ± Fluorite ± Barite Vein Deposit (Upper Moulouya District, Morocco) and Its Relationships to Pangean Rifting and Opening of the Tethys and Central Atlantic Oceans, in Bouabdellah, M. and Slack, J.F. eds., *Mineral Deposits of North Africa*, Cham, Springer International Publishing, Mineral Resource Reviews, p. 291–305, doi:[10.1007/978-3-319-31733-5\\_11](https://doi.org/10.1007/978-3-319-31733-5_11).
- Boulègue, J., Benedetti, M., Gauthier, B., and Bosch, B., 1990, Les fluides dans le socle du sondage GPF Sancerre-Couy: *Bulletin de la Société Géologique de France*, v. 8, p. 789–795, doi:[10.2113/gssgfbull.VI.5.789](https://doi.org/10.2113/gssgfbull.VI.5.789).
- Bourquin, S., and Guillocheau, F., 1996, Keuper stratigraphic cycles in the Paris basin and comparison with cycles in other peritethyan basins (German basin and Bresse-Jura basin): *Sedimentary Geology*, v. 105, p. 159–182, doi:[10.1016/0037-0738\(95\)00153-0](https://doi.org/10.1016/0037-0738(95)00153-0).

- Bourquin, S., Robin, C., Guillocheau, F., and Gaulier, J.-M., 2002, Three-dimensional accommodation analysis of the Keuper of the Paris Basin: discrimination between tectonics, eustasy and sediment supply in the stratigraphic record: *Marine and Petroleum Geology*, v. 19, p. 469–498, doi:[10.1016/S0264-8172\(02\)00008-9](https://doi.org/10.1016/S0264-8172(02)00008-9).
- Bowers, and Helgeson, 1983, Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl on phase relations in geologic systems: Equation of state for H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl fluids at high pressures and temperatures: *Geochemica and Cosmochemica Acta*, v. 47, p. 1247–1275.
- Brantley, S.L., 1992, The effect of fluid chemistry on quartz microcrack lifetimes: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 113, p. 145–156, doi:[10.1016/0012-821X\(92\)90216-I](https://doi.org/10.1016/0012-821X(92)90216-I).
- Brigaud, B., Bonifacie, M., Pagel, M., Blaise, T., Calmels, D., Haurine, F., and Landrein, P., 2020, Past hot fluid flows in limestones detected by  $\Delta 47$ -(U-Pb) and not recorded by other geothermometers: *Geology*, v. 48, p. 851–856, doi:[10.1130/G47358.1](https://doi.org/10.1130/G47358.1).
- Brigaud, B., Vincent, B., Pagel, M., Gras, A., Noret, A., Landrein, P., and Huret, E., 2018, Sedimentary architecture, depositional facies and diagenetic response to intracratonic deformation and climate change inferred from outcrops for a pivotal period (Jurassic/Cretaceous boundary, Paris Basin, France): *Sedimentary Geology*, v. 373, p. 48–76, doi:[10.1016/j.sedgeo.2018.04.011](https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2018.04.011).
- Brigo, L., Ferrario, A., Marcello, A., Natale, P., Omenetto, P., Padalino, G., Salvadori, I., Tocco, S., Uras, I., and Valera, R., 1982, Gites filoniens Pb.: Zn-F-Ba de basse température du domaine varisque d'Italie : *Bull. du BRGM II*, p. 195–206.
- Brown, P.E., 1989, FLINCOR: a microcomputer program for the reduction and investigation of fluid-inclusion data: *American Mineralogist*, v. 74, p. 1390–1393.
- Brown, W.O., 1957, The Mobility of Connate Water During a Water Flood: *Transactions of the AIME*, v. 210, p. 190–195, doi:[10.2118/694-G](https://doi.org/10.2118/694-G).
- Brown, M., Power, G.M., Topley, C.G., and D'Lemos, R.S., 1990, Cadomian magmatism in the North Armorican Massif: *Geological Society, London, Special Publications*, v. 51, p. 181–213, doi:[10.1144/GSL.SP.1990.051.01.12](https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1990.051.01.12).
- Bruguier, O., Télouk, P., Cocherie, A., Fouillac, A.-M., and Albarède, F., 2001, Evaluation of Pb-Pb and U-Pb Laser Ablation ICP-MS/Zircon Dating using Matrix-Matched Calibration Samples with a Frequency Quadrupled (266 nm)Nd-YAG Laser: *Geostandards and Geoanalytical Research*, v. 25, p. 361–373, doi:[10.1111/j.1751-908X.2001.tb00993.x](https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2001.tb00993.x).
- Brunet, M.-F., and Le Pichon, X., 1982, Subsidence of the Paris Basin: *Journal of Geophysical Research*, v. 87, p. 8547, doi:[10.1029/JB087iB10p08547](https://doi.org/10.1029/JB087iB10p08547).
- Bühn, B., Schneider, J., Dulski, P., and Rankin, A.H., 2003, Fluid-rock interaction during progressive migration of carbonatitic fluids, derived from small-scale trace element and Sr, Pb isotope distribution in hydrothermal fluorite: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 67, p. 4577–4595, doi:[10.1016/S0016-7037\(03\)00392-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00392-2).
- Burisch, M., Markl, G., and Gutzmer, J., 2022, Breakup with benefits - hydrothermal mineral systems related to the disintegration of a supercontinent: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 580, p. 117373, doi:[10.1016/j.epsl.2022.117373](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2022.117373).
- Burisch, M., Walter, B.F., and Markl, G., 2017, Silicification of Hydrothermal Gangue Minerals In Pb-Zn-Cu-Fluorite-Quartz-Baryte Veins: *The Canadian Mineralogist*, v. 55, p. 501–514, doi:[10.3749/canmin.1700005](https://doi.org/10.3749/canmin.1700005).
- Burnol, L., and Lhégu, J., 1957, Chitry-les-Mines (Nièvre) : BRGM Rapport d'ensemble A 1273, 194 p.

## C

- Cai, C., Dong, H., Li, H., Xiao, X., Ou, G., and Zhang, C., 2007, Mineralogical and geochemical evidence for coupled bacterial uranium mineralization and hydrocarbon oxidation in the Shashagetai deposit, NW China: *Chemical Geology*, v. 236, p. 167–179, doi:[10.1016/j.chemgeo.2006.09.007](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.09.007).
- Caillère, S., and Kraut, F., 1960, Sur la répartition des feldspaths potassiques dans les roches éruptives et métamorphiques de la région d'Avallon : *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie*, v. 83, p. 21–23, doi:[10.3406/bulmi.1960.5370](https://doi.org/10.3406/bulmi.1960.5370).
- Calas, G., Maury, R., Curien, H., and Farge, Y., 1972, Kinetics for cure of colored centers of yellow fluorite from Valzergues (Aveyron) Principle of geological thermometer: *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences Séries D*, v. 274, p. 781.
- Calas, G., and Touray, J.C., 1972, An upper limit for the crystallization temperature of "yellow" fluorite (with special reference to the thermal bleaching of samples from Valzergues, France): *Modern Geology*, v. 3, p. 209–210.
- Callahan, W.H., 1967, Some Spatial and Temporal Aspects of the Localization of Mississippi Valley-Appalachian Type Ore Deposits, in *Genesis of Stratiform Lead-Zinc-Barite-Fluorite Deposits (Mississippi Valley Type Deposits)*, Society of Economic Geologists, doi:[10.5382/Mono.03.02](https://doi.org/10.5382/Mono.03.02).
- Camena d'Almeida, P., 1910, Le Morvan : *Annales de Géographie*, v. 19, p. 74–78, doi:[10.3406/geo.1910.7931](https://doi.org/10.3406/geo.1910.7931).
- Campbell, K.M. et al., 2012, Geochemical, mineralogical and microbiological characteristics of sediment from a naturally reduced zone in a uranium-contaminated aquifer: *Applied Geochemistry*, v. 27, p. 1499–1511, doi:[10.1016/j.apgeochem.2012.04.013](https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.04.013).
- Canals, A., and Cardellach, E., 1993, Strontium and sulphur isotope geochemistry of low-temperature barite-fluorite veins of the Catalan Coastal Ranges (NE Spain): a fluid mixing model and age constraints: *Chemical Geology*, v. 104, p. 269–280, doi:[10.1016/0009-2541\(93\)90156-D](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90156-D).
- Canals, A., Cardellach, E., Moritz, R., and Soler, A., 1999, The influence of enclosing rock type on barite deposits, eastern Pyrenees, Spain: fluid inclusion and isotope (Sr, S, O, C) data: *Mineralium Deposita*, v. 34, p. 199–210, doi:[10.1007/s001260050196](https://doi.org/10.1007/s001260050196).
- Cardellach, E., Canals, A., and Tritlla, J., 1990, Late and post-Hercynian low temperature veins in the Catalan Coastal Ranges: *Acta geologica hispanica*, v. 25, p. 75–81.
- Cardon, O., 2007, Datation Re-Os sur pyrite et traçage des sources des métaux dans des gisements de type porphyre et épithermal neutre : Exemple des gisements de Bolcana, Troita et Magura, Monts Apuseni, Roumanie [Thèse de doctorat] : Université Henri Poincaré, 234 p.
- Carne, R.C., and Cathro, R.J., 1982, Sedimentary Exhalative (Sedex) zinc-silver-lead deposits, Northern Canadian Cordillera.: *Canadian Institute of Mining and Metallurgy Bulletin*, p. 66–78.
- Carpéna, J., Doubinger, J., Guérin, R., Juteau, J., and Monnier, M., 1984, Le volcanisme acide de l'ouest-morvan dans son cadre géologique: caractéristique géochimique, structurale et chronologique de mise en place : *Bulletin de la Société Géologique de France*, p. 839–859.
- Carpentier, C. et al., 2014, Impact of basin burial and exhumation on Jurassic carbonates diagenesis on both sides of a thick clay barrier (Paris Basin, NE France): *Marine and Petroleum Geology*, v. 53, p. 44–70, doi:[10.1016/j.marpetgeo.2014.01.011](https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2014.01.011).

- Carrat, H.G., 1969, Evolution de la granitisation et du volcanisme dans le Morvan : Bulletin de la Société Géologique de France, v. S7-XI, p. 574–587, doi:[10.2113/gssgfbull.S7-XI.4.574](https://doi.org/10.2113/gssgfbull.S7-XI.4.574).
- Castorina, F., Masi, U., and Gorello, I., 2020, Rare earth element and Sr-Nd isotopic evidence for the origin of fluorite from the Silius vein deposit (southeastern Sardinia, Italy): Journal of Geochemical Exploration, v. 215, p. 106535, doi:[10.1016/j.gexplo.2020.106535](https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106535).
- Cathelineau, M., 1986, The Hydrothermal Alkali Metasomatism Effects on Granitic Rocks: Quartz Dissolution and Related Subsolidus Changes: Journal of Petrology, v. 27, p. 945–965, doi:[10.1093/petrology/27.4.945](https://doi.org/10.1093/petrology/27.4.945).
- Cathelineau, M., Boiron, M.-C., Fourcade, S., Ruffet, G., Clauer, N., Belcourt, O., Coulibaly, Y., Banks, D.A., and Guillocheau, F., 2012, A major Late Jurassic fluid event at the basin/basement unconformity in western France:  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  and K–Ar dating, fluid chemistry, and related geodynamic context: Chemical Geology, v. 322–323, p. 99–120, doi:[10.1016/j.chemgeo.2012.06.008](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.06.008).
- Cathelineau, M., Boiron, M.-C., and Tuduri, J., 2011, Fluides et genèse des concentrations minérales : Géosciences, 13, p. 56–63.
- Cathelineau, M., Fourcade, S., Clauer, N., Buschaert, S., Rousset, D., Boiron, M.-C., Meunier, A., Lavastre, V., and Javoy, M., 2004, Dating multistage paleofluid percolations: A K–Ar and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  study of fracture illites from altered Hercynian plutonites at the basement/cover interface (Poitou High, France): Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 68, p. 2529–2542, doi:[10.1016/j.gca.2003.10.037](https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.10.037).
- Catlow, C., Chadwick, A., Greaves, G., and Moroney, L., 1984, Direct observations of the dopant environment in fluorites using EXAFS: Nature, v. 312, p. 601–604.
- Cauzid, J., Philippot, P., Martinez-Criado, G., Ménez, B., and Labouré, S., 2007, Contrasting Cu-complexing behaviour in vapour and liquid fluid inclusions from the Yankee Lode tin deposit, Mole Granite, Australia: Chemical Geology, v. 246, p. 39–54, doi:[10.1016/j.chemgeo.2007.09.001](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.09.001).
- Černý, P., 1994, Evolution of Feldspars in Granitic Pegmatites, in Parsons, I. ed., Feldspars and their Reactions, Dordrecht, Springer Netherlands, p. 501–540, doi:[10.1007/978-94-011-1106-5\\_13](https://doi.org/10.1007/978-94-011-1106-5_13).
- Chantraine, J., Autran, A., and Cavelier, C., 2003, Carte géologique de la France à 1/1 000 000, 6e édition révisée : Orléans : BRGM.
- Chantraine, J., Autran, A., and Cavelier, C., 1996, Carte Géologique de la France au 1/1000000 : France : Bureau de Recherche et de Géologie Minière.
- Charles, N., Dupuy, J.J., Christmann, P., Galin, R., and Guillon, D., 2017, Industrie minérale & Activité minière en France: La mine en France 1, v. 1, 25 p.
- Chatagnon, B., 1981, Étude par résonance paramagnétique électronique des ions lanthanides et autres impuretés paramagnétique dans la fluorite naturelle. Exemples d'application à la prospection minière et à la géochimie [Thèse de doctorat]: Université de Grenoble, 130 p.
- Chatagnon, B., and Galland, D., 1982, R.P.E. de la fluorite naturelle: inventaire des ions lanthanides et autres impuretés paramagnétique s: Bulletin de Minéralogie, v. 105, p. 37–42, doi:[10.3406/bulmi.1982.7585](https://doi.org/10.3406/bulmi.1982.7585).
- Chatagnon, B., Galland, D., Gloux, P., and Méary, A., 1982, L'ion Paramagnétique  $\text{Tm}^{2+}$  dans la Fluorite: Un Témoin de la Radioactivité dans le Gisement : Mineralium Deposita, v. 17, p. 411–422, doi:[10.1007/BF00204469](https://doi.org/10.1007/BF00204469).

- Chen, Y., Jin, R., Miao, P., Li, J., Guo, H., and Chen, L., 2019, Occurrence of pyrites in sandstone-type uranium deposits: Relationships with uranium mineralization in the North Ordos Basin, China: *Ore Geology Reviews*, v. 109, p. 426–447, doi:[10.1016/j.oregeorev.2019.03.037](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.03.037).
- Chermette, A., 1982, La Fluorine en Morvan: *Bulletin mensuel de la Société linnéenne de Lyon*, v. 51, p. 1–16, doi:[10.3406/linly.1982.10535](https://doi.org/10.3406/linly.1982.10535).
- Cherniak, D.J., Zhang, X.Y., Wayne, N.K., and Watson, E.B., 2001, Sr, Y, and REE diffusion in fluorite: *Chemical Geology*, v. 181, p. 99–111, doi:[10.1016/S0009-2541\(01\)00267-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00267-4).
- Chesley, J.T., Halliday, A.N., Kyser, T.K., and Spry, P.G., 1994, Direct dating of mississippi valley-type mineralization; use of Sm-Nd in fluorite: *Economic Geology*, v. 89, p. 1192–1199, doi:[10.2113/gsecongeo.89.5.1192](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.89.5.1192).
- Chesley, J.T., Halliday, A.N., and Scrivener, R.C., 1991, Samarium-Neodymium Direct Dating of Fluorite Mineralization: *Science*, v. 252, p. 949–951, doi:[10.1126/science.252.5008.949](https://doi.org/10.1126/science.252.5008.949).
- Chi, G. et al., 2018, A shallow-burial mineralization model for the unconformity-related uranium deposits in the Athabasca basin: *Economic Geology*, v. 113, p. 1209–1217, doi:[10.5382/econgeo.2018.4588](https://doi.org/10.5382/econgeo.2018.4588).
- Chi, G., Diamond, L.W., Lu, H., Lai, J., and Chu, H., 2021, Common Problems and Pitfalls in Fluid Inclusion Study: A Review and Discussion: *Minerals*, v. 11, p. 23, doi:[10.3390/min11010007](https://doi.org/10.3390/min11010007).
- Chi, G., and Savard, M.M., 1997, Sources of basinal and Mississippi Valley-type mineralizing brines: mixing of evaporated seawater and halite-dissolution brine: *Chemical Geology*, v. 143, p. 121–125, doi:[10.1016/S0009-2541\(97\)00096-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00096-X).
- Choquette, and pray, 1970, Geologic Nomenclature and Classification of Porosity in Sedimentary Carbonates: *AAPG Bulletin*, v. 54, p. 207–250, doi:[10.1306/5D25C98B-16C1-11D7-8645000102C1865D](https://doi.org/10.1306/5D25C98B-16C1-11D7-8645000102C1865D).
- Chu, H., Chi, G., and Chou, I.-M., 2016, Freezing and melting behaviors of H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> solutions in fused silica capillaries and glass-sandwiched films: implications for fluid inclusion studies: *Geofluids*, v. 16, p. 518–532, doi:[10.1111/gfl.12173](https://doi.org/10.1111/gfl.12173).
- Cinelu, S., and Cuney, M., 2006, Sodic metasomatism and U–Zr mineralization: A model based on the Kurupung batholith (Guyana), *in* Goldschmidt conference, Melbourne, Australia, p. 1, doi:[10.1016/j.gca.2006.06.120](https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.120).
- Claypool, G.E., Holser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H., and Zak, I., 1980, The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation: *Chemical Geology*, v. 28, p. 199–260, doi:[10.1016/0009-2541\(80\)90047-9](https://doi.org/10.1016/0009-2541(80)90047-9).
- Clayton, R.N., and Mayeda, T.K., 1963, The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis: *Geochimica et cosmochimica acta*, v. 27, p. 43–52.
- Cojan, I. et al., 2007, Morphologic evolution of eastern Paris Basin: “ancient surfaces” and Quaternary incisions: *Mémoire de la Société géologique de France*, n° 178, p. 135-155.
- Coleman, M.L., and Moore, M.P., 1978, Direct reduction of sulfates to sulfate dioxide for isotopic analysis: *Analytical Chemistry*, v. 50, p. 1594–1595, doi:[10.1021/ac50033a056](https://doi.org/10.1021/ac50033a056).
- Combes, A., 1987, Synthèse du Morvan : Rapport BRGM 87 DAM 026 OP4, 242 p.
- Communication de la commission au parlement européen, au conseil, au comité économique et social européen et au comité des régions, Résilience des matières premières critiques : la voie à suivre pour un renforcement de la sécurité et de la durabilité, 2020, COM 2020, 474 Final.
- Constantopoulos, J., 1988, Fluid inclusions and rare earth element geochemistry of fluorite from south-central Idaho: *Economic Geology*, v. 83, p. 626–636, doi:[10.2113/gsecongeo.83.3.626](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.83.3.626).

- Cooke, D.R., Bull, S.W., Donovan, S., and Rogers, J.R., 1998, K-metasomatism and base metal depletion in volcanic rocks from the McArthur Basin, Northern Territory; implications for base metal mineralization: *Economic Geology*, v. 93, p. 1237–1263, doi:[10.2113/gsecongeo.93.8.1237](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.93.8.1237).
- Cooke, D.R., Bull, S.W., Large, R.R., and McGoldrick, P.J., 2000, The Importance of Oxidized Brines for the Formation of Australian Proterozoic Stratiform Sediment-Hosted Pb-Zn (Sedex) Deposits: *Economic Geology*, v. 95, p. 1–18, doi:[10.2113/gsecongeo.95.1.1](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.95.1.1).
- Coplen, T.B., 2011, Guidelines and recommended terms for expression of stable-isotope-ratio and gas-ratio measurement results: Guidelines and recommended terms for expressing stable isotope results: *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, v. 25, p. 2538–2560, doi:[10.1002/rcm.5129](https://doi.org/10.1002/rcm.5129).
- Corsin, P., and Guffroy, J., 1969, Données nouvelles sur le Dinantien du Morvan: *Compte Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, v. 269, p. 683–684.
- De Corte, F., Bellemans, F., van den Haute, P., Ingelbrecht, C., and Nicholl, C., 1998, A New U Doped Glass Certified By the European Commission for the Calibration of Fission-Track Dating, *in* van den Haute, P. and de Corte, F. eds., *Advances in Fission-Track Geochronology*, Dordrecht, Springer Netherlands, p. 67–78, doi:[10.1007/978-94-015-9133-1\\_5](https://doi.org/10.1007/978-94-015-9133-1_5).
- Couchot, J., Lhègu, J., and Paquier, J., 1966, Résultats d'ensemble de la prospection de la couverture secondaire du Morvan et du Charolais: *Rapport BRGM\* DRMM A*, v. 66.
- Courel, L., 1970, Trias et Rhétien de la bordure N-E du Massif Central français: [Thèse de doctorat]: Université de Dijon, 303 + 246 p.
- Cox, P.A., 1989, *The elements. Their origin, abundance, and distribution.*: Oxford (UK), 8+207 p.
- Craddock, P.R., Bach, W., Seewald, J.S., Rouxel, O.J., Reeves, E., and Tivey, M.K., 2010, Rare earth element abundances in hydrothermal fluids from the Manus Basin, Papua New Guinea: Indicators of sub-seafloor hydrothermal processes in back-arc basins: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, p. 5494–5513, doi:[10.1016/j.gca.2010.07.003](https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.07.003).
- Craig, H., 1961, Isotopic Variations in Meteoric Waters: *Science*, v. 133, p. 1702–1703, doi:[10.1126/science.133.3465.1702](https://doi.org/10.1126/science.133.3465.1702).
- Cuney, M., and Keyser, 2008, Recent and not-so-recent developments in uranium deposits and implications for exploration : *Mineralogical Association of Canada*.
- Cuney, M., Mercadier, J., and Bonnetti, C., 2022, Classification of Sandstone-Related Uranium Deposits: *Journal of Earth Science*, v. 33, p. 236–256, doi:[10.1007/s12583-021-1532-x](https://doi.org/10.1007/s12583-021-1532-x).
- Curnelle, R., and Dubois, P., 1986, Évolution mésozoïque des grands bassins sédimentaires français ; bassins de Paris, d'Aquitaine et du Sud-Est: *Bulletin de la Société Géologique de France*, v. II, p. 529–546, doi:[10.2113/gssgfbull.II.4.529](https://doi.org/10.2113/gssgfbull.II.4.529).

## D

---

- Damon, P., and Green, W., 1963, Investigations of the helium age dating method by stable isotope dilution technique: *Radioactive dating*, p. 55–71.
- Darimont, A., 1982, Dispersion des températures d'homogénéisation des inclusions acqueuses - ébullition ou division par étranglement : *Chemical Geology*, v. 37, p. 151–163.
- Davaine, J.J., 1980, Les croûtes silico-fluorées mésozoïques du Bazois, description et modèle d'évolution.: *Mémoire du BRGM* 104, 211–241 p.

- Davisson, M.L., and Criss, R.E., 1996, Na-Ca-Cl relations in basinal fluids: *Geochemica and Cosmochemica Acta*, v. 60, p. 2743–2752, doi:[10.1016/0016-7037\(96\)00143-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00143-3).
- De Bonis, A., Santagata, A., Galasso, A., Sansone, M., and Teghil, R., 2014, Femtosecond laser ablation of CaF<sub>2</sub>: Plasma characterization and thin films deposition: *Applied Surface Science*, v. 302, p. 145–148, doi:[10.1016/j.apsusc.2013.09.089](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.089).
- De Corte, F., Simonits, A., De Wispelaere, A., and Hoste, J., 1988, Accuracy and applicability of the k0-standardization method: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 113, p. 145–161, doi:[10.1007/BF02036056](https://doi.org/10.1007/BF02036056).
- De Graaf, S., Lüders, V., Banks, D.A., Sośnicka, M., Reijmer, J.J.G., Kaden, H., and Vonhof, H.B., 2019, Fluid evolution and ore deposition in the Harz Mountains revisited: isotope and crush-leach analyses of fluid inclusions: *Mineralium Deposita*, v. 55, p. 47–62, doi:[10.1007/s00126-019-00880-w](https://doi.org/10.1007/s00126-019-00880-w).
- De Launay, L., 1913, *Traité de métallogénie, gîtes minéraux et métallifères. Gisements, recherche, production et commerce des minéraux utiles et minerais, description des principales mines* : C. Béranger.
- De Wever, P., Guillocheau, F., Reynaud, J.-Y., Vennin, E., Robin, C., Cornée, A., and Rouby, D., 2002, Deux siècles de stratigraphie dans le bassin de Paris: *Comptes Rendus Palevol*, v. 1, p. 399–414, doi:[10.1016/S1631-0683\(02\)00071-4](https://doi.org/10.1016/S1631-0683(02)00071-4).
- Deans, T., and Powell, J.L., 1969, Trace elements and strontium isotopes in carbonatites, fluorites and limestones from India and Pakistan: *Nature*, v. 218, p. 750–752.
- Delafond, F., 1889, Bassin Houiller et Permien d'Autun et d'Épinac: *Stratigraphie. Fascicule I: Quantin*, v. 6.
- Delbart, C., 2014, Variabilité spatio-temporelle du fonctionnement d'un aquifère karstique du Dogger: suivis hydrodynamiques et géochimiques multifréquences; traitement du signal des réponses physiques et géochimiques [Thèse de doctorat]: Université Paris Sud - Paris XI, 233 p.
- Delfour, J., Alabouvette, B., France, ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie, France, and Bureau de recherches géologiques et minières, 1997, Carte géologique de la France à 1/50 000. Corbigny, 496 : Bureau de recherches géologiques et minières.
- Delmas, J., Houel, P., and Vially, R., 2002, Paris Basin, petroleum potential: IFP regional Report.
- Deloule, E., 1982, The genesis of fluorspar hydrothermal deposits at Montroc and Le Burc, the Tarn, as deduced from fluid inclusion analysis: *Economic Geology*, v. 77, p. 1867–1874, doi:[10.2113/gsecongeo.77.8.1867](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.77.8.1867).
- Deng, X.-H., Chen, Y.-J., Yao, J.-M., Bagas, L., and Tang, H.-S., 2014, Fluorite REE-Y (REY) geochemistry of the ca. 850Ma Tumen molybdenite–fluorite deposit, eastern Qinling, China: Constraints on ore genesis: *Ore Geology Reviews*, v. 63, p. 532–543, doi:[10.1016/j.oregeorev.2014.02.009](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.02.009).
- Deng, X.-D., and Li, J.-W., 2017, Mineralogy and <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar geochronology of supergene Mn-oxides in the Dongxiangqiao deposit, Hunan Province, South China: *Mineralogy and Petrology*, v. 111, p. 253–265, doi:[10.1007/s00710-016-0466-y](https://doi.org/10.1007/s00710-016-0466-y).
- Dennis, P., Rowe, P., and Atkinson, T., 2001, The recovery and isotopic measurement of water from fluid inclusions in speleothems: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, p. 871–884.
- Dercourt, J., Gaetani, M., Vrielynck, B., Barrier, E., Biju-Duval, B., Brunet, M., Cadet, J., Crasquin, S., and Sandulescu, M., 2000, Atlas Peri-Tethys, palaeogeographical maps: CCGM: CGMW, Paris, v. 24.
- Derome, D., 2002, Evolution et origine des saumures dans les bassins protérozoïques au voisinage de la discordance socle/couverture. L'exemple de l'environnement des gisements d'uranium associés aux bassins Kombolgie (Australie) et Athabasca (Canada) [Thèse de doctorat] : Université de Nancy, 265 p.

- Derome, D., Cathelineau, M., Cuney, M., Fabre, C., and Lhomme, T., 2005, Mixing of Sodic and Calcic Brines and Uranium Deposition at McArthur River, Saskatchewan, Canada: A Raman and Laser-Induced Breakdown Spectroscopic Study of Fluid Inclusions: *Economic Geology*, v. 100, p. 1529–1545.
- Derome, D., Cathelineau, M., Fabre, C., Boiron, M.-C., Banks, D., Lhomme, T., and Cuney, M., 2007, Paleo-fluid composition determined from individual fluid inclusions by Raman and LIBS: Application to mid-proterozoic evaporitic Na–Ca brines (Alligator Rivers Uranium Field, northern territories Australia): *Chemical Geology*, v. 237, p. 240–254, doi:[10.1016/j.chemgeo.2006.10.015](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.10.015).
- Derome, D., Cuney, M., Cathelineau, M., Fabre, C., Dubessy, J., Bruneton, P., and Hubert, A., 2003, A detailed fluid inclusion study in silicified breccias from the Kombolgie sandstones (Northern Territory, Australia): inferences for the genesis of middle-Proterozoic unconformity-type uranium deposits: *Journal of Geochemical Exploration*, v. 80, p. 259–275, doi:[10.1016/S0375-6742\(03\)00194-8](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(03)00194-8).
- Desaulniers, D.E., Kaufmann, R.S., Cherry, J.A., and Bentley, H.W., 1986,  $^{37}\text{Cl}$ – $^{35}\text{Cl}$  variations in a diffusion-controlled groundwater system: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 50, p. 1757–1764, doi:[10.1016/0016-7037\(86\)90137-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90137-7).
- Despois, J., Sanselme, H., and Vialette, Y., 1963, Granitisation viséenne au NE du Massif central.: *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, v. 256, p. 2193–2195.
- Diamond, L.W., 2003, Systematics of H<sub>2</sub>O inclusions, in *Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation*, Mineralogical Association of Canada Short Course Series, v. 32, p. 55–78.
- Diamond, L.W., Wanner, C., and Waber, H.N., 2018, Penetration depth of meteoric water in orogenic geothermal systems: *Geology*, v. 46, p. 1063–1066, doi:[10.1130/G45394.1](https://doi.org/10.1130/G45394.1).
- Dill, H.G., Hansen, B.T., and Weber, B., 2011, REE contents, REE minerals and Sm/Nd isotopes of granite- and unconformity-related fluorite mineralization at the western edge of the Bohemian Massif: With special reference to the Nabburg–Wölsendorf District, SE Germany: *Ore Geology Reviews*, v. 40, p. 132–148, doi:[10.1016/j.oregeorev.2011.06.003](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.06.003).
- Dill, H.G., and Weber, B., 2010, Accessory minerals of fluorite and their implication regarding the environment of formation (Nabburg–Wölsendorf fluorite district, SE Germany), with special reference to fetid fluorite (“Stinkspat”): *Ore Geology Reviews*, v. 37, p. 65–86, doi:[10.1016/j.oregeorev.2010.01.004](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2010.01.004).
- Ding, T., Valkiers, S., Kipphardt, H., De Bièvre, P., Taylor, P.D.P., Gonfiantini, R., and Krouse, R., 2001, Calibrated sulfur isotope abundance ratios of three IAEA sulfur isotope reference materials and V-CDT with a reassessment of the atomic weight of sulfur: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, p. 2433–2437, doi:[10.1016/S0016-7037\(01\)00611-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00611-1).
- Dodson, M.H., 1973, Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 40, p. 259–274, doi:[10.1007/BF00373790](https://doi.org/10.1007/BF00373790).
- Douville, E., Bienvenu, P., Charlou, J.L., Donval, J.P., Fouquet, Y., Appriou, P., and Gamo, T., 1999, Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 63, p. 627–643, doi:[10.1016/S0016-7037\(99\)00024-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00024-1).
- Dresmann, H., Keulen, N., Timar-Geng, Z., Fügenschuh, B., Wetzel, A., and Stünitz, H., 2010, The south-western Black Forest and the Upper Rhine Graben Main Border Fault: thermal history and hydrothermal fluid flow: *International Journal of Earth Sciences*, v. 99, p. 285–297, doi:[10.1007/s00531-008-0391-3](https://doi.org/10.1007/s00531-008-0391-3).
- Duan, G., Guan, Q., Ram, R., Etschmann, B., and Brugger, J., 2022, Goldilocks effect of fluorine and chlorine in albitisation: *Chemical Geology*, v. 591, p. 120728, doi:[10.1016/j.chemgeo.2022.120728](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.120728).

- Dugué, O., 1989, Géodynamique d'une bordure de massifs anciens : la bordure occidentale du bassin anglo-parisien au Callovo-Oxfordien: pulsations épirogéniques et cycles eustatiques [Thèse de doctorat]: Université de Caen, 593 p.
- Durak, B., 1983, Températures et salinités des fluides au cours des silicifications diagenétiques d'une formation gréseuse surmontant un gisement d'uranium du socle: l'exemple des grès Kombolgie (Australie): Comptes Rendues de l'Académie des Sciences de Paris, serie , v. 296, p. 571–574.
- Durlet, C., 1996, Apport de la diagenèse des discontinuités à l'interprétation paléo-environnementale et séquentielle d'une plate-forme carbonatée : exemple des "Calcaires à entroques" du Seuil de Bourgogne (Aalénien-Bajocien) [Thèse de doctorat]: Université de Lille, 444 p., <https://books.google.fr/books?id=2Eu9MgEACAAJ>.
- Dyja, V., Hibsich, C., Tarantola, A., Cathelineau, M., Boiron, M.-C., Maignac, C., Bartier, D., Carrillo-Rosúa, J., Ruano, S.M., and Boulvais, P., 2016, From deep to shallow fluid reservoirs: evolution of fluid sources during exhumation of the Sierra Almagrera, Betic Cordillera, Spain: *Geofluids*, v. 16, p. 103–128, doi:[10.1111/gfl.12139](https://doi.org/10.1111/gfl.12139).

## E

- Edel, J.-B., 1997, Les réaimantations post-permiennes dans le bassin dévono-dinantien des Vosges méridionales: existence d'une phase de réaimantation au Lias, contemporaine de minéralisations d'ampleur régionale: Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2. Sciences de la terre et des planètes, v. 324, p. 617–624.
- Edel, J.-B., and Schulmann, K., 2009, Geophysical constraints and model of the "Saxothuringian and Rhenohercynian subductions – magmatic arc system" in NE France and SW Germany: *Bulletin de la Société Géologique de France*, v. 180, p. 545–558, doi:[10.2113/gssgfbull.180.6.545](https://doi.org/10.2113/gssgfbull.180.6.545).
- Eggenkamp, H., 2014, *The Geochemistry of Stable Chlorine and Bromine Isotopes*: Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, *Advances in Isotope Geochemistry*, 174 p., doi:[10.1007/978-3-642-28506-6](https://doi.org/10.1007/978-3-642-28506-6).
- Eggenkamp, H.G.M., 1994,  $\delta^{37}\text{Cl}$ : the geochemistry of chlorine isotopes [Thèse de doctorat]: Faculteit Aardwetenschappen, Universiteit Utrecht, 171 p.
- Eggenkamp, H.G.M., Louvat, P., Griffioen, J., and Agrinier, P., 2019, Chlorine and bromine isotope evolution within a fully developed Upper Permian natural salt sequence: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 245, p. 316–326, doi:[10.1016/j.gca.2018.11.010](https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.11.010).
- Elisha, B., Nuriel, P., Kylander-Clark, A., and Weinberger, R., 2020, Towards in-situ U–Pb dating of dolomites: *Geochronology Discussions*, p. 1–17, doi:[10.5194/gchron-2020-19](https://doi.org/10.5194/gchron-2020-19).
- Ellis, A.J., and Mahon, W.A.J., 1964, Natural hydrothermal systems and experimental hot-water/rock interactions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 28, p. 1323–1357, doi:[10.1016/0016-7037\(64\)90132-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(64)90132-2).
- Enkelmann, E., Jonckheere, R., and Ratschbacher, L., 2005, Absolute measurements of the uranium concentration in thick samples using fission-track detectors: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 229, p. 489–498, doi:[10.1016/j.nimb.2005.01.003](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.01.003).
- Etcheverry, D., 2002, Valorisation des méthodes isotopiques pour les questions pratiques liées aux eaux souterraines : Isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène. Federal Office for Water and Geology. Berne, Switzerland, FOWG reports, *Geological Series*, v. 2, p. 1–70.

- Etheve, N., Mohn, G., Frizon de Lamotte, D., Roca, E., Tugend, J., and Gómez-Romeu, J., 2018, Extreme Mesozoic Crustal Thinning in the Eastern Iberia Margin: The Example of the Columbrets Basin (Valencia Trough): *Tectonics*, v. 37, p. 636–662, doi:[10.1002/2017TC004613](https://doi.org/10.1002/2017TC004613).
- European Commission. Directorate General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs., Deloitte Sustainability., British Geological Survey, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, and Toegepast natuurwetenschappelijk onderzoek., 2017, Study on the review of the list of critical raw materials: final report.: LU, Publications Office, <https://data.europa.eu/doi/10.2873/876644> (accessed April 2021).
- Evans, B.W., 1969, Chlorine and fluorine in micas of pelitic schists from the sillimanite-orthoclase isograd, Maine: *American Mineralogist*, v. 54, p. 1209–1211.
- Evans, N.J., Wilson, N.S.F., Cline, J.S., McInnes, B.I.A., and Byrne, J., 2005, Fluorite (U–Th)/He thermochronology: Constraints on the low temperature history of Yucca Mountain, Nevada: *Applied Geochemistry*, v. 20, p. 1099–1105, doi:[10.1016/j.apgeochem.2005.02.008](https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.02.008).
- ## F
- 
- Fallick, A.E., McConville, P., Boyce, A.J., and Kelley, S.P., 1992, Laser microprobe stable isotope measurements on geological materials: Some experimental considerations (with special reference to  $^{34}\text{S}$  in sulphides): *Chemical Geology*, v. 111, p. 53–61.
- Fanlo, I., and Ayora, C., 1998, The evolution of the Lorraine evaporite basin: implications for the chemical and isotope composition of the Triassic ocean: *Chemical Geology*, v. 146, p. 135–154, doi:[10.1016/S0009-2541\(98\)00007-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00007-2).
- Faure, G., 1986, *Principles of Isotope Geology* 2nd Edition: New-York, 589 p.
- Faure, M., Bé Mézème, E., Cocherie, A., Rossi, P., Chemenda, A., and Boutelier, D., 2008, Devonian geodynamic evolution of the Variscan Belt, insights from the French Massif Central and Massif Armoricain: Variscan subduction and exhumation: *Tectonics*, v. 27, doi:[10.1029/2007TC002115](https://doi.org/10.1029/2007TC002115).
- Faure, M., Bé Mézème, E., Duguet, M., Cartier, C., and Talbot, J.-Y., 2005, Paleozoic tectonic evolution of medio-Europa from the example of the French Massif Central and Massif Armoricain: *Journal of the Virtual Explorer*, v. 19, doi:[10.3809/jvirtex.2005.00120](https://doi.org/10.3809/jvirtex.2005.00120).
- Faure, M., Lardeaux, J.-M., and Ledru, P., 2009, A review of the pre-Permian geology of the Variscan French Massif Central: *Comptes Rendus Geoscience*, v. 341, p. 202–213, doi:[10.1016/j.crte.2008.12.001](https://doi.org/10.1016/j.crte.2008.12.001).
- Fehn, U., and Snyder, G.T., 2005, Residence times and source ages of deep crustal fluids: interpretation of  $^{129}\text{I}$  and  $^{36}\text{Cl}$  results from the KTB-VB drill site, Germany: *Geofluids*, v. 5, p. 42–51, doi:[10.1111/j.1468-8123.2004.00105.x](https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2004.00105.x).
- Feys, R., and Gand, G., 1983b, Gisement houiller du Creusot; une tectonique de serrage dans le sillon permo-houiller de Blanzay Creusot: *Géologie de la France*, v. 1, p. 97–122.
- Fleischer, R.L., Price, P.B., and Walker, R.M., 1965, Ion Explosion Spike Mechanism for Formation of Charged-Particle Tracks in Solids: *Journal of Applied Physics*, v. 36, p. 3645–3652, doi:[10.1063/1.1703059](https://doi.org/10.1063/1.1703059).
- Fontes, J.-C., and Matray, J.M., 1993a, Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France 1. Brines associated with Triassic salts: *Chemical Geology*, v. 109, p. 149–175, doi:[doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90068-T](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90068-T).
- Fontes, J.-C., and Matray, J.M., 1993b, Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France 2. Saline solutions associated with oil fields: *Chemical Geology*, v. 109, p. 177–200, doi:[doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90069-U](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90069-U).

- Forbes, P., Pacquet, A., Chantret, F., Oumarou, J., and Pagel, M., 1984, Marqueurs du volcanisme dans le gisement d'uranium d'Akouta (République du Niger): Comptes-rendus des séances de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique-physique, chimie, sciences de l'univers, sciences de la terre, v. 298, p. 647–650.
- Foucaud, Y., Badawi, M., Filippov, L.O., Filippova, I.V., and Lebègue, S., 2018, Surface Properties of Fluorite in Presence of Water: An Atomistic Investigation: The Journal of Physical Chemistry B, v. 122, p. 6829–6836, doi:[10.1021/acs.jpcc.8b02717](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02717).
- Fourcade, S., Michelot, J.L., Buschaert, S., Cathelineau, M., Freiberger, R., Coulibaly, Y., and Aranyosy, J.F., 2002, Fluid transfers at the basement/cover interface Part I. Subsurface recycling of trace carbonate from granitoid basement rocks (France): Chemical Geology, v. 192, p. 99–119, doi:[10.1016/S0009-2541\(02\)00192-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00192-4).
- Fournier, R.O., 1979, A revised equation for the Na/K geothermometer: Transactions of the Geothermal Resources Council, v. 3, p. 221–224.
- Freas, D.H., 1961, Temperatures of mineralization by liquid inclusions, Cave-in-Rock fluorspar district, Illinois: Economic Geology, v. 56, p. 542–556.
- Fritz, B., 1981, Étude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques [Thèse de doctorat]: Institut de géologie de Strasbourg, 198 p.
- Fusswinkel, T., Wagner, T., Wälle, M., Wenzel, T., Heinrich, C.A., and Markl, G., 2013, Fluid mixing forms basement-hosted Pb-Zn deposits: Insight from metal and halogen geochemistry of individual fluid inclusions: Geology, v. 41, p. 679–682, doi:[10.1130/G34092.1](https://doi.org/10.1130/G34092.1).

## G

- Gaboreau, S., Cuney, M., Quirt, D., Beaufort, D., Patrier, P., and Mathieu, R., 2007, Significance of aluminum phosphate-sulfate minerals associated with U unconformity-type deposits: The Athabasca basin, Canada: American Mineralogist, v. 92, p. 267–280, doi:[10.2138/am.2007.2277](https://doi.org/10.2138/am.2007.2277).
- Galin, R., Urien, P., Charles, N., and Bailly, L., 2017, Projets miniers & parties-prenantes: La mine en France 3, v. 3, 24 p.
- Galindo, C., Tornos, F., Darbyshire, D.P.F., and Casquet, C., 1994, The age and origin of the barite-fluorite (Pb-Zn) veins of the Sierra del Guadarrama (Spanish Central System, Spain): a radiogenic (Nd, Sr) and stable isotope study: Chemical Geology, v. 112, p. 351–364, doi:[10.1016/0009-2541\(94\)90034-5](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90034-5).
- Gaumet, F., Garcia, J.-P., Dromart, G., and Sambet, G., 1996, Contrôle stratigraphique des faciès, géométries et profils de dépôt de la plate-forme carbonatée bourguignonne au Bathonien-Callovien: Bulletin de la Société géologique de France, v. 167, p. 409–421.
- Gély, J., and Hanot, F., 2014, Coupe géologique du Bassin parisien et du Fossé rhénan: Bulletin d'Information des Géologues du Bassin de Paris, v. Mémoire hors-série no. 9, p. 1 planche.
- Giesemann, A., Jäger, H.-J., Norman, A., Krouse, H., and Brand, W., 1994, Online sulfur-isotope determination using an elemental analyzer coupled to a mass spectrometer: Analytical Chemistry, v. 66, p. 2816–2819.
- Giggenbach, W.F., 1988, Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 52, p. 2749–2765, doi:[10.1016/0016-7037\(88\)90143-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90143-3).
- Gigon, J., Deloule, E., Mercadier, J., Huston, D.L., Richard, A., Annesley, I.R., Wygralak, A.S., Skirrow, R.G., Mernagh, T.P., and Masterman, K., 2020, Tracing metal sources for the giant McArthur River Zn-Pb deposit (Australia) using lead isotopes: Geology, v. 48, p. 478–482, doi:[10.1130/G47001.1](https://doi.org/10.1130/G47001.1).

- Gigon, J., Skirrow, R.G., Harlaux, M., Richard, A., Mercadier, J., Annesley, I.R., and Villeneuve, J., 2019, Insights into B-Mg-Metasomatism at the Ranger U Deposit (NT, Australia) and Comparison with Canadian Unconformity-Related U Deposits: *Minerals*, v. 9, p. 432, doi:[10.3390/min9070432](https://doi.org/10.3390/min9070432).
- Gigoux, M., 2015, Origine des minéralisations stratiformes de fluorine de la bordure sud-est du bassin de Paris [Thèse de doctorat]: Université Paris-Sud, 307 p.
- Gigoux, M., Brigaud, B., Pagel, M., Delpech, G., Guerrot, C., Augé, T., and Négrel, P., 2016, Genetic constraints on world-class carbonate- and siliciclastic-hosted stratabound fluorite deposits in Burgundy (France) inferred from mineral paragenetic sequence and fluid inclusion studies: *Ore Geology Reviews*, v. 72, p. 940–962, doi:[10.1016/j.oregeorev.2015.09.013](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.09.013).
- Gigoux, M., Delpech, G., Guerrot, C., Pagel, M., Augé, T., Négrel, P., and Brigaud, B., 2015, Evidence for an Early Cretaceous mineralizing event above the basement/sediment unconformity in the intracratonic Paris Basin: paragenetic sequence and Sm-Nd dating of the world-class Pierre-Perthuis stratabound fluorite deposit: *Mineralium Deposita*, v. 50, p. 455–463, doi:[10.1007/s00126-015-0592-1](https://doi.org/10.1007/s00126-015-0592-1).
- Giorno, M., Barale, L., Bertok, C., Frenzel, M., Looser, N., Guillong, M., Bernasconi, S.M., and Martire, L., 2022, Sulfide-associated hydrothermal dolomite and calcite reveal a shallow burial depth for Alpine-type Zn-(Pb) deposits: *Geology*, doi:[10.1130/G49812.1](https://doi.org/10.1130/G49812.1).
- Giunta, T., Ader, M., Bonifacie, M., Agrinier, P., and Coleman, M., 2015, Pre-concentration of chloride in dilute water-samples for precise  $\delta^{37}\text{Cl}$  determination using a strong ion-exchange resin: Application to rainwaters: *Chemical Geology*, v. 413, p. 86–93, doi:[10.1016/j.chemgeo.2015.08.019](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.08.019).
- Gleadow, A.J.W., 1981, Fission-track dating methods: What are the real alternatives? *Nuclear Tracks*, v. 5, p. 3–14, doi:[10.1016/0191-278X\(81\)90021-4](https://doi.org/10.1016/0191-278X(81)90021-4).
- Gleeson, S.A., Yardley, B.W.D., Munz, I.A., and Boyce, A.J., 2003, Infiltration of basinal fluids into high-grade basement, South Norway: sources and behaviour of waters and brines: *Geofluids*, v. 3, p. 33–48, doi:[10.1046/j.1468-8123.2003.00047.x](https://doi.org/10.1046/j.1468-8123.2003.00047.x).
- Godard, G., 1990, Découverte d'éclotites, de péridotites à spinelle et d'amphibolites à anorthite, spinelle et corindon dans le Morvan: *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre*, v. 310, p. 227–232.
- Godon, A., Jendzejewski, N., Eggenkamp, H.G.M., Banks, D.A., Ader, M., Coleman, M.L., and Pineau, F., 2004, A cross-calibration of chlorine isotopic measurements and suitability of seawater as the international reference material: *Chemical Geology*, v. 207, p. 1–12, doi:[10.1016/j.chemgeo.2003.11.019](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.11.019).
- Goggin, V., Jacquin, T., and Gaulier, J.M., 1997, Three-dimensional accommodation analysis of the Triassic in the Paris Basin: a new approach in unravelling the basin evolution with time: *Tectonophysics*, v. 282, p. 205–222, doi:[10.1016/S0040-1951\(97\)00220-5](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(97)00220-5).
- Gogoll, S., Stenzel, E., Johansen, H., Reichling, M., and Matthias, E., 1996, Laser-damage of cleaved and polished  $\text{CaF}_2$  at 248 nm: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 116, p. 279–283, doi:[10.1016/0168-583X\(96\)00061-4](https://doi.org/10.1016/0168-583X(96)00061-4).
- Goldstein, R.H., 2001, Fluid inclusions in sedimentary and diagenetic systems: *Lithos*, v. 55, p. 159–193, doi:[10.1016/S0024-4937\(00\)00044-X](https://doi.org/10.1016/S0024-4937(00)00044-X).
- Goldstein, R.H., 1986, Reequilibration of fluid inclusions in low-temperature calcium-carbonate cement: *Geology*, v. 14, p. 792, doi:[10.1130/0091-7613\(1986\)14<792:ROFIL>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1986)14<792:ROFIL>2.0.CO;2).

- Goldstein, R.H., and Reynolds, T.J., 1994, Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals: SEPM (Society for Sedimentary Geology), Short Course Notes, v. 31, 213 p., [doi.org/10.2110/scn.94.31](https://doi.org/10.2110/scn.94.31).
- Gomes, M.L., Fike, D.A., Bergmann, K.D., Jones, C., and Knoll, A.H., 2018, Environmental insights from high-resolution (SIMS) sulfur isotope analyses of sulfides in Proterozoic microbialites with diverse mat textures: *Geobiology*, v. 16, p. 17–34, doi:[10.1111/gbi.12265](https://doi.org/10.1111/gbi.12265).
- Gourault, C., 1999, Géologie des gîtes minéraux du Morvan: minéralisation du socle et de la couverture mésozoïque: Autun, France, Société d'histoire naturelle et des amis du Muséum d'Autun, 279 p.
- Grappin, C., Saliot, P., Sabouraud, C., and Touray, J.-C., 1979, Les variations des rapports Cl/Br, Na/Br et K/Br dans les inclusions fluides des quartz de la cicatrice évaporitique de Bramans-Termignon (Vanoise, Alpes françaises): *Chemical Geology*, v. 25, p. 41–52, doi:[10.1016/0009-2541\(79\)90082-2](https://doi.org/10.1016/0009-2541(79)90082-2).
- Graupner, T., Brätz, H., and Klemd, R., 2005, LA-ICP-MS micro-analysis of fluid inclusions in quartz using a commercial Merchantek 266 nm Nd:YAG laser: a pilot study: *European Journal of Mineralogy*, v. 17, p. 93–102, doi:[10.1127/0935-1221/2005/0017-0093](https://doi.org/10.1127/0935-1221/2005/0017-0093).
- Green, P.F., 1989, Thermal and tectonic history of the East Midlands shelf (onshore UK) and surrounding regions assessed by apatite fission track analysis: *Journal of the Geological Society*, v. 146, p. 755–773, doi:[10.1144/gsjgs.146.5.0755](https://doi.org/10.1144/gsjgs.146.5.0755).
- Grønlie, A., Harder, V., and Roberts, D., 1990, Preliminary fission-track ages of fluorite mineralisation along fracture zones, inner Trondheimsfjord, Central Norway: *Norsk geologisk tidsskrift*, p. 6.
- Guérin, R., and Monnier, M., 1984, Relations entre histoire structurale et volcanisme dans le complexe volcanique acide stéphano-permien du Morvan occidental (Blismes-Montreuil)(Massif Central français): *Comptes-rendus des séances de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique-physique, chimie, sciences de l'univers, sciences de la terre*, v. 299, p. 37–42.
- Guillocheau, F., 2000, Evolution tectonique méso-cénozoïque du bassin de Paris: contraintes stratigraphiques 3D: *Geodinamica Acta*, v. 13, p. 189–245, doi:[10.1016/S0985-3111\(00\)00118-2](https://doi.org/10.1016/S0985-3111(00)00118-2).
- Guillocheau, F., 1991, Large-scale transgressive-regressive cycles of tectonic origin into the mesozoic sediments of the paris basin: *Comptes-rendus des séances de l'Académie des sciences de Paris, SERIE II*, v. 312, p. 1587–1593.
- Guillocheau, F. et al., 2000, Meso-Cenozoic geodynamic evolution of the Paris Basin: 3D stratigraphic constraints: *Geodinamica Acta*, p. 58, doi:[10.1080/09853111.2000.11105372](https://doi.org/10.1080/09853111.2000.11105372).
- Guillong, M., Wotzlaw, J.-F., Looser, N., and Laurent, O., 2020, Evaluating the reliability of U–Pb laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) carbonate geochronology: matrix issues and a potential calcite validation reference material: *Geochronology*, v. 2, p. 155–167, doi:[10.5194/gchron-2-155-2020](https://doi.org/10.5194/gchron-2-155-2020).
- Guillot, S., and Ménot, R.-P., 2009, Paleozoic evolution of the External Crystalline Massifs of the Western Alps: *Comptes Rendus Geoscience*, v. 341, p. 253–265, doi:[10.1016/j.crte.2008.11.010](https://doi.org/10.1016/j.crte.2008.11.010).
- Gupta, M., and MacFarlane, R., 1970, The natural alpha radioactivity of samarium: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 32, p. 3425–3432.

---

## H

- Haas, J.R., Shock, E.L., and Sassani, D.C., 1995, Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, p. 4329–4350, doi:[10.1016/0016-7037\(95\)00314-P](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00314-P).

- Hagemann, R., Nief, G., and Roth, E., 1970, Absolute isotopic scale for deuterium analysis of natural waters. Absolute D/H ratio for SMOW: *Tellus*, v. 22, p. 712–715, doi:[10.1111/j.2153-3490.1970.tb00540.x](https://doi.org/10.1111/j.2153-3490.1970.tb00540.x).
- Hall, D.L., and Sterner, S.M., 1995, Experimental diffusion of hydrogen into synthetic fluid inclusions in quartz: *Journal of Metamorphic Geology*, v. 13, p. 345–355, doi:[10.1111/j.1525-1314.1995.tb00224.x](https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.1995.tb00224.x).
- Halliday, A.N., Ohr, M., Mezger, K., Chesley, J.T., Nakai, S., and DeWolf, C.P., 1991, Recent developments in dating ancient crustal fluid flow: *Reviews of Geophysics*, v. 29, p. 577, doi:[10.1029/91RG01813](https://doi.org/10.1029/91RG01813).
- Halliday, A.N., Shepherd, T.J., Dickin, A.P., and Chesley, J.T., 1990, Sm–Nd evidence for the age and origin of a Mississippi Valley Type ore deposit: *Nature*, v. 344, p. 54–56.
- Hanor, J.S., 2000, Barite–Celestine Geochemistry and Environments of Formation: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 40, p. 193–275, doi:[10.2138/rmg.2000.40.4](https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.4).
- Hanor, J.S., 1994, Origin of saline fluids in sedimentary basins: Geological Society, London, Special Publications, v. 78, p. 151–174, doi:[10.1144/GSL.SP.1994.078.01.13](https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1994.078.01.13).
- Haschke, S., Gutzmer, J., Wohlgemuth-Ueberwasser, C.C., Kraemer, D., and Burisch, M., 2021, The Niederschlag fluorite-(barite) deposit, Erzgebirge/Germany—a fluid inclusion and trace element study: *Mineralium Deposita*, v. 56, p. 1071–1086, doi:[10.1007/s00126-020-01035-y](https://doi.org/10.1007/s00126-020-01035-y).
- Hedge, C.E., 1974, Strontium isotopes: *Economic Geology*, v. 69, p. 823–825.
- Heijlen, W., Muchez, P., and Banks, D.A., 2001, Origin and evolution of high-salinity, Zn–Pb mineralising fluids in the Variscides of Belgium: *Mineralium Deposita*, v. 36, p. 165–176, doi:[10.1007/s001260050296](https://doi.org/10.1007/s001260050296).
- Heim, C. et al., 2012, Ancient microbial activity recorded in fracture fillings from granitic rocks (Åspö Hard Rock Laboratory, Sweden): Ancient microbial activity recorded in fracture fillings: *Geobiology*, v. 10, p. 280–297, doi:[10.1111/j.1472-4669.2012.00328.x](https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2012.00328.x).
- Helgeson, H.C., 2015, *Complexing and Hydrothermal Ore Deposition: International Series of Monographs on Earth Science: Elsevier*, v. 17.
- Hill, C.A., Polyak, V.J., Asmerom, Y., and P. Provencio, P., 2016, Constraints on a Late Cretaceous uplift, denudation, and incision of the Grand Canyon region, southwestern Colorado Plateau, USA, from U–Pb dating of lacustrine limestone: *Tectonics*, v. 35, p. 896–906, doi:[10.1002/2016TC004166](https://doi.org/10.1002/2016TC004166).
- Hoefs, J., 1997, *Stable Isotope Geochemistry: Berlin, Springer*, <https://doi.org/10.1007/978-3-030-77692-3>.
- Holser, W., 1979, Trace elements and isotopes in evaporites: v. 6, p. 211–294.
- Horon, M.-M., Megnien, C., and Lefavrais-Raymond, A., 1966, Carte géologique de la France, feuille 466: Avallon.
- Holt, B.D., Sturchio, N.C., Abrajano, T.A., and Heraty, L.J., 1997, Conversion of Chlorinated Volatile Organic Compounds to Carbon Dioxide and Methyl Chloride for Isotopic Analysis of Carbon and Chlorine: *Analytical Chemistry*, v. 69, p. 2727–2733, doi:[10.1021/ac961096b](https://doi.org/10.1021/ac961096b).
- Horstwood, M.S.A. et al., 2016, Community-Derived Standards for LA-ICP-MS U-(Th-)Pb Geochronology - Uncertainty Propagation, Age Interpretation and Data Reporting: *Geostandards and Geoanalytical Research*, v. 40, p. 311–332, doi:[10.1111/j.1751-908X.2016.00379.x](https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2016.00379.x).
- Hough, G., Swapp, S., Frost, C., and Fayek, M., 2019, Sulfur Isotopes in Biogenically and Abiogenically Derived Uranium Roll-Front Deposits: *Economic Geology*, v. 114, p. 353–373, doi:[10.5382/econgeo.2019.4634](https://doi.org/10.5382/econgeo.2019.4634).
- Hubbell, J.H., 1969, Photon Cross Sections, Attenuation Coefficients and Energy Absorption Coefficients from 10 KeV to 100 GeV: National standard Reference Data System, v. NSRD-NBS 29, p. 90.

## I

Ingham, E.S., Cook, N.J., Cliff, J., Ciobanu, C.L., and Huddleston, A., 2014, A combined chemical, isotopic and microstructural study of pyrite from roll-front uranium deposits, Lake Eyre Basin, South Australia: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 125, p. 440–465, doi:[10.1016/j.gca.2013.10.017](https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.017).

## J

Jaffey, A.H., Flynn, K.F., Glendenin, L.E., Bentley, W.C., and Essling, A.M., 1971, Precision Measurement of Half-Lives and Specific Activities of  $^{235}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$ : *Physical Review C*, v. 4, p. 1889–1906, doi:[10.1103/PhysRevC.4.1889](https://doi.org/10.1103/PhysRevC.4.1889).

Jahn, B., and Cuvellier, H., 1994, Pb-Pb and U-Pb geochronology of carbonate rocks: an assessment: *Chemical Geology*, v. 115, p. 125–151, doi:[10.1016/0009-2541\(94\)90149-X](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90149-X).

James, R.H., Elderfield, H., and Palmer, M.R., 1995, The chemistry of hydrothermal fluids from the Broken Spur site, 29°N Mid-Atlantic ridge: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, p. 651–659, doi:[10.1016/0016-7037\(95\)00003-I](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00003-I).

Jébrak, M., Debbah, B., and Touray, J., 1985, Contribution à l'histoire naturelle des filons (F, Ba) du domaine varisque : Essai de caractérisation structurale et géochimique des filons en extension et en décrochements. Massifs centraux français et marocains : Doc BRGM, Orléans, v. 99.

Jébrak, M., and Marcoux, E., 2008, *Géologie des ressources minérales : Québec (Province)*, 668 p.

Jemmali, N., Carranza, E.J.M., and Zimmel, B., 2017, Isotope geochemistry of Mississippi Valley Type stratabound F-Ba-(Pb-Zn) ores of Hammam Zriba (Province of Zaghouan, NE Tunisia): *Geochemistry*, v. 77, p. 477–486, doi:[10.1016/j.chemer.2017.07.003](https://doi.org/10.1016/j.chemer.2017.07.003).

Jia, T.Q., Li, X.X., Feng, D.H., Cheng, C.F., Li, R.X., Chen, H., and Xu, Z.Z., 2005, Theoretical and experimental study on femtosecond laser induced damage in CaF<sub>2</sub> crystals: *Applied Physics A*, v. 81, p. 645–649, doi:[10.1007/s00339-004-2685-z](https://doi.org/10.1007/s00339-004-2685-z).

Jochum, K.P. et al., 2011, Determination of Reference Values for NIST SRM 610-617 Glasses Following ISO Guidelines: *Geostandards and Geoanalytical Research*, v. 35, p. 397–429, doi:[10.1111/j.1751-908X.2011.00120.x](https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2011.00120.x).

Jochum, K.P., and Stoll, B., 2008, Chapter 10: Reference materials for elemental and isotopic analyses by LA-(MC)-ICP-MS: success and outstanding needs: *Mineralogical Association of Canada Short Course 40*, p. 22.

Johannessen, K.C., Vander Roost, J., Dahle, H., Dundas, S.H., Pedersen, R.B., and Thorseth, I.H., 2017, Environmental controls on biomineralization and Fe-mound formation in a low-temperature hydrothermal system at the Jan Mayen Vent Fields: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 202, p. 101–123, doi:[10.1016/j.gca.2016.12.016](https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.12.016).

Johansen, H., Gogoll, S., Stenzel, E., and Reichling, M., 1995, Scanning electron microscopical inspection of uncoated CaF<sub>2</sub> single crystals: *Physica Status Solidi (a)*, v. 150, p. 613–624, doi:[10.1002/pssa.2211500205](https://doi.org/10.1002/pssa.2211500205).

Johnson, C.A., Kelley, K.D., and Leach, D.L., 2004, Sulfur and Oxygen Isotopes in Barite Deposits of the Western Brooks Range, Alaska, and Implications for the Origin of the Red Dog Massive Sulfide Deposits: *Economic geology*, v. 99, p. 1434–1448.

Jonckheere, R., 2003, On the densities of etchable fission tracks in a mineral and co-irradiated external detector with reference to fission-track dating of minerals: *Chemical Geology*, v. 200, p. 41–58, doi:[10.1016/S0009-2541\(03\)00116-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00116-5).

Joseph, D., 1974, *Étude géologique et minéralogique des gisements de fluorine de Voltenne et de Maine (Saône et Loire, France)*: [Thèse de doctorat]: Université d'Orléans, 83 p.

Joseph, D., Leghu, J., and Touray, J., 1973, Un témoin d'une activité géothermique au Lias dans le Morvan: le filon René-Bis (La Petite-Verrière, Saône-et-Loire): Bulletin du Bureau de Recherches Géologiques et Minières (2e sér.) Sect. II, p. 389–401.

Juignet, P., 1980, Transgressions-Régressions, Variations Eustatiques et Influences Tectoniques de l'Aptien au Maastrichtien dans le Bassin de Paris Occidental et sur la Bordure du Massif Armoricain: *Cretaceous Research*, p. 341–357, doi:[doi:10.1016/0195-6671\(80\)90043-9](https://doi.org/10.1016/0195-6671(80)90043-9).

## K

---

Kahn, S., and Forgue, V., 1967, Range-Energy Relation and Energy Loss of Fission Fragments in Solids: *Physical Review*, v. 163, p. 290–296, doi:[10.1103/PhysRev.163.290](https://doi.org/10.1103/PhysRev.163.290).

Kahou, Z.S., Brichau, S., Poujol, M., Duchêne, S., Campos, E., Leisen, M., d'Abzac, F.-X., Riquelme, R., and Carretier, S., 2020, First U-Pb LA-ICP-MS in situ dating of supergene copper mineralization: case study in the Chuquicamata mining district, Atacama Desert, Chile: *Mineralium Deposita*, p. 1–14, doi:[10.1007/s00126-020-00960-2](https://doi.org/10.1007/s00126-020-00960-2).

Kaplan, I.R., and Rittenberg, S.C., 1964, Microbiological Fractionation of Sulphur Isotopes: *Journal of General Microbiology*, v. 34, p. 195–212, doi:[10.1099/00221287-34-2-195](https://doi.org/10.1099/00221287-34-2-195).

Kaufmann, R., Long, A., Bentley, H., and Davis, S., 1984, Natural chlorine isotope variations: *Nature*, v. 309, p. 338–340, doi:[doi:10.1038/309338a0](https://doi.org/10.1038/309338a0).

Kawasaki, K., and Symons, D.T.A., 2008, Paleomagnetism of fluorite veins in the Devonian St. Lawrence granite, Newfoundland, Canada (F. Cook, Ed.): *Canadian Journal of Earth Sciences*, v. 45, p. 969–980, doi:[10.1139/E08-045](https://doi.org/10.1139/E08-045).

Kempe, U., Plötze, M., Brachmann, A., and Böttcher, R., 2002, Stabilisation of divalent rare earth elements in natural fluorite: *Mineralogy and Petrology*, v. 76, p. 213–234, doi:[doi:10.1007/s007100200042](https://doi.org/10.1007/s007100200042).

Kendrick, M., Burgess, R., Patrick, R., and Turner, G., 2002, Hydrothermal fluid origins in a fluorite-rich Mississippi Valley-type district: combined noble gas (He, Ar, Kr) and halogen (Cl, Br, I) analysis of fluid inclusions from the South Pennine ore field, United Kingdom: *Economic Geology*, v. 97, p. 435–451.

Kesler, S.E., 2005, *Ore-Forming Fluids: Elements*, v. 1, p. 13–18, doi:[10.2113/gselements.1.1.13](https://doi.org/10.2113/gselements.1.1.13).

Kishima, Noriaki., and Sakai, Hitoshi., 1980, Oxygen-18 and deuterium determination on a single water sample of a few milligrams: *Analytical Chemistry*, v. 52, p. 356–358, doi:[10.1021/ac50052a038](https://doi.org/10.1021/ac50052a038).

Klemm, W., 1994, Chemical evolution of hydrothermal solutions during Variscan and post-Variscan mineralization in the Erzgebirge, Germany.: *Metallogeny of Collisional Orogens Focused on the Erzgebirge and Comparable Metallogenic Settings*, p. 150–158.

Kloppmann, W., Girard, J.-P., and Négrel, P., 2002, Exotic stable isotope compositions of saline waters and brines from the crystalline basement: *Chemical Geology*, v. 184, p. 49–70, doi:[10.1016/S0009-2541\(01\)00352-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00352-7).

Köhler, J., Schönenberger, J., Upton, B., and Markl, G., 2009, Halogen and trace-element chemistry in the Gardar Province, South Greenland: Subduction-related mantle metasomatism and fluid exsolution from alkalic melts: *Lithos*, v. 113, p. 731–747, doi:[10.1016/j.lithos.2009.07.004](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2009.07.004).

Kolonin, G.R., and Shironosova, G.P., 2002, Thermodynamic Model for REE Complexation in the Course of Interaction between REE-Fluorite and Hydrothermal Fluid: v. 40, p. 10.

- Koski, R.A., Lonsdale, P.F., Shanks, W.C., Berndt, M.E., and Howe, S.S., 1985, Mineralogy and geochemistry of a sediment-hosted hydrothermal sulfide deposit from the Southern Trough of Guaymas Basin, Gulf of California: *Journal of Geophysical Research*, v. 90, p. 6695, doi:[10.1029/JB090iB08p06695](https://doi.org/10.1029/JB090iB08p06695).
- Kovalevych, V., Marshall, T., Peryt, T., Petrychenko, O., and Zhukova, S., 2006, Chemical composition of seawater in Neoproterozoic: Results of fluid inclusion study of halite from Salt Range (Pakistan) and Amadeus Basin (Australia): *Precambrian Research*, v. 144, p. 39–51, doi:[10.1016/j.precamres.2005.10.004](https://doi.org/10.1016/j.precamres.2005.10.004).
- Kritsotakis, K., and Von Platen, 1980, Reduktive barytmobilisation: *Neues Jahrb Mineral Abh*, v. 137, p. 282–306.
- Kullerud, K., 2000, Occurrence and origin of Cl-rich amphibole and biotite in the Earth's crust — implications for fluid composition and evolution, in Stober, I. and Bucher, K. eds., *Hydrogeology of Crystalline Rocks*, Dordrecht, Springer Netherlands, p. 205–225, doi:[10.1007/978-94-017-1816-5\\_9](https://doi.org/10.1007/978-94-017-1816-5_9).
- 
- ## L
- 
- Lablanche, G., and Delfour, J., 1998, Notice explicative, carte géologique de France (1/50 000), feuille Prémery (495): BRGM, Orléans.
- Lacombe, O., and Obert, D., 2000, Héritage structural et déformation de couverture: plissement et fracturation tertiaires dans l'Ouest du bassin de Paris: *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, v. 330, p. 793–798.
- LaFlamme, C. et al., 2016, In situ multiple sulfur isotope analysis by SIMS of pyrite, chalcopyrite, pyrrhotite, and pentlandite to refine magmatic ore genetic models: *Chemical Geology*, v. 444, p. 1–15, doi:[10.1016/j.chemgeo.2016.09.032](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.09.032).
- Land, L.S., and Milliken, K.L., 1981, Feldspar diagenesis in the Frio Formation, Brazoria County, Texas Gulf Coast: *Geology*, v. 9, p. 314–318, doi:[10.1130/0091-7613\(1981\)9<314:FDITFF>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1981)9<314:FDITFF>2.0.CO;2).
- Lanzirotti, A., Tappero, R., and Schulze, D.G., 2010, Practical Application of Synchrotron-Based Hard X-Ray Microprobes in Soil Sciences, in *Developments in Soil Science*, Elsevier, v. 34, p. 27–72, doi:[10.1016/S0166-2481\(10\)34002-5](https://doi.org/10.1016/S0166-2481(10)34002-5).
- Lardeaux, J.M., Schulmann, K., Faure, M., Janoušek, V., Lexa, O., Skrzypek, E., Edel, J.B., and Štípská, P., 2014, The Moldanubian Zone in the French Massif Central, Vosges/Schwarzwald and Bohemian Massif revisited: differences and similarities: *Geological Society, London, Special Publications*, v. 405, p. 7–44, doi:[10.1144/SP405.14](https://doi.org/10.1144/SP405.14).
- Laurent, D., 2015, Marqueurs de la dynamique des fluides associée à l'enfouissement des bassins sédimentaires: Exemples du Bassin Permien de Lodève (France) et du North Viking Graben (Mer du Nord) [Thèse de doctorat]: Université de Montpellier, 626 p.
- Laurent, O., Couzinié, S., Zeh, A., Vanderhaeghe, O., Moyen, J.-F., Villaros, A., Gardien, V., and Chelle-Michou, C., 2017, Protracted, coeval crust and mantle melting during Variscan late-orogenic evolution: U–Pb dating in the eastern French Massif Central: *International Journal of Earth Sciences*, v. 106, p. 421–451, doi:[10.1007/s00531-016-1434-9](https://doi.org/10.1007/s00531-016-1434-9).
- Lavastre, V., Jendrzewski, N., Agrinier, P., Javoy, M., and Evrard, M., 2005, Chlorine transfer out of a very low permeability clay sequence (Paris Basin, France):  $^{35}\text{Cl}$  and  $^{37}\text{Cl}$  evidence: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, p. 4949–4961, doi:[10.1016/j.gca.2005.04.025](https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.04.025).
- Lawson, M. et al., 2018, Deciphering the diagenetic history of the El Abra Formation of eastern Mexico using reordered clumped isotope temperatures and U–Pb dating: *GSA Bulletin*, v. 130, p. 617–629, doi:[10.1130/B31656.1](https://doi.org/10.1130/B31656.1).

- Le Calvez, L., Lefavrais-Raymond, A., and Lhégu, J., 1969, Le Morvan et le détroit Morvano-Vosgien au Trias et au Lias : Bull. BRGM, 2e série, v. 1, p. 1–46.
- Le Roux, J., 2000, Structuration du Nord-Est du bassin de Paris : Bulletin d'Information des Géologues du Bassin de Paris, 2000, vol. 37, no 4, p. 13-34.
- Le Roux, J.L., and Harmand, D., 2003, Hypothesis, structural, morphologic and hydrographic consequences: Géologie de la France, v. I, p. 105–110.
- Le Solleuz, A., 2003, Modélisation thermo-mécanique et stratigraphique de la genèse et de l'évolution d'un bassin sédimentaire intraplaque: exemple du Bassin de Paris [Thèse de doctorat]: Université de Rennes I, 237 p.
- Le Solleuz, A., Doin, M.-P., Robin, C., and Guillocheau, F., 2004, From a mountain belt collapse to a sedimentary basin development: 2-D thermal model based on inversion of stratigraphic data in the Paris Basin: Tectonophysics, v. 386, p. 1–27, doi:[10.1016/j.tecto.2004.03.006](https://doi.org/10.1016/j.tecto.2004.03.006).
- Leach, D.L., Bradley, D.C., Huston, D., Pisarevsky, S.A., Taylor, R.D., and Gardoll, S.J., 2010, Sediment-Hosted Lead-Zinc Deposits in Earth History: Economic Geology, v. 105, p. 593–625, doi:[10.2113/gsecongeo.105.3.593](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.3.593).
- Leach, D.L., Bradley, D., Lewchuk, M.T., Symons, D.T., de Marsily, G., and Brannon, J., 2001, Mississippi Valley-type lead-zinc deposits through geological time: implications from recent age-dating research: Mineralium Deposita, v. 36, p. 711–740, doi:[10.1007/s001260100208](https://doi.org/10.1007/s001260100208).
- Leach, D., Macquar, J.-C., Lagneau, V., Leventhal, J., Emsbo, P., and Premo, W., 2006, Precipitation of lead-zinc ores in the Mississippi Valley-type deposit at Treves, Cevennes region of southern France: Geofluids, v. 6, p. 24–44, doi:[10.1111/j.1468-8123.2006.00126.x](https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2006.00126.x).
- Leach, D.L., Sangster, D.F., Kelley, K.D., Large, R.R., Garven, G., Allen, C.R., Gutzmer, J., and Walters, S., 2005, Sediment-hosted lead-zinc deposits: A global perspective: Economic Geology, v. One Hundredth Anniversary Volume, p. 561–607, doi:[10.5382/AV100.18](https://doi.org/10.5382/AV100.18).
- Ledru, P., Lardeaux, J.M., Santallier, Autran, A., Quenardel, J.-M., and Floc'h, J.-P., 1989, Où sont les nappes dans le Massif central français? Bulletin de la Société géologique de France, v. 8, p. 605–618.
- Lefort, J.P., and Agarwal, B.N.P., 2002, Topography of the Moho undulations in France from gravity data: their age and origin: Tectonophysics, v. 350, p. 193–213, doi:[10.1016/S0040-1951\(02\)00114-2](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(02)00114-2).
- Legrand, J.P., 2002, Lettre n°14 du Programme International Géosphère Biosphère-Programme Mondial de Recherches sur le Climat (PIGB-PMRC).
- Lenoir, L., Blaise, T., Chourio-Camacho, D., Richard, A., Tarantola, A., Agrinier, P., Rigaudier, T., Monvoisin, G., Bardoux, G., Brigaud, B., Barbarand, J., 2022, From granite hydrothermal alteration to stratabound fluorite-barite mineralization in the south of the Paris Basin, ready for submission to Mineralium Deposita, p. 67.
- Lenoir, L., Blaise, T., Somogyi, A., Brigaud, B., Barbarand, J., Boukari, C., Nouet, J., Brézard-Oudot, A., and Pagel, M., 2021, Uranium incorporation in fluorite and exploration of U–Pb dating: Geochronology, v. 3, p. 199–227, doi:[10.5194/gchron-3-199-2021](https://doi.org/10.5194/gchron-3-199-2021).
- Lhégu, J., Jebrak, M., Touray, J.C., and Ziserman, A., 1982, Les filons de fluorine et de barytine du Massif central français : Bulletin BRGM (2), v. Section II, p. 165–177.
- Li, Y., and Liu, J., 2006, Calculation of sulfur isotope fractionation in sulfides: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 70, p. 1789–1795, doi: [10.1016/j.gca.2005.12.015](https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.12.015).
- Lindgren, W.A., 1933, Mineral deposits.: New-York, McGraw-Hill, 930 p.

- Littke, R., Büker, C., Hertle, M., Karg, H., Stroetmann-Heinen, V., and Oncken, O., 2000, Heat flow evolution, subsidence and erosion in the Rheno-Hercynian orogenic wedge of central Europe: Geological Society, London, Special Publications, v. 179, p. 231–255, doi:[10.1144/GSL.SP.2000.179.01.15](https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2000.179.01.15).
- Loges, A., Wagner, T., Kirnbauer, T., Göb, S., Bau, M., Berner, Z., and Markl, G., 2012, Source and origin of active and fossil thermal spring systems, northern Upper Rhine Graben, Germany: Applied Geochemistry, v. 27, p. 1153–1169, doi:[10.1016/j.apgeochem.2012.02.024](https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.02.024).
- Loredo, J., and Garcia Iglesias, J., 1984, Inclusions fluides et modèle génétique des minéralisations à fluorine dans le district "Villabona-Arlós" (Asturias, Espagne): Bulletin de Minéralogie, v. 107, p. 217–226, doi:[10.3406/bulmi.1984.7753](https://doi.org/10.3406/bulmi.1984.7753).
- Loungnon, J., 1974, Contribution à l'étude d'un gisement stratiforme de fluorine encaissé dans le Permien supérieur de la dépression de Saint-Dié (Vosges, France) : Sciences Géologiques. Bulletin, v. 27, p. 195–217, doi:[10.3406/sgeol.1974.1453](https://doi.org/10.3406/sgeol.1974.1453).
- Loup, B., and Wildi, W., 1994, Subsidence analysis in the Paris Basin: a key to Northwest European intracontinental basins? Basin Research, v. 6, p. 159–177, doi:[doi.org/10.1111/j.1365-2117.1994.tb00082.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-2117.1994.tb00082.x).
- Lowenstein, T.K., and Timofeeff, M.N., 2008, Secular variations in seawater chemistry as a control on the chemistry of basinal brines: test of the hypothesis: Geofluids, v. 8, p. 77–92, doi:[10.1111/j.1468-8123.2007.00206.x](https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2007.00206.x).
- Lowenstein, T.K., Timofeeff, M.N., Brennan, S.T., Hardie, L.A., and Demicco, R.V., 2001, Oscillations in Phanerozoic Seawater Chemistry: Evidence from Fluid Inclusions: Science, v. 294, p. 1086–1088, doi:[10.1126/science.1064280](https://doi.org/10.1126/science.1064280).
- Lu, J., Chen, W., Jiang, S.Y., Zhao, K.D., Simonetti, A., and Pi, D.H., 2020, In-Situ Sulfur Isotopic Analysis Of Sulfate by Laser Ablation Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-MC-ICP-MS): Atomic Spectroscopy, v. 41, p. 223–233, doi:[10.46770/AS.2020.208](https://doi.org/10.46770/AS.2020.208).

## M

- Macdonald, R.W., and North, N.A., 1974, The effect of pressure on the solubility of CaCO<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>, and SrSO<sub>4</sub> in water : Canadian Journal of Chemistry, v. 52, p. 3181–3186, doi:[10.1139/v74-467](https://doi.org/10.1139/v74-467).
- Machel, H.G., 2001, Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings - old and new insights: Sedimentary Geology, v. 140, p. 143–175, doi:[10.1016/S0037-0738\(00\)00176-7](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(00)00176-7).
- Macqueen, R.W. 1976, Sediments, Zinc and Lead, Rocky Mountain Belt, Canadian Cordillera: Geoscience Canada, 3 (2), 71–81.
- Maget, P., 1983, Potentiel géothermique "Basse température" en France: Bureau de Recherches Géologiques et Minières.
- Magnall, J.M., Gleeson, S.A., Stern, R.A., Newton, R.J., Poulton, S.W., and Paradis, S., 2016, Open system sulphate reduction in a diagenetic environment – Isotopic analysis of barite ( $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ ) and pyrite ( $\delta^{34}\text{S}$ ) from the Tom and Jason Late Devonian Zn–Pb–Ba deposits, Selwyn Basin, Canada: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 180, p. 146–163, doi:[10.1016/j.gca.2016.02.015](https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.02.015).
- Magyarosi, Z., and Conliffe, J., 2021, REE-Y patterns and fluid inclusion analysis of fluorites from the AGS fluorite deposit, St. Lawrence, Newfoundland: Geological survey Current research Report 21-1, 27–47 p.
- Malavieille, J., 1993, Late Orogenic extension in mountain belts: Insights from the basin and range and the Late Paleozoic Variscan Belt: Tectonics, v. 12, p. 1115–1130, doi:[10.1029/93TC01129](https://doi.org/10.1029/93TC01129).
- Malinin, S., 1976, Solubility of fluorspar CaF<sub>2</sub> in NaCl and HCl solutions under hydrothermal conditions.

- Mangenot, X., Gasparrini, M., Rouchon, V., and Bonifacie, M., 2018, Basin-scale thermal and fluid flow histories revealed by carbonate clumped isotopes ( $\Delta 47$ ) - Middle Jurassic carbonates of the Paris Basin depocenter (T. Frank, Ed.): *Sedimentology*, v. 65, p. 123–150, doi:[10.1111/sed.12427](https://doi.org/10.1111/sed.12427).
- Marchand, L., Joseph, D., Touray, J.C., and Treuil, M., 1976, Critères d'analyse géochimique des gisements de fluorine bases sur l'étude de la distribution des lanthanides- application au gîte de Maine (71- Cordesse, France): *Mineralium Deposita*, v. 11, p. 357–379.
- Marignac, C., and Cuney, M., 1999, Ore deposits of the French Massif Central: insight into the metallogenesis of the Variscan collision belt: *Mineralium Deposita*, v. 34, p. 472–504, doi:[10.1007/s001260050216](https://doi.org/10.1007/s001260050216).
- Mark, D.F., Parnell, J., Kelley, S.P., Lee, M., Sherlock, S.C., and Carr, A., 2005, Dating of Multistage Fluid Flow in Sandstones: *Science*, v. 309, p. 2048–2051, doi:[10.1126/science.1116034](https://doi.org/10.1126/science.1116034).
- Markey, R., Stein, H.J., and Morgan, J.W., 1998, Highly precise Re–Os dating for molybdenite using alkaline fusion and NTIMS: *Talanta*, v. 45, p. 935–946, doi:[10.1016/S0039-9140\(97\)00198-7](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(97)00198-7).
- Marteau, P., 1983, Le bassin permo-carbonifère d'Autun: stratigraphie, sédimentologie et aspects structuraux [Thèse de doctorat]: Bureau des ressources géologiques et minières, 198 p.
- Marteau, P., 2014, Memento barytine : Rapport final: BRGM/RP-63974-FR, 60 p.
- Martínez Catalán, J.R., 2012, The Central Iberian arc, an orocline centered in the Iberian Massif and some implications for the Variscan belt: *International Journal of Earth Sciences*, v. 101, p. 1299–1314, doi:[10.1007/s00531-011-0715-6](https://doi.org/10.1007/s00531-011-0715-6).
- Martz, P., Mercadier, J., Perret, J., Villeneuve, J., Deloule, E., Cathelineau, M., Quirt, D., Doney, A., and Ledru, P., 2019, Post-crystallization alteration of natural uraninites: Implications for dating, tracing, and nuclear forensics: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 249, p. 138–159, doi:[10.1016/j.gca.2019.01.025](https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.01.025).
- Masclé, A., 1990, Géologie pétrolière des bassins permien français. Comparaison avec les bassins permien du Nord de l'Europe: *Chronique de la recherche minière*, p. 69–86.
- Masclé, A., and Cazes, M., 1987, La couverture sédimentaire du bassin Parisien le long du profil ECORS-Nord de la France: *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, v. 42, p. 303–316, doi:[10.2516/ogst:1987018](https://doi.org/10.2516/ogst:1987018).
- Mathieu, R., Cuney, M., and Cathelineau, M., 2000, Geochemistry of palaeofluids circulation in the Franceville basin and around Oklo natural nuclear reaction zones (Gabon): *Journal of Geochemical Exploration*, v. 69–70, p. 245–249, doi:[10.1016/S0375-6742\(00\)00054-6](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(00)00054-6).
- Mathur, R., Ruiz, J., Tittley, S., Gibbins, S., and Margotomo, W., 2000, Different crustal sources for Au-rich and Au-poor ores of the Grasberg Cu–Au porphyry deposit: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 183, p. 7–14, doi:[10.1016/S0012-821X\(00\)00256-9](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00256-9).
- Matray, J.-M., 1988, Hydrochimie et géochimie isotopique des saumures pétrolières du Trias et du Dogger dans le Bassin de Paris [Thèse de doctorat] : Université Paris Sud.
- Matray, J.-M., and Fontes, J.-C., 1990, Origin of the oil-field brines in the Paris basin: *Geology*, v. 18, p. 501–504, doi:[10.1130/0091-7613\(1990\)018<0501:OOTOFB>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1990)018<0501:OOTOFB>2.3.CO;2).
- Matray, J.M., Lambert, M., and Fontes, J.Ch., 1994, Stable isotope conservation and origin of saline waters from the Middle Jurassic aquifer of the Paris Basin, France: *Applied Geochemistry*, v. 9, p. 297–309, doi:[10.1016/0883-2927\(94\)90040-X](https://doi.org/10.1016/0883-2927(94)90040-X).
- Maynard, J.B., and Okita, P.M., 1991, Bedded barite deposits in the United States, Canada, Germany, and China; two major types based on tectonic setting: *Economic Geology*, v. 86, p. 364–376, doi:[10.2113/gsecongeo.86.2.364](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.86.2.364).

- Mazurek, M., Hurford, A.J., and Leu, W., 2006, Unravelling the multi-stage burial history of the Swiss Molasse Basin: integration of apatite fission track, vitrinite reflectance and biomarker isomerisation analysis: *Basin Research*, v. 18, p. 27–50, doi:[10.1111/j.1365-2117.2006.00286.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-2117.2006.00286.x).
- Medjoubi, K., Leclercq, N., Langlois, F., Buteau, A., Lé, S., Poirier, S., Mercère, P., Sforza, M.C., Kewish, C.M., and Somogyi, A., 2013, Development of fast, simultaneous and multi-technique scanning hard X-ray microscopy at Synchrotron Soleil: *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 20, p. 293–299, doi:[10.1107/S0909049512052119](https://doi.org/10.1107/S0909049512052119).
- Mégrien, C., 1980, Synthèse géologique du Bassin de Paris : Édition du BRGM.
- Ménard, G., and Molnar, P., 1988, Collapse of a Hercynian Tibetan plateau into a late Palaeozoic European Basin and Range province: *Nature*, v. 334, p. 235–237.
- Menuge, J.F., Feely, M., and O'Reilly, C., 1997, Origin and granite alteration effects of hydrothermal fluid: isotopic evidence from fluorite veins, Co. Galway, Ireland: *Mineralium Deposita*, v. 32, p. 34–43, doi:[10.1007/s001260050070](https://doi.org/10.1007/s001260050070).
- Mercadier, J., 2008, Conditions de genèse des gisements d'uranium associés aux discordances protérozoïques et localisés dans les socles. Exemple du socle du bassin d'Athabasca (Saskatchewan, Canada) [Thèse de doctorat]: Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Mercadier, J., Cuney, M., Lach, P., Boiron, M.-C., Bonhoure, J., Richard, A., Leisen, M., and Kister, P., 2011, Origin of uranium deposits revealed by their rare earth element signature: Origin of U deposits revealed by the rare earth elements: *Terra Nova*, v. 23, p. 264–269, doi:[10.1111/j.1365-3121.2011.01008.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.2011.01008.x).
- Mercuzot, M., Bourquin, S., Pellenard, P., Beccaletto, L., Schnyder, J., Baudin, F., Ducassou, C., Garel, S., and Gand, G., 2022, Reconsidering Carboniferous–Permian continental paleoenvironments in eastern equatorial Pangea: facies and sequence stratigraphy investigations in the Autun Basin (France): *International Journal of Earth Sciences*, doi:[10.1007/s00531-022-02200-6](https://doi.org/10.1007/s00531-022-02200-6).
- Michard, A., Albarède, F., Michard, G., Minster, J.F., and Charlou, J.L., 1983, Rare-earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13 °N): *Nature*, v. 303, p. 795–797, doi:[10.1038/303795a0](https://doi.org/10.1038/303795a0).
- Mikheeva, L., Novoselova, A., and Biktimirov, G., 1956, Determination of calcium fluoride and calcium fluoroberyllate in water and aqueous solutions of hydrochloric acid using labeled atoms: *Zh. Neorgan. Khimii*, v. 1, p. 499–505.
- Millot, R., Guerrot, C., Innocent, C., Négrel, Ph., and Sanjuan, B., 2011, Chemical, multi-isotopic (Li–B–Sr–U–H–O) and thermal characterization of Triassic formation waters from the Paris Basin: *Chemical Geology*, v. 283, p. 226–241, doi:[10.1016/j.chemgeo.2011.01.020](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.01.020).
- Mitra, A., Elderfield, H., and Greaves, M.J., 1994, Rare earth elements in submarine hydrothermal fluids and plumes from the Mid-Atlantic Ridge: *Marine Chemistry*, v. 46, p. 217–235, doi:[10.1016/0304-4203\(94\)90079-5](https://doi.org/10.1016/0304-4203(94)90079-5).
- Moissette, A., Shepherd, T.J., and Chenery, S.R., 1996, Calibration strategies for the elemental analysis of individual aqueous fluid inclusions by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 11, p. 177, doi:[10.1039/ja9961100177](https://doi.org/10.1039/ja9961100177).
- Möller, P., 1991, REE fractionation in hydrothermal fluorite and calcite, *in* 25 years Society for Geology applied to Mineral Deposits, anniversary meeting, p. 91–94.
- Möller, P., Bau, M., Dulski, P., and Lüders, V., 1998, REE and yttrium fractionation in fluorite and their bearing on fluorite formation: *Proceedings of the Ninth Quadrennial IAGOD Symposium*, p. 575–592.

- Möller, P., Bau, M., Dulski, P., and Lüders, V., 1985, Substitution of Ca<sup>2+</sup> by trivalent rare earths in natural fluorite: Lanthanide Actinide Res, v. 1, p. 225–232.
- Möller, P., and Holzbecher, E., 1998, Eu anomalies in hydrothermal fluids and minerals: A combined thermochemical and dynamic phenomenon, in Hans-Jürgen-Behr-Festschrift, p. 73–84.
- Möller, P., and Morteani, G., 1983, On the geochemical fractionation of REE during the formation of Ca-Minerals and its application to problems of the genesis of ore deposits: The significance of trace elements solving petrogenetic problems and controversies. Theophrastus Pub. Athens, p. 747–791.
- Monciardini, C., 1989, Profil «ECORS nord de la France»: corrélations biostratigraphiques: Géologie de la France, v. 4, p. 39–48.
- Morrison, J., Brockwell, T., Merren, T., Fourel, F., and Phillips, A.M., 2001, On-Line High-Precision Stable Hydrogen Isotopic Analyses on Nanoliter Water Samples: Analytical Chemistry, v. 73, p. 3570–3575, doi:[10.1021/ac001447t](https://doi.org/10.1021/ac001447t).
- Moscatti, R.J., and Neymark, L.A., 2020, U–Pb geochronology of tin deposits associated with the Cornubian Batholith of southwest England: Direct dating of cassiterite by in situ LA-ICPMS: Mineralium Deposita, v. 55, p. 1–20, doi:[10.1007/s00126-019-00870-y](https://doi.org/10.1007/s00126-019-00870-y).
- Muchez, Ph., and Heijlen, W., 2003, Origin and migration of fluids during the evolution of sedimentary basins and the origin of Zn-Pb deposits in Western and Central Europe: Journal of Geochemical Exploration, v. 78–79, p. 553–557, doi:[10.1016/S0375-6742\(03\)00017-7](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(03)00017-7).
- Muchez, P., Heijlen, W., Banks, D., Blundell, D., Boni, M., and Grandia, F., 2005, 7: Extensional tectonics and the timing and formation of basin-hosted deposits in Europe: Ore Geology Reviews, v. 27, p. 241–267, doi:[10.1016/j.oregeorev.2005.07.013](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2005.07.013).
- Munoz, M., Boyce, A., and Courjault-Rade, P., 1997, Le filon (Zn,F) de Peyrebrune (SW Massif central, France): caractérisation géochimique des fluides au cours du Méozoïque à la bordure orientale du bassin d'Aquitaine: Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, v. t. 324, p. 899–906.
- Munoz, M., Boyce, A.J., Courjault-Rade, P., Fallick, A.E., and Tollon, F., 1999, Continental basinal origin of ore fluids from southwestern Massif central fluorite veins (Albigeois, France): evidence from fluid inclusion and stable isotope analyses: Applied Geochemistry, v. 14, p. 447–458, doi:[10.1016/S0883-2927\(98\)00070-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(98)00070-5).
- Munoz, M., Boyce, A.J., Courjault-Rade, P., Fallick, A.E., and Tollon, F., 1994, Multi-stage fluid incursion in the Palaeozoic basement-hosted Saint-Salvy ore deposit (NW Montagne Noire, southern France): Applied Geochemistry, v. 9, p. 609–626.
- Munoz, M., Premo, W.R., and Courjault-Radé, P., 2005, Sm-Nd dating of fluorite from the worldclass Montroc fluorite deposit, southern Massif Central, France: Mineralium Deposita, v. 39, p. 970–975, doi:[10.1007/s00126-004-0453-9](https://doi.org/10.1007/s00126-004-0453-9).

## N

---

- Nägler, Th.F., Pettke, Th., and Marshall, D., 1995, Initial isotopic heterogeneity and secondary disturbance of the Sm-Nd system in fluorites and fluid inclusions: A study on mesothermal veins from the central and western Swiss Alps: Chemical Geology, v. 125, p. 241–248, doi:[10.1016/0009-2541\(95\)00091-Y](https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00091-Y).

- Nakai, S., Halliday, A.N., Kesler, S.E., Jones, H.D., Kyle, J.R., and Lane, T.E., 1993, Rb-Sr dating of sphalerites from Mississippi Valley-type (MVT) ore deposits: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 57, p. 417–427, doi:[10.1016/0016-7037\(93\)90440-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90440-8).
- Nance, R.D., Gutiérrez-Alonso, G., Keppie, J.D., Linnemann, U., Murphy, J.B., Quesada, C., Strachan, R.A., and Woodcock, N.H., 2010, Evolution of the Rheic Ocean: *Gondwana Research*, v. 17, p. 194–222, doi:[10.1016/j.gr.2009.08.001](https://doi.org/10.1016/j.gr.2009.08.001).
- Nance, W.B., and Taylor, S.R., 1976, Rare earth element patterns and crustal evolution—I. Australian post-Archean sedimentary rocks: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 40, p. 1539–1551, doi:[10.1016/0016-7037\(76\)90093-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90093-4).
- Nieva, D., and Nieva, R., 1987, Developments in geothermal energy in Mexico - part twelve. A cationic geothermometer for prospecting of geothermal resources.: *Heat Recovery Systems and CHP*, v. 7, p. 243–258, doi:[doi.org/10.1016/0890-4332\(87\)90138-4](https://doi.org/10.1016/0890-4332(87)90138-4).
- Nigon, P., 1988, La fluorine stratiforme de la bordure ouest du Morvan: géologie, géochimie et modélisation : [Thèse de doctorat]: Université d'Orléans, 256 p.
- Notsu, K., Mabuchi, H., Yoshioka, O., Matsuda, J., and Ozima, M., 1973a, Evidence of the extinct nuclide  $^{146}\text{Sm}$  in "Juvinas" achondrite: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 19, p. 29–36, doi:[10.1016/0012-821X\(73\)90175-1](https://doi.org/10.1016/0012-821X(73)90175-1).
- Notsu, K., Mabuchi, H., Yoshioka, O., and Ozima, M., 1973b,  $^{147}\text{Sm}$   $^{143}\text{Nd}$  dating of a Roberts Victor eclogite: *Geochemical Journal*, v. 7, p. 51–54.
- Nuriel, P., Miller, D.M., Schmidt, K.M., Coble, M.A., and Maher, K., 2019, Ten-million years of activity within the Eastern California Shear Zone from U–Pb dating of fault-zone opal: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 521, p. 37–45, doi:[10.1016/j.epsl.2019.05.047](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.05.047).
- Nuriel, P., Rosenbaum, G., Uysal, T.I., Zhao, J., Golding, S.D., Weinberger, R., Karabacak, V., and Avni, Y., 2011, Formation of fault-related calcite precipitates and their implications for dating fault activity in the East Anatolian and Dead Sea fault zones: *Geological Society, London, Special Publications*, v. 359, p. 229–248, doi:[10.1144/SP359.13](https://doi.org/10.1144/SP359.13).
- Nuriel, P., Weinberger, R., Kylander-Clark, A.R.C., Hacker, B.R., and Craddock, J.P., 2017, The onset of the Dead Sea transform based on calcite age-strain analyses: *Geology*, v. 45, p. 587–590, doi:[10.1130/G38903.1](https://doi.org/10.1130/G38903.1).



- Oakes, C.S., Bodnar, R.J., and simonson, J.M., 1990, The system NaCl–CaCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O: I. The ice liquidus at 1 atm total pressure: *Geochemica and Cosmochemica Acta*, v. 54, p. 603–610, doi:[doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90356-P](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90356-P).
- Ofuchi, H., Tabuchi, M., Banskchikov, A., Sokolov, N., Yakovlev, N., and Takeda, Y., 2000, Fluorescence EXAFS study on local structures around Mn atoms in MnF<sub>2</sub>–CaF<sub>2</sub> superlattices and double hetero-structures on Si (111): *Applied surface science*, v. 159, p. 220–224.
- Ohmoto, H., 1972, Systematics of Sulfur and Carbon Isotopes in Hydrothermal Ore Deposits: *Economic Geology*, v. 67, p. 551–578, doi:[10.2113/gsecongeo.67.5.551](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.67.5.551).
- Ohmoto, H., and Lesaga, A.C., 1982, Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems: *Geochemica and Cosmochemica Acta*, v. 46, p. 1727–1745, doi:[doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90113-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90113-2).
- Ohmoto, H., and Rye, R.O., 1974, Hydrogen and oxygen isotopic compositions of fluid inclusions in the Kuroko deposits, Japan: *Economic Geology*, v. 69, p. 947–953.

- Oliver, N.H.S., McLellan, J.G., Hobbs, B.E., Cleverley, J.S., and Ord, A., 2006, 100th Anniversary Special Paper: Numerical Models of Extensional Deformation, Heat Transfer, and Fluid Flow across Basement-Cover Interfaces during Basin-Related Mineralization: *Economic Geology*, v. 101, p. 31.
- O'Neil, J.R., and Adami, L.H., 1969, The Oxygen Isotope Partition Function Ratio of Water and the Structure of Liquid Water: *The Journal of Physical Chemistry*, v. 73, p. 1553–1558, doi:[doi.org/10.1021/j100725a062](https://doi.org/10.1021/j100725a062).
- Ostendorf, J., Henjes-Kunst, F., Seifert, T., and Gutzmer, J., 2019, Age and genesis of polymetallic veins in the Freiberg district, Erzgebirge, Germany: constraints from radiogenic isotopes: *Mineralium Deposita*, v. 54, p. 217–236, doi:[10.1007/s00126-018-0841-1](https://doi.org/10.1007/s00126-018-0841-1).
- Ozima, M., and Podosek, F.A., 2001, *Noble Gas Geochemistry*: Cambridge University Press, doi:[10.1017/CBO9780511545986](https://doi.org/10.1017/CBO9780511545986).

## P

---

- Pagel, M., 1975, Détermination des conditions physico-chimiques de la silicification diagenétique des grès d'Athabasca (Canada) au moyen des inclusions fluides : [Thèse de doctorat]: Université de Nancy.
- Pagel, M. et al., 2018, Improving paleohydrological and diagenetic reconstructions in calcite veins and breccia of a sedimentary basin by combining  $\Delta 47$  temperature,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$  and U-Pb age: *Chemical Geology*, v. 481, p. 1–17, doi:[10.1016/j.chemgeo.2017.12.026](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.12.026).
- Pagel, M., and Jaffrezic, H., 1977, Analyses chimiques des saumures des inclusions du quartz et de la dolomite du gisement d'uranium de Rabbit Lake (Canada). Aspect méthodologique et importance génétique : *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*,.
- Parcerisa, D., Thiry, M., and Schmitt, J.M., 2010, Albitisation related to the Triassic unconformity in igneous rocks of the Morvan Massif (France): *International Journal of Earth Sciences*, v. 99, p. 527–544, doi:[10.1007/s00531-008-0405-1](https://doi.org/10.1007/s00531-008-0405-1).
- Parizot, O., 2021, Expression et âge de la déformation intraplaque au front d'un orogène : du Chevauchement Frontal Nord Pyrénéen à la bordure sud du Massif Central, France [Thèse de doctorat]: Université Paris Saclay, 391 p.
- Parizot, O., Missenard, Y., Barbarand, J., Blaise, T., Benedicto, A., Haurine, F., and Sarda, P., 2022, How sensitive are intraplate inherited structures? Insight from the Cévennes Fault System (Languedoc, SE France): *Geological Magazine*, p. 1–13, doi:[10.1017/S0016756822000152](https://doi.org/10.1017/S0016756822000152).
- Parizot, O., Missenard, Y., Haurine, F., Blaise, T., Barbarand, J., Benedicto, A., and Sarda, P., 2021, When did the Pyrenean shortening end? Insight from U–Pb geochronology of syn-faulting calcite (Corbières area, France): *Terra Nova*, v. 33, p. 551–559, doi:[10.1111/ter.12547](https://doi.org/10.1111/ter.12547).
- Parizot, O., Missenard, Y., Vergely, P., Haurine, F., Noret, A., Delpech, G., Barbarand, J., and Sarda, P., 2020, Tectonic Record of Deformation in Intraplate Domains: Case Study of Far-Field Deformation in the Grands Causses Area, France: *Geofluids*, v. 2020, p. 1–19, doi:[10.1155/2020/7598137](https://doi.org/10.1155/2020/7598137).
- Parneix, J.C., Beaufort, D., Dudoignon, P., and Meunier, A., 1985, Biotite chloritization process in hydrothermally altered granites: *Chemical Geology*, v. 51, p. 89–101, doi:[10.1016/0009-2541\(85\)90089-0](https://doi.org/10.1016/0009-2541(85)90089-0).
- Pasteels, P., and Doré, F., 1982, Age of the Vire-Carolles granite. Numerical dating in stratigraphy, part II, edited by Gilles S. Odin: p. 784–790.
- Paton, C., Hellstrom, J., Paul, B., Woodhead, J., and Hergt, J., 2011, Lolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 26, p. 2508, doi:[10.1039/c1ja10172b](https://doi.org/10.1039/c1ja10172b).

- Pauwels, H., Fouillac, C., and Fouillac, A.-M., 1993, Chemistry and isotopes of deep geothermal saline fluids in the Upper Rhine Graben: Origin of compounds and water-rock interactions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 57, p. 2737–2749, doi:[10.1016/0016-7037\(93\)90387-C](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90387-C).
- Pearce, N.J.G., Perkins, W.T., Westgate, J.A., Gorton, M.P., Jackson, S.E., Neal, C.R., and Chenery, S.P., 1997, A Compilation of New and Published Major and Trace Element Data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 Glass Reference Materials: *Geostandards and Geoanalytical Research*, v. 21, p. 115–144, doi:[10.1111/j.1751-908X.1997.tb00538.x](https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1997.tb00538.x).
- Perrodon, A., and Zabek, J., 1990, Paris Basin: Chapter 32: Part II. Selected Analog Interior Cratonic Basins: *Analog Basins*: p. 633–679.
- Person, M., and Garven, G., 1992, Hydrologic Constraints on Petroleum Generation Within Continental Rift Basins: Theory and Application to the Rhine Graben (1): *AAPG Bulletin*, v. 76, doi:[10.1306/BDF883A-1718-11D7-8645000102C1865D](https://doi.org/10.1306/BDF883A-1718-11D7-8645000102C1865D).
- Peverelli, V., Ewing, T., Rubatto, D., Wille, M., Berger, A., Villa, I.M., Lanari, P., Pettke, T., and Herwegh, M., 2021, U – Pb geochronology of epidote by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) as a tool for dating hydrothermal-vein formation: *Geochronology*, v. 3, p. 123–147, doi:[10.5194/gchron-3-123-2021](https://doi.org/10.5194/gchron-3-123-2021).
- Philippot, P., Chevallier, P., Chopin, C., and Dubessy, J., 1995, Fluid composition and evolution in coesite-bearing rocks (Dora-Maira massif, Western Alps): implications for element recycling during subduction: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 121, p. 29–44, doi:[10.1007/s004100050088](https://doi.org/10.1007/s004100050088).
- Pi, T., Solé, J., Golzarri, J., Rickards, J., and Espinosa, G., 2007, Autoradiography of geological fluorite samples for determination of uranium and thorium distribution using nuclear track methodology: *Revista mexicana de física*, v. 53, p. 57–60.
- Pi, T., Solé, J., and Taran, Y., 2005, (U-Th)/He dating of fluorite: application to the La Azul fluorspar deposit in the Taxco mining district, Mexico: *Mineralium Deposita*, v. 39, p. 976–982, doi:[10.1007/s00126-004-0443-y](https://doi.org/10.1007/s00126-004-0443-y).
- Piccione, G., Rasbury, E.T., Elliott, B.A., Kyle, J.R., Jaret, S.J., Acerbo, A.S., Lanzirotti, A., Northrup, P., Wooton, K., and Parrish, R.R., 2019, Vein fluorite U-Pb dating demonstrates post–6.2 Ma rare-earth element mobilization associated with Rio Grande rifting: *Geosphere*, v. 15, p. 1958–1972, doi:[10.1130/GES02139.1](https://doi.org/10.1130/GES02139.1).
- Pierre, C., 1982, Teneurs en isotopes stables ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ ) et conditions de génèse des évaporites marines: application à quelques milieux actuels et au Messinien de la Méditerranée [Thèse de doctorat]: Université Paris-Sud.
- Pin, C., Dupuy, C., and Peterlongo, J.-M., 1982, Répartition des terres rares dans les roches volcaniques basiques dévono-dinantiennes du nord-est du Massif central: *Bulletin de la Société géologique de France*, v. 7, p. 669–676.
- Pin, C., and Paquette, J.-L., 2002, Le magmatisme basique calcoalcalin d'âge dévono-dinantien du nord du Massif Central, témoin d'une marge active hercynienne: arguments géochimiques et isotopiques Sr/Nd: Sr-Nd isotope and trace element evidence for a Late Devonian active margin in northern Massif-Central (France): *Geodinamica Acta*, v. 15, p. 63–77, doi:[10.1080/09853111.2002.10510739](https://doi.org/10.1080/09853111.2002.10510739).
- Piper, D.Z., 1974, Rare earth elements in the sedimentary cycle: A summary: *Chemical Geology*, v. 14, p. 285–304, doi:[10.1016/0009-2541\(74\)90066-7](https://doi.org/10.1016/0009-2541(74)90066-7).
- Piqué, À., Canals, À., Grandia, F., and Banks, D.A., 2008, Mesozoic fluorite veins in NE Spain record regional base metal-rich brine circulation through basin and basement during extensional events: *Chemical Geology*, v. 257, p. 139–152, doi:[10.1016/j.chemgeo.2008.08.028](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.08.028).
- Ploquin, F., 2011, Argiles, traceurs de paléoconditions diagénétiques et hydrothermales [Thèse de doctorat]: Université de Poitiers, 276 p.

- Pons, T., 2015, Caractérisation des oxy-hydroxydes de fer et des éléments associés (S, Se, As, Mo, V, Zr) dans les environnements redox favorables aux gisements d'uranium: [Thèse de doctorat]: Université Paris Sud, 280 p.
- Prezbindowski, D.R., and Tapp, J.B., 1991, Dynamics of fluid inclusion alteration in sedimentary rocks: a review and discussion: *Organic Geochemistry*, v. 17, p. 131–142.
- Prijac, C., Doin, M.P., Gaulier, J.M., and Guillocheau, F., 2000, Subsidence of the Paris Basin and its bearing on the late Variscan lithosphere evolution: a comparison between Plate and Chablis models: *Tectonophysics*, v. 323, p. 1–38, doi:[10.1016/S0040-1951\(00\)00100-1](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(00)00100-1).
- Pruvost, P., 1942, Étude géologique du bassin Permo-Carbonifère d'Autun. 1ère partie: relations entre les formations houillères et la série Autunienne des schistes bitumineux : Rapport inédit BRGM.

## R

---

- Rackley, R.I., 1972, Environment of Wyoming Tertiary uranium deposits: *AAPG Bulletin*, v. 56, p. 755–774.
- Rafique, M.S., Bashir, S., Husinsky, W., Hobro, A., and Lendl, B., 2012, Surface analysis correlated with the Raman measurements of a femtosecond laser irradiated CaF<sub>2</sub>: *Applied Surface Science*, v. 258, p. 3178–3183, doi:[10.1016/j.apsusc.2011.11.059](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.059).
- Rafter, T.A., and Mizutani, Y., 1967, Preliminary Study of Variations of Oxygen and Sulphur Isotope in Natural Sulphates: *Nature*, v. 216, p. 1000–1002, doi:[10.1038/2161000a0](https://doi.org/10.1038/2161000a0).
- Rasbury, E.T., and Cole, J.M., 2009, Directly dating geologic events: U-Pb dating of carbonates: *Reviews of Geophysics*, v. 47, p. 1–27, doi:[10.1029/2007RG000246](https://doi.org/10.1029/2007RG000246).
- Rat, P., 1976, Structures et phases de structuration dans les plateaux bourguignons et le Nord-Ouest du fossé bressan (France): *Geologische Rundschau*, v. 65, p. 101–126.
- Rebeix, R. et al., 2014, Chlorine transport processes through a 2000 m aquifer/aquitard system: *Marine and Petroleum Geology*, v. 53, p. 102–116, doi:[10.1016/j.marpetgeo.2013.12.013](https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2013.12.013).
- Rebeix, R., Le Gal La Salle, C., Michelot, J.-L., Verdoux, P., Noret, A., Monvoisin, G., Gianesinni, S., Lancelot, J., and Simler, R., 2011, Tracing the origin of water and solute transfers in deep groundwater from Oxfordian, Dogger and Trias formations in the east of the Paris Basin – France: *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, v. 36, p. 1496–1510, doi:[10.1016/j.pce.2011.07.015](https://doi.org/10.1016/j.pce.2011.07.015).
- Reichling, M., Johansen, H., Gogoll, S., Stenzel, E., and Matthias, E., 1994, Laser-stimulated desorption and damage at polished CaF<sub>2</sub> surfaces irradiated with 532 nm laser light: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 91, p. 628–633, doi:[10.1016/0168-583X\(94\)96299-5](https://doi.org/10.1016/0168-583X(94)96299-5).
- Renard, S., Pironon, J., Sterpenich, J., Carpentier, C., Lescanne, M., and Gaucher, E.C., 2019, Diagenesis in Mesozoic carbonate rocks in the North Pyrénées (France) from mineralogy and fluid inclusion analysis: Example of Rousse reservoir and caprock: *Chemical Geology*, v. 508, p. 30–46.
- Reuter, M.A., and van Schaik, A., 2013, Resource Efficient Metal and Material Recycling, *in* Kvithyld, A. et al. eds., *REWAS 2013*, Hoboken, NJ, USA, John Wiley & Sons, Inc., p. 332–340, doi:[10.1002/9781118679401.ch35](https://doi.org/10.1002/9781118679401.ch35).
- Richard, A., Banks, D.A., Mercadier, J., Boiron, M.-C., Cuney, M., and Cathelineau, M., 2011, An evaporated seawater origin for the ore-forming brines in unconformity-related uranium deposits (Athabasca Basin, Canada): Cl/Br and  $\delta^{37}\text{Cl}$  analysis of fluid inclusions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 75, p. 2792–2810, doi:[10.1016/j.gca.2011.02.026](https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.02.026).

- Richard, A., Cathelineau, M., Boiron, M.-C., Mercadier, J., Banks, D.A., and Cuney, M., 2016, Metal-rich fluid inclusions provide new insights into unconformity-related U deposits (Athabasca Basin and Basement, Canada): *Mineralium Deposita*, v. 51, p. 249–270, doi:[10.1007/s00126-015-0601-4](https://doi.org/10.1007/s00126-015-0601-4).
- Richard, P., Shimizu, N., and Allègre, C.J., 1976,  $^{143}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$ , a natural tracer: an application to oceanic basalts: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 31, p. 269–278, doi:[10.1016/0012-821X\(76\)90219-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(76)90219-3).
- Richardson, C.K., and Holland, H.D., 1979a, Fluorite deposition in hydrothermal systems: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 43, p. 1327–1335, doi:[10.1016/0016-7037\(79\)90122-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90122-4).
- Richardson, C.K., and Holland, H.D., 1979b, The solubility of fluorite in hydrothermal solutions, an experimental study: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 43, p. 1313–1325, doi:[10.1016/0016-7037\(79\)90121-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90121-2).
- Ricordel, C., Parcerisa, D., Thiry, M., Moreau, M.G., and Gómez-Gras, D., 2007, Triassic magnetic overprints related to albitization in granites from the Morvan massif (France): *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 251, p. 268–282, doi:[10.1016/j.palaeo.2007.04.001](https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.04.001).
- Ring, U., and Gerdes, A., 2016, Kinematics of the Alpenrhein-Bodensee graben system in the Central Alps: Oligocene/Miocene transtension due to formation of the Western Alps arc: *Alpenrhein-Bodensee graben system : Tectonics*, v. 35, p. 1367–1391, doi:[10.1002/2015TC004085](https://doi.org/10.1002/2015TC004085).
- Robb, L., 2005, *Introduction to Ore-Forming Processes*: 386 p.
- Roberts, N.M.W. et al., 2020, Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) U-Pb carbonate geochronology: strategies, progress, and limitations: *Geochronology*, v. 2, p. 33–61, doi:[10.5194/gchron-2-33-2020](https://doi.org/10.5194/gchron-2-33-2020).
- Roberts, N.M.W., Rasbury, E.T., Parrish, R.R., Smith, C.J., Horstwood, M.S.A., and Condon, D.J., 2017, A calcite reference material for LA-ICP-MS U-Pb geochronology: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 18, p. 2807–2814, doi:[10.1002/2016GC006784](https://doi.org/10.1002/2016GC006784).
- Roedder, E., 1967, Environment of Deposition of Stratiform (Mississippi Valley-Type) Ore Deposits, from Studies of Fluid Inclusions, *in* *Genesis of Stratiform Lead-Zinc-Barite-Fluorite Deposits (Mississippi Valley Type Deposits)*, Society of Economic Geologists, doi:[10.5382/Mono.03.11](https://doi.org/10.5382/Mono.03.11).
- Roedder, E., 1984, *Fluid inclusions: an introduction to studies of all types of fluid inclusions, gas, liquid, or melt, trapped in materials from earth and space, and their application to the understanding of geologic processes*: Washington, D.C., Mineralogical Society of America; Chelsea, Mich.: Printed by BookCrafters, Inc., *Reviews in mineralogy* 12, 644 p.
- Roedder, E., 1976, Fluid inclusion evidence on the genesis of ores in sedimentary and volcanic rocks : *in* *Geochemical Studies*, Elsevier, p. 67–110, doi:[10.1016/B978-0-444-41402-1.50007-2](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-41402-1.50007-2).
- Roedder, E., and Skinner, B.J., 1968, Experimental evidence that fluid inclusions do not leak: *Economic Geology*, v. 63, p. 715–730, doi:[10.2113/gsecongeo.63.7.715](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.63.7.715).
- Rumyantsev, V.N., and Rumyantseva, G.V., 1969, Solubility of slightly soluble compounds in water at higher temperatures and pressures.: *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, v. 14, p. 855–859.
- Russell, M., 1978, Downward-excavating hydrothermal cells and Irish type ore deposits: Importance of an underlying thick Caledonian prism: *Institution of Mining and Metallurgy Transactions* : B168 B, v. 171, p. 87.

## S

- Sakai, H., 1957, Fractionation of sulphur isotopes in nature: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 12, p. 150–169, doi:[10.1016/0016-7037\(57\)90025-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(57)90025-X).

- Sakai, H., 1968, Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes: *Geochemical journal*, v. 2, p. 29–49, doi:[10.2343/geochemj.2.29](https://doi.org/10.2343/geochemj.2.29).
- Sakai, H., and Krouse, H.R., 1971, Elimination of memory effects in  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  determinations in sulphates: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 11, p. 169–373.
- Salardon, R., 2016, Fracturation, interactions fluides - roches et circulations fluides dans un bassin en hyper-extension puis lors de son inversion: Exemple des séries mésozoïques de la Zone Nord Pyrénéenne (Chaînons Béarnais, France) [Thèse de doctorat] : Université de Lorraine, 226 p.
- Sallet, R., Moritz, R., and Fontignie, D., 2000, Fluorite  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and REE constraints on fluid–melt relations, crystallization time span and bulk DSr of evolved high-silica granites. Tabuleiro granites, Santa Catarina, Brazil: *Chemical Geology*, v. 164, p. 81–92.
- Salminen, R. (Ed.), 1998, *Foregs geochemical mapping field manual*: Espoo, Geological Survey of Finland, Opas / Geologian Tutkimuskeskus 47, 36 p.
- Sánchez, V., Cardellach, E., Corbella, M., Vindel, E., Martín-Crespo, T., and Boyce, A.J., 2010a, Variability in fluid sources in the fluorite deposits from Asturias (N Spain): Further evidences from REE, radiogenic (Sr, Sm, Nd) and stable (S, C, O) isotope data: *Ore Geology Reviews*, v. 37, p. 87–100, doi:[10.1016/j.oregeorev.2009.12.001](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2009.12.001).
- Sánchez, V., Corbella, M., Fuenlabrada, J.M., Vindel, E., and Martín-Crespo, T., 2006a, Sr and Nd isotope data from the fluorspar district of Asturias, northern Spain: *Journal of Geochemical Exploration*, v. 89, p. 348–350, doi:[10.1016/j.gexplo.2005.11.058](https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.11.058).
- Sánchez, V., Vindel, E., Martín-Crespo, T., Corbella, M., Cardellach, E., and Banks, D., 2009b, Sources and composition of fluids associated with fluorite deposits of Asturias (N Spain): *Geofluids*, v. 9, p. 338–355, doi:[10.1111/j.1468-8123.2009.00259.x](https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2009.00259.x).
- Sangster, D.F., 1995, Mississippi Valley-Type Lead-Zinc, in Eckstrand, O.R., Sinclair, W.D., and Thorpe, R.I. eds., *Geology of Canadian Mineral Deposit Types*, Geological Society of America, p. 253–261, doi:[10.1130/DNAG-GNA-P1.253](https://doi.org/10.1130/DNAG-GNA-P1.253).
- Sanjuan, B., Millot, R., Innocent, Ch., Dezayes, Ch., Scheiber, J., and Brach, M., 2016, Major geochemical characteristics of geothermal brines from the Upper Rhine Graben granitic basement with constraints on temperature and circulation: *Chemical Geology*, v. 428, p. 27–47, doi:[10.1016/j.chemgeo.2016.02.021](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.02.021).
- Scharrer, M., Reich, R., Fusswinkel, T., Walter, B.F., and Markl, G., 2021, Basement aquifer evolution and the formation of unconformity-related hydrothermal vein deposits: LA-ICP-MS analyses of single fluid inclusions in fluorite from SW Germany: *Chemical Geology*, v. 575, p. 120260, doi:[10.1016/j.chemgeo.2021.120260](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120260).
- Scheffer, C., Tarantola, A., Vanderhaeghe, O., Voudouris, P., Spry, P.G., Rigaudier, T., and Photiades, A., 2019, The Lavrion Pb–Zn–Ag–Rich Vein and Breccia Detachment-Related Deposits (Greece): Involvement of Evaporated Seawater and Meteoric Fluids During Postorogenic Exhumation: *Economic Geology*, v. 114, p. 1415–1442, doi:[10.5382/econgeo.4670](https://doi.org/10.5382/econgeo.4670).
- Schettino, A., and Turco, E., 2011, Tectonic history of the western Tethys since the Late Triassic: *Geological Society of America Bulletin*, v. 123, p. 89–105, doi:[10.1130/B30064.1](https://doi.org/10.1130/B30064.1).
- Schneider, C.A., Rasband, W.S., and Eliceiri, K.W., 2012, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis: *Nature Methods*, v. 9, p. 671–675, doi:[10.1038/nmeth.2089](https://doi.org/10.1038/nmeth.2089).
- Schwinn, G., and Markl, G., 2005, REE systematics in hydrothermal fluorite: *Chemical Geology*, v. 216, p. 225–248, doi:[10.1016/j.chemgeo.2004.11.012](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.11.012).

- Schwinn, G., Wagner, T., Baatarsogt, B., and Markl, G., 2006, Quantification of mixing processes in ore-forming hydrothermal systems by combination of stable isotope and fluid inclusion analyses: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 70, p. 965–982, doi:[10.1016/j.gca.2005.10.022](https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.10.022).
- Scolari, G., 1966, Étude pétrographique de l'assise de base secondaire sur les bordures N et W du Morvan (Auxois, terre-Plaine, Nivernais) : Rapport BRGM, p. 149.
- Seal, R.R., 2006, Sulfur Isotope Geochemistry of Sulfide Minerals: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 61, p. 633–677, doi:[10.2138/rmg.2006.61.12](https://doi.org/10.2138/rmg.2006.61.12).
- Seal, R.R., Alpers, C.N., and Rye, R.O., 2000, Stable Isotope Systematics of Sulfate Minerals: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 40, p. 541–602, doi:[10.2138/rmg.2000.40.12](https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.12).
- Shannon, R.D., 1976, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides: *Acta Crystallographica Section A*, v. 32, p. 751–767, doi:[10.1107/S0567739476001551](https://doi.org/10.1107/S0567739476001551).
- Sharp, Z.D., Barnes, J.D., Fischer, T.P., and Halick, M., 2010, An experimental determination of chlorine isotope fractionation in acid systems and applications to volcanic fumaroles: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, p. 264–273, doi:[10.1016/j.gca.2009.09.032](https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.09.032).
- Shelley, D., and Bossière, G., 2000, A new model for the Hercynian Orogen of Gondwanan France and Iberia: *Journal of Structural Geology*, v. 22, p. 757–776, doi:[10.1016/S0191-8141\(00\)00007-9](https://doi.org/10.1016/S0191-8141(00)00007-9).
- Shepherd, T.J., 1981, Temperature-programmable, heating-freezing stage for microthermometric analysis of fluid inclusions: *Economic Geology*, v. 76, p. 1244–1247, doi:[10.2113/gsecongeo.76.5.1244](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.76.5.1244).
- Shepherd, T.J., and Chenery, S.R., 1995, Laser ablation ICP-MS elemental analysis of individual fluid inclusions: An evaluation study: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, p. 3997–4007, doi:[10.1016/0016-7037\(95\)00294-A](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00294-A).
- Simonetti, A., and Bell, K., 1995, Nd, Pb, and Sr isotope systematics of fluorite at the Amba Dongar carbonatite complex, India; evidence for hydrothermal and crustal fluid mixing: *Economic Geology*, v. 90, p. 2018–2027, doi:[10.2113/gsecongeo.90.7.2018](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.90.7.2018).
- Sizaret, S., 2003, *Genèse du Système Hydrothermal à Fluorine-Barytine-Fer de Chaillac, (Indre, France) [Thèse de doctorat]: Université d'Orléans, 271 p.*
- Sizaret, S., Chen, Y., Barbanson, L., Henry, B., Camps, P., and Marcoux, E., 2006, Crystallisation in flow Part I: paleo-circulation track by texture analysis and magnetic fabrics.: *Geophysical Journal International*, Oxford University Press, p. 31.
- Sizaret, S., Marcoux, E., Boyce, A., Jebrak, M., Stevenson, R., and Ellam, R., 2009, Isotopic (S, Sr, Sm/Nd, D, Pb) evidences for multiple sources in the Early Jurassic Chaillac F-Ba ore deposit (Indre, France): *Bulletin de la Société Géologique de France*, v. 180, p. 83–94, doi:[10.2113/gssgfbull.180.2.83](https://doi.org/10.2113/gssgfbull.180.2.83).
- Sizaret, S., Marcoux, E., Jebrak, M., and Touray, J.C., 2004, The Rossignol Fluorite Vein, Chaillac, France: Multiphase Hydrothermal Activity and Intravein Sedimentation: *Economic Geology*, v. 99, p. 1107–1122, doi:[10.2113/gsecongeo.99.6.1107](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.99.6.1107).
- Solé, V.A., Papillon, E., Cotte, M., Walter, Ph., and Susini, J., 2007, A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 62, p. 63–68, doi:[10.1016/j.sab.2006.12.002](https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.12.002).
- Somogyi, A., Medjoubi, K., Baranton, G., Le Roux, V., Ribbens, M., Polack, F., Philippot, P., and Samama, J.-P., 2015, Optical design and multi-length-scale scanning spectro-microscopy possibilities at the Nanoscopium beamline of Synchrotron Soleil: *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 22, p. 1118–1129, doi:[10.1107/S1600577515009364](https://doi.org/10.1107/S1600577515009364).

- Sorby, H.C., 1858, On the Microscopical, Structure of Crystals, indicating the Origin of Minerals and Rocks: *Quarterly Journal of the Geological Society*, v. 14, p. 453–500, doi:[10.1144/GSL.JGS.1858.014.01-02.44](https://doi.org/10.1144/GSL.JGS.1858.014.01-02.44).
- Soulé de Lafont, D., and Lhégu, J., 1980, Les gisements stratiformes de fluorine du Morvan (sud-est du Bassin de Paris, France), in Paris, France, v. Fascicules sur les gisements Français 2, p. 40.
- Stacey, J.S., and Kramers, J.D., 1975, Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 26, p. 207–221.
- Stampfli, G.M., and Borel, G.D., 2004, The TRANSMED Transects in Space and Time: Constraints on the Paleotectonic Evolution of the Mediterranean Domain, in Cavazza, W., Roure, F., Spakman, W., Stampfli, G.M., and Ziegler, P.A. eds., *The TRANSMED Atlas. The Mediterranean Region from Crust to Mantle: Geological and Geophysical Framework of the Mediterranean and the Surrounding Areas*, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, p. 53–80, doi:[10.1007/978-3-642-18919-7\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-642-18919-7_3).
- Staide, S., Göb, S., Pfaff, K., Ströbele, F., Premo, W.R., and Markl, G., 2011, Deciphering fluid sources of hydrothermal systems: A combined Sr- and S-isotope study on barite (Schwarzwald, SW Germany): *Chemical Geology*, v. 286, p. 1–20, doi:[10.1016/j.chemgeo.2011.04.009](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.04.009).
- Staide, S., Werner, W., Mordhorst, T., Wemmer, K., Jacob, D.E., and Markl, G., 2012, Multi-stage Ag–Bi–Co–Ni–U and Cu–Bi vein mineralization at Wittichen, Schwarzwald, SW Germany: geological setting, ore mineralogy, and fluid evolution: *Mineralium Deposita*, v. 47, p. 251–276, doi:[10.1007/s00126-011-0365-4](https://doi.org/10.1007/s00126-011-0365-4).
- Steele-MacInnis, M., Bodnar, R.J., and Naden, J., 2011, Numerical model to determine the composition of H<sub>2</sub>O–NaCl–CaCl<sub>2</sub> fluid inclusions based on microthermometric and microanalytical data: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 75, p. 21–40, doi:[10.1016/j.gca.2010.10.002](https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.10.002).
- Steele-MacInnis, M., Lecumberri-Sanchez, P., and Bodnar, R.J., 2012, HokieFlincs\_H<sub>2</sub>O–NaCl: A Microsoft Excel spreadsheet for interpreting microthermometric data from fluid inclusions based on the PVTX properties of H<sub>2</sub>O–NaCl: *Computers & Geosciences*, v. 49, p. 334–337, doi:[10.1016/j.cageo.2012.01.022](https://doi.org/10.1016/j.cageo.2012.01.022).
- Steele-MacInnis, M., Ridley, J., Lecumberri-Sanchez, P., Schlegel, T.U., and Heinrich, C.A., 2016, Application of low-temperature microthermometric data for interpreting multicomponent fluid inclusion compositions: *Earth-Science Reviews*, v. 159, p. 14–35, doi:[10.1016/j.earscirev.2016.04.011](https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.04.011).
- Stein, H.J., Markey, R.J., Morgan, J.W., Hannah, J.L., and Schersten, A., 2001, The remarkable Re–Os chronometer in molybdenite: how and why it works: *Terra Nova*, v. 13, p. 479–486, doi:[10.1046/j.1365-3121.2001.00395.x](https://doi.org/10.1046/j.1365-3121.2001.00395.x).
- Sterner, S.M., and Bodnar, R.J., 1984, Synthetic fluid inclusions in natural quartz I. Compositional types synthesized and applications to experimental geochemistry: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 48, p. 2659–2668, doi:[10.1016/0016-7037\(84\)90314-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90314-4).
- Stober, I., and Bucher, K., 2004, Fluid sinks within the earth's crust: *Geofluids*, v. 4, p. 143–151, doi:[10.1111/j.1468-8115.2004.00078.x](https://doi.org/10.1111/j.1468-8115.2004.00078.x).
- Strauss, H., 1997, The isotopic composition of sedimentary sulfur through time: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 132, p. 97–118, doi:[10.1016/S0031-0182\(97\)00067-9](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(97)00067-9).
- Strong, D.F., Fryer, B.J., and Kerrich, R., 1984, Genesis of the St. Lawrence fluor spar deposits as indicated by fluid inclusion, rare earth element, and isotopic data: *Economic Geology*, v. 79, p. 1142–1158, doi:[10.2113/gsecongeo.79.5.1142](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.79.5.1142).
- Strübel, G., 1965, Quantitative Untersuchungen über die hydrothermale Löslichkeit von Flußspat (CaF<sub>2</sub>): *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, v. 1965, p. 83–95.

- Strübel, G., and Schaefer, B., 1979, Experimentelle untersuchungen zur hydrothermalen löslichkeit von fluorite im system  $\text{CaF}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ , in *Geochemie der Lagerstättenbildung und-prospektion*, Karlsruhe.
- Strutt, R.J., 1905, On the radio-active minerals: Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, v. 76, p. 88–101.
- Strzeczynski, P., Lenoir, L., Bessin, P., and Bouat, L., 2020, Brittle tectonics and fluids overpressure during the early stage of the Bay of Biscay opening in the Jard-sur-Mer area, (northern Aquitaine Basin, France): *BSGF - Earth Sciences Bulletin*, v. 191, p. 38, doi:[10.1051/bsgf/2020025](https://doi.org/10.1051/bsgf/2020025).
- Subías, I., Fanlo, I., and Billström, K., 2015, Ore-forming timing of polymetallic-fluorite low temperature veins from Central Pyrenees: A Pb, Nd and Sr isotope perspective: *Ore Geology Reviews*, v. 70, p. 241–251, doi:[10.1016/j.oregeorev.2015.04.013](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.04.013).
- Supply, J.-P., 1985, *Géochronologie U-Pb des granites du Morvan et de leurs minéralisations uranifères associées* [Thèse de doctorat] : Université de Montpellier, 146 p.
- Sverjensky, D.A., 1984, Oil field brines as ore-forming solutions: *Economic Geology*, v. 79, p. 23–37, doi:[10.2113/gsecongeo.79.1.23](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.79.1.23).
- Sylvester, P.J., 2008, Chapter 5: Matrix effects in laser ablation-ICP-MS: p. 67–78.
- Symons, D.T.A., 1994, Paleomagnetism and the Late Jurassic genesis of the Illinois-Kentucky fluorspar deposits: *Economic Geology*, v. 89, p. 438–449, doi:[10.2113/gsecongeo.89.3.438](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.89.3.438).
- Symons, D.T.A., Kawasaki, K., Tornos, F., Velasco, F., and Rosales, I., 2017, Temporal constraints on genesis of the Caravia-Berbes fluorite deposits of Asturias, Spain, from paleomagnetism: *Ore Geology Reviews*, v. 80, p. 754–766, doi:[10.1016/j.oregeorev.2016.08.020](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.08.020).

## T

---

- Tagami, T., 2005, Fundamentals of Fission-Track Thermochronology: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 58, p. 19–47, doi:[10.2138/rmg.2005.58.2](https://doi.org/10.2138/rmg.2005.58.2).
- Tardy, Y., and Fontes, J.C., 1982, Origine marine des éléments constituant les barytines de la région de Chaillac (Indre, France). Relation probable entre transgressions et circulations convectives d'eau de mer dans les massifs granitiques : *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, p. 219–224.
- Taylor, H.P., 1974, The Application of Oxygen and Hydrogen Isotope Studies to Problems of Hydrothermal, Alteration and Ore Deposition: *Economic Geology*, v. 69, p. 843–883.
- Taylor, J. Welch., and Grimsrud, E.P., 1969, Chlorine isotopic ratios by negative ion mass spectrometry: *Analytical Chemistry*, v. 41, p. 805–810, doi:[10.1021/ac60275a002](https://doi.org/10.1021/ac60275a002).
- Thierry, J., and Barrier, E., 2000, Late Sinemurian, middle Toarcian, middle Callovian, early Kimmeridgian, early Tithonian.: *CCGM/CGMW Atlas Peri-Tethys, Paleogeographical Maps - Explanatory Notes*.
- Thiry, M. et al., 2006, Continental France and Belgium during the early Cretaceous: paleoweatherings and paleolandforms: *Bull. Soc. géol. Fr.*, p. 155–175.
- Thomas, R., and Tischendorf, G., 1988, Variscan to late-Variscan magmatism and metallogenesis in the Erzgebirge: temperature – time – salinity modelling.: *Zeitschrift für Geologische Wissenschaften*, v. 16, p. 557–559.

- Thompson, T.G., and Taylor, H.J., 1933, Determination and Occurrence of Fluorides in Sea Water: Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, v. 5, p. 87–89, doi:[10.1021/ac50082a006](https://doi.org/10.1021/ac50082a006).
- Timar-Geng, Z., Fügenschuh, B., Wetzell, A., and Dresmann, H., 2006, Low-temperature thermochronology of the flanks of the southern Upper Rhine Graben: International Journal of Earth Sciences, v. 95, p. 685–702, doi:[10.1007/s00531-005-0059-1](https://doi.org/10.1007/s00531-005-0059-1).
- Tonani, F.B., 1980, Some Remarks on the Application of Geochemical Techniques in geothermal exploration, in Strub, A.S. and Ungemach, P. eds., Advances in European Geothermal Research, Dordrecht, Springer Netherlands, p. 428–443, doi:[10.1007/978-94-009-9059-3\\_38](https://doi.org/10.1007/978-94-009-9059-3_38).
- Tornos, F., Casquet, C., Locutura, J., and Collado, R., 1991, Fluid inclusion and geochemical evidence for fluid mixing in the genesis of Ba-F (Pb-Zn) lodes of the Spanish Central System: Mineralogical Magazine, v. 55, p. 225–234, doi:[10.1180/minmag.1991.055.379.11](https://doi.org/10.1180/minmag.1991.055.379.11).
- Tremolieres, P., 1981, Mécanismes de la déformation en zones de plate-forme: méthode et application au bassin de Paris. Deuxième partie: Revue de l'Institut Français du Pétrole, v. 36, p. 579–593.
- Trinkler, M., Monecke, T., and Thomas, R., 2005, Constraints on the genesis of yellow fluorite in hydrothermal barite-fluorite veins of the Erzgebirge, Eastern Germany: Evidence from optical absorption spectroscopy, rare earth element data, and fluid inclusion investigations: The Canadian Mineralogist, v. 43, p. 883–898, doi:[10.2113/gscanmin.43.3.883](https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.3.883).
- Tritlla, J., Levresse, G., Corona-Esquivel, R., Banks, D., Lamadrid, H., and Bourdet, J., 2006, Depósitos de Pb-Zn-Cu-Ba-F-Sr epigenéticos estratoligados en series sedimentarias en relación con salmueras de cuenca: depósitos de tipo "Mississippi Valley" (MVT) y similares en México: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, v. 58, p. 103–139, doi:[10.18268/BSGM2006v58n1a4](https://doi.org/10.18268/BSGM2006v58n1a4).
- Tresdell, A.H., 1976, Geochemical techniques in exploration, summary of section III., in San Francisco, California, USA, Proceedings: Second United Nations Symposium on the Development and Use of Geothermal Resources, v. 1, p. 53–79.

## U

---

- Uchamejshvili, N., Malinin, S.D., and Khitarov, N.I., 1966, Solubility of barite in concentrated chloride solutions of some metals at elevated temperatures in relation to problems of the genesis of barite deposits.: Geochem. International, v. 3, p. 951–963.
- Uriarte Goti, J.A., 1997, Maturité thermique des sédiments de la bordure sud-est du Bassin de Paris [Thèse de doctorat]: Université de Genève, 158 p., doi :[10.13097/archive-ouverte/unige:98446](https://doi.org/10.13097/archive-ouverte/unige:98446).
- Utrilla, R., Pierre, C., Orti, F., and Pueyo, J.J., 1992, Oxygen and sulphur isotope compositions as indicators of the origin of Mesozoic and Cenozoic evaporites from Spain: Chemical Geology, v. 102, p. 229–244, doi:[10.1016/0009-2541\(92\)90158-2](https://doi.org/10.1016/0009-2541(92)90158-2).

## V

---

- Valette, C.-O., 1983, Karsts et filons à fluorine dans le faisceau synclinal du Morvan: le gisement d'Argentolle(Saône-et-Loire, France) [Thèse de doctorat]: Université d'Orléans, 299 p.
- Van Grieken, R.E., and Markowicz, A.A., 2001, Handbook of X-Ray Spectrometry: Practical spectroscopy series, v. 29, 984 p.

- Van Hinsberg, V.J., Migdisov, A.A., and Williams-Jones, A.E., 2010, Reading the mineral record of fluid composition from element partitioning: *Geology*, v. 38, p. 847–850, doi:[10.1130/G31112.1](https://doi.org/10.1130/G31112.1).
- Van Hinsbergen, D.J.J., Torsvik, T.H., Schmid, S.M., Mañenco, L.C., Maffione, M., Vissers, R.L.M., Gürer, D., and Spakman, W., 2020, Orogenic architecture of the Mediterranean region and kinematic reconstruction of its tectonic evolution since the Triassic: *Gondwana Research*, v. 81, p. 79–229, doi:[10.1016/j.gr.2019.07.009](https://doi.org/10.1016/j.gr.2019.07.009).
- Vanko, D.A., Bodnar, R.J., and Sterner, M., 1988, Synthetic fluid inclusions: VIII. Vapor-saturated halite solubility in part of the system NaCl- CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, with application to fluid inclusions from oceanic hydrothermal systems: *Geochemica and Cosmochemica Acta*, v. 52, p. 2451–2456.
- Vermeesch, P., 2018, IsoplotR: A free and open toolbox for geochronology: *Geoscience Frontiers*, v. 9, p. 1479–1493, doi:[10.1016/j.gsf.2018.04.001](https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.04.001).
- Vialette, Y., 1961, Age absolu du granite viséen de Gien-sur-Cure (Nièvre) dans le Massif Central français : *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, v. 252, p. 4018–4019.
- Vialette, Y., 1973, Age des granites du Massif Central : *Bulletin de la Société Géologique de France*, v. S7-XV, p. 260–270, doi:[10.2113/gssgfbull.S7-XV.3-4.260](https://doi.org/10.2113/gssgfbull.S7-XV.3-4.260).
- Virolle, M., Brigaud, B., Beaufort, D., Patrier, P., Abdelrahman, E., Thomas, H., Portier, E., Samson, Y., Bourillot, R., and Féliès, H., 2022, Authigenic berthierine and incipient chloritization in shallowly buried sandstone reservoirs: Key role of the source-to-sink context: *GSA Bulletin*, v. 134, p. 739–761, doi:[10.1130/B35865.1](https://doi.org/10.1130/B35865.1).
- Vochten, R., Esmans, E., and Vermeersch, W., 1977, Study of the solid and gaseous inclusions in the fluorites from Wölsendorf (Bavaria, F.R. of Germany) and Margnac (Haute Vienne, France) by microprobe and mass spectrometry: *Chemical Geology*, v. 20, p. 253–263.
- Vogel, A.I., 1951, *A textbook of quantitative inorganic analysis, theory and practice.*: Longmans, Green.
- Volfinger, M., Ramboz, C., Aissa, M., and Choï, C., 1997, Some practical aspects of the quantitative analysis of fluid inclusion by the pixe method, *in* XIV ECROFI: European current research on fluid inclusions (Nancy, July 1-4, 1997, abstracts) p. 344–345.

## W

- Wagner, G.A., 1990, Apatite fission-track dating of the crystalline basement of middle Europe: Concepts and results: *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, v. 17, p. 277–282, doi:[10.1016/1359-0189\(90\)90047-2](https://doi.org/10.1016/1359-0189(90)90047-2).
- Wagner, T., and Van den Haute, P., 1992, *Fission-Track Dating Method*.
- Walter, B.F., Burisch, M., Fusswinkel, T., Marks, M.A.W., Steele-MacInnis, M., Wälle, M., Apukhtina, O.B., and Markl, G., 2018a, Multi-reservoir fluid mixing processes in rift-related hydrothermal veins, Schwarzwald, SW-Germany: *Journal of Geochemical Exploration*, v. 186, p. 158–186, doi:[10.1016/j.gexplo.2017.12.004](https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.12.004).
- Walter, B.F., Burisch, M., Marks, M.A.W., and Markl, G., 2017, Major element compositions of fluid inclusions from hydrothermal vein-type deposits record eroded sedimentary units in the Schwarzwald district, SW Germany: *Mineralium Deposita*, v. 52, p. 1191–1204, doi:[10.1007/s00126-017-0719-7](https://doi.org/10.1007/s00126-017-0719-7).
- Walter, A.V., Flicoteaux, R., Parron, C., Loubet, M., and Nahon, 1995, Rare-earth elements and isotopes (Sr, Nd, O, C) in minerals from the Juqiti carbonatite (Brazil): tracers of a multistage evolution: *Chemical Geology*, v. 120, p. 27–44.

- Walter, B.F., Gerdes, A., Kleinhans, I.C., Dunkl, I., von Eynatten, H., Kreissl, S., and Markl, G., 2018b, The connection between hydrothermal fluids, mineralization, tectonics and magmatism in a continental rift setting: Fluorite Sm-Nd and hematite and carbonates U-Pb geochronology from the Rhinegraben in SW Germany: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 240, p. 158–186, doi:[10.1016/j.gca.2018.08.012](https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.08.012).
- Wang, J., Hao, J., Wang, Q., Jin, Y., Li, F., Liu, B., Li, Q., Liu, B., and Cui, Q., 2011, Pressure-induced structural transition in CaF<sub>2</sub> nanocrystals: *physica status solidi (b)*, v. 248, p. 1115–1118.
- Weill, D.F., and Drake, M.J., 1973, Europium Anomaly in Plagioclase Feldspar: Experimental Results and Semiquantitative Model: *Science*, v. 180, p. 1059–1060, doi:[10.1126/science.180.4090.1059](https://doi.org/10.1126/science.180.4090.1059).
- Werre Jr, R.W., Bodnar, R.J., Bethke, P.M., and Barton, P.B., 1979, A novel gas-flow fluid inclusion heating/freezing stage., in *Geological Society of America Abstracts with Programs*, v. 11, no. 7, p. 539.
- White, D.E., 1974, Diverse Origins of Hydrothermal Ore Fluids: *Economic Geology*, v. 69, p. 954–973, doi:[10.2113/gsecongeo.69.6.954](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.69.6.954).
- Whittaker, E.J.W., and Muntus, R., 1970, Ionic radii for use in geochemistry: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 34, p. 945–956, doi:[10.1016/0016-7037\(70\)90077-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(70)90077-3).
- Wilkinson, J.J., Stoffell, B., Wilkinson, C.C., Jeffries, T.E., and Appold, M.S., 2009, Anomalously Metal-Rich Fluids Form Hydrothermal Ore Deposits: *Science*, v. 323, p. 764–767, doi:[10.1126/science.1164436](https://doi.org/10.1126/science.1164436).
- Willner, A.P., Massonne, H.-J., and Krohe, A., 1991, Tectono-thermal evolution of a part of a Variscan magmatic arc: The Odenwald in the Mid-German Crystalline Rise: *Geologische Rundschau*, v. 80, p. 369–389, doi:[10.1007/BF01829372](https://doi.org/10.1007/BF01829372).
- Wiltshcko, D.V., Lambert, G.R., and Lamb, W., 2009, Conditions during syntectonic vein formation in the footwall of the Absaroka Thrust Fault, Idaho–Wyoming–Utah fold and thrust belt: *Journal of Structural Geology*, v. 31, p. 1039–1057, doi:[10.1016/j.jsg.2009.03.009](https://doi.org/10.1016/j.jsg.2009.03.009).
- Wolff, R., 2016, Fluorite (U-Th-Sm)/He thermochronology [Thèse de doctorat]: Georg-August-University Göttingen, doi:[10.53846/goediss-5705](https://doi.org/10.53846/goediss-5705).
- Wolff, R., Dunkl, I., Kempe, U., and von Eynatten, H., 2015, The Age of the Latest Thermal Overprint of Tin and Polymetallic Deposits in the Erzgebirge, Germany: Constraints from Fluorite (U-Th-Sm)/He Thermochronology: *Economic Geology*, v. 110, p. 2025–2040, doi:[10.2113/econgeo.110.8.2025](https://doi.org/10.2113/econgeo.110.8.2025).
- Wolff, R., Dunkl, I., Kempe, U., Stockli, D., Wiedenbeck, M., and von Eynatten, H., 2016, Variable helium diffusion characteristics in fluorite: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 188, p. 21–34, doi:[10.1016/j.gca.2016.05.029](https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.05.029).
- Wood, S.A., 1990, The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: *Chemical Geology*, v. 82, p. 159–186, doi:[10.1016/0009-2541\(90\)90080-Q](https://doi.org/10.1016/0009-2541(90)90080-Q).
- Woodhead, J.D., Horstwood, M.S.A., and Cottle, J.M., 2016, Advances in Isotope Ratio Determination by LA-ICP-MS: *Elements*, v. 12, p. 317–322, doi:[10.2113/gselements.12.5.317](https://doi.org/10.2113/gselements.12.5.317).
- Worden, R.H., and Matray, J.-M., 1995, Cross formational flow in the Paris Basin: *Basin Research*, v. 7, p. 53–66, doi:[10.1111/j.1365-2117.1995.tb00095.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-2117.1995.tb00095.x).
- Worden, R.H., Smalley, P.C., and Oxtoby, N.H., 1995, Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140 C: *Aapg Bulletin*, v. 79, p. 854–863.
- Wu, Y.-F., Fougereuse, D., Evans, K., Reddy, S.M., Saxey, D.W., Guagliardo, P., and Li, J.-W., 2019, Gold, arsenic, and copper zoning in pyrite: A record of fluid chemistry and growth kinetics: *Geology*, v. 47, p. 641–644, doi:[10.1130/G46114.1](https://doi.org/10.1130/G46114.1).

---

Wyns, R., Quesnel, F., Simon-Coinçon, R., Guillocheau, F., and Lacquement, F., 2003, Major weathering in France related to lithospheric deformation: *Géologie de la France*, (1), p. 79-87.

## X

---

Xing, Y., Etschmann, B., Liu, W., Mei, Y., Shvarov, Y., Testemale, D., Tomkins, A., and Brugger, J., 2019, The role of fluorine in hydrothermal mobilization and transportation of Fe, U and REE and the formation of IOCG deposits: *Chemical Geology*, v. 504, p. 158–176, doi:[10.1016/j.chemgeo.2018.11.008](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.11.008).

Yaman, S., and Guilhaumou, N., 1980, Analyse thermo-optique des inclusions aqueuses des fluorines du Rossignol, de la Charbonnière et du Châtenet: *Mém. BRGM*, v. 104, p. 344–374.

Yanatieva, O.K., 1946, Polythermal solubilities in the systems  $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  and  $\text{CaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ : *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, v. 19, p. 709–722.

## Y

---

Yardley, B.W.D., 2005, Metal concentrations in crustal fluids and their relationship to ore formation: *Economic Geology*, v. 100, p. 613–632, doi:[doi.org/10.2113/gsecongeo.100.4.613](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.100.4.613).

## Z

---

Zhang, W., Guan, P., Jian, X., Feng, F., and Zou, C., 2014, In situ geochemistry of Lower Paleozoic dolomites in the northwestern Tarim basin: Implications for the nature, origin, and evolution of diagenetic fluids: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 15, p. 2744–2764, doi:[10.1002/2013GC005194](https://doi.org/10.1002/2013GC005194).

Zhang, J., and Nozaki, Y., 1996, Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basins of the western South Pacific Ocean: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, p. 4631–4644, doi:[10.1016/S0016-7037\(96\)00276-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00276-1).

Zhang, W., Zhou, L., Tang, H., Li, H., Song, W., and Chen, Z., 2015, Modeling geochemical factors controlling fluoride concentration in groundwater: *Arabian Journal of Geosciences*, v. 8, p. 9133–9147, doi:[10.1007/s12517-015-1933-1](https://doi.org/10.1007/s12517-015-1933-1).

Zheng, Y.-F., 1999, Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals.: *Geochemical Journal*, v. 33, p. 109–126, doi:[10.2343/geochemj.33.109](https://doi.org/10.2343/geochemj.33.109).

Ziegler, P.A., 1990, *Geological atlas of western and central Europe*: Geological Society Publishing House, v. 1.

Ziegler, P.A., and Dèzes, P., 2006, *Crustal evolution of Western and Central Europe*: Geological Society, London, *Memoirs*, v. 32, p. 43–56, doi:[10.1144/GSL.MEM.2006.032.01.03](https://doi.org/10.1144/GSL.MEM.2006.032.01.03).

Ziegler, J.F., Ziegler, M.D., and Biersack, J.P., 2010, SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010): *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 268, p. 1818–1823, doi:[10.1016/j.nimb.2010.02.091](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.091).

Zou, H., Li, M., Santosh, M., Zheng, D., Cao, H., Jiang, X.-W., Chen, H.-F., and Li, Z., 2022, Fault-controlled carbonate-hosted barite-fluorite mineral systems: The Shuanghe deposit, Yangtze Block, South China: *Gondwana Research*, v. 101, p. 26–43, doi:[10.1016/j.gr.2021.07.020](https://doi.org/10.1016/j.gr.2021.07.020).





# **Annexes**







**Annexe 1 : Article 1 :**  
**Supplementary Data**





Supplement of *Geochronology*, 3, 199–227, 2021  
<https://doi.org/10.5194/gchron-3-199-2021-supplement>  
 © Author(s) 2021. CC BY 4.0 License.



## Supplement of

# Uranium incorporation in fluorite and exploration of U–Pb dating

Louise Lenoir et al.

Correspondence to: Louise Lenoir (louise.lenoir@universite-paris-saclay.fr)

- gchron-3-199-2021-supplement-title-page.pdf
- Suppdata-Lenoiretal.,2021.xlsx

The copyright of individual parts of the supplement might differ from the article licence.

## Primary reference material – WC1

Table of U-Pb data for primary reference material (WC-1). Each individual spot analysis for WC-1 is given with  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratios corrected from the baseline and their standard error ( $2\sigma$ ).

Session	Samples	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$	$2\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$2\sigma$
20191219	WC1 1	35.6624	3.0020	0.1271	0.0095
	WC1 2	31.2292	3.2422	0.1544	0.0137
	WC1 3	30.1383	3.7843	0.1754	0.0100
	WC1 4	35.8230	3.1362	0.1218	0.0098
	WC1 5	34.2536	3.4830	0.1553	0.0113
	WC1 6	31.8379	3.9283	0.1501	0.0168
	WC1 7	34.1245	3.2009	0.1606	0.0164
	WC1 8	38.2562	4.3248	0.1281	0.0127
	WC1 9	34.3525	3.9409	0.1305	0.0089
	WC1 10	35.1061	4.8680	0.1106	0.0099
	WC1 11	28.8993	2.2669	0.2298	0.0177
	WC1 12	32.4038	3.9165	0.1491	0.0093
	WC1 15	33.3221	3.6934	0.1541	0.0099

WC1 16	33.7546	3.6285	0.1468	0.0085
WC1 17	33.1483	3.2473	0.1562	0.0205
WC1 18	33.9399	3.2020	0.1253	0.0099
WC1 19	33.1784	2.7455	0.1269	0.0137
WC1 20	33.9242	3.2792	0.1314	0.0096
WC1 21	31.8660	3.6662	0.1586	0.0100
WC1 23	32.4735	3.5152	0.1295	0.0100
WC1 24	33.9253	3.7894	0.1494	0.0125
WC1 25	35.0402	2.8813	0.1212	0.0064
WC1 26	33.5716	3.0517	0.1285	0.0085

Tableau S1.1 : Table of U-Pb data for primary reference material (WC-1). Individual spot analysis for Duff Brown are given with  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratios corrected from the baseline and their standard error (2s). See full-text for Tera- Wasserburg diagrams of Duff-Brown.

Session	Samples	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$	2 $\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2 $\sigma$
20191220	WC1 1	36.8803	3.1306	0.1150	0.0129
	WC1 2	38.2454	4.0184	0.0786	0.0060
	WC1 3	35.6748	4.5831	0.1523	0.0087
	WC1 4	38.1142	3.6922	0.0960	0.0085
	WC1 5	34.3998	4.2792	0.1596	0.0153
	WC1 6	37.8250	3.4138	0.1018	0.0078
	WC1 7	38.5023	3.3684	0.1048	0.0063
	WC1 8	40.4717	3.4257	0.0864	0.0086
	WC1 9	39.5837	2.9886	0.0951	0.0097
	WC1 10	38.8828	5.2778	0.1231	0.0083
	WC1 11	39.2387	3.8240	0.1428	0.0106
	WC1 12	37.2702	3.8070	0.1529	0.0101
	WC1 13	37.2174	3.1758	0.1733	0.0118
	WC1 14	41.7719	5.4353	0.1181	0.0064
	WC1 15	39.5072	4.4649	0.1049	0.0097
	WC1 16	37.3917	3.9016	0.1386	0.0092
	WC1 19	39.3771	4.2429	0.1162	0.0092
	WC1 20	37.5151	4.5783	0.1362	0.0111
	WC1 21	38.3258	4.4168	0.1107	0.0080
	WC1 22	38.5041	4.4807	0.1172	0.0087
	WC1 23	38.9936	3.2477	0.1483	0.0103
	WC1 24	39.3333	3.4680	0.1370	0.0105
	WC1 25	40.0484	3.5300	0.1140	0.0077
	WC1 26	37.4177	4.2288	0.1585	0.0129

WC1 27	38.8043	4.7856	0.1157	0.0085
WC1 28	38.0982	4.3584	0.1086	0.0084
WC1 29	37.8930	3.4310	0.1101	0.0082
WC1 30	43.5496	2.4282	0.1176	0.0170
WC1 31	37.1502	4.1924	0.1141	0.0107
WC1 32	38.2938	3.2709	0.1298	0.0090
WC1 33	37.8719	4.0732	0.1569	0.0146
WC1 34	37.3744	5.4804	0.1162	0.0156
WC1 36	39.4642	3.7453	0.0989	0.0084
WC1 37	37.4354	3.3381	0.1344	0.0095
WC1 38	40.7014	4.0056	0.0956	0.0095
WC1 39	38.1058	4.0966	0.1269	0.0181
WC1 40	38.2426	2.1808	0.1449	0.0211
WC1 41	44.2683	3.4918	0.1011	0.0103
WC1 42	41.1658	3.5808	0.1134	0.0095

Tableau S1.2 : Table of U-Pb data for primary reference material (WC-1). Individual spot analysis for Duff Brown are given with  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratios corrected from the baseline and their standard error (2s). See full-text for Tera-Wasserburg diagrams of Duff-Brown.

### Secondary reference material – Duff Brown

Table of U-Pb data for secondary reference material (Duff Brown). Each individual spot analysis for Duff Brown is given with  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratios corrected from the baseline and their standard error (2s). See full-text for Tera-Wasserburg diagrams of samples.

Session	Samples	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$	2 $\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2 $\sigma$
20191219	DB 1	69.503646	6.9679	0.406679806	0.019403564
	DB 2	66.75977763	6.1093	0.42203781	0.022691683
	DB 3	37.50852169	2.5157	0.576110569	0.026373001
	DB 4	80.76792349	7.4509	0.398200126	0.029327992
	DB 5	85.85060658	6.5239	0.343197013	0.017066955
	DB 6	75.0058453	5.7804	0.382763951	0.017633788
	DB 7	6.438044773	0.5980	0.69594067	0.015721049
	DB 8	43.9680249	3.7253	0.548373151	0.026895313
	DB 9	14.45961996	1.7820	0.653712566	0.01962642
	DB 10	81.22312891	7.2782	0.365475861	0.015428456
	DB 11	8.610310682	0.6008	0.673070357	0.021996418
	DB 12	70.56035853	5.1771	0.415908374	0.019218156

DB 13	85.75054636	7.0418	0.363946526	0.015539626
DB 14	8.456911138	0.9719	0.67828155	0.022655664
DB 15	40.39731471	4.8501	0.546828964	0.02969467
DB 16	55.54249121	3.4206	0.474245955	0.018527804
DB 17	75.73825322	7.0144	0.387025998	0.024740288
DB 18	22.29599647	1.7319	0.628449151	0.017647947
DB 19	67.60457277	5.5630	0.408249108	0.021669525
DB 20	44.69578097	6.4562	0.522426251	0.020630043
DB 21	32.89585047	3.0746	0.603722409	0.03252143
DB 22	59.54410311	4.6713	0.444902661	0.020770109
DB 23	91.11982338	6.7479	0.328288574	0.019727755
DB 24	87.1300989	6.8539	0.348568463	0.011765745
DB 37	94.29798267	3.0568	0.313646208	0.013300316
DB 38	94.38105045	3.1667	0.301189264	0.011487781
DB 39	61.69982201	4.1877	0.432121414	0.023289361
DB 44	50.46331812	3.4782	0.463071339	0.038545453
DB 45	11.39411083	1.8826	0.620367148	0.037140302
DB 46	0.609714543	0.0556	0.717368799	0.017701187
DB 48	76.959162	2.6371	0.365387088	0.013418314
DB 49	83.74019369	5.4201	0.351426316	0.02600762
DB 50	90.43070857	4.2221	0.32265635	0.013774602
DB 51	86.75658088	2.7863	0.329627425	0.016310161
DB 52	92.42807224	3.1248	0.313034554	0.014409121
DB 53	64.50885833	8.9805	0.430541197	0.044503869
DB 54	74.30229903	4.6771	0.422533093	0.027127455
DB 55	80.44446267	1.9571	0.373846798	0.01528733

Tableau S1.3 : Table of U-Pb data for secondary reference material (Duff Brown). Individual spot analysis for Duff Brown are given with  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratios corrected from the baseline and their standard error (2s). See full-text for Tera- Wasserburg diagrams of Duff-Brown.

Session	Samples	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$	2 $\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2 $\sigma$
20191220	DB 1	96.3896886	5.9969	0.337071769	0.015473176
	DB 2	98.39778295	11.1831	0.308212448	0.015596318
	DB 3	95.72793761	9.2230	0.307736192	0.013849285
	DB 4	84.42247876	9.1221	0.382515419	0.015184596
	DB 5	101.3709827	9.5660	0.310193768	0.013699866
	DB 6	56.81568923	5.5207	0.469583851	0.020798672
	DB 7	98.06513873	10.5626	0.314780056	0.012381585

DB 8	100.3081855	9.2439	0.30877867	0.013656176
DB 9	104.0429673	11.0233	0.297679781	0.017632277
DB 10	78.36145329	5.3254	0.3962358	0.023184828
DB 11	93.76371794	7.5134	0.341510973	0.012808851
DB 12	103.8228898	9.7380	0.306118106	0.015357385
DB 13	22.38138549	2.7247	0.636003709	0.021996425
DB 14	100.3923392	8.3964	0.329721747	0.011586858
DB 15	108.3882834	8.2274	0.283107019	0.009389635
DB 16	48.94787391	5.1059	0.51159202	0.025459951
DB 17	102.5086315	9.3940	0.323839266	0.015234993
DB 18	106.729851	8.4097	0.288845179	0.010490885
DB 19	97.56622651	8.0143	0.339240064	0.020624452
DB 20	68.99987256	7.3887	0.426850053	0.021765668
DB 21	104.6906568	8.4421	0.272492582	0.012292312
DB 22	99.62095415	9.6691	0.333811943	0.013529451
DB 23	99.71284675	10.7307	0.328445242	0.017786319
DB 24	110.6903037	7.6597	0.307425652	0.015076816
DB 25	107.0917355	5.9665	0.299406399	0.00803305
DB 26	101.7379675	9.4114	0.315206527	0.01652942
DB 27	86.89733218	6.8163	0.359058261	0.030697689
DB 28	69.75853622	7.0612	0.436905002	0.021435567
DB 29	45.61205176	5.0069	0.540333425	0.03612953
DB 30	89.98506526	8.5499	0.354104184	0.021322747
DB 31	107.4927613	7.9986	0.314538198	0.019382572
DB 32	109.9428229	12.8264	0.284095911	0.013359849
DB 33	103.4760992	6.6750	0.31555213	0.014462705
DB 34	114.6099308	8.8726	0.259869756	0.012196824
DB 35	106.327558	9.4782	0.294342209	0.014868455
DB 36	98.48387703	11.3261	0.308659492	0.014385249
DB 37	101.0400386	8.9414	0.314029563	0.022371814
DB 38	113.4519344	8.8192	0.279453584	0.014998793
DB 39	99.87053725	11.4135	0.311978226	0.01431016
DB 40	61.47249413	5.8057	0.452100086	0.016652661
DB 41	107.1914854	9.6652	0.292503403	0.015815521
DB 42	108.1440521	7.9810	0.317501659	0.013625785

Tableau S1.4: Table of U-Pb data for secondary reference material (Duff Brown). Individual spot analysis for Duff Brown are given with  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratios corrected from the baseline and their standard error (2s). See full-text for Tera- Wasserburg diagrams of Duff-Brown.

## Secondary reference material – AUG-B6

Table of U-Pb data for secondary reference material (AUG-B6). Each individual spot analysis for AUG-B6 is given with  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratios corrected from the baseline and their standard error (2s). See full-text for Tera-Wasserburg diagrams of samples.

Session	Samples	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$	2 $\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2 $\sigma$
20191219	B6 1	110.0877205	15.9282	0.542995586	0.068221285
	B6 2	82.63836225	11.4706	0.476137819	0.067542115
	B6 5	127.8752035	13.5017	0.402788362	0.03776805
	B6 8	190.1299691	13.9111	0.186213569	0.021766051
	B6 9	103.2868002	15.6327	0.505070037	0.065179179
	B6 11	247.9912272	20.2142	0.095622614	0.015328772
	B6 12	134.7687796	12.3413	0.412835263	0.033037635
	B6 14	179.4308145	23.2488	0.238068251	0.037913859
	B6 15	139.0134874	21.1442	0.421351631	0.078898432
	B6 17	179.4037266	17.1486	0.20399929	0.025354596
	B6 21	213.8444381	32.9326	0.0713014	0.0117024
	B6 22	174.6553681	13.1243	0.24447377	0.023873613
	B6 23	132.168334	25.0399	0.318353918	0.053423828
	B6 39	111.4968159	14.7348	0.414003839	0.054382026
	B6 40	85.29130943	10.6343	0.46039562	0.045003604
	B6 43	92.47845708	10.1535	0.50642255	0.058823615
	B6 44	219.9568937	8.9331	0.094147723	0.016760568
	B6 45	240.7645099	6.1446	0.058553951	0.006265205
	B6 46	217.6769449	14.6331	0.065909017	0.008190798
	B6 49	167.5048714	21.2677	0.186727544	0.03590773
B6 55	234.2292443	7.0126	0.062118256	0.012051158	

Tableau S1.5 : Table of U-Pb data for secondary reference material (Duff Brown). Individual spot analysis for Duff Brown are given with  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratios corrected from the baseline and their standard error (2s). See full-text for Tera- Wasserburg diagrams of Duff-Brown.

Session	Samples	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$	2 $\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2 $\sigma$
20191220	B6 1	208.2784769	22.1284	0.08521667	0.015524333
	B6 2	140.4355963	13.8237	0.337092821	0.030582634
	B6 3	165.0416245	23.6224	0.299018946	0.053419766
	B6 5	140.5896456	12.9478	0.471289432	0.053723061

B6 9	189.9079501	18.0027	0.22552099	0.036930689
B6 10	157.9831222	11.5286	0.340431315	0.032654067
B6 16	207.4667264	20.5756	0.201068823	0.025959926
B6 19	239.1656796	25.7893	0.052378284	0.006585057
B6 20	247.7108713	16.9513	0.048173292	0.007396925
B6 22	243.263678	28.6524	0.109118843	0.020018918
B6 24	103.6743275	11.2176	0.501084299	0.062278645
B6 25	250.4282743	38.4517	0.078589688	0.011206318
B6 26	220.3202663	25.4661	0.087954956	0.017265401
B6 27	132.3180084	9.6625	0.433288812	0.042726967
B6 29	175.1673527	15.0510	0.333843319	0.026895857
B6 30	243.0396792	23.3379	0.062418765	0.009152685
B6 31	236.1088809	19.4702	0.112932226	0.019925248
B6 32	41.40997885	5.2118	0.736128498	0.06238597
B6 36	217.5828001	17.5781	0.162327264	0.021559704
B6 39	216.6535932	13.7033	0.153257938	0.018984049
B6 40	242.6800379	15.7500	0.062643493	0.009877927
B6 42	170.8628402	13.6391	0.344505344	0.025344366

Tableau S1.6: Table of U-Pb data for secondary reference material (B6). Individual spot analysis for Duff Brown are given with  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratios corrected from the baseline and their standard error (2s). See full-text for Tera-Wasserburg diagrams of Duff-Brown.

## Secondary reference material – HK13

Table of U-Pb data for secondary reference material (HK13). Each individual spot analysis for HK13 is given with  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratios corrected from the baseline and their standard error (2s). See full-text for Tera-Wasserburg diagrams of samples.

Session	Samples	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$	2 $\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2 $\sigma$
20191220	HK13 1a	23.33860871	2.7638	0.295776263	0.049321817
	HK13 1b	22.53166291	1.8708	0.295384229	0.032234759
	HK13 1c	24.41265216	1.3626	0.286997687	0.028067585
	HK13 1d	24.68387184	1.9164	0.307140571	0.0181719
	HK13 1e	21.97662197	2.1051	0.262372865	0.029948631
	HK13 2a	11.10437823	0.6505	0.535082434	0.040506083
	HK13 2b	31.05486621	2.8510	0.285588785	0.027746702

HK13 2d	16.03471923	1.6083	0.582737252	0.057962928
HK13 2e	25.62020696	2.0449	0.316941104	0.032836527
HK13 3a	26.78183992	3.5914	0.265540061	0.040376902
HK13 3b	22.56314977	2.4607	0.31979849	0.061969446
HK13 3c	25.74497115	2.3451	0.311323537	0.036785518
HK13 3d	23.79210105	3.6380	0.320715587	0.041774295
HK13 3e	21.18389887	2.3993	0.337191888	0.034790714
HK13 3g	28.87781888	5.3597	0.337642092	0.039001791
HK13 4a	27.26111195	3.6545	0.306612149	0.03765674
HK13 4b	28.72109065	2.6196	0.309883991	0.02976073
HK13 4c	16.13878751	2.0595	0.607462851	0.089015916
HK13 4d	18.10664795	2.0970	0.604157446	0.086266854
HK13 4e	29.44493351	2.8697	0.314976458	0.034123022
HK13 4f	27.79545879	2.6597	0.312355617	0.045110202
HK13 5a	17.11888913	1.3837	0.425426231	0.025459916
HK13 5b	20.84259767	2.1104	0.341835715	0.050316226
HK13 5c	21.99945293	1.6805	0.346227059	0.046305452
HK13 5d	18.73136666	1.6331	0.391392377	0.026913067
HK13 5e	20.98209588	2.1590	0.343002342	0.027519873
HK13 5f	15.41314758	1.0398	0.515198095	0.044839856
HK13 6b	27.9648723	5.3083	0.342620922	0.057103286
HK13 6c	27.56377763	1.7658	0.312067311	0.036941332

Tableau S1.7 : Table of U-Pb data for sample HK13. Individual spot analysis for Duff Brown are given with  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratios corrected from the baseline and their standard error (2s). See full-text for Tera- Wasserburg diagrams of Duff-Brown.

## Unknown fluorite samples

Table of U-Pb data for unknown fluorite samples. Each individual spot analysis for each sample is given with  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratios corrected from the baseline and their standard error (2s). See full-text for Tera-Wasserburg diagrams of samples.

Session	Samples	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$	2 $\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2 $\sigma$
20191219	PPVi2 2	243.3286728	17.2986	0.094672538	0.010986809
	PPVi2 3	57.44355284	4.2150	0.663555992	0.055066052
	PPVi2 5	244.2797849	27.9487	0.077167817	0.007433925
	PPVi2 6	247.3013374	15.4147	0.082342588	0.008696062
	PPVi2 7	66.01439563	11.6500	0.64642001	0.11142035

PPVi2 11	175.9051865	13.6205	0.272104855	0.033537587
PPVi2 14	234.1144447	12.7078	0.108912048	0.015965999
PPVi2 15	221.0481596	22.1706	0.090779884	0.015180986
PPVi2 16	207.3683614	28.9510	0.134310068	0.020654689
PPVi5 1	167.4129283	11.9945	0.251455689	0.027992257
PPVi5 2	26.90981604	3.6430	0.711512985	0.059049326
PPVi5 3	224.9894198	12.9320	0.097074627	0.006875299
PPVi5 4	0.276776555	0.0439	0.805925484	0.044670857
PPVi5 5	182.74935	18.1383	0.275625592	0.042762701
PPVi5 6	56.29952798	8.4628	0.589535234	0.075177561
PPVi5 7	0.95932453	0.1069	0.850588612	0.076727405
PPVi5 8	0.015646587	0.0021	0.886912139	0.061918161
PPVi5 10	1.053203413	0.1951	0.776105264	0.084649265
PPVi5 13	0.148504088	0.0175	0.811782745	0.034642827
PPVi5 15	0.071277929	0.0104	0.823601304	0.03756755
PPVi5 16	0.101780369	0.0042	0.809194689	0.035533332
PPVi5 18	180.4738691	13.1470	0.225333665	0.040643225
PPVi5 19	33.45273584	4.8888	0.715089475	0.039024424
PPVi5 20	0.042511187	0.0039	0.838579104	0.038564438

Tableau S1.8 : Table of U-Pb data for sample PPVi5 and PPVi2. Individual spot analysis for each sample are given with  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratios corrected from the baseline and their standard error (2s). See full-text for Tera-Wasserburg diagrams of samples.

Session	Samples	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$	$2\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$2\sigma$
20191220	PP15 1	0.104581799	0.0088	0.818886745	0.036542059
	PP15 2	0.879003454	0.0928	0.877292075	0.115979401
	PP15 4	4.054935458	0.6577	0.833977919	0.032200098
	PP15 5	12.85090016	1.4364	0.758673214	0.026124271
	PP15 6	93.62509022	17.0979	0.586593463	0.060375901
	PP15 8	15.86867051	1.3422	0.850760578	0.10463146
	PP15 10	184.4285971	17.2577	0.300506729	0.057771263
	PP15 11	114.2760535	13.0539	0.523583406	0.078778586
	PP15 13	214.0079824	28.6674	0.201413595	0.030002054
	PP15 15	123.9493117	7.0444	0.451197271	0.04343399
	PP15 16	240.4847572	23.6609	0.146962905	0.014061681
	PP15 17	209.410148	15.2814	0.17945214	0.027897976
	PP15 18	143.9109857	18.3705	0.341678792	0.042519435
	PP15 20	120.3332826	17.6014	0.529079937	0.036485432

---

PP15 21	167.987748	20.9763	0.25917968	0.034486064
PP15 22	14.16642118	2.2568	0.848474013	0.098415413
PP15 24	25.55317555	3.6901	0.6950189	0.072148668
PP15 25	4.173259793	0.5273	0.792166024	0.060394639
PP15 26	0.831005486	0.0985	0.83614091	0.08543174
PP15 27	0.419859897	0.0440	0.80487434	0.053126402
PP15 28	1.419964069	0.2241	0.860577443	0.105899519
PP15 29	1.201365606	0.2131	0.746660966	0.105253943
PP1802 2	0.560185843	0.0386	0.801840391	0.047149017
PP1802 3	0.380136578	0.0239	0.865704363	0.087046896
PP1802 4	0.392704416	0.0377	0.786886344	0.049316758
PP1802 5	0.295161536	0.0420	0.795165807	0.126453814
PP1802 12	249.0068415	22.3017	0.103063099	0.015919736
PP1802 13	79.47121078	10.9759	0.619750967	0.109452079
PP1802 14	246.9527731	25.0253	0.111966129	0.014794118
PP1802 19	126.2231795	21.5271	0.450257984	0.054499419
PP1802 20	1.679125176	0.2946	0.782419939	0.089459434
PP1802 21	2.80361669	0.3299	0.83071061	0.081397771
PP1802 26	25.89208076	2.6545	0.775155169	0.056582729

---

Tableau S1.9 : Table of U-Pb data for sample PP1802 and PP15. Individual spot analysis for each sample are given with  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratios corrected from the baseline and their standard error (2s). See full-text for Tera-Wasserburg diagrams of samples.



**Annexe 2 : Article 2 :**  
**Supplementary data**





## Microthermometric study

Table of microthermometric measurements obtained on fluid inclusions of fluorite samples at Pierre-Perthuis and La Collancelle. The raw data are presented as well as those corrected for instrumental drift and finally the salinities are indicated (calculated from the excel spreadsheet of [Steele McInnis et al. 2012](#)).

Data were performed at *Géosciences Paris-Saclay* (GEOPS).

P is for « primary » and P-S for « pseudo-secondary ».

		Measured temperatures				Instrumental drift corrected temperatures					Calculated salinity		
		T <sub>h</sub>	Te*	T <sub>m,hh</sub>	T <sub>m,ice</sub>	T <sub>h</sub>	Te*	T <sub>m,hh</sub>	T <sub>m,ice</sub>	R <sub>wt</sub>	S <sub>wt</sub>	wt% NaCl	wt% CaCl <sub>2</sub>
<b>Pierre-Perthuis</b>													
RP3A	P	93	-	-	-	92	-	-	-	-	-	-	-
RP3'B	P	93	-	-	-	92	-	-	-	-	-	-	-
RP3'C	P	87	-	-	-	86	-	-	-	-	-	-	-
(RP3''C)	P	97	-	-	-	96	-	-	-	-	-	-	-
RP3C	P	94	-	-	-	94	-	-	-	-	-	-	-
PP4IB-a	P	84	-	-	-	84	-	-	-	-	-	-	-
PP4IB'-a	P	87	-	-	-	87	-	-	-	-	-	-	-
PP4IB'-b	P	87	-	-	-	87	-	-	-	-	-	-	-
PP4IB-b	P	85	-	-	-	85	-	-	-	-	-	-	-
FVC	P	159	-	-	-	160	-	-	-	-	-	-	-
FVE-1	P	180	-	-	-	181	-	-	-	-	-	-	-
RP3B	P	111	-	-	-	111	-	-	-	-	-	-	-
RP3'D	P	121	-	-	-	122	-	-	-	-	-	-	-
RP3A'	P-S	-	-	-25	-14.6	-	-	-24.7	-14.4	0.6	17.7	10.7	7.
RP3'D	P-S	-	-	-25	-14.3	-	-	-24.7	-14.1	0.6	17.5	10.6	6.9
PPFlz1,a	P	97	-	-38.2	-13.6	97	-	-37.9	-13.4	0.1	16.8	2.2	14.6
PPFlz1,b	P	104	-48.7	-37.1	-12.6	103	-48.2	-36.7	-12.4	0.1	16.2	2.4	13.8
PPFlz1,c	P	134	-46	-34.8	-12.2	133	-45.6	-34.4	-12.0	0.2	15.8	2.9	12.9
PPFlz1,d	P	115	-	-	-12.5	114	-	-	-12.3	-	-	-	-
PPFlz1,e	P	104	-	-	-	104	-	-	-	-	-	-	-
PPFlz1,f	P	100	-48	-	-18.9	99	-	-	-18.6	-	-	-	-
PPFlz3,a	P-S	94	-	-	-	94	-	-	-	-	-	-	-
PPFlz3,b	P-S	92	-	-	-	92	-	-	-	-	-	-	-
PPFlz3,c	P	112	-	-	-	112	-	-	-	-	-	-	-
PPFlz3,d	P	91	-	-55	-18.7	91	-	-54.5	-18.5	0.1	19.9	1.1	18.8
PPFlz3,e	P	100	-	-	-18.5	100	-	-	-18.3				
PPFlz3,f	P	136	-	-45	-14.6	136	-	-44.6	-14.4	0.1	17.5	1.4	16.1
PPFlz3,g	P	96	-50	-35	-19.5	96	-49.5	-34.6	-19.3	0.2	20.5	3.7	16.8
PPFlz3,h	P-S	90	-	-40	-15.6	90	-	-39.6	-15.4	0.1	18.1	2.1	16.1
PPFlz3,i	P-S	90	-	-	-	90	-	-	-	-	-	-	-
PPFlz3,j	P-S	96	-	-	-	96	-	-	-	-	-	-	-

PP16-PIF2-IF1	P-S	108	-	-	-	108	-	-	-	-	-	-	-
PP16-PIF2-IF2	P-S	116	-	-	-	116	-	-	-	-	-	-	-
PP16-PIF2-IF3	P-S	111	-	-	-	111	-	-	-	-	-	-	-
PP16-PIF2-IF4	P-S	108	-	-	-	108	-	-	-	-	-	-	-
PP16-IF2	P	110	-	-	-	110	-	-	-	-	-	-	-
PP16-IF3	P	104	-	-	-	104	-	-	-	-	-	-	-
PP16-IF4	P	109	-	-	-	109	-	-	-	-	-	-	-
PP16-IF5	P	103	-	-	-	103	-	-	-	-	-	-	-
PP16-IF6	P	105	-	-	-	105	-	-	-	-	-	-	-
PP16-IF7	P	96	-	-	-	96	-	-	-	-	-	-	-
PP16-PIF3-IF1	P-S	110	-	-	-	110	-	-	-	-	-	-	-
PP16-PIF3-IF2	P-S	111	-	-	-	111	-	-	-	-	-	-	-
PP16-PIF3-IF3	P-S	95	-	-	-	95	-	-	-	-	-	-	-
PP16-PIF4-IF1	P-S	105	-	-	-	105	-	-	-	-	-	-	-
PP16-PIF4-IF2	P-S	108	-	-	-	108	-	-	-	-	-	-	-
PP16-PIF4-IF3	P-S	100	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-
PP16-PIF5-IF1	P-S	96	-	-	-	96	-	-	-	-	-	-	-
PP16-PIF5-IF2	P-S	96	-	-	-	96	-	-	-	-	-	-	-
PP16-PIF6-IF1	P-S	107	-	-	-	107	-	-	-	-	-	-	-
PP16-PIF6-IF2	P-S	107	-	-	-	107	-	-	-	-	-	-	-
PP16-PIF7-IF1	P-S	85	-	-	-	85	-	-	-	-	-	-	-
PP16-PIF7-IF2	P-S	100	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-
PP16-2-lfa	P	91	-	-	-	91	-	-	-	-	-	-	-
PP16-2-lfb	P	91	-	-	-	91	-	-	-	-	-	-	-
PP16-2-lfc	P	91	-	-	-	91	-	-	-	-	-	-	-
PP16-2-lfd	P	97	-	-	-	97	-	-	-	-	-	-	-
PP16-2-lfe	P	97	-	-	-	97	-	-	-	-	-	-	-
PP16-2-Pifa	P-S	101	-	-	-	101	-	-	-	-	-	-	-
PP16-2-Pifb-IF1	P-S	86	-	-	-	86	-	-	-	-	-	-	-
PP16-2-Pifb-IF2	P-S	88	-	-	-	88	-	-	-	-	-	-	-
PP16-2-Pifb-IF3	P-S	88	-	-	-	88	-	-	-	-	-	-	-
PP16-2-lfg	P	87	-	-	-	87	-	-	-	-	-	-	-
PP16-2-lfh	P	87	-	-	-	87	-	-	-	-	-	-	-
PP16-2-lfi	P	89	-	-	-	89	-	-	-	-	-	-	-
PP16-2-Pifc-IF1	P-S	86	-	-	-	86	-	-	-	-	-	-	-
PP16-2-Pifc-IF2	P-S	88	-	-	-	88	-	-	-	-	-	-	-
PP16-2-Pifc-IF3	P-S	86	-	-	-	86	-	-	-	-	-	-	-
<b>La Collancelle</b>													
COL19-1-z1-PIF1-IF1	P-S	78	-	-	-	76	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z1-IF5	P	93	-	-	-	90	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z1-IF6	P-S	101	-	-	-	98	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z1-PIF2	P-S	109	-	-	-	106	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z1-IF7	P	82	-	-	-	80	-	-	-	-	-	-	-

COL19-1-z1-IF8	P-S	201	-	-	-	196	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z1-IF9	P-S	91	-	-	-	88	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z1-IF10	P-S	79	-	-	-	77	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z1-IF11	P	96	-	-	-	93	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z1-IF12	P	76	-	-	-	74	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z1-PIF6-IF1	P-S	107	-	-	-	106	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z1-PIF6-IF2	P-S	100	-	-	-	99	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z1-PIF6-IF4	P-S	90	-	-	-	89	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z1-PIF6-IF5	P	92	-	-	-	92	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z1-PIF7-IF1	P-S	109	-	-	-	108	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z1-PIF7-IF2	P-S	112	-	-	-	111	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z1-IF15	P	105	-	-	-	104	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z1-IF16	P	86	-	-	-	85	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z1-PIF8-IF1	P	87	-	-	-	87	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z1-PIF8-IF2	P	85	-	-	-	85	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z1-PIF8-IF3	P	86	-	-	-	86	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z1-IF17	P	108	-43.8	-21.7	-3.6	107	-42.9	-20.9	-2.9	0.6	17.7	10.7	7.0
COL19-1-z1-PIF9-IF1	P-S	116	-	-	-	115	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z1-PIF9-IF2	P-S	118	-	-	-	117	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z1-PIF9-IF3	P-S	112	-	-	-	111	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z1-PIF9-IF4	P-S	79	-	-	-	78	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z1-PIF9-IF5	P-S	83	-54.8	-24.6	-4.7	82	-53.8	-23.8	-4.0	0.7	6.8	4.7	2.2
COL19-1-z1-IF18	P	105	-	-	-	104	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z1-IF19	P	145	-	-	-	144	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z2-IF1	P	146	-49.2	-36	-17.5	145	-49.2	-36.0	-17.4	0.2	19.4	3.1	16.3
COL19-1-z2-IF2	P	212	-48.5	-34	-6	210	-48.5	-34.0	-5.8	0.2	9.6	1.9	7.7
COL19-1-z2-IF3	P	233	-	-	-	231	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z2-PIF2-IF2	P-S	85	-	-	-16.5	84	-	-	-16.4	-	-	-	-
COL19-1-z2-PIF2-IF3	P-S	123	-46	-28.2	-6.7	122	-46.0	-28.1	-6.5	0.4	10.3	4.	6.4
COL19-1-z2-PIF2-IF4	P-S	94	-46.7	-26.1	-7.3	93	-46.7	-26.0	-7.1	0.5	11.	5.5	5.5
COL19-1-z2-PIF2-IF5	P-S	-	-45.9	-24.7	-6.7	-	-45.9	-24.6	-6.5	0.6	10.2	6.2	4.
COL19-1-z2-PIF2-IF6	P-S	-	-	-31.8	-4.5	-	-	-31.7	-4.3	0.2	7.6	1.9	5.7
COL19-1-z2-PIF2-IF7	P-S	-	-47.2	-21	-4.2	-	-47.2	-20.9	-4.0	-	-	-	-
COL19-1-z2-IF5	P	165	-49.4	-27.2	-3	164	-49.5	-27.1	-2.8	0.4	5.1	2.2	2.9
COL19-1-z2-IF6	P	-	-48.8	-	-4.1	-	-48.8	-	-3.9	-	-	-	-
COL19-1-z2-IF7	P	103	-49.8	-26.5	-6.8	102	-49.9	-26.4	-6.6	0.5	10.4	5.	5.4
COL19-1-z3-PIF1	P-S	105	-	-	-	104	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z3-PIF2	P-S	82	-	-	-	81	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z3-PIF3	P-S	100	-	-	-	99	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z3-PIF4	P-S	115	-	-	-	114	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z3-IF1	P-S	-	-50	-29.8	-5.3	-	-50.1	-29.7	-5.1	0.3	8.6	2.7	5.9
COL19-1-z3-PIF5	P-S	89	-	-	-	89	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z3-IF5	P-S	105	-48.2	-29	-1.7	104	-47.0	-28.0	-1.1	0.4	2.3	0.9	1.4

COL19-1-z3-IF6	P	133	-	-24	-6.4	132	-	-23.1	-5.8	0.8	9.2	7.	2.3
COL19-1-z3-PIF6	P-S	112	-	-	-	111	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z3-PIF7	P	112	-	-	-	111	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z3-PIF8	P-S	115	-	-	-	114	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z3-IF7	P	114	-47	-30	-0.5	113	-45.8	-29.0	0.1	-	-	-	-
COL19-1-z3-IF11	P	170	-48.5	-30.7	-3.7	170	-46.7	-29.2	-2.8	0.3	5.2	1.7	3.5
COL19-1-z3-IF12	P-S	158	-45	-	-4.4	158	-43.2	-	-3.5	-	-	-	-
COL19-1-z4-PIF1	P-S	106	-	-	-	106	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z4-PIF2	P-S	83	-	-	-	83	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z4-PIF3	P	99	-	-	-	99	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z4-PIF4	P-S	87	-	-	-	87	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z4-PIF5	P-S	105	-	-	-	105	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z4-PIF6	P-S	112	-	-	-	112	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z4-IF1	P-S	111	-	-	-	111	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z4-IF2	P-S	100	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z4-IF4	P-S	114	-	-	-	114	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z4-IF6	P	105	-47.8	-23.7	-1	105	-46.0	-22.4	-0.2	0.8	0.04	0.04	0.01
COL19-1-z4-PIF7-IF1	P-S	100	-50.3	-29.4	-12.9	100	-48.4	-28.0	-11.8	0.4	15.6	6.1	9.5
COL19-1-z4-PIF7-IF2	P	99	-	-	-	99	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z4-PIF7-IF3	P-S	99	-51	-32.1	-14.5	99	-49.1	-30.6	-13.4	0.3	16.8	4.8	12.1
COL19-1-z4-PIF7-IF4	P	98	-	-	-	98	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z4-IF7	P	87	-	-	-	87	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z4-PIF8	P-S	79	-	-	-	79	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z4-PIF9	P-S	102	-	-	-	102	-	-	-	-	-	-	-
COL191-z4-PIF10-IF1	P-S	109	-	-	-	109	-	-	-	-	-	-	-
COL191-z4-PIF10-IF2	P-S	109	-	-	-	109	-	-	-	-	-	-	-
COL191-z4-PIF10-IF3	P-S	110	-	-	-	110	-	-	-	-	-	-	-
COL191-z4-PIF10-IF4	P	96	-	-	-	96	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z4-PIF11	P-S	89	-47.5	-29.2	-14.8	89	-47.3	-29	-14.6	0.3	17.7	6.1	11.7
COL19-1-z4-IF9	P-S	112	-	-	-	112	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1-z4-IF10	P-S	-	-48.9	-32.1	-6.4	-	-48.7	-31.9	-6.2	0.2	10.1	2.5	7.6
COL19-1-z4-IF11	P-S	114	-49.5	-29.9	-9.4	114	-49.3	-29.7	-9.2	0.3	13.3	4.2	9.1
COL19-1'-z1-PIF2-IF1	P-S	106	-	-	-	106	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1'-z1-PIF2-IF2	P-S	101	-	-	-	101	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1'-z1-PIF3-IF1	P-S	79	-	-	-	79	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1'-z1-PIF3-IF2	P-S	80	-	-	-	80	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1'-z1-PIF4	P-S	224	-	-	-	223	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1'-z1-PIF5	P-S	177	-	-	-	176	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1'-z1-IF6	P-S	99	-48.9	-23.6	-6.7	99	-48.7	-23.4	-6.5	0.7	10.2	7.4	2.8
COL19-1'-z1-PIF6-IF3	P-S	101	-	-	-	101	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1'-z2-PIF1-IF1	P-S	67	-49.3	-31.8	-14	67	-49.1	-31.6	-13.8	0.3	17.1	4.3	12.8
COL19-1'-z2-PIF1-IF2	P-S	71	-50	-34.5	-14.1	71	-49.8	-34.3	-13.9	0.2	17.2	3.2	14.
COL19-1'-z2-PIF2-IF1	P	96	-	-	-	96	-	-	-	-	-	-	-

COL19-1'-z2-PIF2-IF2	P-S	102	-	-	-	102	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1'-z2-PIF2-IF3	P-S	82	-	-	-	82	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1'-z2-IF4	P-S	119	-	-	-	118	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1'-z2-IF5	P	81	-47.9	-26.2	-14.2	81	-47.7	-26	-14	0.5	17.4	8.8	8.6
COL19-1'-z2-PIF3-IF1	P-S	92	-	-	-	92	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1'-z2-PIF3-IF2	P-S	88	-	-	-	88	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1d2-z1-IF1	P	84	-	-	-	84	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1d2-z1-IF2	P	106	-	-	-	106	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1d2-PIF1-IF1	P-S	78	-	-	-	78	-	-	-	-	-	-	-
COL19-1d2-PIF1-IF2	P-S	85	-	-	-	85	-	-	-	-	-	-	-

Table S2.1 : Metadata for microthermometric analyzes with measured and corrected temperatures.

### Oxygen and hydrogen stable isotope compositions

Raw data concerning the acquisition of oxygen and hydrogen stable isotope data by the micro-equilibration method. These analyses were performed on sixteen fluorite samples at the *Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimique* (CRPG) Nancy.

Extraction	Name	Weight (g)	Acquisition date	$\delta D$	$2\sigma$	$\delta^{18}O$	$2\sigma$	H <sub>2</sub> O ( $\mu$ mol)	H <sub>2</sub> O (g)	H <sub>2</sub> O (L)	H <sub>2</sub> O (mL/kg fluorite)
H 5395	PP16-2	10.0	29/8/19 15:53	-47.0		-7.79		71.9	0.0013	1.29E-06	0.1294
H 5397	PP16-3	10.0	30/8/19 11:35	-37.3		-7.42		206.0	0.0037	3.71E-06	0.3708
H 5406	PP16-6	10.0	2/9/19 11:28	-49.2		-5.01		145.5	0.0026	2.62E-06	0.2620
H 5405	PP16-4	10.1	2/9/19 13:53	-41.4		-5.10		145.0	0.0026	2.61E-06	0.2584
H 5404	PP16-5	10.2	2/9/19 17:22	-39.7		-5.37		167.6	0.0030	3.02E-06	0.2957
H 5671	COL19-1	10.1	9/4/21 16:08	-35.4		-7.77		89.9	0.0016	1.62E-06	0.1668
H 5666	COL19-4	9.7	2/4/21 15:42	-27.1		-6.02		133.9	0.0024	2.41E-06	0.2485
H 5672	COL19-3	10.3	9/4/21 15:48	-32.0	2.0	-6.06	0.5	127.1	0.0023	2.29E-06	0.2221
H 5665	COL19-5	7.1	2/4/21 16:19	-23.2		-4.20		284.9	0.0051	5.13E-06	0.7223
H 5673	COL19-16	5.1	9/4/21 15:26	-32.2		-5.49		162.3	0.0029	2.92E-06	0.5728
H 5664	COL19-7	7.2	2/4/21 16:47	-35.6		-5.42		133.4	0.0024	2.40E-06	0.2377
H 5662	PP16-1	9.1	2/4/21 17:22	-37.0		-7.03		110.4	0.0020	1.99E-06	0.2184
H 5689	COL19-8	10.3	24/8/21 15:04	-38.9		-4.21		211.4	0.0038	3.81E-06	0.3694
H 5688	COL19-2	10.3	24/8/21 15:17	-38.0		-6.57		94.4	0.0017	1.70E-06	0.1650
H 5687	PP16-7	10.3	24/8/21 15:24	-39.1		-5.94		143.4	0.0026	2.58E-06	0.2506
H 5686	PP19-3	10.0	24/8/21 15:48	-51.2		-7.85		54.1	0.0010	9.74E-07	0.0964

Table S2.2 : Metadata for oxygen and hydrogen isotopic analyzes by micro-equilibration and mass spectrometry.

## Chlorine stable isotope compositions

Raw data concerning the acquisition of chlorine stable isotope composition by the micro-equilibration method. These analyses were performed on eight fluorite samples at the *Institut de Physique du Globe de Paris* (IPGP) France.

Acquisition date	Extraction	Name	Solution volume ( $\mu\text{L}$ )	Weight (g)	$\mu\text{mol/mL}$	Pressure corrected (mb)	$\mu\text{mol CH}_3\text{Cl}$	$\delta^{37}\text{Cl}$ spectro	$\delta^{37}\text{Cl}_{\text{SMOC}}$
27/07/2020	GB 720-45	SW ND	30	-	-	46.44	16.80	-0.33	-0.02
27/07/2020	GB 720-46	SW ND	30	-	-	46.57	16.84	-0.33	-0.02
27/07/2020	GB 720-47	SW ND	15	-	-	22.36	8.09	-0.34	-0.02
27/07/2020	GB 720-48	SW ND	15	-	-	21.94	7.94	-0.27	0.05
27/07/2020	GB 720-41	PPF1-1	17000	120	0.9151	43.01	15.56	-2.39	-2.07
27/07/2020	GB 720-42	PP14	19800	120	0.6048	33.11	11.98	-2.08	-1.76
27/07/2020	GB 720-43	PP16-1	17500	120	0.4363	21.11	7.64	-2.51	-2.19
27/07/2020	GB 720-44	PPF1-2	17500	120	0.8646	41.83	15.13	-2.42	-2.10
10/05/2021	PA 938	SW ND	50	-	-	80.48	29.06	-0.18	0.00
15/06/2021	PA 941	COL19-1	20153	-	1.0169	56.8	20.49	-2.10	-1.92
15/06/2021	PA 946	SW ND	50	-	-	78.45	28.32	-0.18	0.00
15/06/2021	PA 947	PP16-2	19536	-	1.8494	100.03	36.13	-2.06	-1.88
15/06/2021	PA 951	COL19-2	16442	-	2.0795	94.67	34.19	-1.49	-1.31
15/06/2021	PA 952	COL19-3	20313	-	0.8298	46.74	16.86	-2.12	-1.94
15/06/2021	PA 953	SW ND	50	-	-	78.52	28.35	-0.17	0.01

Table S2.3 : Metadata for chlorine isotopic composition measured by mass spectrometry.

## Composition of major anions and cations in fluid inclusions

Raw data concerning the acquisition of major anions and cations composition by atomic absorption spectroscopy, ICP-MS and ion chromatography. These analyses were performed on eight fluorite samples at Géosciences Paris-Saclay (GEOPS) France.

Locality	samples	crush-leach solutions		leachate data			Cl concentration			density	reconstructed fluid composition from chlorine concentrations and leachate				molar ratios		
		dilution volume mL	mass g	Na mg/L	K mg/L	Br mg/L	Cl mg/L	Na ppm	Br ppm		Cl ppm	Na/K molar	Na/Br molar	Cl/Br molar	Na/Cl molar		
Pierre-Perthuis	PP16-1	10	2.7	12.38	2.53	0.14	0.12	100000	1057	891	75	31	239	0.315			
	PP16-2	10	3.9	12.67	4.84	0.40	0.12	100000	2985	912	137	21	233	0.589			
	PP16-3	10	5.7	15.84	5.82	0.39	0.14	100000	2341	824	146	25	258	0.567			
	PP16-4	10	7.2	29.37	n.a.	n.a.	0.24	100000	-	764	-	-	-	-			
	PP16-5	10	10.4	43.79	15.19	0.97	0.36	100000	2100	767	148	26	277	0.535			
	PP16-6	10	11	38.00	13.39	0.96	0.29	100000	2372	724	160	24	294	0.544			
	PP16-7	10	13.6	31.11	10.67	0.81	0.23	100000	2463	706	159	22	301	0.529			
	PP16-8	10	11	35.20	12.12	0.86	0.28	100000	2299	744	152	24	286	0.531			
	PP16-9	10	20.8	77.45	27.65	1.86	0.63	100000	2266	769	152	25	276	0.551			
	PP16-10	10	25.4	68.66	24.15	1.50	0.65	100000	2063	899	128	27	236	0.542			
	PP16-11	4	4.6	33.10	5.34	0.39	0.25	100000	1105	720	74	23	295	0.249			
	PP16-12	8	5	9.55	1.89	0.12	0.08	100000	1164	807	81	27	263	0.306			
	PP16-13	10	5.3	13.95	2.73	0.18	0.12	100000	1194	789	81	26	269	0.301			
PP16-14	15	5.5	9.98	n.a.	n.a.	0.08	100000	-	788	-	-	-	-				
PP16-15	20	5.1	7.01	2.74	0.17	0.07	100000	2295	929	138	27	229	0.604				
PP15-1	12	14.9	19.53	1.39	0.12	0.19	100000	584	912	26	20	233	0.110				
PP15-2	12	15.1	13.93	0.94	0.09	0.15	100000	630	1001	22	17	212	0.103				
PP15-3	12	12.4	5.66	1.94	0.23	0.06	100000	3757	984	114	15	216	0.530				
PP15-4	12	15	15.66	5.34	0.53	0.16	100000	3196	947	118	17	225	0.526				
PP15-5	12	18.5	21.01	7.10	0.73	0.18	100000	3278	816	136	17	261	0.522				
PP-21-1	10	20	27.30	11.20	0.87	0.21	100000	3017	722	186	22	294	0.633				
PP-21-2	10	30	34.50	13.61	1.31	0.27	100000	3722	749	173	18	284	0.608				
PP-21-3	10	20	63.50	24.51	1.40	0.60	100000	2086	897	141	30	237	0.595				
PP-21-4	10	30	106.00	41.53	2.26	0.97	100000	36964	860	149	31	247	0.604				
PP-21-5	10	20	41.30	16.34	1.24	0.40	100000	2837	923	141	22	230	0.610				
PP-21-6	10	30	94.70	38.26	2.49	0.98	100000	38109	971	136	26	219	0.623				
PP-21-7	10	20	9.30	4.45	0.47	0.08	100000	4768	764	205	16	278	0.738				
PP-21-8	10	30	13.20	6.27	0.52	0.07	100000	3688	523	298	21	406	0.732				
PP-21-9	10	20	43.90	17.09	1.07	0.40	100000	2295	849	150	27	250	0.600				
PP-21-10	10	30	69.20	28.19	2.18	0.64	100000	2969	871	153	22	244	0.628				
PP-21-11	10	20	36.90	13.73	1.32	0.25	100000	3382	637	192	18	334	0.574				
PP-21-12	10	30	47.30	19.46	1.69	0.37	100000	3379	728	185	20	292	0.635				
PP-21-13	10	20	32.10	13.23	1.14	0.29	100000	3339	841	161	20	253	0.636				

Table S2.4 : Metadata for crush-leach analyzes (in mg/L) and reconstructed fluid composition (in ppm) from chlorine concentrations and leachate of samples from Pierre-Perthuis.

Locality	samples	crush-leach solutions		leachate data				Cl concentration	density	reconstructed fluid composition from chlorine concentrations and leachate				molar ratios			
		dilution volume	mass	Cl	Na	K	Br	estimated from microthermometric data		Na	K	Br	Na/Br	Na/K	Cl/Br	Na/Cl	
		mL	g	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	ppm		ppm	ppm	ppm	molar	molar	molar	molar	
La Collancelle	Col 19-1-1	12	15.1	36.69	15.01	1.11	0.30	69900		28037	2067	558	175	23	277	0.631	
	Col 19-1-2	12	12.6	37.07	14.61	0.68	0.30	69900		27000	1262	554	169	36	279	0.608	
	Col 19-1-3	12	12.4	26.60	11.45	0.78	0.22	69900		29497	2016	565	182	25	274	0.664	
	Col 19-1-4	12	14.7	32.51	12.96	0.64	0.27	69900		27332	1342	568	167	35	272	0.615	
	Col 19-1-5	12	13.1	36.21	15.82	1.34	0.29	69900		29932	2527	549	189	20	281	0.674	
	Col 19-2-1	12	12.9	14.59	5.53	0.32	0.11	69900		25996	1496	506	179	30	305	0.585	
	Col 19-2-2	12	14	12.00	4.62	0.34	0.09	69900		26378	1929	531	173	23	291	0.594	
	Col 19-2-3	12	14	15.54	5.98	0.35	0.13	69900		26351	1564	594	154	29	260	0.593	
	Col 19-2-4	12	14.4	36.31	3.22	0.97	0.27	69900		6070	1838	509	41	6	304	0.137	
	Col 19-2-5	12	13.4	9.83	4.45	0.25	0.08	69900		31024	1723	548	197	31	282	0.698	
	Col SN-2	12	12.7	13.21	n.a.	n.a.	0.10	69900		-	-	525	-	-	294	-	
	Col SN-3	12	14.7	15.23	5.73	0.43	0.13	69900		25808	1918	572	157	23	270	0.581	
	Col SN-4	12	12.8	12.24	5.38	0.27	0.09	69900		30133	1492	531	197	34	291	0.678	
	Col SN-5	12	13.1	10.78	5.46	0.48	0.09	69900		34700	3070	554	218	19	279	0.781	
	Col 19-3-1	10	20	24.30	10.00	0.65	0.15	69900		28193	1845	426	230	26	363	0.634	
	Col 19-3-2	10	30	43.20	17.88	1.19	0.19	69900	1.02	28365	1887	297	332	26	521	0.638	
	Col 19-3-3	10	50	55.90	23.91	1.65	0.32	69900		29306	2019	387	263	25	399	0.659	
	Col 19-3-4	10	20	78.40	n.a.	n.a.	0.60	69900		-	-	528	-	-	293	-	
	Col 19-3-5	10	30	63.10	n.a.	n.a.	0.45	69900		-	-	484	-	-	319	-	
	Col 19-4-1	10	20	28.40	12.57	1.54	0.21	69900		30324	3705	499	211	14	309	0.682	
	Col 19-4-2	10	30	49.00	21.16	1.08	0.34	69900		29592	1510	478	215	33	323	0.666	
	Col 19-4-3	10	50	65.80	29.20	1.61	0.44	69900		30413	1672	462	229	31	334	0.684	
	Col 19-4-4	10	20	36.30	14.85	0.99	0.22	69900		28044	1860	419	233	26	369	0.631	
	Col 19-4-5	10	30	57.30	23.55	1.49	0.35	69900		28162	1780	413	237	27	374	0.634	
	Col 19-4-6	10	50	85.40	35.41	2.52	0.53	69900		28412	2024	422	234	24	366	0.639	
	Col 19-5-1	10	20	69.10	n.a.	n.a.	0.51	69900		-	-	508	-	-	304	-	
	Col 19-5-2	10	30	104	n.a.	n.a.	0.78	69900		-	-	512	-	-	302	-	
	Col 19-5-3	10	50	140	63.92	3.17	1.02	69900		31291	1553	501	217	34	308	0.704	
Col 19-6-1	10	20	20.30	8.26	0.49	0.16	69900		27890	1647	544	178	29	284	0.628		
Col 19-6-2	10	30	26.10	11.17	0.61	0.18	69900		29323	1612	470	217	31	329	0.660		
Col 19-6-3	10	20	23.50	10.26	0.56	0.18	69900		29913	1619	516	201	31	299	0.673		
Col 19-6-4	10	30	33.50	14.02	0.77	0.25	69900		28683	1578	505	197	31	306	0.645		

Table S2.5 : Metadata for crush-leach analyzes (in mg/L) and reconstructed fluid composition (in ppm) from chlorine concentrations and leachate of samples from La Collancelle.





**Annexe 3 : Article 3 :**  
**Informations complémentaires**





### **Les concentrations en ETR dans la fluorite**

Les concentrations en éléments des terres rares ont été acquises par LA-ICP-MS au laboratoire GEOPS et sont présentées brutes (en ppm) après traitement sous le logiciel Lolite. Elles sont également présentées par générations de fluorite échantillonnée (*Table S3.1* : concentrations obtenues dans la fluorite euhédrale ; *Table S3.2* concentrations obtenues dans la fluorite géodique et *Tables S3.3* : concentrations obtenues dans la fluorite de surcroissance  $Fl_{og}$ ).

Samples	Concentrations brutes des éléments des terres rares obtenues par LA-ICP-MS sur fluorite (en ppm)																											
	La	2 $\sigma$	Ce	2 $\sigma$	Pr	2 $\sigma$	Nd	2 $\sigma$	Sm	2 $\sigma$	Eu	2 $\sigma$	Gd	2 $\sigma$	Tb	2 $\sigma$	Dy	2 $\sigma$	Ho	2 $\sigma$	Er	2 $\sigma$	Tm	2 $\sigma$	Yb	2 $\sigma$	Lu	2 $\sigma$
<b>PP4-2</b>																												
PP4-2-1	58.36	7.35	144.3	48.21	14.01	4.87	52.82	14.09	11.59	3.70	2.14	0.66	11.95	4.12	1.96	0.57	9.81	3.05	1.46	0.46	3.04	0.92	0.32	0.12	1.54	0.54	0.14	0.02
PP4-2-2	5.45	0.79	24.12	6.32	4.30	1.15	29.00	13.44	19.31	6.39	4.92	1.60	29.50	10.07	5.19	1.63	30.17	10.97	3.93	1.44	12.61	5.03	1.14	0.23	6.32	2.06	0.85	0.34
PP4-2-3	-	-	32.86	38.65	4.16	4.15	9.48	13.84	22.04	23.33	6.26	5.94	28.18	29.75	1.71	1.33	8.16	6.39	0.91	0.90	3.52	2.86	0.91	1.35	3.61	3.36	-	-
PP4-2-4	12.86	2.64	38.68	19.69	8.91	3.58	43.98	24.48	30.11	13.80	11.95	5.62	36.41	13.18	8.04	4.54	40.82	23.19	8.97	3.36	16.60	6.13	2.72	1.57	10.89	3.64	-	-
PP4-2-5	6.58	0.53	26.95	4.38	4.12	1.02	25.85	5.23	20.25	4.16	5.56	1.61	30.77	7.56	5.38	1.56	37.72	9.06	5.97	1.40	12.00	1.66	2.11	1.18	7.48	1.93	0.96	0.15
PP4-2-6	5.49	0.75	20.76	7.84	4.17	1.40	22.47	7.16	18.98	7.89	5.62	2.56	28.43	10.74	5.18	2.37	27.03	9.87	5.34	1.71	13.66	5.23	1.31	0.78	7.75	3.35	0.84	0.30
PP4-2-7	4.98	0.41	18.83	4.03	3.71	1.09	23.65	3.68	17.30	5.14	5.05	1.06	26.29	6.33	5.53	1.26	31.18	7.28	4.93	1.66	11.24	2.60	1.09	0.34	6.62	1.31	0.72	0.20
PP4-2-8	10.96	7.77	39.29	18.31	8.65	5.78	48.40	15.54	29.20	16.65	9.23	4.93	55.23	32.12	9.99	4.79	54.28	14.27	9.90	3.67	20.43	4.27	2.37	1.34	-	-	2.53	1.37
PP4-2-10	14.98	5.13	45.50	15.79	8.38	3.68	38.10	11.95	23.97	6.97	7.48	2.65	44.73	18.05	7.34	3.17	45.26	18.69	8.52	2.55	18.58	6.79	3.13	1.66	13.24	5.64	1.84	0.75
PP4-2-11	3.44	0.27	16.04	6.39	3.80	1.86	25.78	7.21	19.39	7.90	5.39	1.82	32.22	14.62	5.36	1.94	32.81	14.49	5.20	2.33	11.18	3.32	1.24	0.51	5.96	2.04	0.76	0.28
PP4-2-12	4.91	0.38	21.71	7.02	4.18	0.78	28.56	5.84	22.82	5.46	5.94	1.38	36.17	9.46	6.38	1.29	36.70	9.47	5.81	1.27	14.98	2.55	1.40	0.32	7.00	2.00	0.91	0.17
PP4-2-13	-	-	46.73	39.73	7.11	2.26	29.01	12.51	27.12	11.27	5.03	2.26	35.14	9.40	6.01	2.66	40.43	11.79	7.34	4.07	15.74	5.59	2.14	0.66	8.03	4.42	1.14	0.39
PP4-2-14	12.53	5.14	37.26	13.36	6.05	2.24	47.28	24.91	23.60	12.51	9.00	3.48	42.24	13.08	6.85	2.22	-	-	8.62	4.04	15.22	6.71	3.03	1.89	10.01	6.41	1.53	0.80
PP4-2-15	5.69	0.94	21.05	6.27	4.08	0.94	29.62	7.55	19.50	7.54	6.16	2.40	31.03	9.14	6.79	2.50	35.82	14.30	7.01	2.39	15.05	7.16	1.62	0.52	10.05	3.98	1.37	0.62
PP4-2-16	4.64	0.67	21.66	6.79	4.09	1.18	28.48	14.56	20.50	7.64	6.01	1.93	32.25	10.43	6.32	2.46	25.11	6.44	5.50	1.87	14.08	5.10	1.53	0.49	7.26	3.61	0.82	0.30
PP4-2-18	12.80	2.88	42.12	15.10	7.11	3.04	48.09	12.01	22.71	11.21	8.16	3.06	40.10	18.60	6.32	1.94	44.58	15.43	7.15	2.59	22.22	8.54	2.01	1.13	14.36	7.26	1.94	0.79
PP4-2-19	11.89	4.78	34.67	10.06	6.06	1.92	32.26	13.89	22.17	6.16	5.54	1.98	33.12	9.54	5.95	1.47	41.12	15.75	6.62	1.68	17.57	11.27	2.02	0.37	11.80	8.37	1.63	0.83
<b>PP19-3</b>																												
PP19-3-1	6.09	3.26	22.65	14.98	9.47	11.38	42.14	31.91	19.81	9.60	6.76	2.61	31.40	15.93	6.47	3.40	27.96	20.45	4.14	1.92	10.06	5.02	1.65	0.90	5.44	2.69	1.18	0.66
PP19-3-2	20.72	7.01	73.21	23.13	14.95	5.05	64.11	27.05	30.44	9.44	7.69	2.92	40.52	10.50	6.94	2.73	38.18	13.91	5.94	1.95	13.64	5.45	1.49	0.57	9.84	4.04	1.00	0.40
PP19-3-3	17.43	2.25	55.66	17.12	7.68	2.45	35.43	12.42	19.98	7.35	4.95	1.54	29.32	9.77	4.53	1.38	33.79	11.48	5.49	1.73	11.48	3.81	1.29	0.39	7.53	2.26	0.82	0.26
PP19-3-4	8.81	1.23	40.83	6.94	5.98	1.23	37.29	8.25	20.45	5.39	5.20	0.94	33.68	7.77	6.08	1.26	41.67	6.34	5.59	0.50	13.92	1.32	1.46	0.29	43.85	69.32	1.10	0.22
PP19-3-5	20.07	6.75	52.87	18.35	9.39	1.32	31.55	9.82	23.28	10.98	5.01	0.32	26.28	11.28	4.43	0.54	28.76	14.87	4.12	0.68	8.26	2.05	1.24	0.82	10.19	9.95	0.86	0.21
PP19-3-6	9.96	2.64	51.74	14.03	7.34	2.06	28.35	7.62	18.57	5.15	3.76	1.11	25.11	3.94	3.45	0.56	29.16	10.06	3.83	1.17	9.75	3.67	1.13	0.29	5.52	1.13	0.77	0.11
PP19-3-7	4.76	1.74	18.93	6.78	3.99	1.27	21.60	6.27	15.31	4.18	3.19	0.87	16.40	6.83	3.08	1.31	20.38	5.75	3.67	1.46	5.08	1.60	0.56	0.18	2.66	1.03	0.34	0.10
PP19-3-8	17.02	1.91	59.27	11.99	9.95	2.34	45.50	10.85	17.00	3.78	2.97	0.57	17.26	3.32	2.72	0.34	19.26	3.21	2.96	0.51	6.50	1.07	0.90	0.14	4.18	0.91	0.61	0.15

PP19-3-9	7.23	1.54	24.01	7.63	4.07	1.81	20.02	5.68	12.97	3.72	3.24	1.22	20.27	5.85	2.96	1.03	17.11	6.26	2.59	0.96	5.48	1.87	0.48	0.14	2.64	0.93	0.23	0.07
PP19-3-10	25.66	4.83	94.42	28.19	10.98	2.32	33.90	3.92	14.27	3.41	3.14	0.96	16.64	3.13	3.34	0.63	20.02	3.21	2.81	0.50	6.45	1.03	0.74	0.14	4.77	1.07	0.39	0.08
PP19-3-11	6.31	0.46	26.48	9.18	4.54	1.12	21.04	3.34	17.56	3.50	4.46	0.76	27.21	6.13	4.26	0.86	31.63	9.29	4.84	0.86	8.25	2.26	1.19	0.32	5.93	0.82	0.79	0.10
PP19-3-12	9.91	1.57	33.28	10.02	6.18	1.97	27.25	5.92	15.71	4.26	4.06	1.29	26.26	8.31	3.90	1.12	25.63	6.38	3.76	1.32	8.18	1.71	0.96	0.29	6.01	1.96	0.53	0.11
PP19-3-13	41.02	5.85	140.99	49.39	15.26	2.65	48.83	13.93	12.02	2.82	2.59	0.59	13.88	2.82	2.02	0.35	14.39	2.70	1.90	0.35	4.52	1.21	0.57	0.14	3.24	0.96	0.40	0.05
PP19-3-14	22.76	5.73	74.06	33.55	11.90	3.10	45.27	15.27	11.92	3.24	2.20	0.62	12.52	4.52	1.99	0.72	12.05	4.42	2.18	0.69	4.25	1.49	0.53	0.13	3.44	1.26	0.31	0.14
PP19-3-15	9.07	1.83	36.62	14.73	5.94	1.59	29.96	14.38	22.25	8.10	5.61	2.66	31.15	8.37	4.47	1.53	56.62	48.17	4.70	1.51	9.47	3.04	1.62	0.75	6.56	2.91	0.82	0.22
PP19-3-16	0.54	18.40	3.62	4.11	1.25	20.2	4.54	18.44	6.79	4.05	1.02	28.2	10.21	4.28	1.41	30.4	9.64	5.00	2.02	9.76	3.09	1.38	0.56	7.35	2.27	0.91	0.40	3.82
<b>PP5</b>																												
PP5-1	2.32	0.33	12.25	4.41	2.29	0.80	18.59	6.15	13.71	6.54	3.44	0.69	22.76	8.06	3.27	1.10	23.21	11.08	3.27	0.62	8.29	2.98	0.66	0.22	3.35	0.90	0.41	0.15
PP5-2	1.74	0.48	8.23	1.19	1.91	0.68	17.56	4.17	11.31	2.36	3.03	1.39	20.11	3.51	2.90	1.04	16.39	2.67	2.96	1.30	5.07	1.42	0.62	0.14	2.72	0.72	0.31	0.09
PP5-3	7.25	0.93	23.63	3.51	3.88	0.84	17.61	3.43	11.20	3.33	2.50	0.63	17.77	4.47	2.63	0.77	15.71	3.49	2.20	0.59	3.98	1.07	0.50	0.19	2.63	0.75	0.30	0.07
PP5-4	24.34	2.68	49.42	8.52	6.07	1.50	29.96	4.92	11.03	2.60	2.28	0.74	14.73	1.92	2.11	0.66	11.91	1.96	1.80	0.44	3.31	0.98	0.42	0.15	2.15	0.62	0.27	0.06
PP5-5	3.68	0.57	16.09	3.16	3.56	1.26	21.32	4.93	14.21	3.33	3.78	1.13	24.89	5.34	3.54	1.11	19.47	3.47	2.88	0.94	6.42	1.50	0.62	0.17	3.54	0.97	0.45	0.07
PP5-6	7.42	2.52	13.79	9.99	3.05	1.92	18.86	11.05	5.28	2.23	1.90	1.06	9.83	8.09	1.86	0.96	5.08	2.71	0.89	0.46	1.39	0.76	0.74	0.94	1.23	0.68	-	-
PP5-7	1.92	0.20	9.79	2.03	2.24	0.59	15.04	3.98	12.59	2.63	3.47	0.74	20.50	5.44	3.04	0.69	16.98	4.41	2.87	0.45	5.80	1.31	0.64	0.11	2.35	0.74	0.34	0.09
PP5-8	12.75	1.80	37.33	11.20	5.08	1.20	18.94	5.26	9.08	1.98	1.92	0.56	13.44	2.90	1.57	0.35	8.46	2.80	1.23	0.34	2.56	0.90	0.33	0.07	1.32	0.34	0.17	0.05
PP5-9	2.06	0.53	8.92	3.14	2.14	0.75	17.18	8.46	12.66	5.09	3.25	1.31	18.43	6.46	2.23	0.89	17.38	6.01	2.17	0.78	5.22	2.16	0.54	0.18	2.52	1.24	0.23	0.08
PP5-10	2.24	0.36	9.48	4.50	2.54	0.90	16.66	5.59	11.74	4.26	3.83	1.52	21.86	8.59	3.40	1.40	20.75	9.50	2.97	1.16	5.95	2.28	0.65	0.24	3.06	1.14	0.35	0.14
PP5-11	6.05	0.99	18.18	9.18	3.43	1.77	19.68	8.17	14.83	4.47	3.50	1.76	21.54	9.17	3.73	1.82	16.70	6.90	2.95	0.93	7.39	3.74	0.74	0.35	3.70	1.51	0.45	0.17
PP5-12	20.20	3.58	54.49	12.58	5.67	1.54	29.45	4.14	11.48	2.38	2.72	0.54	16.89	5.36	3.20	0.77	13.29	3.21	2.18	0.67	5.66	0.97	0.65	0.16	3.25	0.56	0.33	0.09
PP5-13	35.52	4.90	79.19	21.50	8.94	1.83	41.75	9.97	9.61	1.67	3.12	1.35	19.41	6.30	2.68	0.99	15.12	4.81	2.76	1.02	7.37	2.86	0.88	0.30	4.27	1.72	0.63	0.22
PP5-14	1.65	0.26	8.56	3.02	1.63	0.70	14.97	6.28	10.06	3.18	2.50	1.03	17.55	7.24	2.23	0.63	15.76	5.57	1.76	0.82	4.95	2.08	0.53	0.26	2.17	0.74	0.29	0.14
PP5-15	4.27	0.74	16.26	4.04	2.50	0.69	15.98	3.20	8.66	2.88	3.16	1.11	19.79	7.28	2.49	0.80	15.48	5.14	1.93	0.64	5.13	1.27	0.47	0.18	2.48	0.89	0.28	0.11
PP5-16	3.79	0.33	15.70	3.08	3.06	0.55	20.79	3.99	9.94	1.68	3.76	0.70	22.15	3.70	3.59	0.61	18.84	4.88	3.05	0.54	7.70	1.38	0.72	0.17	3.65	0.93	0.39	0.07
PP5-17	3.06	0.34	12.82	2.40	2.72	0.85	23.06	8.92	12.08	3.66	3.94	1.28	21.58	5.06	3.16	0.94	19.65	8.06	3.09	1.11	6.62	1.97	0.59	0.12	3.04	1.03	0.36	0.11
PP5-18	2.10	0.40	11.06	3.31	1.91	0.37	14.06	3.45	10.25	2.12	2.56	0.47	18.06	4.78	2.99	0.67	14.56	3.67	2.24	0.44	5.24	0.93	0.50	0.10	2.09	0.52	0.27	0.08
PP5-19	3.29	0.36	13.30	2.70	2.63	0.71	18.55	5.11	10.77	2.68	2.88	0.87	23.43	6.68	3.38	0.98	13.82	5.73	2.64	0.82	6.31	1.68	0.54	0.17	3.21	1.02	0.32	0.12

Table S3.1 : Tableau de valeurs des concentrations brutes en éléments des terres rares obtenues par LA-ICP-MS sur la génération de la fluorite euhédrale (F<sub>leuh</sub>).

Samples	Concentrations brutes des éléments des terres rares obtenues par LA-ICP-MS sur fluorite (en ppm)																											
	La	2 $\sigma$	Ce	2 $\sigma$	Pr	2 $\sigma$	Nd	2 $\sigma$	Sm	2 $\sigma$	Eu	2 $\sigma$	Gd	2 $\sigma$	Tb	2 $\sigma$	Dy	2 $\sigma$	Ho	2 $\sigma$	Er	2 $\sigma$	Tm	2 $\sigma$	Yb	2 $\sigma$	Lu	2 $\sigma$
<b>PP16</b>																												
PP16-1	0.45	0.08	4.35	2.78	0.90	0.42	10.02	2.16	6.26	1.95	1.58	0.55	11.40	3.95	1.52	0.53	6.90	2.60	1.10	0.44	1.76	0.66	0.20	0.08	0.76	0.28	0.09	0.03
PP16-2	0.88	0.17	8.39	1.81	1.57	0.31	14.74	4.63	8.22	2.62	1.71	0.53	14.58	3.27	1.39	0.57	6.85	1.00	0.85	0.18	1.94	0.29	0.20	0.07	1.00	0.19	0.08	0.02
PP16-3	1.27	0.26	10.80	2.98	1.82	0.28	14.78	4.15	8.82	2.73	2.09	0.44	14.68	2.71	1.61	0.23	7.65	2.90	1.13	0.20	2.83	0.46	0.25	0.06	1.29	0.19	0.17	0.02
PP16-4	1.19	0.37	8.73	3.92	2.03	0.70	17.41	10.60	11.76	4.02	2.23	1.42	19.55	12.94	2.44	1.49	17.38	8.56	1.73	0.87	3.83	2.24	0.40	0.13	2.32	1.85	0.29	0.16
PP16-5	0.56	0.12	4.88	1.47	1.25	0.37	8.28	2.82	6.87	2.34	1.18	0.31	13.64	3.81	1.03	0.33	6.02	1.88	1.20	0.31	2.11	0.97	0.22	0.07	0.89	0.36	0.12	0.04
PP16-6	1.08	0.05	9.53	0.86	1.94	0.06	14.54	5.48	9.93	3.34	1.77	0.35	14.72	3.94	1.14	0.29	6.31	2.15	0.96	0.15	1.60	0.18	0.20	0.03	0.75	0.03	0.11	0.04
PP16-7	7.11	0.98	28.96	5.35	3.13	0.75	18.59	4.58	5.70	1.09	1.31	0.34	8.71	2.26	1.05	0.27	4.43	0.72	0.62	0.15	1.66	0.40	0.13	0.03	0.81	0.17	0.10	0.03
PP16-8	0.77	0.23	6.59	1.99	1.30	0.36	14.31	3.43	7.80	2.15	2.13	0.72	11.96	3.58	1.96	0.83	6.86	1.73	1.29	0.46	2.76	0.96	0.24	0.06	1.37	0.47	0.13	0.03
PP16-9	0.98	0.13	7.79	1.47	1.71	0.20	12.57	2.09	9.00	1.22	2.05	0.36	13.96	1.27	1.78	0.23	7.86	0.70	1.19	0.23	2.47	0.42	0.24	0.02	1.21	0.29	0.14	0.03
PP16-10	1.35	0.19	7.13	0.95	1.91	0.61	16.12	3.59	8.86	2.63	1.93	0.36	13.60	1.06	2.00	0.53	6.86	2.17	1.13	0.13	2.68	0.43	0.26	0.08	1.51	0.43	0.13	0.03
PP16-11	0.76	0.06	6.62	2.48	1.58	0.35	14.22	3.54	9.01	1.27	1.87	0.58	14.69	5.28	1.66	0.42	7.62	2.12	1.08	0.35	2.29	0.68	0.20	0.05	1.10	0.29	0.10	0.03
PP16-12	1.29	0.19	7.37	1.54	1.71	0.46	15.14	3.30	10.54	2.51	1.64	0.23	13.43	2.10	1.66	0.28	7.02	1.72	1.13	0.26	2.72	0.99	0.28	0.05	0.99	0.25	0.10	0.03
PP16-13	2.79	0.54	19.10	4.11	2.51	0.49	17.08	1.40	8.70	2.13	1.90	0.28	12.60	1.91	1.59	0.38	7.69	1.34	1.11	0.34	2.34	0.48	0.21	0.03	1.22	0.23	0.12	0.02
PP16-14	0.88	0.24	6.32	1.48	1.86	0.44	13.75	2.99	10.73	4.37	1.97	0.42	13.92	2.76	1.89	0.50	7.32	1.11	1.36	0.44	2.76	0.55	0.29	0.06	1.27	0.17	0.14	0.04
PP16-15	2.14	0.60	12.46	3.64	2.06	0.60	12.80	1.75	10.63	1.27	1.79	0.29	13.49	3.37	1.58	0.27	6.70	1.31	1.31	0.45	2.43	0.33	0.23	0.03	1.30	0.35	0.13	0.03
PP16-16	5.30	1.19	19.30	3.77	3.48	1.08	17.03	3.55	6.99	1.16	1.51	0.34	9.85	2.49	1.33	0.30	5.89	1.05	0.83	0.20	1.76	0.28	0.18	0.04	0.80	0.18	0.12	0.02
PP16-17	1.37	0.19	9.49	1.06	2.17	0.48	15.74	2.28	9.98	2.00	1.91	0.37	13.19	2.04	2.24	0.36	8.88	0.97	1.24	0.31	2.79	0.32	0.22	0.07	1.47	0.28	0.14	0.04
PP16-18	5.33	1.24	21.07	9.32	3.70	0.79	17.52	6.48	6.80	2.20	1.33	0.45	6.54	1.70	0.95	0.22	4.54	0.57	0.84	0.27	1.71	0.43	0.15	0.02	1.03	0.28	0.10	0.03
<b>PP16</b>																												
PP16-1	0.74	0.07	6.05	2.30	1.44	0.46	12.71	2.72	8.52	2.61	1.81	0.81	15.00	4.44	1.52	0.36	9.07	3.41	1.17	0.44	3.02	1.35	0.29	0.15	1.33	0.78	0.19	0.08
PP16-2	0.93	0.08	6.45	1.09	1.87	0.37	19.04	7.84	8.85	1.45	1.89	0.51	13.84	1.82	1.86	0.29	7.22	0.82	1.17	0.23	2.33	0.35	0.27	0.05	1.13	0.15	0.14	0.03
PP16-3	0.81	0.13	7.00	2.06	1.60	0.39	12.39	3.47	8.60	2.69	1.94	0.48	15.33	4.54	2.09	0.66	8.01	2.78	1.14	0.26	2.51	0.68	0.24	0.08	1.49	0.36	0.13	0.05
PP16-4	5.96	10.20	7.32	3.32	2.49	1.79	14.23	4.21	8.52	3.29	2.39	1.53	17.82	4.39	2.22	1.83	8.06	1.50	1.58	0.69	3.11	1.28	1.90	3.29	1.44	0.80	0.16	0.06
PP16-5	4.39	1.20	19.69	6.95	3.32	0.98	25.39	15.07	12.67	10.97	2.26	1.75	14.28	7.30	2.40	1.72	9.21	6.57	1.27	0.82	3.04	1.52	0.28	0.12	1.83	1.03	0.18	0.10
PP16-6	0.87	0.11	5.84	1.02	1.58	0.37	13.72	1.74	7.31	1.86	1.31	0.29	11.10	3.46	1.38	0.26	5.00	0.97	0.75	0.15	1.70	0.29	0.15	0.03	0.65	0.12	0.07	0.03
PP16-7	0.43	0.08	3.08	0.94	0.83	0.19	9.23	2.82	5.24	1.12	1.27	0.25	8.74	2.97	1.18	0.30	5.56	1.99	0.81	0.25	1.79	0.61	0.21	0.04	0.85	0.22	0.09	0.03

PP16-8	0.43	0.11	3.49	1.08	1.08	0.34	11.47	4.20	7.28	2.23	1.53	0.55	10.95	2.29	1.29	0.37	5.45	1.17	0.86	0.20	1.61	0.42	0.17	0.03	1.72	1.61	0.09	0.03
PP16-9	1.03	0.15	5.92	0.95	1.73	0.16	12.48	3.55	8.78	1.56	1.59	0.30	12.36	2.61	1.34	0.27	5.99	1.40	0.90	0.12	1.67	0.26	0.23	0.06	0.76	0.27	0.09	0.02
PP16-10	3.08	0.36	12.70	3.46	2.91	0.93	17.34	4.98	6.91	1.19	1.51	0.33	11.12	3.50	1.45	0.34	6.24	1.42	0.96	0.19	2.41	0.78	0.21	0.04	1.27	0.43	0.10	0.04
PP16-11	0.94	0.29	8.21	5.43	2.43	1.23	15.70	6.56	6.73	2.77	1.81	0.57	16.48	10.22	1.41	0.52	10.44	6.45	1.33	0.58	3.27	1.57	0.33	0.20	1.24	0.54	0.15	0.05
PP16-12	0.78	0.14	6.19	1.78	2.15	1.08	13.92	3.54	9.46	2.47	1.73	0.41	14.31	4.75	1.63	0.46	8.99	3.15	1.12	0.28	2.40	0.86	0.26	0.08	28.05	53.71	0.15	0.04
PP16-13	0.93	0.16	6.19	1.78	2.06	0.45	14.64	3.64	7.35	1.48	2.09	0.37	16.40	5.44	1.78	0.42	7.88	1.41	1.17	0.27	2.39	0.50	0.21	0.05	4.14	5.04	0.12	0.03
PP16-14	0.86	0.19	7.27	1.82	1.97	0.67	14.40	3.64	9.09	4.19	2.15	0.50	16.09	6.16	1.85	0.56	9.64	3.88	1.17	0.28	7.79	9.67	0.27	0.09	1.39	0.12	0.14	0.05
PP16-15	0.89	0.11	6.73	0.87	1.95	0.37	15.21	1.64	9.73	1.35	2.02	0.31	15.83	2.47	2.00	0.30	9.24	1.72	1.29	0.22	3.45	0.56	0.28	0.06	1.59	0.22	0.15	0.03
PP16-16	8.06	3.21	27.13	7.42	4.67	1.39	21.05	8.34	7.64	3.19	1.56	0.62	11.67	4.28	1.55	0.68	5.91	1.52	1.03	0.35	1.69	0.67	0.17	0.08	1.01	0.47	0.10	0.03

**PP16**

PP16-1	2.35	0.57	10.72	4.25	2.97	1.76	22.97	8.42	16.69	7.79	5.23	2.25	42.12	32.90	4.48	1.98	20.25	8.64	2.72	0.80	7.64	2.30	0.70	0.22	3.91	1.28	0.44	0.16
PP16-2	1.89	0.33	7.60	1.69	2.94	1.86	17.34	3.98	15.78	3.74	4.22	1.29	29.49	12.63	4.06	1.76	18.96	6.48	2.70	0.86	5.78	2.07	0.64	0.18	3.37	1.38	0.51	0.28
PP16-3	1.66	0.46	6.48	1.49	1.64	0.35	16.21	4.10	10.63	2.55	3.25	1.41	21.76	5.11	2.95	1.52	12.37	3.13	1.91	0.61	4.64	1.76	0.39	0.12	2.58	1.14	0.23	0.05
PP16-4	2.00	1.08	10.80	9.39	1.79	0.33	13.09	4.25	12.82	2.65	3.06	0.90	21.41	8.24	2.77	0.45	14.14	3.85	1.66	0.29	4.38	1.74	0.47	0.12	2.29	0.66	0.21	0.04
PP16-5	2.04	0.75	9.22	4.50	1.90	0.76	17.67	8.98	15.19	4.38	3.78	1.69	27.13	9.46	3.13	1.48	18.34	7.39	2.25	0.62	6.06	2.03	0.55	0.19	3.25	1.50	0.36	0.14
PP16-6	3.62	0.79	16.61	6.45	2.86	1.03	22.52	7.48	21.59	11.40	5.67	2.62	36.02	11.93	5.08	1.39	20.28	8.72	3.38	1.02	7.70	2.23	0.88	0.25	4.86	1.03	0.62	0.27
PP16-7	1.10	0.68	8.66	7.82	2.22	1.29	15.51	7.91	9.93	6.00	2.15	1.04	17.41	10.20	1.74	0.45	9.15	4.69	1.23	0.42	3.14	1.35	0.32	0.27	1.05	0.34	0.08	0.03
PP16-8	0.57	0.11	3.89	1.22	1.08	0.15	7.93	1.68	7.46	1.44	1.28	0.40	9.06	1.34	1.29	0.30	6.74	1.22	1.03	0.19	2.13	0.54	0.18	0.05	0.81	0.26	0.09	0.02
PP16-9	0.96	0.12	6.73	1.35	1.73	0.35	15.83	4.36	9.25	1.96	1.68	0.20	13.13	1.36	1.69	0.35	7.03	1.31	1.04	0.22	2.05	0.48	0.20	0.04	1.07	0.16	0.11	0.05
PP16-10	1.29	0.19	8.65	2.57	2.86	0.80	20.79	9.47	10.23	4.84	1.93	0.76	13.67	4.74	1.95	0.42	7.38	2.66	1.06	0.24	1.97	0.39	0.25	0.10	1.15	0.32	0.14	0.03
PP16-11	52.08	19.29	176.28	63.44	21.49	10.91	72.19	39.47	11.99	3.70	1.62	0.83	11.33	5.66	1.38	0.70	6.65	5.42	3.90	6.11	2.15	1.27	0.22	0.08	2.96	3.86	0.13	0.05
PP16-12	14.71	5.38	56.71	24.21	7.52	4.14	34.63	23.63	19.50	14.88	3.02	2.82	23.20	23.02	3.16	3.35	13.41	11.20	2.03	1.92	4.33	3.97	0.44	0.39	2.72	3.37	0.47	0.64
PP16-13	1.08	0.23	8.62	2.46	2.34	1.00	17.83	5.83	11.66	3.08	2.72	0.78	16.13	6.92	2.07	0.64	8.76	3.08	1.51	0.50	3.52	1.02	0.31	0.11	1.48	0.52	0.18	0.07
PP16-14	0.89	0.23	7.55	2.96	2.28	0.89	16.26	4.93	11.36	4.21	1.99	0.64	17.62	7.18	2.21	0.83	12.45	4.19	1.07	0.43	2.44	0.44	0.28	0.09	1.49	0.49	0.23	0.10
PP16-15	8.01	4.14	41.03	24.41	6.67	6.58	22.49	9.58	7.49	4.29	1.32	0.78	8.19	3.53	1.82	1.95	12.04	15.60	0.94	0.79	1.41	0.67	0.21	0.17	1.88	2.49	0.17	0.17
PP16-16	1.16	0.18	9.39	2.09	2.01	0.33	18.37	3.56	11.66	1.89	1.86	0.37	13.78	2.93	1.58	0.35	7.43	2.60	1.24	0.16	2.43	0.52	0.26	0.05	1.17	0.19	0.10	0.03
PP16-17	0.47	0.18	4.44	2.01	1.13	0.64	18.45	9.15	4.12	2.38	1.80	0.95	10.29	6.99	2.13	0.74	9.20	7.93	1.04	0.74	2.22	1.00	0.29	0.18	1.67	0.77	0.10	0.06
PP16-18	0.67	0.47	4.51	1.97	1.45	1.08	12.11	3.70	15.47	11.76	1.45	0.92	10.70	2.33	1.47	0.82	6.20	1.99	1.21	0.73	2.40	1.28	0.19	0.10	1.03	0.68	0.15	0.08
PP16-19	4.14	5.75	11.58	3.92	2.06	0.50	20.54	6.94	9.41	2.44	2.26	0.81	14.61	5.76	1.78	0.36	8.57	3.47	1.29	0.18	2.64	1.16	0.29	0.10	1.48	0.43	0.16	0.07

PP16-20	7.43	2.97	37.35	10.01	6.21	1.71	30.64	12.81	11.85	3.55	1.89	0.51	11.56	3.57	1.85	0.62	7.85	2.63	3.55	4.41	2.11	0.65	0.30	0.12	1.19	0.37	0.24	0.16
PP16-21	1.32	0.66	10.37	2.49	2.80	1.55	16.26	5.50	14.39	2.68	2.74	0.66	17.38	4.78	2.38	0.20	12.77	2.99	1.82	0.58	3.59	1.04	0.35	0.12	2.01	0.73	0.23	0.07
PP16-22	1.09	0.16	9.96	1.68	2.23	0.46	20.16	3.18	12.73	2.73	2.25	0.43	18.50	2.90	2.55	0.35	11.98	2.34	1.78	0.32	3.56	0.69	0.33	0.03	1.80	0.33	0.22	0.05
PP16-23	0.86	0.17	7.12	2.62	1.71	0.44	17.03	7.58	12.74	3.61	2.66	0.85	14.38	5.21	2.09	0.62	9.32	2.98	1.62	0.31	3.33	1.44	0.31	0.08	1.66	0.50	0.40	0.49
<b>PP4-2</b>																												
PP4-2-21	3.11	0.42	14.97	5.04	3.36	0.89	21.37	4.70	15.28	4.24	4.69	1.24	28.81	7.91	4.71	1.29	29.29	9.18	5.31	1.41	12.09	3.57	1.30	0.42	6.63	3.08	0.77	0.20
PP4-2-22	4.33	0.49	18.40	4.28	4.40	1.21	24.57	6.96	18.81	6.52	5.87	1.48	34.13	13.44	6.17	1.63	33.19	9.81	5.32	2.25	11.82	3.18	1.23	0.36	6.45	1.89	0.84	0.20
PP4-2-23	8.67	2.06	31.18	11.47	4.25	1.75	25.51	9.68	17.17	6.47	6.09	2.36	22.31	7.36	6.88	3.05	28.02	10.92	4.98	1.81	13.32	5.13	1.32	0.36	7.91	3.60	0.98	0.45
PP4-2-24	3.73	0.55	16.69	4.19	3.67	0.86	22.30	6.24	16.33	4.79	4.82	1.41	26.80	7.94	5.10	1.53	29.95	10.71	5.37	1.83	10.75	3.23	1.14	0.34	5.94	2.02	0.65	0.24
PP4-2-25	3.22	0.38	15.77	5.96	3.07	0.62	20.89	5.34	12.91	5.12	4.89	1.63	23.09	7.55	4.93	2.16	25.82	12.23	3.71	1.01	9.97	4.19	1.11	0.42	6.00	1.98	0.66	0.28
PP4-2-26	4.47	1.06	21.45	7.07	3.62	1.36	25.60	5.82	17.17	4.55	5.77	2.17	29.48	9.66	6.33	2.47	33.19	10.60	5.84	2.16	12.37	3.44	1.49	0.45	6.78	2.03	0.86	0.22
PP4-2-27	5.66	1.29	23.73	7.78	4.13	1.65	27.95	8.39	20.28	6.93	6.19	2.17	31.85	12.61	6.85	2.56	36.52	15.85	5.85	2.58	12.73	4.27	1.34	0.51	9.17	3.36	1.09	0.44
PP4-2-28	3.36	0.54	15.86	3.65	3.61	1.03	23.50	9.49	19.89	5.58	5.17	1.45	33.37	8.44	5.97	1.89	33.08	9.22	5.90	1.58	12.02	3.97	1.39	0.37	7.89	3.05	0.82	0.27
PP4-2-29	7.67	2.04	23.43	5.62	5.56	1.39	33.91	10.21	23.17	6.61	6.55	1.89	40.50	11.38	6.58	3.14	43.50	10.29	6.87	2.51	16.72	5.12	1.78	0.79	10.41	4.78	1.03	0.28
PP4-2-30	2.75	0.31	17.99	5.77	3.01	0.55	20.21	3.67	15.42	3.87	4.67	1.31	25.38	6.87	4.45	1.11	25.22	6.07	4.78	1.22	11.44	3.02	1.05	0.28	6.71	1.93	0.69	0.15
<b>PP5</b>																												
PP5-1	4.65	1.09	16.10	5.30	3.05	1.46	15.27	6.39	12.20	4.86	3.22	1.10	21.16	12.17	2.87	0.98	16.96	8.24	2.80	1.55	5.67	2.11	0.48	0.28	2.04	1.17	0.25	0.12
PP5-2	5.65	0.73	22.66	5.18	3.11	0.85	19.64	4.65	10.58	2.04	2.75	0.50	17.03	5.93	2.38	0.65	18.29	5.92	2.53	0.65	4.52	0.90	0.45	0.09	2.11	0.66	0.26	0.05
PP5-3	3.30	0.77	16.80	4.48	3.25	0.78	18.58	5.58	15.61	3.25	4.45	1.46	33.40	8.12	5.19	1.82	31.73	5.51	5.03	1.42	9.72	2.75	1.28	0.29	7.17	2.11	0.74	0.21
PP5-4	6.48	4.70	17.87	9.42	2.09	0.60	13.53	4.96	7.44	2.41	1.40	0.42	8.23	2.44	1.35	0.30	6.71	2.73	0.95	0.40	1.64	0.44	0.22	0.08	0.91	0.30	0.11	0.05
PP5-5	1.83	0.26	7.60	2.17	2.09	0.90	14.27	3.73	9.15	3.42	2.10	0.45	17.40	7.27	1.95	0.77	13.68	4.57	1.87	0.89	3.25	1.01	0.39	0.13	1.96	0.64	0.19	0.10
PP5-6	0.77	0.22	5.21	1.36	1.68	0.52	11.82	4.10	9.59	2.54	1.93	0.35	14.67	6.34	1.63	0.32	9.64	3.65	1.12	0.31	2.47	0.73	0.24	0.07	0.97	0.31	0.11	0.03
PP5-7	1.53	0.35	6.91	1.45	2.11	0.40	12.26	1.40	11.78	2.40	3.06	1.02	14.47	3.59	2.27	0.45	12.99	2.43	1.84	0.39	3.31	0.69	0.36	0.08	1.76	0.38	0.18	0.04
PP5-8	1.13	0.22	6.69	1.74	2.24	0.70	15.49	3.01	13.98	3.48	3.43	1.29	18.01	7.89	2.71	0.54	13.47	4.84	2.56	0.83	4.29	1.19	0.38	0.11	2.17	0.49	0.25	0.08
PP5-9	1.00	0.11	6.63	1.73	1.65	0.50	13.84	3.79	12.90	5.01	3.62	1.12	22.82	7.38	2.78	1.07	17.68	5.87	2.11	0.83	4.45	1.58	0.46	0.16	2.28	0.64	0.26	0.09
PP5-10	0.85	0.33	4.56	1.69	1.69	0.66	12.79	4.97	10.90	6.09	2.94	1.06	19.68	9.26	2.16	0.62	12.20	5.80	1.55	0.53	3.33	1.08	0.30	0.10	1.56	0.51	0.17	0.05
PP5-21	1.88	0.26	11.53	3.12	2.57	0.65	20.03	7.88	14.77	2.80	3.57	1.15	29.88	9.73	3.26	1.26	22.76	8.23	2.57	0.60	5.42	1.68	0.79	0.31	3.32	1.43	0.44	0.12
PP5-22	5.24	0.53	18.66	3.01	2.79	0.77	15.75	4.53	6.63	1.95	2.68	0.58	15.24	3.66	2.68	0.62	16.31	4.18	2.49	0.85	6.23	1.68	0.75	0.20	3.66	0.93	0.49	0.10
PP5-23	2.53	0.38	10.69	3.47	2.69	0.74	18.88	4.28	10.82	3.32	2.97	0.86	21.63	8.73	2.74	0.78	15.33	3.38	2.50	0.90	5.25	1.27	0.53	0.11	2.83	1.01	0.33	0.05
PP5-24	1.26	0.20	7.26	1.41	2.17	0.36	15.87	3.55	12.79	2.90	3.11	0.60	21.04	4.63	2.88	0.53	16.28	3.09	2.01	0.48	4.52	1.10	0.48	0.09	2.22	0.51	0.24	0.06

PP5-25	1.60	0.10	6.18	2.65	2.11	0.98	14.46	5.42	9.92	4.81	2.38	0.91	15.92	7.93	2.22	0.92	11.19	4.96	1.53	0.83	2.98	1.36	0.33	0.21	1.63	0.93	0.18	0.08
PP5-26	1.20	0.22	9.39	2.96	1.95	0.62	17.92	7.66	11.69	5.95	3.27	1.20	24.98	5.42	2.25	1.01	19.68	10.96	1.98	0.74	4.69	2.56	0.45	0.20	2.47	0.82	0.26	0.08
PP5-27	1.06	0.15	5.95	1.62	1.73	0.29	14.87	3.65	9.85	2.31	2.31	0.56	16.51	4.94	2.36	0.47	12.35	3.38	1.80	0.55	3.66	1.13	0.38	0.12	1.91	0.64	0.22	0.06
PP5-28	0.78	0.08	6.65	1.13	1.59	0.31	11.66	2.63	9.49	1.25	1.99	0.52	13.95	1.65	1.71	0.44	9.22	1.58	1.28	0.27	2.37	0.36	0.32	0.06	0.86	0.10	0.14	0.03
PP5-29	2.06	2.67	4.94	1.02	1.45	0.26	11.20	1.61	8.83	1.32	1.81	0.22	13.28	2.19	1.68	0.35	9.06	1.55	1.05	0.15	2.25	0.38	0.21	0.02	0.86	0.15	0.11	0.01
PP5-30	25.22	3.90	57.37	16.51	8.56	3.07	34.52	9.28	10.64	3.57	2.91	0.67	14.37	3.71	2.19	0.44	11.94	3.46	2.13	0.56	4.45	0.85	0.57	0.15	3.57	0.77	0.46	0.14
<b>EM6</b>																												
EM6-1	9.29	1.61	31.62	10.97	6.07	1.03	37.18	11.75	18.10	4.04	6.61	1.74	28.16	7.96	6.29	1.45	42.44	13.12	7.04	0.93	18.23	5.80	2.39	0.60	14.62	3.54	1.97	0.57
EM6-2	7.48	0.91	27.88	7.85	5.82	1.35	31.65	6.69	18.08	1.99	6.71	1.00	29.60	7.11	6.49	1.36	43.80	9.98	7.74	1.51	18.41	4.46	2.57	0.62	13.92	2.83	2.00	0.45
EM6-3	12.15	1.40	46.78	16.42	7.09	2.39	36.04	8.85	21.62	7.16	8.17	2.23	41.52	12.11	8.92	2.84	70.93	25.33	11.86	4.15	43.40	15.18	4.27	1.26	28.43	6.55	3.81	1.36
EM6-4	8.92	3.69	31.98	15.55	6.12	3.33	37.39	22.37	25.65	15.32	8.77	5.60	34.16	15.40	7.08	2.85	39.14	14.27	8.45	4.31	18.48	8.53	2.75	1.44	14.72	8.26	2.00	0.84
EM6-5	25.65	4.07	76.25	26.35	11.00	3.19	62.05	20.73	32.12	9.35	11.90	4.25	50.03	17.25	12.67	2.98	79.32	22.80	14.89	4.50	44.89	18.07	6.53	1.16	44.57	14.72	5.26	1.61
EM6-6	28.85	3.13	68.29	9.09	10.32	1.46	51.12	7.79	25.86	3.96	10.59	1.21	43.87	6.44	10.99	1.54	67.05	10.00	14.28	2.53	35.02	5.80	5.06	1.03	34.63	3.14	4.03	0.68
EM6-7	41.33	2.90	115.85	20.93	16.22	3.30	61.75	9.68	31.98	8.60	11.83	2.21	46.57	5.19	11.62	2.80	76.43	17.52	16.55	4.39	41.73	8.30	5.24	0.90	35.55	5.94	5.16	1.53
EM6-8	42.89	4.21	108.76	32.15	14.62	2.57	63.26	9.55	31.15	7.41	10.11	1.68	46.75	13.44	10.16	2.48	76.23	17.05	15.72	3.46	38.26	12.00	5.41	1.08	37.68	11.03	4.83	1.25
EM6-9	8.97	1.69	34.32	5.71	5.58	1.01	27.45	6.49	21.02	5.05	9.11	2.74	37.39	7.06	8.65	1.61	50.88	12.95	10.77	2.26	26.97	6.81	3.82	0.77	22.21	2.99	3.67	0.91
EM6-10	11.93	1.10	43.25	10.11	6.46	1.72	38.64	11.21	19.55	4.72	7.23	1.89	27.82	6.04	5.91	2.12	46.51	10.97	7.70	1.70	22.52	5.06	2.40	0.85	17.51	5.18	2.63	0.47
EM6-11	8.14	1.60	27.93	7.06	5.74	1.41	31.26	12.74	18.74	4.93	6.01	1.23	26.92	5.55	5.26	2.02	29.46	6.13	6.59	1.93	16.70	6.52	2.11	0.82	12.19	5.45	1.60	0.35
EM6-12	7.61	1.60	25.94	7.21	3.74	0.73	33.85	11.46	18.39	4.58	7.42	2.01	29.60	6.20	6.12	1.76	39.35	10.36	7.24	2.39	19.71	4.46	2.36	0.51	14.66	4.07	1.91	0.38
EM6-13	49.96	5.59	121.94	31.12	14.40	5.16	65.25	15.18	28.54	10.20	8.69	0.91	40.11	15.27	9.56	2.15	70.32	24.79	10.75	3.36	45.83	4.50	5.18	1.20	30.75	7.05	5.06	1.61
EM6-14	44.11	6.26	136.14	37.37	15.51	3.33	76.96	14.51	33.80	8.35	12.09	3.07	57.27	16.97	10.61	1.87	82.50	33.45	15.95	3.64	44.66	16.23	5.54	1.32	34.52	7.40	5.50	1.27
EM6-15	46.52	5.53	112.81	28.28	14.24	4.29	64.61	19.01	27.00	8.03	8.52	2.46	41.98	12.68	8.85	2.21	68.85	19.40	14.73	4.98	36.28	6.55	5.30	1.63	30.44	8.75	4.18	1.20
EM6-16	8.74	4.48	28.00	11.83	5.19	2.63	36.36	16.04	19.11	8.84	5.29	2.27	26.53	11.46	6.01	2.64	32.58	14.84	6.28	1.90	14.49	5.47	1.90	0.62	12.41	5.84	1.58	0.61
EM6-17	8.02	1.96	33.78	13.50	5.36	1.58	32.65	11.08	20.16	8.76	7.15	1.86	33.27	12.46	10.23	4.92	46.74	20.05	9.12	4.23	25.47	11.67	3.01	1.25	15.53	6.96	2.63	1.23
EM6-18	11.86	3.94	46.57	13.44	7.35	3.00	44.79	14.04	29.52	13.94	11.76	3.69	47.80	20.06	9.75	3.97	71.08	28.50	14.65	4.79	41.19	11.54	5.36	1.95	28.89	5.60	4.48	1.56
EM6-19	10.00	2.26	32.03	6.22	5.28	1.16	31.66	6.72	23.55	10.24	7.47	1.27	27.53	4.50	6.03	1.40	40.45	7.25	7.27	1.79	18.26	3.00	2.36	0.42	13.27	0.98	1.84	0.41
EM6-20	8.47	1.48	35.07	8.24	5.34	0.88	39.36	9.61	21.62	3.74	7.92	2.26	31.57	6.87	8.64	2.53	52.68	9.16	11.32	3.27	28.72	7.95	3.19	0.70	21.10	6.09	3.16	0.71
EM6-21	26.24	3.93	58.91	15.03	7.37	1.60	41.09	7.69	17.79	3.55	7.52	2.17	34.43	5.66	7.21	1.14	47.47	11.14	8.56	1.69	24.64	5.14	2.94	0.47	18.10	1.46	2.30	0.35
EM6-22	17.56	2.86	62.75	20.57	10.75	2.25	56.82	10.36	28.68	8.27	11.45	3.28	43.89	10.53	11.72	2.92	69.62	27.43	16.51	4.36	39.76	11.72	5.30	1.42	34.97	7.09	4.21	1.41

EM6-23	8.42	1.47	37.88	5.88	6.05	1.36	34.17	7.86	21.44	6.22	9.21	1.83	34.14	8.40	7.63	1.67	55.72	10.35	8.91	1.94	26.23	5.37	3.51	0.93	22.23	5.70	2.53	0.58
EM6-24	8.70	2.14	35.88	13.79	6.16	1.60	31.74	6.66	21.40	6.57	8.65	2.37	32.64	7.65	9.09	2.94	59.94	12.53	10.20	2.01	28.37	10.57	4.14	0.78	24.16	5.42	2.92	0.72
EM6-25	7.87	0.96	31.27	6.18	5.56	0.91	35.64	7.85	21.48	2.89	9.02	2.47	38.24	6.74	8.85	2.12	56.20	9.76	11.56	2.14	35.52	7.82	4.10	0.59	29.11	7.40	3.77	0.84
EM6-26	8.48	0.85	30.04	8.20	5.68	1.34	30.51	7.42	19.43	6.03	5.84	0.79	21.61	6.00	4.85	0.80	35.98	9.96	7.21	1.11	14.85	4.11	2.07	0.71	12.15	2.53	1.77	0.45
EM6-27	26.26	3.89	90.60	29.24	12.94	2.96	62.54	14.43	34.95	8.49	11.19	1.89	56.56	14.49	12.47	3.56	88.82	27.71	17.03	3.01	43.83	10.55	6.93	1.52	36.79	9.22	7.27	1.33
EM6-28	5.35	0.56	21.15	4.93	4.46	0.56	25.82	5.85	15.48	4.01	5.62	1.08	25.65	5.75	5.91	0.56	32.12	8.14	6.44	2.47	14.83	2.48	2.01	0.62	11.48	2.06	1.48	0.34
EM6-29	8.30	0.68	35.29	13.06	5.99	2.24	28.53	10.83	18.24	4.42	5.41	1.66	26.94	12.72	5.90	1.85	37.11	11.21	7.21	1.92	26.60	14.75	2.10	0.81	13.63	4.41	1.60	0.69
EM6-30	7.99	1.16	27.31	8.87	5.85	1.12	33.89	10.08	19.10	4.40	5.72	1.25	22.03	7.68	4.89	0.95	28.46	8.94	7.34	1.51	17.68	7.24	2.07	0.32	11.91	3.49	1.57	0.58

**EM8-core**

EM8-core1	4.57	0.87	14.73	3.23	2.92	0.85	16.54	4.25	9.76	2.99	4.18	1.53	21.41	7.49	3.57	1.04	21.98	6.61	4.37	1.37	12.02	1.94	1.21	0.40	7.80	1.70	1.02	0.24
EM8-core2	3.41	0.96	11.51	3.99	2.29	0.90	14.73	4.99	8.56	1.89	4.03	1.02	17.45	2.42	3.82	1.16	22.09	6.90	4.63	1.55	12.82	3.79	1.35	0.54	9.38	3.53	1.15	0.27
EM8-core3	3.42	0.53	12.22	3.57	2.62	0.80	15.89	3.77	9.25	2.68	3.38	0.93	15.70	8.01	3.44	1.22	21.72	7.62	4.66	1.28	10.97	3.00	1.38	0.47	8.80	1.99	0.92	0.33
EM8-core4	3.64	0.29	12.90	2.72	2.88	0.27	17.80	2.56	9.60	2.52	4.08	0.80	19.46	2.08	3.53	0.55	26.64	5.87	4.98	0.83	13.94	2.81	1.45	0.18	10.34	1.60	1.39	0.24
EM8-core5	3.83	0.52	14.19	2.81	2.63	0.62	16.94	2.36	9.17	1.77	4.51	1.22	18.82	3.38	3.93	1.09	26.36	4.30	4.76	1.32	13.90	2.22	1.29	0.25	9.59	1.78	1.12	0.26
EM8-core6	3.19	0.23	15.23	6.76	2.36	0.56	16.28	3.68	8.49	1.38	3.36	0.72	17.49	2.89	3.25	0.94	23.61	6.26	3.87	1.24	11.34	1.91	1.20	0.23	7.89	1.57	0.90	0.30
EM8-core7	3.23	0.86	13.13	4.98	2.82	0.95	15.99	7.72	13.17	4.48	5.02	2.16	19.95	7.42	5.43	1.98	31.66	9.05	6.35	2.83	31.02	32.83	1.75	0.62	10.88	4.19	1.33	0.33
EM8-core8	3.34	0.81	14.22	5.87	2.21	0.74	20.41	7.32	11.11	3.63	4.60	2.11	23.33	7.83	4.59	1.23	32.66	10.11	5.13	2.17	17.45	5.24	1.58	0.49	12.33	3.80	1.17	0.47
EM8-core9	3.25	1.25	12.26	4.80	2.63	1.28	15.74	5.07	10.20	4.22	4.67	1.74	18.65	6.47	4.49	1.51	26.29	8.57	4.82	2.48	13.52	4.70	1.58	0.63	9.79	4.02	1.29	0.49
EM8-core10	2.62	0.87	10.17	3.77	2.05	0.49	16.66	4.83	10.40	3.77	5.46	1.41	21.75	8.61	5.21	1.95	50.39	51.46	5.80	2.38	15.61	7.01	1.89	1.06	12.75	6.21	1.73	0.92
EM8-core11	4.93	0.95	18.84	3.69	3.57	1.32	21.87	3.54	13.98	4.00	5.61	2.03	26.28	6.66	6.07	2.13	35.95	4.67	7.56	3.36	19.99	4.35	2.25	0.65	22.40	21.47	2.45	1.79
EM8-core12	10.79	3.35	26.00	4.46	4.42	1.02	25.65	6.15	14.30	3.14	5.12	0.92	29.61	5.96	5.56	1.28	31.70	6.66	6.51	1.92	21.43	3.70	2.05	0.49	14.05	2.72	1.74	0.43
EM8-core13	3.04	0.63	13.18	2.42	3.08	0.95	20.44	6.56	11.48	4.56	5.37	1.92	21.33	8.33	5.48	2.70	27.22	8.64	6.05	1.70	14.01	4.87	1.40	0.39	11.26	3.10	1.37	0.49
EM8-core14	3.40	0.52	13.71	3.59	2.69	0.55	17.76	3.43	11.21	2.10	5.02	1.42	22.12	5.61	4.93	1.19	27.76	6.91	4.90	1.24	13.73	4.50	1.55	0.17	9.51	2.74	1.14	0.36
EM8-core15	2.70	0.65	12.99	3.19	2.92	1.07	18.85	8.72	9.94	4.22	4.83	2.26	23.06	6.40	5.91	2.52	35.87	11.16	6.36	3.08	14.87	5.37	2.17	0.52	12.18	3.96	1.60	0.51

**COL19-2**

COL19-2-1	3.08	0.69	12.25	4.25	2.39	0.67	14.27	4.50	11.03	1.79	4.06	1.01	22.85	7.63	5.35	1.22	38.78	10.13	7.69	2.11	17.88	4.71	1.94	0.35	8.84	2.35	1.00	0.39
COL19-2-2	8.60	1.29	24.18	10.09	4.99	1.24	26.89	11.62	15.07	5.58	5.79	1.28	22.15	9.33	5.15	1.10	40.60	13.39	6.69	2.06	14.92	6.05	1.80	0.61	11.17	3.34	1.40	0.61
COL19-2-3	8.62	2.12	30.36	5.27	6.45	2.86	26.35	5.20	17.90	10.28	6.69	1.49	22.83	10.09	6.10	2.06	39.74	34.40	7.47	3.38	13.25	4.93	2.11	1.03	11.25	4.05	1.46	0.74
COL19-2-4	6.14	1.05	22.73	3.50	3.71	0.80	22.64	6.06	14.62	5.63	6.62	1.67	22.10	5.69	6.52	1.54	41.37	12.87	7.66	1.82	17.39	4.85	2.30	0.68	11.11	2.65	1.29	0.42
COL19-2-5	2.60	0.25	12.28	2.99	2.53	0.74	13.26	2.24	11.18	2.99	4.20	1.61	20.70	4.46	5.39	1.60	42.49	15.39	6.76	1.64	15.41	3.60	1.81	0.36	8.61	2.42	1.16	0.37

COL19-2-6	9.81	1.25	31.96	9.46	5.53	1.77	26.55	5.95	14.12	3.28	6.67	1.55	21.82	4.71	4.10	0.93	22.30	4.05	3.92	1.08	9.61	2.17	1.03	0.34	6.48	1.10	0.76	0.19
COL19-2-7	1.79	0.17	10.41	2.19	1.76	0.16	11.82	3.35	9.92	2.78	3.58	0.82	18.74	3.15	4.85	0.68	30.28	6.16	7.13	1.42	12.13	2.33	1.85	0.41	8.81	2.45	0.91	0.18
COL19-2-8	2.37	0.20	11.94	1.05	2.36	0.61	13.51	2.51	11.60	2.68	4.16	0.83	17.82	3.34	5.23	1.07	36.88	7.09	6.45	1.91	15.43	3.85	1.73	0.29	7.50	1.94	0.84	0.18
COL19-2-9	6.66	1.70	23.74	4.63	4.00	0.35	20.03	3.22	12.04	2.02	3.79	0.64	15.56	2.04	4.00	1.02	22.51	4.37	4.34	0.62	9.20	1.64	1.19	0.10	6.02	1.19	0.81	0.15
COL19-2-10	4.14	0.64	14.72	4.31	2.65	0.80	17.33	4.27	12.36	5.46	5.06	1.84	19.74	8.45	5.41	1.43	31.12	12.54	4.79	1.30	14.18	3.86	1.43	0.55	9.45	2.32	1.16	0.45
<b>COL19-1b</b>																												
COL19-1b-transect1-1	5.63	0.65	21.57	3.99	3.62	0.48	22.35	3.21	10.88	2.60	4.67	1.01	24.86	5.41	5.12	1.27	34.80	7.31	6.15	1.01	14.26	2.19	1.60	0.34	8.18	1.92	1.10	0.25
COL19-1b-transect1-2	9.75	1.11	32.21	4.30	4.95	0.90	27.33	3.26	11.77	0.90	5.00	1.17	21.26	4.62	4.45	1.08	25.16	4.15	5.26	1.60	13.37	3.96	1.39	0.32	9.25	3.06	0.95	0.16
COL19-1b-transect1-3	2.04	0.31	10.23	2.66	1.58	0.48	11.61	3.24	7.08	1.30	3.05	0.77	17.03	5.51	3.94	1.20	31.03	6.50	4.70	2.00	11.38	3.44	1.20	0.29	5.84	1.66	0.66	0.17
COL19-1b-transect1-4	2.09	0.26	8.17	1.89	1.94	0.54	9.80	2.18	6.93	1.96	2.19	0.42	13.06	2.59	3.17	0.61	20.94	3.83	4.22	0.87	8.58	2.54	0.89	0.18	4.41	0.87	0.48	0.10
COL19-1b-transect1-5	5.91	0.79	21.59	4.58	3.76	0.98	20.38	4.62	10.18	1.48	3.15	0.87	19.38	5.48	3.67	0.81	24.16	5.57	4.36	1.60	9.91	1.86	1.07	0.32	5.31	1.40	0.63	0.16
COL19-1b-transect1-6	4.37	0.99	11.28	3.15	2.48	0.60	11.73	2.41	9.78	3.25	3.10	0.93	17.06	5.82	3.58	0.62	20.30	5.72	4.41	1.29	9.40	3.45	1.01	0.23	5.38	1.20	0.80	0.22
COL19-1b-transect1-7	9.56	1.71	33.95	10.20	5.77	2.12	26.26	6.22	12.75	4.50	5.09	1.70	21.61	5.49	4.95	1.82	26.77	4.50	5.20	1.62	13.17	2.37	1.50	0.51	8.87	2.57	0.91	0.26
COL19-1b-transect1-8	12.30	1.55	39.91	14.41	6.20	1.85	36.30	13.96	19.35	5.38	7.71	2.68	31.13	9.18	6.81	1.76	39.27	11.08	7.48	2.01	22.85	9.73	2.06	0.60	13.14	2.95	1.52	0.59
COL19-1b-transect1-9	5.94	1.77	19.57	5.59	3.63	1.06	21.38	5.55	9.96	2.99	4.64	2.17	16.63	4.54	3.36	1.27	21.17	5.18	4.38	1.27	9.61	2.12	1.28	0.32	7.03	1.33	0.97	0.33
COL19-1b-transect1-10	3.90	0.48	12.23	3.10	2.46	0.62	13.40	4.26	11.02	3.73	4.84	1.29	27.73	8.06	5.29	1.59	40.80	14.66	6.18	1.48	16.21	5.03	2.12	0.58	8.94	1.73	1.42	0.42
COL19-1b-transect2-1	10.30	2.27	35.59	7.75	5.58	2.62	32.24	5.34	14.79	5.96	4.60	1.00	22.10	6.24	4.48	1.53	30.22	10.20	5.66	1.57	11.86	2.84	1.33	0.30	7.95	2.22	1.05	0.26
COL19-1b-transect2-2	5.59	1.47	22.65	5.69	3.69	1.15	20.81	3.72	11.29	3.07	4.77	1.43	21.36	6.24	4.85	1.84	25.86	6.48	5.12	1.88	11.60	3.00	1.16	0.25	6.89	2.29	0.79	0.25
COL19-1b-transect2-3	6.00	1.20	23.79	6.41	5.65	3.01	23.05	6.65	9.56	3.41	4.46	1.74	20.96	5.08	5.56	1.86	32.54	12.80	5.47	1.19	15.67	7.10	1.31	0.43	7.59	2.33	0.88	0.30
COL19-1b-transect2-4	12.40	3.06	46.92	32.15	8.64	4.44	49.08	19.29	30.54	18.77	11.58	5.52	45.95	23.29	9.22	5.10	58.28	22.82	10.44	4.47	24.43	16.33	2.82	1.61	16.99	10.07	1.81	0.91
COL19-1b-transect2-5	14.33	2.48	47.58	15.50	7.84	2.25	33.25	12.58	18.67	4.47	5.55	2.24	21.84	6.75	3.20	1.17	22.29	7.53	3.82	1.45	8.20	2.76	1.07	0.32	4.97	1.92	0.71	0.17
COL19-1b-transect2-6	2.14	0.37	7.56	1.93	1.91	0.42	12.38	3.75	9.13	3.53	3.25	0.93	20.36	6.45	4.01	1.14	36.63	12.12	6.13	2.46	13.90	3.26	1.85	0.49	8.74	1.84	0.94	0.23
COL19-1b-transect2-7	25.73	3.73	71.76	13.49	12.12	2.13	61.83	16.88	21.23	7.46	7.70	2.58	22.80	7.59	4.73	1.85	32.52	11.20	4.82	1.14	13.69	3.86	1.46	0.47	9.53	1.85	1.15	0.30
COL19-1b-transect2-8	19.50	5.74	69.30	50.67	10.30	3.24	47.74	30.00	19.16	6.00	6.93	3.91	25.42	10.23	5.19	2.90	30.89	14.00	5.36	0.93	11.99	5.60	2.19	1.44	10.33	5.65	1.40	1.10
COL19-1b-transect2-9	20.24	2.48	56.45	19.81	11.54	3.47	42.24	8.58	15.64	4.95	7.45	2.32	21.06	6.71	4.24	1.16	23.50	5.50	4.82	1.28	8.99	2.64	1.36	0.45	9.00	2.67	1.03	0.19
COL19-1b-transect2-10	14.56	6.81	39.53	16.07	6.56	2.35	31.48	15.95	10.81	1.56	4.49	1.45	14.59	5.07	2.63	0.49	16.60	3.46	3.01	0.61	7.13	1.69	1.06	0.24	5.76	2.02	0.70	0.16

Table S3.2 : Tableau de valeurs des concentrations brutes en éléments des terres rares obtenues par LA-ICP-MS sur la génération de la fluorite géodique (Fl<sub>geo</sub>).

## Concentrations brutes des éléments des terres rares obtenues par LA-ICP-MS sur fluorite (en ppm)

Samples	La		Ce		Pr		Nd		Sm		Eu		Gd		Tb		Dy		Ho		Er		Tm		Yb		Lu	
		2 $\sigma$		2 $\sigma$		2 $\sigma$		2 $\sigma$		2 $\sigma$		2 $\sigma$		2 $\sigma$		2 $\sigma$		2 $\sigma$		2 $\sigma$		2 $\sigma$		2 $\sigma$		2 $\sigma$		2 $\sigma$
<b>PP16-rim</b>																												
PP16-1rim	8.47	-	15.61	-	2.17	-	11.43	-	5.09	-	2.34	-	9.36	-	1.40	-	9.68	-	2.09	-	5.16	-	0.79	-	4.78	-	0.65	-
PP16-2rim	9.05	-	16.04	-	2.22	-	12.46	-	4.91	-	2.08	-	8.32	-	1.39	-	9.55	-	1.98	-	5.60	-	0.73	-	5.08	-	0.70	-
PP16-3rim	9.97	-	18.26	-	2.54	-	12.21	-	4.09	-	1.87	-	7.31	-	1.18	-	9.37	-	2.03	-	5.79	-	0.85	-	5.55	-	0.76	-
PP16-4rim	12.28	-	20.90	-	3.07	-	16.28	-	5.43	-	2.37	-	8.07	-	1.66	-	11.92	-	2.95	-	8.13	-	1.01	-	7.70	-	1.09	-
PP16-5rim	10.72	-	19.89	-	2.73	-	14.20	-	4.76	-	2.09	-	8.30	-	1.39	-	10.24	-	2.30	-	6.47	-	0.86	-	6.34	-	0.90	-
<b>PP1802-rim</b>																												
PP1802-1	9.29	-	17.55	-	2.24	-	11.08	-	4.30	-	2.09	-	7.04	-	1.22	-	8.24	-	1.69	-	4.86	-	0.69	-	4.47	-	0.65	-
PP1802-2	10.74	-	19.17	-	2.47	-	12.56	-	4.26	-	2.02	-	6.89	-	1.28	-	8.92	-	1.99	-	5.45	-	0.73	-	5.52	-	0.78	-
PP1802-3	9.04	-	17.71	-	2.31	-	11.38	-	4.02	-	2.13	-	6.94	-	1.17	-	8.52	-	1.74	-	5.02	-	0.72	-	4.98	-	0.71	-
PP1802-4	8.11	-	14.07	-	1.98	-	10.75	-	3.77	-	1.86	-	6.98	-	1.19	-	8.59	-	1.88	-	5.08	-	0.75	-	4.86	-	0.58	-
PP1802-5	11.33	-	20.94	-	2.91	-	13.05	-	4.82	-	2.36	-	7.55	-	1.16	-	8.91	-	1.95	-	4.85	-	0.69	-	5.04	-	0.80	-
<b>EM8-rim</b>																												
EM8rim-16	5.44	0.72	17.42	5.62	3.34	0.81	23.02	5.50	14.53	4.71	5.74	1.85	22.77	8.63	3.78	1.14	27.48	10.71	4.71	1.28	12.89	3.36	1.57	0.50	10.79	3.74	1.28	0.37
EM8rim-17	5.65	0.86	17.17	5.27	3.71	1.06	23.91	7.09	13.41	6.35	5.14	1.04	22.61	9.40	3.89	1.11	22.11	8.74	4.52	1.49	10.07	4.08	1.20	0.38	8.34	1.99	1.02	0.32
EM8rim-18	22.79	9.57	48.53	24.31	6.68	2.28	36.02	5.42	15.40	5.36	5.73	1.15	24.65	7.42	4.91	1.19	24.43	8.22	6.88	3.00	15.86	3.67	2.21	1.24	13.53	4.63	1.58	0.82
EM8rim-19	29.27	7.97	67.65	22.72	9.66	3.45	38.23	9.39	18.35	5.64	6.38	2.07	32.04	9.00	6.24	1.46	38.12	11.31	7.97	3.05	17.39	2.47	2.73	0.99	12.62	2.71	1.74	0.51
EM8rim-20	4.22	0.63	11.07	2.19	2.59	0.70	16.49	3.47	11.04	2.30	4.79	0.71	53.31	64.25	4.34	1.10	25.75	4.90	4.99	1.20	12.89	3.10	1.69	0.39	9.60	2.04	1.24	0.22
EM8rim-21	10.33	1.81	17.34	3.69	4.29	0.79	20.34	6.13	13.85	3.51	5.25	0.98	21.32	4.17	4.77	1.11	31.29	7.30	6.92	1.48	13.68	2.74	1.78	0.49	12.11	1.25	1.57	0.36
EM8rim-22	4.20	0.80	10.31	3.74	2.78	0.89	16.21	3.83	9.99	2.23	5.33	1.19	17.62	4.94	4.67	0.61	24.93	8.96	4.85	0.98	12.94	1.76	1.60	0.51	9.91	2.64	1.23	0.39
EM8rim-23	9.20	2.17	21.52	7.01	4.91	1.25	22.56	6.29	13.45	2.45	5.23	1.18	27.33	8.16	4.91	1.59	33.44	9.96	6.86	2.13	17.00	3.80	2.10	0.42	12.26	4.00	1.82	0.37
EM8rim-24	5.77	1.44	19.66	6.56	3.36	1.20	23.77	6.25	11.24	3.46	5.80	2.60	26.13	12.73	4.27	1.18	33.16	12.82	5.01	1.42	15.56	4.26	1.82	0.61	10.57	2.09	1.33	0.56
EM8rim-25	5.65	0.58	22.10	5.86	3.71	1.02	21.60	6.53	14.54	1.94	4.63	0.87	23.94	6.34	3.70	1.04	28.88	6.44	4.43	1.38	14.05	4.71	1.47	0.34	8.94	2.14	1.25	0.36
EM8rim-26	3.47	0.62	11.47	2.23	2.19	0.36	15.55	3.06	8.80	2.78	4.52	0.96	18.16	4.70	4.46	1.08	21.18	4.16	4.46	0.70	13.49	3.26	1.71	0.33	9.35	2.39	1.16	0.29
EM8rim-27	9.44	3.87	14.64	4.50	2.62	0.84	14.35	5.62	8.09	1.93	4.47	1.57	13.07	3.29	3.83	1.11	22.11	3.35	3.85	1.23	10.07	2.00	1.89	0.97	9.43	3.42	1.41	0.28
EM8rim-28	4.39	0.97	12.02	3.32	2.61	0.55	17.28	6.45	10.77	2.90	4.12	1.63	18.60	7.13	3.40	1.18	24.35	10.34	4.71	1.60	12.58	5.76	1.43	0.42	8.16	3.40	1.13	0.37
EM8rim-29	4.49	0.53	11.01	3.73	2.30	0.56	16.02	4.81	9.59	1.95	4.72	0.99	19.28	5.87	3.76	0.40	24.54	6.90	4.62	1.03	18.33	12.30	1.69	0.24	10.61	2.95	1.11	0.38

---

EM8rim-30	18.02	3.47	41.04	6.69	5.27	1.39	30.51	8.01	16.69	3.88	7.32	2.75	25.81	4.25	6.09	1.62	36.10	5.86	7.78	1.96	18.01	4.77	2.27	0.40	13.82	3.29	1.74	0.20
-----------	-------	------	-------	------	------	------	-------	------	-------	------	------	------	-------	------	------	------	-------	------	------	------	-------	------	------	------	-------	------	------	------

---

Table S3.3 : Tableau de valeurs des concentrations brutes en éléments des terres rares obtenues par LA-ICP-MS sur la génération de la fluorite en surcroissance ( $Fl_{0g}$ ).





**Annexe 4 : Article 4 :**  
**Informations**  
**complémentaires**





## Matériel primaire de référence – galène ISH9

Tableau des données sur l'isotopie du soufre pour le matériel de référence primaire (galène ISH9). Chaque analyse ponctuelle individuelle pour la galène est donnée avec le rapport  $\delta^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  corrigé par rapport à la ligne de base et l'erreur standard ( $2\sigma$ ). L'IMF (instrumental mass fractionation) qui prend en compte l'incertitude sur le standard ainsi que la dérive instrumentale est ensuite soustraite aux valeurs de  $\delta^{34}\text{S}$  obtenues sur les échantillons de même matrice analysés durant la session.

Samples	$\delta^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	$2\sigma$	IMF	Samples	$\delta^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	$2\sigma$	IMF
Galene@1	-29.158	0.195		Galene@20	-26.31	0.17	
Galene@2	-27.291	0.143		Galene@21	-26.82	0.17	-19.453 $\pm$ 0.69
Galene@3	-26.187	0.127	-19.441 $\pm$ 0.63	Galene@22	-27.12	0.17	
Galene@4	-27.679	0.155		Galene@23	-27.95	0.18	
Galene@5	-27.008	0.132		Galene@24	-27.93	0.17	
Galene@6	-26.42	0.13		Galene@25	-27.63	0.15	
Galene@7	-26.34	0.13		Galene@26	-27.81	0.19	-19.992 $\pm$ 0.27
Galene@8	-26.71	0.13	-18.900 $\pm$ 0.17	Galene@27	-27.42	0.16	
Galene@9	-26.67	0.14		Galene@28	-27.17	0.14	
Galene@10	-26.37	0.14		Galene@29	-27.60	0.17	-20.003 $\pm$ 0.01
Galene@11	-26.38	0.12		Galene@30	-27.61	0.17	
Galene@12	-27.05	0.13	-19.275 $\pm$ 0.35	Galene@31	-27.19	0.15	
Galene@13	-26.88	0.14		Galene@32	-27.29	0.10	
Galene@14	-27.19	0.12		Galene@33	-26.94	0.12	-19.413 $\pm$ 0.28
Galene@15	-27.42	0.14		Galene@34	-26.50	0.11	
Galene@16	-27.13	0.15		Galene@35	-27.15	0.12	
Galene@17	-27.18	0.15	-19.652 $\pm$ 0.32	Galene@36	-26.70	0.06	
Galene@18	-26.78	0.15		Galene@37	-26.95	0.05	
Galene@19	-27.75	0.16		Galene@38	-26.50	0.06	-18.977 $\pm$ 0.29
				Galene@39	-26.66	0.05	
				Galene@40	-26.07	0.05	

Table S4.1 : Rapports isotopiques du soufre mesurés sur les standards de galène et facteurs de correction associés par SIMS.

## Matériel primaire de référence – Maiza Barite

Tableau des données sur l'isotopie du soufre pour le matériel de référence primaire (Maiza Barite). Chaque analyse ponctuelle individuelle pour la barite est donnée avec le rapport  $\delta^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  corrigé par rapport à la ligne de base et l'erreur standard ( $2\sigma$ ). L'IMF (instrumental mass fractionation) qui prend en compte l'incertitude sur le standard ainsi que la dérive instrumentale, est ensuite soustrait aux valeurs de  $\delta^{34}\text{S}$  obtenues sur les échantillons de même matrice analysés durant la session.

Samples	$\delta^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$	$2\sigma$	IMF	Samples	$\delta^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$	$2\sigma$	IMF
Maiza Ba@1	11.092	0.091		Maiza Ba@16	11.80	0.09	
Maiza Ba@2	11.129	0.077		Maiza Ba@17	11.89	0.07	
Maiza Ba@3	10.865	0.058	-16.589 $\pm 0.18$	Maiza Ba@18	13.23	0.09	-15.663 $\pm 0.37$
Maiza Ba@4	11.413	0.084		Maiza Ba@19	11.87	0.08	
Maiza Ba@5	11.057	0.076		Maiza Ba@20	12.58	0.08	
Maiza Ba@6	11.50	0.09		Maiza Ba@21	12.20	0.11	
Maiza Ba@7	11.88	0.08		Maiza Ba@22	11.62	0.08	
Maiza Ba@8	12.43	0.11	-15.589 $\pm 0.41$	Maiza Ba@23	11.47	0.08	-15.918 $\pm 0.29$
Maiza Ba@9	12.09	0.07		Maiza Ba@24	12.07	0.07	
Maiza Ba@10	12.65	0.09		Maiza Ba@25	11.55	0.07	
Maiza Ba@11	12.23	0.11		Maiza Ba@26	10.65	0.10	
Maiza Ba@12	12.27	0.08		Maiza Ba@27	10.42	0.11	
Maiza Ba@13	11.27	0.10	-15.600 $\pm 0.50$	Maiza Ba@28	11.45	0.08	-16.975 $\pm 0.44$
Maiza Ba@14	11.95	0.07		Maiza Ba@29	10.16	0.13	
Maiza Ba@15	12.79	0.09		Maiza Ba@30	10.95	0.11	

Table S4.2 : Rapports isotopiques du soufre mesurés sur les standards de barite et facteurs de correction associés par SIMS.

### Matériel primaire de référence – Sierra Pyrite

Tableau des données sur l'isotopie du soufre pour le matériel de référence primaire (Sierra Pyrite). Chaque analyse ponctuelle individuelle pour la pyrite est donnée avec le rapport  $\delta^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  corrigé par rapport à la ligne de base et l'erreur standard ( $2\sigma$ ). L'IMF (instrumental mass fractionation) qui prend en compte l'incertitude sur le standard ainsi que la dérive instrumentale est ensuite soustrait aux valeurs de  $\delta^{34}\text{S}$  obtenues sur les échantillons de même matrice analysés durant la session.

Samples	$\delta^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$	$2\sigma$	IMF	Samples	$\delta^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$	$2\sigma$	IMF
Sierra Py@1	1.137	0.023		Sierra Py@22	0.79	0.02	
Sierra Py@2	0.708	0.024		Sierra Py@23	1.07	0.02	
Sierra Py@3	0.932	0.023	-1.280 $\pm 0.24$	Sierra Py@24	1.14	0.01	-1.162 $\pm 0.27$
Sierra Py@4	0.733	0.020		Sierra Py@25	1.41	0.02	
Sierra Py@5	0.831	0.014		Sierra Py@26	0.64	0.02	
Sierra Py@6	0.519	0.020		Sierra Py@27	0.90	0.01	
Sierra Py@7	0.694	0.018		Sierra Py@28	1.41	0.02	
Sierra Py@8	0.371	0.024		Sierra Py@29	0.55	0.02	-1.252 $\pm 0.28$
Sierra Py@10	1.561	0.020		Sierra Py@30	0.80	0.02	
Sierra Py@11	1.418	0.025		Sierra Py@31	0.94	0.02	
Sierra Py@12	1.41	0.02		Sierra Py@32	0.85	0.02	
Sierra Py@13	1.28	0.02		Sierra Py@33	0.71	0.02	
Sierra Py@14	1.42	0.01	-0.821 $\pm 0.13$	Sierra Py@34	1.25	0.02	-1.143 $\pm 0.25$
Sierra Py@15	1.14	0.02		Sierra Py@35	1.36	0.03	
Sierra Py@16	1.50	0.02		Sierra Py@36	0.97	0.03	
Sierra Py@17	0.96	0.02					
Sierra Py@18	0.46	0.02					
Sierra Py@19	1.53	0.02	-1.227 $\pm 0.34$				
Sierra Py@20	0.95	0.02					
Sierra Py@21	0.82	0.02					

Table S4.3 : Rapports isotopiques du soufre mesurés sur les standards de pyrite et facteurs de correction associés par SIMS.

## Matériel primaire de référence – chalcopryrite

Tableau des données sur l'isotopie du soufre pour le matériel de référence primaire (Chalco-1). Chaque analyse ponctuelle individuelle pour la chalcopryrite est donnée avec le rapport  $\delta^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  corrigé par rapport à la ligne de base et l'erreur standard ( $2\sigma$ ). L'IMF (instrumental mass fractionation) qui prend en compte l'incertitude sur le standard ainsi que la dérive instrumentale est ensuite soustrait aux valeurs de  $\delta^{34}\text{S}$  obtenues sur les échantillons de même matrice analysés durant la session.

Samples	$\delta^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	$2\sigma$	IMF	Samples	$\delta^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	$2\sigma$	IMF
Chalco-11	-	0.02		Chalco-11@18	2.55	0.02	
Chalco-11@0	3.48	0.02		Chalco-11@19	3.12	0.02	
Chalco-11@1	3.74	0.02		Chalco-11@20	2.91	0.03	0.794
Chalco-11@2	-	0.02		Chalco-11@21	3.53	0.02	$\pm 0.34$
Chalco-11@3	3.74	0.02	$1.226 \pm 0.18$	Chalco-11@22	2.80	0.02	
Chalco-11@4	3.49	0.02		Chalco-11@23	3.61	0.02	
Chalco-11@5	3.52	0.02		Chalco-11@27	3.13	0.03	
Chalco-11@6	-	0.02		Chalco-11@28	2.85	0.02	0.713
Chalco-11@7	3.12	0.02		Chalco-11@29	2.87	0.02	$\pm 0.17$
Chalco-11@8	3.12	0.02		Chalco-11@30	3.16	0.02	
Chalco-11@9	4.10	0.02					
Chalco-11@10	3.35	0.02					
Chalco-11@11	3.58	0.02					
Chalco-11@13	4.06	0.02	$1.319 \pm 0.27$				
Chalco-11@14	3.57	0.02					
Chalco-11@15	-	0.02					
Chalco-11@16	3.48	0.02					
Chalco-11@17	-	0.02					

Table S4.4 : Rapports isotopiques du soufre mesurés sur les standards de chalcopryrite et facteurs de correction associés par SIMS.

## Échantillons inconnus – galène

Samples	$\delta^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$	2 $\sigma$	Samples	$\delta^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$	2 $\sigma$
EM9-Ga@1	-29.70	0.66	EM1-G2@1	-45.65	0.33
EM9-Ga@2	-28.92	0.57	EM1-G2@2	-36.50	0.39
EM9-Ga@3	-27.51	0.50	EM1-G2@3	-39.37	0.51
EM9-Ga@4	-27.28	0.53	EM1-G2@4	-39.04	0.47
EM9-Ga@5	-26.82	0.54	EM1-G2@5	-38.30	0.49
EM9-Ga@6	-27.21	0.55	EM1-G2@6	-35.62	0.35
EM9-Ga@7	-28.85	0.54	EM1-G2@7	-35.24	0.36
EM9-Ga@8	-26.47	0.49	EM1-G2@8	-36.13	0.48
EM9-Ga@9	-26.80	0.48	EM1-G2@9	-44.10	0.20
EM9-Ga@10	-27.64	0.51	EM1-G2@10	-37.45	0.48
EM1-Ga1@1	-44.19	0.33	EM1-G2@11	-37.47	0.36
EM1-Ga1@2	-45.47	0.26	EM1-G2@12	-37.10	0.53
EM1-Ga1@3	-44.72	0.48	EM1-G2@13	-37.00	0.45
EM1-Ga1@4	-39.27	0.26	EM1-G2@14	-35.34	0.33
EM1-Ga1@5	-38.66	0.25	EM1-G2@15	-36.62	0.42
EM1-Ga1@6	-37.71	0.27	EM1-G2@16	-39.54	0.46
EM1-Ga1@7	-45.47	0.38	EM1-G2@17	-36.64	0.37
EM1-Ga1@8	-44.87	0.35	EM1-G2@18	-38.66	0.43
EM1-Ga1@9	-44.94	0.48	COL19-2-G@1	6.49	0.39
EM1-Ga1@10	-46.21	0.46	COL19-2-G@2	7.67	0.40
EM1-Ga1@11	-46.56	0.47	COL19-2-G@3	4.50	0.50
EM1-Ga1@12	-45.23	0.53	COL19-2-G@4	6.78	0.42
EM1-Ga1@13	-43.78	0.41	COL19-2-G@5	1.50	0.54
EM1-Ga1@14	-41.67	0.52	COL19-2-G@6	-2.10	0.50
EM1-Ga1@15	-46.34	0.45	COL19-2-G@7	2.36	0.47
EM1-Ga1@16	-44.04	0.38	COL19-2-G@8	3.53	0.47
EM1-Ga1@17	-42.97	0.45	COL19-2-G@9	3.40	0.56
EM1-Ga1@18	-45.79	0.41	COL19-2-G@10	5.82	0.41
EM1-Ga1@19	-44.99	0.32	COL19-2-G@11	2.37	0.52
EM1-Ga1@20	-42.63	0.50	COL19-2-G@12	4.00	0.50
EM1-Ga1@21	-41.54	0.49	COL19-2-G@13	1.23	0.57
EM1-Ga1@22	-43.02	0.48	COL19-2-G@14	-1.53	0.40
EM1-Ga1@23	-42.56	0.37	COL19-2-G@15	-1.72	0.47
EM1-Ga1@24	-41.72	0.48	COL19-2-G@16	0.48	0.51
EM1-Ga1@25	-40.19	0.44	COL19-2-G@17	-0.09	0.59
EM1-Ga1@26	-42.06	0.35	COL19-2-G@18	2.65	0.49
EM1-Ga1@27	-48.45	0.26	COL19-2-G@19	0.58	0.49
EM1-Ga1@28	-47.10	0.35	COL19-2-G@20	0.76	0.55
EM1-Ga1@29	-38.51	0.34	COL19-2-G@21	1.03	0.57
EM1-Ga1@30	-44.04	0.46	COL19-2-G@22	-2.51	0.49
EM1-Ga1@31	-47.05	0.21	COL19-2-G@23	-1.85	0.57
EM1-Ga1@32	-45.52	0.42	Col19-1A4@1	-	1.39

EM1-Ga1@33	-48.42	0.36	Col19-1A4@02	-14.81	0.28
EM1-Ga1@34	-42.27	0.41	Col19-1A4@03	-18.17	0.20
EM1-Ga1@35	-43.08	0.45	Col19-1A4@04	-15.12	0.23
EM1-Ga1@36	-48.15	0.40	Col19-1A4@05	-15.08	0.23
EM1-Ga1@37	-47.03	0.24	Col19-1A4@06	-15.08	0.25
EM1-Ga1@38	-44.19	0.33	Col19-1A4@07	-14.65	0.28
EM1-G1b@1	-46.50	0.39	Col19-1A4@08	-14.37	0.31
EM1-G1b@2	-40.32	0.41	Col19-1A4@09	-14.11	0.41
EM1-G1b@3	-39.25	0.34	Col19-1A4@10	-9.63	0.20
EM1-G1b@4	-40.75	0.48	Col19-1A4@11	-9.45	0.19
EM1-G1b@5	-39.34	0.36	Col19-1A4@12	-7.90	0.18
EM1-G1b@6	-40.74	0.40	Col19-1A4@13	-5.95	0.20
EM1-G1b@7	-41.20	0.49	Col19-1A4@14	-6.10	0.19
EM1-G1b@8	-41.45	0.39	Col19-1A4@15	-6.71	0.19
EM1-G1b@9	-42.82	0.40	Col19-1A4@16	-13.78	0.40
EM1-G1b@10	-44.06	0.50	Col19-1A4@17	-15.64	0.43
EM1-G1b@11	-43.52	0.43	Col19-1A4@18	-14.97	0.40
EM1-G1b@12	-40.52	0.32	Col19-1A4@19	-14.27	0.49
			Col19-1A4@20	-10.75	0.39
			Col19-1A4@21	-12.75	0.38
			Col19-1A4@22	-12.88	0.40
			Col19-1A4@23	-8.52	0.26
			Col19-1A4@24	-9.52	0.31
			Col19-1A4@25	-14.52	0.53

Table S4.5 : Rapports isotopiques du soufre mesurés par SIMS sur les échantillons de galène et erreurs associées..

### Échantillons inconnus – barite

Samples	$\delta^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$	$2\sigma$	Samples	$\delta^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$	$2\sigma$
RP001A@1	16.65	0.40	COL19-3@16	20.58	0.44
RP001A@02	17.00	0.41	COL19-3@17	21.41	0.43
RP001A@03	17.03	0.41	COL19-3@18	29.43	0.43
RP001A@04	17.06	0.40	COL19-3@19	23.98	0.42
RP001A@05	17.53	0.40	COL19-3@20	23.03	0.44
RP001A@06	15.75	0.38	COL19-3@21	23.96	0.43
RP001A@07	16.58	0.42	COL19-3@22	23.11	0.44
RP001A@08	17.33	0.39	COL19-3@23	21.13	0.45
RP001A@09	16.46	0.41	COL19-3@24	17.60	0.45
RP001A@10	17.84	0.39	COL19-3@25	18.66	0.44
RP001A@11	17.06	0.40	COL19-3@26	21.78	0.43
RP001A@12	17.94	0.40	COL19-3@27	19.18	0.43
RP001A@13	19.86	0.40	COL19-3@28	24.65	0.43
RP001A@14	17.66	0.41	COL19-3@29	26.31	0.44
RP001A@15	17.81	0.42	COL19-3@30	21.55	0.43
RP002@24	18.49	0.39	COL19-3@31	25.00	0.43
RP002@25	17.67	0.34	COL19-3@32	21.84	0.46

COL19-2-B@1	19.70	0.39	COL19-3@33	22.47	0.43
COL19-2-B@2	16.45	0.39	COL19-3@34	20.80	0.43
COL19-2-B@3	22.86	0.39	COL19-3@35	22.40	0.44
COL19-2-B@4	19.13	0.38	COL19-3@36	24.81	0.44
COL19-2-B@5	18.40	0.39	COL19-3@37	21.75	0.42
COL19-2-B@6	20.40	0.40	COL19-3@38	20.69	0.45
COL19-2-B@7	17.91	0.41	COL19-3@39	26.82	0.44
COL19-2-B@8	22.17	0.39	COL19-3@40	20.21	0.42
COL19-2-B@9	20.39	0.40	COL19-3@41	20.23	0.42
COL19-2-B@10	17.57	0.40	COL19-3@42	20.08	0.44
COL19-2-B@11	19.73	0.39	COL19-3@43	20.86	0.43
COL19-2-B@12	16.60	0.40	COL19-3@44	21.26	0.44
COL19-2-B@13	20.51	0.40	COL19-3@45	24.75	0.44
COL19-2-B@14	24.57	0.40	COL19-3@46	17.94	0.43
COL19-2-B@15	27.94	0.40	COL19-3@47	23.88	0.46
COL19-2-B@16	20.87	0.40	COL19-3@48	27.04	0.43
COL19-2-B@17	25.35	0.39	COL19-3@49	20.37	0.44
COL19-2-B@18	20.89	0.41	COL19-3@50	23.21	0.45
COL19-2-B@19	19.86	0.39	COL19-3@51	24.32	0.44
COL19-2-B@20	27.19	0.40	COL19-3@52	22.76	0.43
COL19-2-B@21	20.53	0.39	COL19-3@53	29.01	0.43
COL19-2-B@22	18.31	0.40	COL19-3@54	23.87	0.44
COL19-2-B@23	19.28	0.41	COL19-3@55	23.93	0.43
COL19-2-B@24	17.40	0.38	COL19-3@56	-	0.46
COL19-2-B@25	18.14	0.39	COL19-3@57	17.82	0.42
COL19-2-B@26	17.44	0.39	COL19-3@58	24.28	0.44
COL19-2-B@27	17.84	0.38	COL19-3@59	27.45	0.42
COL19-2-B@28	17.05	0.41	COL19-3@60	15.85	0.43
COL19-2-B@29	18.29	0.39	COL19-3@61	23.38	0.43
COL19-2-B@30	17.25	0.40	COL19-3@62	31.83	0.45
COL19-2-B@31	24.01	0.40	COL19-3@63	-	0.52
COL19-2-B@32	19.85	0.38	COL19-3@64	30.99	0.43
COL19-2-B@33	21.58	0.39	COL19-3@65	25.04	0.43
COL19-2-B@34	22.28	0.39	COL19-3@66	20.88	0.44
COL19-2-B@35	17.30	0.39	COL19-3@67	23.73	0.44
COL19-2-B@36	16.53	0.39	COL19-3@68	20.61	0.44
COL19-2-B@37	17.86	0.39	COL19-3@69	21.81	0.43
COL19-2-B@38	21.74	0.40	COL19-3@70	22.79	0.43
COL19-2-B@39	17.30	0.39	COL19-3@71	20.92	0.44
COL19-2-B@40	26.96	0.38	COL19-3@72	19.40	0.43
COL19-2-B@41	24.19	0.39	COL19-3@73	19.76	0.45
COL19-2-B@42	24.35	0.41	COL19-3@74	21.48	0.44
COL19-2-B@43	23.14	0.40	COL19-3@75	21.27	0.44
COL19-2-B@44	32.83	0.40	COL19-3@76	20.71	0.44
COL19-2-B@45	22.65	0.39	COL19-3@77	-	0.87
COL19-2-B@46	28.03	0.39	COL19-3@78	24.92	0.50
COL19-2-B@47	20.63	0.39	COL19-3@79	16.04	0.43
COL19-2-B@48	26.69	0.40	COL19-3@80	21.05	0.43
COL19-2-B@49	21.21	0.39	COL19-3@81	21.82	0.44
COL19-2-B@50	18.25	0.39	COL19-3@82	18.24	0.43
COL19-2-B@51	27.30	0.39	COL19-3@83	23.64	0.43

COL19-2-B@52	24.39	0.40	COL19-3@84	25.41	0.43
COL19-2-B@53	17.09	0.39	COL19-3@85	15.19	0.44
EM1-Ba@1	14.82	0.23	COL19-3@86	19.56	0.43
EM1-Ba@2	17.96	0.23	COL19-3@87	26.18	0.44
EM1-Ba@3	14.85	0.21	COL19-3@88	18.66	0.43
EM1-Ba@4	15.16	0.27	COL19-3@89	22.70	0.42
EM1-Ba@5	14.75	0.23	COL19-3@90	20.07	0.43
EM1-Ba@6	14.96	0.23	COL19-3@91	21.15	0.45
EM1-Ba@7	9.53	0.29	COL19-3@92	20.55	0.44
EM1-Ba@8	15.55	0.26	COL19-3@93	25.28	0.44
EM1-Ba@9	14.94	0.23	COL19-3@94	21.50	0.44
EM1-Ba@10	15.97	0.23	COL19-3@95	20.09	0.43
EM1-Ba@11	15.64	0.23	COL19-3@96	26.52	0.45
EM1-Ba@12	14.28	0.27	COL19-3@97	20.28	0.43
EM1-Ba@13	15.70	0.23	COL19-3@98	19.44	0.44
EM1-Ba@14	15.53	0.23	COL19-3@99	18.15	0.44
EM1-Ba@15	15.50	0.26	COL19-3@100	22.84	0.42
EM1-Ba@16	16.04	0.24	COL19-3@101	26.05	0.42
COL19-3@1	24.32	0.43	COL19-3@102	19.01	0.44
COL19-3@2	-	0.46	COL19-3@103	20.54	0.44
COL19-3@3	25.24	0.42	COL19-3@104	20.48	0.45
COL19-3@4	21.31	0.42	COL19-3@105	20.86	0.45
COL19-3@5	25.91	0.43	COL19-3@106	20.63	0.43
COL19-3@6	18.56	0.43	COL19-3@107	18.84	0.44
COL19-3@7	16.92	0.45	COL19-3@108	21.48	0.42
COL19-3@8	17.62	0.43	COL19-3@109	20.46	0.45
COL19-3@9	23.37	0.45	COL19-3@110	17.78	0.44
COL19-3@10	16.86	0.44	COL19-3@111	23.67	0.43
COL19-3@11	22.00	0.44	COL19-3@112	26.72	0.44
COL19-3@12	18.63	0.44	COL19-3@113	35.13	0.43
COL19-3@13	19.45	0.43	COL19-3@114	-	0.47
COL19-3@14	18.35	0.44	COL19-3@115	21.75	0.45
COL19-3@15	19.18	0.44			

Table S4.6 : Rapports isotopiques du soufre mesurés par SIMS sur les échantillons de barite et erreurs associées.

### Échantillons inconnus – Pyrite

Samples	$\delta^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$	$2\sigma$	Samples	$\delta^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$	$2\sigma$
PP18S7@1	-24.68	0.35	PP18S3@2	-23.77	0.29
PP18S7@2	-19.87	0.36	PP18S3@3	-24.36	0.31
PP18S7@3	-23.40	0.35	PP18S3@4	-24.77	0.29
PP18S3@1	-23.07	0.35	PP18S3@5	-24.95	0.28

Table S4.7 : Rapports isotopiques du soufre mesurés par SIMS sur les échantillons de pyrite et erreurs associées.

## Échantillons inconnus – Chalcopyrite

Samples	$\delta^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$	$2\sigma$	Samples	$\delta^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$	$2\sigma$
RP001A@16	-25.36	0.27	RP002@1	-25.01	0.34
RP001A@17	-25.02	0.27	RP002@02	-25.49	0.34
RP001A@18	-25.75	0.27	RP002@03	-25.30	0.34
RP001A@19	-26.16	0.28	RP002@04	-24.82	0.34
RP001A@20	-25.77	0.28	RP002@05	-25.41	0.34
RP001A@21	-24.86	0.28	RP002@06	-25.32	0.34
RP001A@22	-26.28	0.28	RP002@07	-25.48	0.34
RP001A@23	-25.82	0.27	RP002@08	-25.74	0.34
RP001A@24	-24.70	0.27	RP002@09	-25.32	0.34
RP001A@25	-25.91	0.28	RP002@10	-25.42	0.34
RP001A@26	-26.54	0.28	RP002@11	-24.64	0.34
RP001A@27	-25.07	0.27	RP002@12	-24.76	0.34
RP001A@28	-26.26	0.27	RP002@13	-25.30	0.34
RP001A@29	-25.74	0.28	RP002@14	-26.11	0.35
VRP004@1	-18.17	0.27	RP002@15	-25.89	0.34
VRP004@02	-18.65	0.27	RP002@16	-25.14	0.34
VRP004@03	-18.13	0.27	RP002@17	-24.72	0.35
VRP004@04	-17.28	0.28	RP002@18	-24.75	0.34
VRP004@05	-17.07	0.27	RP002@19	-25.83	0.35
VRP004@06	-17.85	0.27	RP002@20	-24.13	0.35
VRP004@07	-18.54	0.27	EM9-Cha@1	-24.58	0.19
VRP004@08	-17.65	0.27	EM9-Cha@2	-22.21	0.22
VRP004@09	-18.43	0.27	EM9-Cha@3	-18.20	0.20
VRP004@10	-16.33	0.27	EM9-Cha@4	-30.26	0.19
VRP004@11	-17.95	0.27	EM9-Cha@5	-24.35	0.19
VRP004@12	-18.32	0.27	EM9-Cha@6	-16.47	0.19
VRP004@13	-19.65	0.29	EM9-Cha@7	-24.17	0.19
VRP004@14	-17.67	0.27	EM9-Cha@8	-24.47	0.19
VRP004@15	-17.24	0.27	EM9-Cha@9	-23.10	0.19
VRP004@16	-18.43	0.27	EM9-Cha@10	-13.73	0.19
VRP004@17	-18.92	0.28	EM9-Cha@11	-30.84	0.19
VRP004@18	-18.81	0.27	EM9-Cha@12	-30.55	0.19
VRP004@19	-19.10	0.27	EM9-Cha@13	-30.56	0.19
VRP004@20	-17.90	0.27	EM9-Cha@14	-31.42	0.20
VRP004@21	-20.21	0.41	EM9-Cha@15	-30.46	0.19
VRP004@22	-18.36	0.27	COL19-1b@1	-15.72	0.27
VRP004@23	-18.16	0.28	COL19-1b@02	-15.96	0.27
VRP004@24	-17.73	0.27	COL19-1b@03	-15.33	0.27
VRP004@25	-19.25	0.28	COL19-1b@04	-19.20	0.33
VRP004@26	-18.27	0.27	COL19-1b@05	-15.33	0.27
VRP004@27	-19.98	0.28	COL19-1b@06	-19.38	0.30
VRP004@28	-18.42	0.27	COL19-1b@07	-18.39	0.29
VRP004@29	-18.22	0.28	COL19-1b@08	-15.79	0.27
VRP004@30	-17.85	0.28	COL19-1b@09	-14.60	0.27
VRP004@31	-17.93	0.27	COL19-1b@10	-14.85	0.27
VRP004@32	-18.14	0.28	COL19-1b@11	-16.91	0.28
VRP004@33	-18.97	0.27	COL19-1b@12	-16.47	0.28

VRP004@34	-17.66	0.27
VRP004@35	-19.67	0.28
VRP004@35	-19.67	0.28
VRP004@36	-18.22	0.27
VRP004@37	-19.70	0.28
VRP004@38	-19.64	0.27
VRP004@39	-18.64	0.27

---

Table S4.8 : Rapports isotopiques du soufre mesurés par SIMS sur les échantillons de chalcopyrite et erreurs associées.





**Titre :** Interactions fluide-roche à l'origine des gisements à F-Ba à l'interface socle-couverture sédimentaire du sud-est du Bassin de Paris

**Mots clés :** gisement F-Ba, géochronologie, interactions fluide-roche, métallogénie, géochimie, Bassin de Paris

**Résumé :** Les gisements à F-Ba liés à l'interface entre le socle et la couverture sédimentaire sont fréquents sur Terre mais leur mode de formation est encore largement sujet à controverses. Ce travail de thèse porte sur les interactions fluide-roche responsables de la formation de ces gisements avec pour cas d'étude trois gisements situés sur la bordure sud-est du Bassin de Paris et la partie nord-ouest du Massif du Morvan. L'origine, l'âge et les conditions de migration des fluides ont été approchés à partir d'une étude multi-disciplinaire. L'étude de l'incorporation de l'uranium dans la matrice minérale de la fluorite par les traces de fission induites et la nano-imagerie par rayonnement synchrotron-XRF, a permis d'explorer l'applicabilité du géochronomètre U-Pb dans la fluorite. L'utilisation de cette méthode après la définition des critères de datation a permis de déterminer un âge nouveau sur une surcroissance de fluorite riche en uranium. L'âge Éocène obtenu ( $40.0 \pm 1.7$  Ma) met en évidence le caractère polyphasé de ce gisement et est corrélé avec la propagation de la compression N-S Pyrénéenne dans le domaine intra-plaque générant une mise en circulation de fluides qui n'avait jusqu'alors pas été documentée. La microthermométrie, les rapports iso-

topiques ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{37}\text{Cl}$ ), ainsi que la composition en cations et anions dissous au sein des inclusions fluides dans les cristaux de fluorite couplés à la distribution des éléments des terres rares dans la matrice ont permis de définir des interactions majeures en profondeur dans le socle. Une eau de mer évaporée d'âge probablement triasique s'est infiltrée par densité dans le socle et s'est enrichie en calcium par albitisation des plagioclases et en fluor par chloritisation des biotites. Remises en circulation par des événements compressifs locaux au Crétacé inférieur, ces saumures ont subi une baisse de température et de pression pendant leur remontée à l'interface socle-couverture, et se sont mélangées aux eaux météoriques ou marines présentes dans l'aquifère sédimentaire poreux. Les compositions isotopiques du soufre mesurées *in situ* dans les sulfures et sulfates ( $\delta^{34}\text{S}$ ) suggère une origine marine pour les ions sulfates en solution, dont une portion a été réduite par voie biogénique et/ou thermochimique. Ce travail apporte un nouveau regard sur l'origine et l'histoire des fluides à l'origine des minéralisations polyphasées à F-Ba de basse température et sur l'importance des interactions avec les roches du socle.

**Title :** Fluid-rock interactions at the origin of F-Ba deposits at the basement-sedimentary cover interface of the southeastern Paris Basin

**Keywords :** F-Ba deposit, geochronology, fluid-rock interactions, metallogeny, geochemistry, Paris Basin

**Abstract :** F-Ba deposits related to the interface between the basement and the sedimentary cover are frequent on Earth but their formation is still controversial. This thesis focuses on the fluid-rock interactions responsible for the formation of three deposits located on the southeastern edge of the Paris Basin in the northwestern part of the Morvan Massif. The origin, age and migration conditions of fluids were approached using a multi-disciplinary study. Uranium incorporation into the fluorite mineral matrix mapped by induced fission tracks and synchrotron-XRF nano-imaging allowed discussing the applicability of the U-Pb geochronometer in fluorite. The use of this method after the definition of dating criteria allowed the determination of an additional age on a uranium-rich fluorite overgrowth. The Eocene age obtained ( $40.0 \pm 1.7$  Ma) highlights the polyphased character of this deposit and is correlated with the propagation of the N-S Pyrenean compression in the intra-plate domain generating fluid circulations that had not been documented before. Microthermometry, isotope ratios ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{37}\text{Cl}$ ), and

dissolved cation and anion composition within fluid inclusions in fluorite crystals coupled with rare earth element distributions in the matrix have defined major interactions at depth in the basement. Evaporated seawater, likely of Triassic age, infiltrated the basement by density and was enriched in calcium by albitization of plagioclase and in fluor by chloritization of biotite. Expulsed by local compressional events in the Early Cretaceous, these brines underwent a drop in temperature and pressure during their ascent towards the basement-cover interface, and mixed with meteoric or marine waters present in the porous sedimentary aquifer. Sulfur isotopic compositions measured *in situ* in sulfides and sulfates ( $\delta^{34}\text{S}$ ) suggest a marine origin for sulfate ions in solution, a portion of which was reduced biogenically and/or thermochemically. This work provides new insight into the origin and history of the fluids driving the low-temperature F-Ba multiphased mineralizations and the importance of interactions with the basement.