



HAL
open science

**Les minéralisations hydrothermales à l'interface
socle-couverture de Vendée : origines et circulation des
fluides, marqueurs de la dynamique extensive
mésozoïque**

Loïc Bouat

► **To cite this version:**

Loïc Bouat. Les minéralisations hydrothermales à l'interface socle-couverture de Vendée : origines et circulation des fluides, marqueurs de la dynamique extensive mésozoïque. Minéralogie. Le Mans Université, 2023. Français. NNT : 2023LEMA1016 . tel-04331825

HAL Id: tel-04331825

<https://theses.hal.science/tel-04331825>

Submitted on 8 Dec 2023

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.

THESE DE DOCTORAT

DE
LE MANS UNIVERSITE
SOUS LE SCEAU DE
LA COMUE ANGERS – LE MANS

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences
Spécialité : « *Sciences de la Terre et des Planètes* »

Par
Loïc BOUAT

Les minéralisations hydrothermales à l'interface socle-couverture de Vendée : Origines et circulations des fluides, marqueurs de la dynamique extensive mésozoïque

Thèse présentée et soutenue à Le Mans, le 19 septembre 2023
Unité de recherche : UMR6112 – LPG Le Mans
Thèse N°2023LEMA1016

Rapporteurs avant soutenance :

Anne Sylvie ANDRE-MAYER
Stanislas SIZARET

Professeur – Laboratoire Géoressources, Université de Lorraine
Professeur – O.S.U.C., Université d'Orléans

Composition du Jury :

Examineurs : Véronique GARDIEN
Philippe BOULVAIS

Professeur – L.G.L.-T.P.E., Université Lyon 1
Docteur – Laboratoire Géosciences, Université de Rennes

Dir. de thèse : Régis MOURGUES
Co-dir. de thèse : Pierre STRZERZYNSKI

Professeur – Laboratoire LPG Le Mans, Le Mans Université
Docteur – Laboratoire LPG Le Mans, Le Mans Université

Résumé

De nombreuses ressources minérales d'origine hydrothermale se localisent à la discordance entre socle et couverture sédimentaire. Les processus de formation de ces minéralisations sont aujourd'hui encore largement débattus notamment la source des éléments, l'origine des fluides porteurs et les mécanismes de leurs circulations dans le contexte géodynamique. Ce travail de thèse s'intéresse aux minéralisations F-Ba-Pb-Zn±Ag de Vendée (France) déposées à proximité de la discordance entre le socle varisque et les sédiments du Bassin d'Aquitaine. Il s'attache à mieux contraindre l'origine des fluides, les modalités de leur circulation et la source des éléments.

Pour déterminer les mécanismes de circulations des fluides, une étude pétro-structurale assistée par l'imagerie drone a été menée sur le littoral vendéen entre Les Sables-d'Olonne et Jard-Sur-Mer. Les résultats démontrent que les minéralisations se sont formées lors d'un évènement de tectonique extensive NNE-SSO en lien avec l'ouverture du Golfe de Gascogne. La fracturation associée responsable de la structuration en horsts et grabens de la discordance, et du drainage des fluides minéralisateurs est datée à 144.1 ± 26.2 Ma (U-Pb sur calcite). Un deuxième épisode tectonique, déconnecté du précédent, est détecté en lien avec l'orogénèse pyrénéenne (≈ 70 -80 Ma).

L'identification des fluides et de leurs origines a été réalisée à travers l'étude microthermométrique des inclusions fluides, de leurs isotopes δD - $\delta^{18}O$ et des isotopes $\delta^{34}S$, $^{87}Sr/^{86}Sr$, $\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$ des minéraux. L'analyse microthermométrique des inclusions fluides des minéralisations atteste du mélange de 3 fluides différents : (1) une saumure de bassin ($T < 150$ °C ; $S > 20$ pds.%NaCl), (2) des fluides provenant du socle ($T > 300$ °C ; $S < 10$ pds.%NaCl) et (3) une eau de mer ($T < 50$ °C ; $S < 5$ pds.%NaCl). Les signatures isotopiques des inclusions fluides (δD - $\delta^{18}O$) et des minéraux ($\delta^{34}S$, $^{87}Sr/^{86}Sr$, $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$) montrent que la saumure dérive des évaporites du Jurassique inférieur de la base du bassin, que les fluides de socle sont des paléo-eaux météoriques avec un temps de résidence long (probablement piégée au Permien) et que l'eau de mer est contemporaine de l'ouverture du Golfe de Gascogne. L'étude paragénetique préalable a permis d'établir six étapes successives de précipitation : par dissémination (fluorine et barytine) et silicification dans la couverture, puis en remplissage de cavités et de fractures (fluorine, barytine, quartz, pyrite ± galène et calcite).

Afin de définir la source des éléments des minéralisations, des analyses géochimiques ont été conduites. L'étude géochimique des roches altérées et des éléments traces du quartz révèlent un mécanisme de transfert efficace de Ba, Sr, SiO_2 , Pb, Sb, Ag, Li, K depuis l'altération par les saumures des minéraux du socle tel que le plagioclase, le microcline ou la biotite jusqu'aux zones de précipitations proches de failles.

Ces résultats permettent de proposer un modèle génétique pour les minéralisations de Vendée. Une saumure de base de bassin remonte le long de la discordance. Sur son passage, elle altère le socle mobilisant les éléments nécessaires aux minéralisations. L'initiation de l'ouverture du Golfe de Gascogne et la fracturation associée, entraîne une remontée de fluides du socle et un drainage d'eau de mer. Le mélange des trois fluides permet ainsi la précipitation des minéralisations à la rencontre de la discordance et des failles.

Mots clés : Minéralisations à F-Ba-Pb-Zn±Ag, Interface socle-couverture, Circulation de fluides, Interactions fluide-roche, Golfe de Gascogne, Analyse pétro-structurale, Géochronologie, Géochimie.

Abstract

Many hydrothermal mineral resources are located at the unconformity between the basement and sedimentary cover. The processes of formation of these mineralizations are still widely debated, including the source of elements, the origin of the carrying fluids, and the mechanisms of their circulation in the geodynamic context. This thesis work focuses on the F-Ba-Pb-Zn±Ag mineralizations in Vendée (France), deposited near the unconformity between the Variscan basement and the sediments of the Aquitaine Basin. It aims to better constrain the origin of fluids, the modes of their circulation, and the source of elements.

To determine the fluid circulation mechanisms, a petro-structural study assisted by drone imaging was conducted on the Vendée coastline between Les Sables-d'Olonne and Jard-Sur-Mer. The results demonstrate that the mineralizations formed during an NNE-SSO extensional tectonic event related to the opening of the Bay of Biscay. The associated fracturing, responsible for the structuring into horsts and grabens at the unconformity and the drainage of mineralizing fluids, is dated at 144.1 ± 26.2 Ma (U-Pb on calcite). A second tectonic episode disconnected from the previous one is detected in relation to the Pyrenean orogeny (≈ 70 -80 Ma).

The identification of fluids and their origins was carried out through microthermometric study of fluid inclusions, their δD - $\delta^{18}O$ isotopes, and the $\delta^{34}S$, $^{87}Sr/^{86}Sr$, $\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$ isotopes of minerals. Microthermometric analysis of fluid inclusions in the mineralizations confirms the mixing of three different fluids: (1) a basin brine ($T < 150$ °C; $S > 20$ wt.%NaCl), (2) fluids from the basement ($T > 300$ °C; $S < 10$ wt.%NaCl), and (3) seawater ($T < 50$ °C; $S < 5$ wt.%NaCl). The isotopic signatures of fluid inclusions (δD - $\delta^{18}O$) and minerals ($\delta^{34}S$, $^{87}Sr/^{86}Sr$, $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$) indicate that the brine is derived from the Lower Jurassic evaporites at the base of the basin, that the basement fluids are paleo-meteoric waters with a long residence time (likely trapped in the Permian), and that the seawater is contemporaneous with the opening of the Bay of Biscay. A previous paragenetic study established six successive precipitation stages: disseminated deposition (fluorite and barite) and silicification in the cover, followed by cavity and fracture filling (fluorite, barite, quartz, pyrite ± galena, and calcite).

To define the source of elements in the mineralizations, geochemical analyses were conducted. Geochemical study of altered rocks and trace elements in quartz reveals an efficient transfer mechanism of Ba, Sr, SiO₂, Pb, Sb, Ag, Li, and K from the alteration by brines of basement minerals such as plagioclase, microcline, or biotite to the precipitation zones near faults.

These results allow proposing a genetic model for the Vendée mineralizations. A basal basin brine rises along the unconformity. In its path, it alters the basement, mobilizing the elements necessary for mineralizations. The initiation of the opening of the Bay of Biscay and the associated fracturing result in the upward flow of fluids from the basement and the drainage of seawater. The mixing of the three fluids thus enables the precipitation of mineralizations at the intersection of the unconformity and faults.

Keywords: F-Ba-Pb-Zn±Ag mineralizations, Basement-cover interface, Fluid circulation, Fluid-rock interactions, Bay of Biscay, Petro-structural analysis, Geochronology, Geochemistry.

Sommaire

Introduction générale	1
Partie 1. Les ressources hydrothermales de bassin	11
Chapitre 1. Etat de l'art, principaux districts d'Europe de l'Ouest et contexte géodynamique de Vendée	13
1. Introduction : L'évolution de l'exploration minière	15
2. Les ressources de l'hydrothermalisme des bassins sédimentaires	17
3. Synthèse des principaux districts miniers d'Europe de l'Ouest	26
4. Contexte géologique des minéralisations du littoral de Vendée	40
Partie 2. Contrôle structural et géodynamique	55
Chapitre 2. Etude structurale et géochronologique	57
1. Résumé Article 1	59
2. Article 1 : « <i>Early, far-field and diffuse tectonic records in the North Aquitaine Basin (France)</i> »	61
Partie 3. Origine des fluides hydrothermaux	91
Chapitre 3. Etude des inclusions fluides et des isotopes des minéralisations	93
1. Résumé Article 2	95
2. Article 2 : « <i>Basin-hosted mineralization and fluid transfers in the northern Aquitaine Basin (France) revealed by fluid inclusions and S-Sr isotopes studies</i> »	97
Chapitre 4. Etude isotopique δD - $\delta^{18}O$ des inclusions fluides, $\delta^{18}O$ du quartz et $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$ de la calcite	125
1. Résumé Article 3	127
2. Article 3 : « <i>Basin-hosted deposits: the role of basement-traped fluids revealed by stable isotopes of fluid inclusions, quartz and calcite (the northern Aquitaine Basin, France)</i> »	128
Partie 4. Interaction fluide-roche & origine des éléments	145
Chapitre 5. La composition géochimique des roches altérées par l'analyse des éléments majeurs et mineurs	147
1. Introduction	149
2. Contexte géologique	150
3. Méthodes	151
4. Résultats	152
5. Interprétation et discussion	161
6. Conclusion	168

Chapitre 6. Les éléments traces du quartz par l'analyse LA-ICP-MS : traçage de la source des éléments	171
1. Introduction	173
2. Contexte géologique	174
3. Méthode	175
4. Résultats	176
5. Interprétation et discussion	182
6. Conclusion	188
Partie 5. Synthèse générale	191
Chapitre 7. Synthèse, modèle et perspectives	193
1. Synthèse des résultats principaux	195
2. Modèle de formation des minéralisations de Vendée	197
3. Perspectives	200
Bibliographie	205
Annexes	237

Liste des figures

Introduction

- Figure i.1 : Evolution des éléments utilisés dans la production d'énergie (Zepf et al., 2014). 1
- Figure i.2 : Gisements, gîtes et indices miniers en France d'après le BRGM (InfoTerre, 2023). 2
- Figure i.3 : Signature isotopique en $\delta^{34}\text{S}$ de différents réservoirs géologiques (d'après Hoefs, 2018). 6
- Figure i.4 : Affleurements le long du littoral de la Vendée et les minéralisations proche de la discordance. 6

Chapitre 1

- Figure 1.1 : Gravures d'après Agricola (1556) représentant les veines que les mineurs devaient suivre. Au travers de ces deux exemples, la notion de classification des veines émerge ainsi que l'importance de leurs relations structurales. 15
- Figure 1.2 : Relation génétique entre certains types de gisements, leurs ressources et le contexte géodynamique selon le Cycle de Wilson (d'après Arndt et al., 2017). Les auteurs présentent dans ce document les gisements sédimentaires exhalatifs (SEDEX) comme « clastic-dominated » Pb-Zn. 16
- Figure 1.3 : Schéma de formation des gîtes hydrothermaux (modifié d'après Knox-Robinson et Wyborn, 1997). 18
- Figure 1.4 : Schéma simplifié des principales sources de fluides de l'hydrothermalisme et leurs compositions (d'après Cathelineau et al., 2011). Dans la croûte supérieure (0-10 km), les fluides se composent en grande partie d'eau avec des sels. 19
- Figure 1.5 : Compositions chimiques selon (A) la salinité et (B) la composition des différents types de fluides des ressources hydrothermales (d'après Kesler, 2005). 20
- Figure 1.6 : Concentration en Zn et Pb en fonction du Cl (en ppm) dans les fluides hydrothermaux (d'après Yardley, 2005). 20
- Figure 1.7 : Perméabilité des milieux géologiques selon leur nature lithologique (Ingebritsen et Appold, 2012). 22
- Figure 1.8 : Circulation des fluides selon le contexte géodynamique, (a) en extension ou (b) en compression (Jébrak et Marcoux, 2008, d'après Bradley et Leach, 2003 ; Lawrence et Cornford, 1995 ; Oliver et al., 2006 ; Roure et al., 2005). 1 : Eaux météoriques ; 2 : eau de mer ; 3 : fluides de bassin circulant dans la porosité ; 4 : fluides de bassin circulant par des failles ; 5 : fluides de bassin en convection ; 6 : fluides en convection liés à une intrusion magmatique ; 7 : fluides magmatiques. 22
- Figure 1.9 : Concentration en SiO_2 dissous dans l'eau en fonction de la température (Williams et Fagereng, 2022). 24
- Figure 1.10 : Carte satellite (a) et carte géologique (b) de l'Europe de l'Ouest. (c) Carte géologique de la France (d'après Chantraine et al., 2003) avec les massifs de socles en rouge-gris-vert émeraude, recouvert par les bassins sédimentaires majoritairement bleu-vert clair-jaune-orange. 26
- Figure 1.11 : Carte géologique de la Forêt Noire avec les indices hydrothermaux (d'après Fusswinkel et al., 2013). 28

Figure 1.12 : Modèle de formation des minéralisations du district de la Forêt Noire par Bons et al. (2014).	29
Figure 1.13 : Cadre géologique des Asturies (d'après Uzkeda et al., 2016).	29
Figure 1.14 : Modèle de formation des minéralisations des Asturies (d'après Sánchez et al., 2009).	30
Figure 1.15 : Carte géologique (a) et profil lithologique (b) du Morvan avec les minéralisations à F-Ba (d'après Lenoir et al., 2021).	31
Figure 1.16 : Modèle de formation des minéralisations du district du Morvan (Lenoir, 2022).	32
Figure 1.17 : Géologie du gisement de Chaillac en surface (a-b) et en profondeur (c) d'après Sizaret et al. (2009).	33
Figure 1.18 : Modèle de formation du gisement de Chaillac (Sizaret et al., 2004).	34
Figure 1.19 : Modèle d'échelle crustale de la circulation du fluide profond (Sizaret, 2002).	34
Figure 1.20 : Carte géologique des Cévennes avec les minéralisations à Pb-Zn (d'après Aquilina et al., 2011).	35
Figure 1.21 : Modèle de formation du gisement à Pb-Zn de Largentière par Aquilina et al. (2011).	36
Figure 1.22 : Géologie du district de l'Albigeois (d'après Munoz et al., 2005).	36
Figure 1.23 : Modèle de formation des minéralisations du district de l'Albigeois (Munoz et al., 1999).	37
Figure 1.24 : Géologie simplifiée des minéralisations du Seuil du Poitou (modifié d'après Cathelineau et al., 2012).	38
Figure 1.25 : Modèle de formation des minéralisations du Seuil du Poitou (Boiron et al., 2010).	39
Figure 1.26 : Structure de la chaîne varisque à la fin de l'orogénèse. (a) Reconstitution paléogéographique de la chaîne varisque à la fin de l'orogénèse avec les continents représentés en nuance de gris (d'après Ballèvre et al., 2009). (b) Coupe géologique d'échelle crustale simplifiée d'orientation nord-sud (Matte, 2001). Gris : socle pré-paléozoïque ; blanc : sédiments du paléozoïque inférieur ; noir : ophiolites ; pointillés : bassins d'avant pays du carbonifère ; VF : front varisque ; Bray F. : faille de la Bray ; NASZ et SASZ : Cisaillement Nord et Sud armoricain.	41
Figure 1.27 : Esquisse de la géodynamique au Paléozoïque avec des coupes à l'échelle crustales orientées N-S (d'après Matte, 2001). La convergence des supercontinents Laurussia et Gondwana de l'Ordovicien (465 Ma) au Carbonifère (340 Ma) a permis la fermeture des espaces océaniques et l'établissement de la chaîne de montagnes varisque. GSB (Galicia-Southern Brittany) : Océan centralien.	43
Figure 1.28 : Structure du Massif armoricain. (a) Les domaines armoricains actuels (Ballèvre et al., 2013). En nuance de gris sont représentés les domaines du Massif armoricain. (b) Modèle conceptuel d'échelle lithosphérique proposé par Ballèvre et al. (2009) avec l'organisation des différents domaines dans le contexte de la collision entre le Gondwana et Avalonia (sous-partie du supercontinent Laurussia) avec le sous-continent armoricain entre ces deux ensembles (pour plus d'informations, le lecteur peut se référer à la discussion de cette source).	44
Figure 1.29 : Carte géologique simplifiée de la zone d'étude (d'après Ters et Gabilly, 1986). Le socle de micaschistes affleure peu dans les terres avec une couverture végétale importante.	45

Figure 1.30 : Reconstitution paléo-environnementale de l'évolution sédimentaire dans le Bassin d'Aquitaine du Trias supérieur au Crétacé inférieur (Biteau et al., 2006).	46
Figure 1.31 : Reconstitution paléo-environnementale de l'ouverture du Golfe de Gascogne entre le Massif armoricain et la plaque ibérique par Tugend et al. (2015) au (A) Jurassique supérieur, (B) à la fin du Crétacé inférieur, (C) au début du Crétacé supérieur et (D) à la fin du Crétacé supérieur. Bleu : domaine océanique ; Vert-Violet : transition domaine océanique-continent ; Gris-Marron : domaines continentaux.	47
Figure 1.32 : Reconstitution paléo-environnementale de Biteau et al. (2006) de la fin du Crétacé inférieur (Albien) à la fin du Crétacé supérieur (Coniacien-Maastrichtien) dans le Bassin d'Aquitaine.	48
Figure 1.33 : Reconstitution paléo-environnementale des bassins orogéniques pyrénéens du Crétacé supérieur (Campanien) à la fin de l'Eocène (Priabonien) par Ford et al. (2022).	49
Figure 1.34 : Synthèse des dépôts sédimentaires du littoral vendéen (Strzeczynski et al., 2020 modifié d'après Goujou et al., 1994).	50
Figure 1.35 : Modèle thermique de l'échantillon VL1.2 provenant du granite de la Roche-Sur-Yon de François et al. (2020).	52

Chapitre 2 – Article #1 (BSGF)

Figure 1: Iberian-European plate boundary reconstitution from Jurassic-Cretaceous transition through present-day (spatial and temporal restoration map modified from Tugend et al. (2015) with data from Asti et al. (2022), Biteau et al. (2006) and Thomas et al. (1996); fluid circulation reports from (1) Cathelineau et al. (2012); (2) Munoz et al. (2016); (3) DeFelipe et al. (2017); (4) Corre et al. (2018), Incerpi et al. (2020), Salardon et al. (2017); (5) Boutin et al. (2016), Quesnel et al. (2019); (6) Salardon et al. (2017); (7) Barré et al. (2021); uplift movement from thermochronology studies of Barbarand et al. (2020) and François et al., (2020); maximum fore bulge extension from Angrand et al. (2018)). S.A.S.Z.: South Armorican Shear Zone.	65
Figure 2: (a) Geological map of the Vendée coastal domain modified after Ters and Gabilly (1986) based on field observations with close attention on faults shifting the unconformity and unconformity depth (B.S.L.: Below Sea Level) compiled after B.R.G.M. database (B.S.S., n.d.). (b) Simplified geological log from Strzeczynski et al. (2020). Dolo. Lim.: Dolomitic limestones (c) Pattern of vein paragenesis after Strzeczynski et al. (2020).	67
Figure 3: Relative chronology of structure and mineral fills (after Bons et al. (2012), Sanderson and Nixon (2015), and Peacock et al. (2016)). (a) The geometry of fractures and their chronology with their rupture mode. (b) Mineral fills timing concerning fractures depending on their rupture mode.	69
Figure 4: Anse aux Moines coastal cliff. (a) Composite picture and structural interpretation of the coastal cliff limited to the south by a normal fault that shifts the unconformity and tilts SU1 and SU2 beddings to the south. (b) Picture of brecciated quartz veins containing silicified clasts. (c) Picture of the fault gouges with heterogeneous silicified clasts in the siliceous matrix. (d) Stereographic projection of bedding and faults orientation. See Table 1 for brittle structure nomenclature.	73
Figure 5: Cayola Bay outcrop. (a) Interpreted UAV orthoimage of the S.E. side of the NW-SE oriented Cayola bay graben with fault motions reported and weighted rose diagram.	74

(b) Orthoimage extract showing dextral ductile-brittle deformation of the aplo-pegmatitic dike (underlined in red) by NNW-SSE to N-S faults on the rocky shelf. (c) UAV Orthoimage extracts showing a sinistral deformation of the dike by NNE-SSW faults. (d) and (e) coastal cliff picture and interpretation of the normal faults shifting the unconformity and associated silicification of the cover. See Table 1 for brittle structure nomenclature.

Figure 6: Mine des Sardis outcrops. (a) Picture of two normal faults spreading in the cliff, shifting the unconformity. (b) Picture of the cliff showing B.U. to SU2 and the non-spreading of NE-SW and NNW-SSE faults from B.U. above the unconformity. (c) Interpreted orthoimage of the rocky shelf with weighted rose diagram. (d) Orthoimage extract showing a dextral brittle deformation of the foliation (underlined in red) by WNW-ESE faults in B.U. (e) Orthoimage extract showing conjugate faults shifting a syn-foliation quartz dike (underlined in red). (f) Orthoimage extract showing a NE-SW fracture abutting on NNE-SSW faults. (g) and (h) pictures of stratiform karsts from the Mine des Sardis in the silicified SU2 with barite and quartz mineralization on the karst walls. See Table 1 for brittle structure nomenclature. 76

Figure 7: Payré Estuary outcrop. (a) Picture of the cliff showing the erosive surface between SU2 and SU3, and barite-calcite-filled fractures that abut on normal faults. (b) Close up in SU2 of “teeth” shape calcite in vein crosscutting a barite-vein (underlined in red). (c) Stereographic projection of structure measured (bold black lines correspond to E-W “teeth” shape calcite-veins). See Table 1 for brittle structure nomenclature. 78

Figure 8: Anse de Saint-Nicolas outcrop. (a) Picture of the cliff on the west side of the Anse de Saint-Nicolas showing B.U. covered by SU2 and NW-SE sinistral faults and N-S normal fault hosted in the B.U. crosscut by the unconformity. (b) Interpreted orthoimage of the rocky shelf made of B.U. to SU4 with weighted rose diagrams. SU2 hosts WNW-ESE normal faults and NE-SW brecciated structure with pyrite. (c) Orthoimage extract showing WNW-ESE fractures abutting on NE-SW faults in B.U. with weighted rose diagrams. (d) Orthoimage extract showing N-S fractures abutting on and crosscutting WNW-ESE fractures locally filled by barite with weighted rose diagrams. (e) Picture of a fault mirror of a WNW-ESE normal fault with a pyrite patch and a zoom with vertical slickenside. (f) View of a barite vein in B.U. (g) Picture of barite filling E-W fractures in veins and geodes crosscut by E-W and NNW-SSE pyrite vein. (h) Stereographic projection of structure measured in B.U. (red lines) and SU2 (green lines). See Table 1 for brittle structure nomenclature. 80

Figure 9: Four à Chaux outcrop. (a) Interpreted UAV orthoimage of the rocky shelf and weighted rose diagrams of the digitized faults and fractures. (b) Orthoimage extract showing NNW-SSE and NW-SE fractures both abutting on and crosscutting WNW-ESE fractures with weighted rose diagrams of the digitized fractures. (c) Stereographic projection of structure measured in SU5. (d) and (e) Pictures of the fault mirror of the normal fault hosting ASN201 sample showing barite (underlined in red) and calcite (underlined in green) associated with vertical slickenside. See Table 1 for brittle structure nomenclature. 81

Figure 10: Calcite samples dating. (a) Field picture of the sampling area of ASN201 showing the disposition with the fault plane in Figure 9d. (b) Field picture of ASN201 sample with a texture similar to dilational veins (Roberts and Holdsworth, 2022). (c) A small-scale petrographic picture under polarized light of ASN201 sample. SU5-breccias along the wall of the calcite vein are embedded by the same calcite crystals (same extinction orientations), attesting that calcite precipitated during fracturing. (d) and (e) field pictures of PN201 and PP5, respectively. PN201 calcite vein reopened barite vein. (f) A small-scale petrographic picture under polarized light of a sample from the Payré Estuary outcrop, similar to PN201. The calcite vein is crosscutting barite vein along the interface with an SU2 clasts. Another sub-parallel calcite veinlet crosscuts the barite vein in the upper left corner. (g), (h) and (i) Tera-Wasserburg Concordia diagrams of dated calcite samples, uncertainties are given without and with systematic uncertainties. 83

See Table 1 for brittle structure nomenclature.

Figure 11: Schematic diagrams of Vendée Coast brittle structure from the tectonics of the Late Variscan Orogeny (FP-1, FP-2, and FP-3), the Early Jurassic transgression covering the Variscan basement, the Atlantic Opening (FP-4 and partial reactivation of FP-2 and FP-3) and the Pyrenean Orogeny (FP-5, JP-1, JP-2, and fold). See Table 1 for brittle structure nomenclature. 86

Figure 12: Evolution of an N-S cross-section through the Aquitaine Basin showing the tectonic activity and where it distributes from (a) Late Jurassic – Early Cretaceous, (b) Early Cretaceous, (c) Late Cretaceous to (d) Paleogene. 88

Chapitre 3 - Article #2

Figure 1. Geological context of basin-hosted ore deposits around French Variscan massifs and Jurassic sediments (white area representing post-Jurassic sediments). a: Simplified geological map of western France with Ba-F-Pb-Zn basin-hosted ore deposits districts. N.A.S.Z. and S.A.S.Z.: North and South Armorican Shear Zone, respectively, Cévennes F.: Cévennes Fault. b: Detailed geological map of the Vendée Coast (modified after Bouat et al., BSGF submitted). Mineralized basin-hosted ore districts/deposits are labeled from 1 to 7 on (a) and from 8 to 13 for the Vendée coast in (b). 100

Figure 2. Paragenetic sequence. Letters refer to mineralized zones from the Vendée Coast (Figure 1b): M=Anse aux Moines, C=Cayola Bay, S=Mine des Sards, P=Payré Estuary, SN=Anse de St-Nicolas and J=Jard-sur-Mer. 105

Figure 3. Photos of outcrops and microphotographs of minerals and their fluid inclusions. a: Disseminated Fl1-fluorite in association with epigenized oolites (Oo) with Fl2 overgrowth, Fl2 crystals, Brt2 in needle-shape and cryptocrystalline Qz2 hosted in SU2. b: Basement-hosted WNW-ESE Brt4-vein. c: SU2-hosted WNW-ESE Brt4-vein crosscut by NNW-SSE Py5-vein. d: SU2-hosted karst filled by Brt4, Py5 and Qz5. e: Vein with silicified clasts (Qz2) with a rim of Qz3 on the wall and larger Qz5 crystals with Py5 in the core. f: Vug in a Qz5-vein filled by Cal6. g: Representative fluid inclusion in Fl2. h: Representative fluid inclusions in Brt4. i-j: Representative fluid inclusions in Qz5. In (j), fluid inclusions salinity and Th values are reported, showing a decreasing of salinity and Th along the crystal growth direction. 106

Figure 4. Salinity vs Th diagram of fluid inclusions from (a) Anse de St-Nicolas, (b) Mine des Sards and (c) Anse aux Moines and Cayola Bay (Table 1). 109

Figure 5. a: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $\delta^{34}\text{S}$ diagram of Brt4 samples from the Vendée coast and baryte samples from the other districts (see Table 1). Gray shaded domains and boxes represent data from the literature. b: $\delta^{34}\text{S}$ diagram for baryte samples. The Brt4 samples correspond to the SU5 sample from Anse de St-Nicolas (see Table 1). 110

Figure 6. Genetic model of the Vendée Coast basin-hosted deposits based on the Anse de St-Nicolas zone (Table 1; Figure 4a) with 3 sources of fluids corresponding to the 3 distinct fluids inferred from mineralogy and Salinity-Th domains (see text for details). 113

Figure 7. Simplified Salinity-Temperature diagram of fluid inclusions from France basin-hosted ore deposits (See Table 2 for references). 116

Figure 8. Simplified geological map of France with basin-hosted ore deposits. See Table 2 for details and references about age of deposits. Buried evaporites from Upper Triassic and Lower Jurassic come from Curnelle and Dubois (1986) and Mégnien et al. (1980). 121

Chapitre 4 - Article #3

- Figure 1: Fluid circulation in sedimentary basins associated with basin-hosted deposits. (M) corresponds to basin-hosted deposit settings and shades of grey porous and impermeable sediments. 131
- Figure 2: Geological context of the Vendée Coast (modified after Bouat et al., BSGF submitted). See text for details on SU-unit (SU1 to SU5). 132
- Figure 3: a. Paragenetic sequence (Chapitre 3). b. Overview of microthermometric data fluid inclusions from Chapitre 3. 133
- Figure 4: C-O isotopes compositions of calcites, host-rocks and fossils from the Vendée Coast deposits compared with references. "J" and "K" refers to Jurassic and Cretaceous Seawater C-O isotopic signatures from Veizer et al. (1999). 135
- Figure 5: a. δD versus $\delta^{18}O$ values of fluids extracted from fluid inclusions in the Vendée Coast deposits (purple symbols) compared with different water compositions (grey dash-line areas). b. $\delta^{18}O_{\text{water}}$ calculated from $\delta^{18}O_{\text{quartz}}$ at 75°C, 175°C, 275°C and 375°C (respectively orange, light brown, brown and dark brown bars and boxes). 137
- Figure 6: Comparative plots of fluid inclusions parameters from the Vendée Coast deposits, with δD - $\delta^{18}O_{\text{fluid}}$ from this study and homogenization temperature (T_h) and salinity from Chapitre 3, with basin-hosted deposits from around the French Massif Central, with (a) δD vs. $\delta^{18}O$, (b) δD vs. homogenization temperature and (c) δD vs. salinity. 141
- Figure 7: Basin-hosted deposit model with fluids involved depending on geologic configuration based on Boiron et al. (2002), Munoz et al. (1999), Sizaret et al. (2009), Dusséaux et al. (2009) and Chapitre 3. Different configurations of fluid mixing are distinguished for the basin hosted deposits studied: (A) The Vendée cost deposits, (B) the Poitou High deposits, (C) the Albigeois deposits, and (D) the Chaillac deposit. 142

Chapitre 5

- Figure 5.1 : Carte géologique simplifiée de la zone d'étude (d'après Ters et Gabilly, 1986) avec les échantillons de roches analysés localisés dessus (519-1, 519-2, 519-3, 519-4, 519-5 et 516-1, 516-2, 516-2). 150
- Figure 5.2 : Schéma illustrant la stratégie d'échantillonnage des roches pour les analyses des éléments majeurs, mineurs et traces. 153
- Figure 5.3 : Photos de terrain de l'altération des roches. (a) Dans la zone au sud-est de la Mine des Sards, la couverture est silicifiée à proximité d'une faille normale (ligne bleue) recoupant la discordance (pointillés rouges). (b) La silicification (pointillés blancs) s'accroît aux abords des fractures (lignes blanches) reliées à la faille. (c) la silicification de la couverture apporte une couleur gris anthracite et une cassure conchoïdale particulière. (d) Dans l'Anse de Saint-Nicolas où la discordance affleure sur la falaise cotière, le micaschiste, en dessous, présente une coloration orangeâtre suivant la discordance (pointillés noirs) alors que plus bas, il est gris-violet. Cette coloration orangeâtre suit aussi des structures héritées de l'orogénèse varisque recoupées par la discordance, tels que la foliation (trait bordeaux), les failles normales (trait rouge) et (e) les failles sénestres (trait vert). 154

diminution d'oxyde de fer marqués par la perte de la coloration rouille. (c) Sur l'éponte d'une fracture remplie de quartz (Qz5), le quartz pervasif forme la roche tandis que dans les fractures sont remplies par un quartz avec de petits cristaux en dent de cheval (Qz3) et de plus gros cristaux de quartz automorphe (Qz5). La texture oolithique initiale n'est quasiment plus visible. (d & g) Le micaschiste le plus sain présente une foliation uniforme avec des alternances de quartz (Qz), de plagioclase séricitisé (Pl-Ser) et de biotite (Bt) avec un peu de muscovite (Ms). (e & f) Le micaschiste proche de la faille normale se constitue en majorité de quartz (Qz) et de muscovite (Ms) qui préserve la foliation originale. La biotite est absente. Un assemblage de quartz microcristallin (Qz2) et de petits cristaux de séricite (Ser), recoupe sous la forme de plage la foliation de la roche (pointillés blancs). (h & i) Le micaschiste proche de la discordance est formé en majorité de quartz (Qz) et d'argiles (Arg). Les trous remplis de résine (pointillés blancs et noirs) témoignent de la fragilité de la roche et de son altération. Avec le quartz, de petits cristaux non orientés de séricite (Ser) sont observables.

Figure 5.5 : Concentrations des éléments majeurs et traces des roches de la couverture (a) et du socle normalisé à proximité de la faille (b) et de la discordance (c). 159

Figure 5.6 : Diagramme de Grant entre l'échantillons de socle le plus éloigné de la discordance avec les échantillons proches de la discordance (échelle log). 161

Figure 5.7 : Concentrations des Terres rares des échantillons du socle, proche de la discordance, normalisés aux chondrites (échelle log). 162

Figure 5.8 : Diagramme de Grant entre l'échantillons de socle le plus éloigné de la faille avec les échantillons proches de la faille (échelle log). 163

Figure 5.9 : Concentrations des Terres rares des échantillons de socle proche de la faille normalisés aux chondrites (échelle log). 164

Figure 5.10 : Diagramme de Grant entre les sédiments proches de la faille normale (échelle log). 165

Figure 5.11 : Concentrations des Terres rares des sédiments, proches de la faille, normalisés aux chondrites (échelle log). 166

Figure 5.12 : Schéma bilan des transferts d'éléments à proximité de la discordance et des failles normales durant la circulation des fluides. Les diagrammes représentent le log du rapport entre la roche la plus altérée avec la moins altérée. De cette manière, les valeurs positives correspondent aux éléments déposés et les valeurs négatives, à ceux lessivés. 168

Chapitre 6

Figure 6.1 : Contexte des échantillons des quartz analysés. (a) Carte géologique simplifiée de la zone d'étude (d'après Ters et Gabilly, 1986) avec les échantillons de quartz analysés reportés (PS, BC, MS, VAR et SN). (b) Paragénèse des minéralisations du littoral vendéen. 174

Figure 6.2 : Schéma de la disposition structurale des 5 groupes de quartz. Le groupe PS provient d'un remplissage de quartz dans le socle dans une faille normale recoupant la discordance. Les groupes BC et MS proviennent aussi de zones proches de failles normales mais dans la couverture respectivement au-dessus de gneiss et de micaschistes. SN est un quartz en remplissage de karsts dans la couverture au-dessus de micaschistes. Le groupe VAR est représenté par une lentille de quartz encaissée dans la foliation du micaschiste. 176

Figure 6.3 : Photos des différents groupes de veines étudiés. (a) Veines de quartz (Qz5) N110 encaissées dans l'orthogneiss migmatitique de l'Anse aux Moines. Dans la veine de quartz laiteux (en bas), des clastes de l'encaissant attestent du remplissage de quartz synchrone de la 178

fracturation. (b) Détail de la veine de l'échantillon PS201 avec une texture radiaire depuis l'éponte (en bas) au coeur de la veine (en haut). (c) Faille normale du graben de Cayola avec un important remplissage de quartz recoupant les sédiments hettangiens-pliersbachiens silicifiés. (d) Détail du remplissage de quartz sur la bordure de la zone faillée de la précédente photo. Le quartz est laiteux avec des clastes de sédiments silicifiés. (e) Détail au microscope de l'échantillon BC3 avec beaucoup de fractures sans orientation préférentielle. (f) Veine de quartz avec un peu de pyrite (Py5) orientée N100 et recoupant les sédiments silicifiés de l'Hettangien sur l'estran de la Mine des Sardes. (g) Détail au microscope en lumière polarisée des cristaux automorphes du quartz des veines comparées avec le quartz microcristallin (Qz2) responsable de la silicification des sédiments. Il est possible de retrouver de la galène (Gn) dans les veines (g ; lumière réfléchie) ainsi que de la pyrite (h ; lumière réfléchie). (i) Géode de quartz encaissée dans les sédiments silicifiés de l'Hettangien à Saint-Nicolas. Les sédiments présentent des patchs de barytine (Br2) en épigénie. (j) Géode de quartz au microscope en lumière polarisée avec de la pyrite et encaissé dans les sédiments silicifiés (Qz2). (k) Veine de quartz dans la foliation à la Pointe du Payré. Cette veine de quartz laiteux et recoupé par des fractures N100, dont celle du bas est remplie de barytine (Br4). (i) la veine présente une texture « ductile » marquée par des inclusions noires sigmoïdes. Le quartz est associé avec un peu de pyrite (Py) et d'arsénopyrite (Apy).

Figure 6.4 : Concentrations des éléments traces de (a) l'Anse aux Moines, (b) la Baie de Cayola, (c) la Mine des Sardes, (d) Saint-Nicolas et (e) de la Pointe du Payré. La courbe noire représente la L.D.D. 180

Figure 6.5 : Comparaison des températures calculées à partir des concentrations en Ti avec l'équation de Huang et Audétat (2012) à une pression de 0,39 kbar, avec la température d'homogénéisation (Th) mesurées dans les inclusions fluides des quartz Qz5 (Chapitre 3). (a) Résultats des analyses pour les spots avec une concentration en Ti supérieure à la L.D.D. (2,80ppm) et les mesures de Th pour chaque groupe. (b) Diagramme de la concentration en Ti (ppm) en fonction de la température calculée (°C). Les analyses avec une concentration en Ti supérieure à la L.D.D. sont représentées par des droites. La gamme de valeur des Th des quartz Qz5 (Chapitre 3) est reportée en vert. Pour cette gamme de température, la concentration en Ti attendue avec cette équation serait de l'ordre de 0,08 à 5,5 ppm. 182

Figure 6.6 : Concentration en Al vs. Li (a), et Al vs. K (b) en ppm des 5 groupes de quartz. Le code couleur est le même que dans la Figure 6.4. La droite de régression linéaire est calculée dans les deux diagrammes avec l'ensemble des analyses des groupes PS, BC, MS et SN. Pour le diagramme Al vs. Li, la droite a pour équation $y = 0,0712x$ et $R^2 = 0,76$. Pour le diagramme Al vs. K, la droite a pour équation $y = 0,0978x$ et $R^2 = 0,57$. 184

Figure 6.7 : Concentrations médianes des éléments traces détectés par groupes, avec la nature du socle et la paragenèse associées. 185

Figure 6.8 : Cartes (a) des minéralisations à Sb du sud du Massif armoricain (Chauris et Marcoux (1994), (b) des données magnétiques de l'anomalie magnétique sud armoricaine (SAMA : South Armorican Magnetic Anomaly) et (c) de leur interprétation structurale sous les sédiments du Bassin d'Aquitaine (Lefort et Poulpiquet, 1990). 188

Chapitre 7

Figure 7.1 : Modèle de formation des minéralisations hydrothermales à la discordance du littoral de Vendée. 197

Figure 7.2 : Modèle de circulation d'un fluide dans le socle avec un temps de résidence long. 199

Figure 7.3 : Extraits des cartes géologiques autour de Melle (a) et Alloue (b) d'après Karnay (2004) et Floc'h et al. (1983). Les carrés bleu entourés de rouge représente les indices à Pb-Zn-Ba. 201

Introduction générale

Le XXI^e siècle marque le début d'une nouvelle ère d'exploitation des ressources du sous-sol et des relations internationales. Le « tout-électrique » imposé par la double transition numérique et énergétique a accru et diversifié les besoins en ressources premières (Figure i.1). Cette accroissement nécessite tout l'intérêt des états-nations quant à la sécurisation de leurs approvisionnements en ressources du sous-sol, que ce soit comme source d'énergie (e.g. les hydrocarbures et uranium), de matériaux (les granulats), ou de minerais (le lithium et les Terres rares).

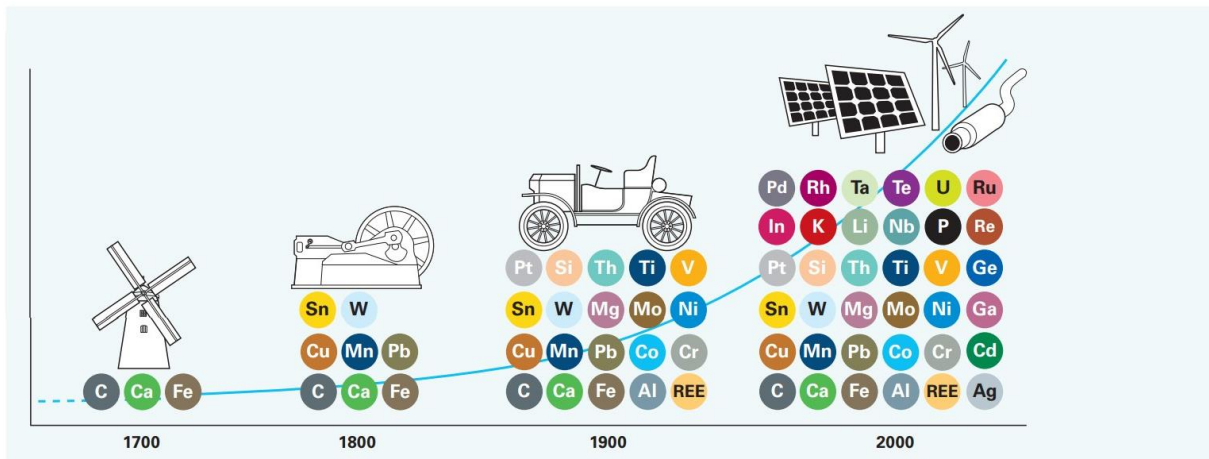


Figure i.1 : Evolution des éléments utilisés dans la production d'énergie (Zepf et al., 2014).

En 2022, Anaïs Culot écrivait « avec la transition énergétique, les matières (premières) n'auront pas besoin d'être critiques pour devenir problématique » (Culot, 2022). Aujourd'hui, toute ressource peut devenir un moyen de pression géostratégique dans les relations internationales. Par exemple, en 2010, lorsque la Chine, dans le cadre d'un différend lié à la souveraineté en mer de Chine orientale, a décidé de restreindre ses exportations de Terres rares à destination du Japon qui est un acteur majeur de l'industrie électronique (Niquet, 2011).

Pour réduire la dépendance en matières premières de l'Union Européenne (UE), le 16 Mars 2023, Ursula Von Der Leyen, la Présidente de la Commission européenne, a lancé le « Critical Raw Materials Act ». D'ici 2030, ce plan a « pour triple objectif de favoriser l'extraction et le raffinage de métaux en Europe, de multiplier les projets de recyclage, et de diversifier les sources d'approvisionnement actuelles » (Mann, 2023). Pour cela, la Commission européenne charge chacun des états membres à développer des programmes d'exploration géologique en ressource.

En France, l'Inventaire Minier réalisé par le BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières) date de la période 1975-1991. Il a permis de quantifier le potentiel minier de sub-surface du territoire national. Il a été identifié des ressources en métaux, hydrocarbures, uranium et autres minéraux

industriels (Figure i.2). Pour autant, aujourd’hui de nombreux sous-produits cruciaux, tel que les Terres Rares, n’ont pas fait l’objet d’une attention particulière lors de l’Inventaire Minier. Ce potentiel n’est donc pas représentatif de l’ensemble des ressources réelles.

LA DIVERSITÉ DES RESSOURCES DU SOUS-SOL EN FRANCE MÉTROPOLITAINE

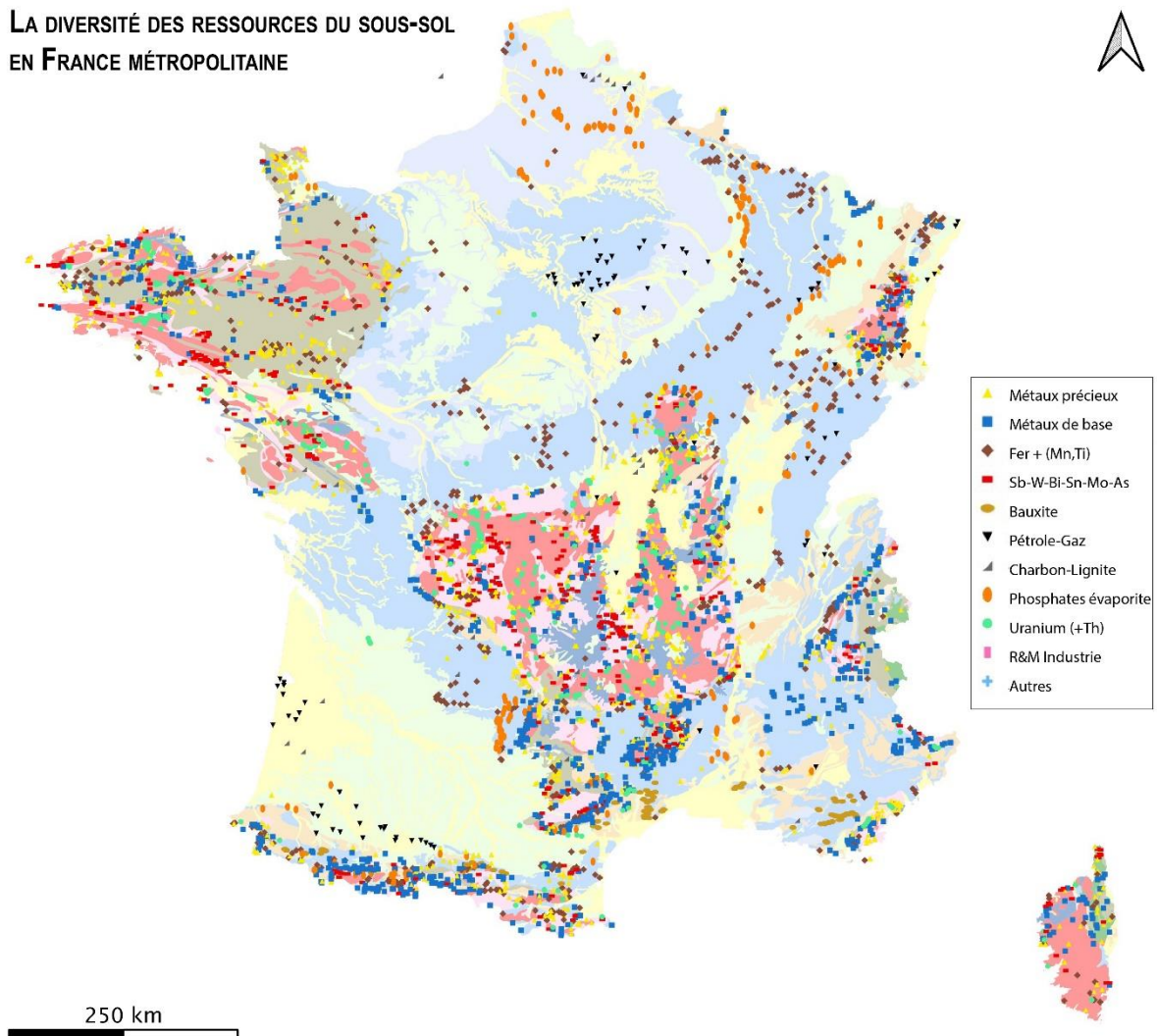


Figure i.2 : Gisements, gîtes et indices miniers en France d’après le BRGM (InfoTerre, 2023)

L’évaluation du potentiel minier dépend des teneurs, des volumes, du prix d’un minerai et de la technologie disponible pour l’extraire. Depuis 30 ans, les méthodes d’exploitation et le contexte socio-économique ont évolué avec de nouveaux besoins qui ont émergés et le prix des minerais qui a augmenté. Dans une démarche d’indépendance en cohérence avec les ambitions climatiques, une mise à jour des connaissances des ressources du sous-sol français est nécessaire en ré-estimant le potentiel minier.

Ce travail de thèse s’intègre dans cette dynamique de ré-exploration du sous-sol au travers de l’étude des minéralisations hydrothermales à la discordance entre les roches de socles et les bassins sédimentaires. Sur le territoire métropolitain, ces minéralisations sont riches en métaux de bases,

Introduction générale

essentiellement Pb-Zn, se localisant en majeure partie autour des massifs varisques (Figure i.2). Ces métaux sont accompagnés d'autres éléments comme le Ba, le F ainsi que l'Ag et rarement le Ge.

Pour aider à l'exploration de ces ressources, il est nécessaire d'en comprendre la formation et le contexte géodynamique à l'œuvre. Les observations s'accordent ainsi sur :

- Des minéralisations à F-Ba-Pb-Zn±Ag, porté par la fluorine, la barytine, la galène argentifère et la sphalérite, avec du quartz, de la calcite et de la pyrite et une silicification de la gangue.
- Un contexte tectonique extensif de mise en place, caractéristique commune à l'échelle de toute l'Europe (Blundell et al., 2005 ; Burisch et al., 2022 ; Muchez et al., 2005), et une localisation préférentielle sur la marge des bassins mésozoïques à proximité avec la discordance.
- Un mélange de fluides de différentes compositions comme moteur de la précipitation des minéralisations, et l'implication quasi-systématique de saumures ayant interagi avec des évaporites de bassin (souvent du Trias).

Pourtant, plusieurs interrogations demeurent :

- Peu d'études portent directement sur les mécanismes de circulation des fluides et leurs drains par l'analyse pétro-structurale de terrain. Par ce biais, toutes ambiguïtés sur le contexte géodynamique et les âges de formation des minéralisations sont levées. Par exemple, plusieurs études portant sur l'âge des minéralisations présentent des datations sur des argiles, sans en présenter le contexte structural et la relation avec le reste de la paragenèse (Bonhomme et al., 1987 ; Cathelineau et al., 2012). Cela génère des débats quant à l'interprétation de cette datation et donc au contexte géologique de formation des minéralisations.
- Les études s'accordent sur le mélange des fluides pour la précipitation des minéralisations. Cependant, selon le flux de chacun des fluides impliqués dans le mélange, celui-ci est amené à évoluer. Il est peu probable que ces différents flux soient constants dans le temps, et donc que le mélange reste inchangé. L'évolution des minéraux, au travers de la paragenèse atteste de changement physico-chimiques, donc potentiellement du fait de cette évolution du mélange. Les inclusions fluides des minéraux peuvent aider à mieux comprendre cette évolution, mais comme la plupart des études reposent sur l'analyse des inclusions fluides d'un seul minéral, il est difficile de déterminer les différentes sources de fluides.
- Plusieurs études attestent de la présence d'un fluide provenant du socle. Par exemple, pour la formation du gisement de Chaillac, Sizaret (2002) propose l'implication d'un fluide provenant du socle dont l'origine exacte n'est pas confirmée. Dans les Cévènes, Ramboz et Charef (1988) relèvent des températures de piègeages de fluide très élevées (jusqu'à 380°C) dans les

minéralisations à Pb-Zn, qui, en l'absence d'activité volcanique, ne peuvent s'expliquer que par un fluide provenant du socle. Là encore, l'origine de ce fluide reste indéterminée.

- Plusieurs modèles s'opposent sur les drains des fluides et le moment de leur circulation. L'étude de Munoz et al. (2005) propose que des fluides de surface ont circulé dans le socle durant l'évènement hydrothermal (temps de résidence court). La force motrice invoquée pour la circulation de ces fluides résulte de l'effet de la topographie. Pour autant, les gisements hydrothermaux des bassins sédimentaires d'Europe de l'Ouest se sont formés en dehors des phases orogéniques. Les reconstitutions paléogéographiques plaident pour un environnement continental avec des reliefs limités à l'échelle de l'Europe de l'Ouest (Bourquin et al., 2011). Dans ces conditions, il est peu probable que le seul effet de la topographie suffise à générer les flux nécessaires à la circulation des fluides sur des temps de résidences courts. A l'inverse, Bons et al. (2014) proposent de faire intervenir un fluide de surface piégé dans le socle quand il émergeait, jusqu'à l'évènement hydrothermal (temps de résidence long).

L'objectif principal de cette thèse est de comprendre les mécanismes de formation des minéralisations à l'interface entre le socle et la couverture en proposant un modèle génétique. Pour cela il faut répondre aux problématiques suivantes :

- ***Par où les fluides minéralisateurs ont circulé ?***

Pour déterminer les voies de circulation empruntés par les fluides, le meilleur moyen est d'étudier la morphologie des minéralisations et leur répartition sur le terrain.

Les minéralisations peuvent être filoniennes ou stratiformes. Si les minéralisations remplissent des fractures sous la forme de veines (en filons), l'étude pétro-structurale indique quels drains étaient actifs lors de la circulation des fluides. Les minéralisations stratiformes peuvent être syngénétiques ou bien épigénétiques des sédiments. Une étude approfondie de la configuration des lithologies encaissantes et leur perméabilité indique la chronologie de la circulation des fluides dans la porosité des sédiments.

Suivant les différents minéraux présents, la comparaison de leur distribution est nécessaire. Les structures drainantes peuvent être différentes avec des relations de recoupement entre elles, signifiant plusieurs phases de mise en place des minéralisations.

- ***Dans quel contexte géodynamique ?***

L'étude pétro-structurale renseigne sur le style tectonique au moment de la formation des minéralisations. Les minéralisations qui remplissent les structures tectoniques peuvent être

syntectoniques, comme les stries dans les failles. Cependant, il peut être compliqué de connecter cette datation relative avec l'évènement géologique responsable.

La datation absolue par radiométrie des minéralisations permet de déterminer précisément l'âge de la minéralisation. Un gîte est datable parce que l'un de ses minéraux est datable. Dans les bassins sédimentaires, les minéraux datables sont la calcite, l'adulaire, les micas, les sulfures (galène et pyrite) et la fluorine. Il est aussi possible de dater des minéraux en lien avec la circulation des fluides. Par exemple, les argiles (illites, smectites ou kaolinites) formées lors de la circulation des fluides hydrothermaux peuvent révéler l'âge absolu des minéralisations.

- ***D'où proviennent les fluides hydrothermaux ?***

Pour connaître la source des fluides hydrothermaux, il faut étudier la composition chimique du fluide au travers de l'étude des inclusions fluides (Wilkinson, 2001). Les inclusions fluides sont des cavités incluses dans la structure d'un minéral remplies d'une phase liquide, gazeuse et /ou solide. Selon des critères morphologiques, il est possible de déterminer si une inclusion s'est formée en même temps que le cristal, dite *inclusion fluide primaire*, ou après lui, dite *secondaire*.

Les sources de fluides étant contrastées, la composition des inclusions fluides l'est aussi. L'étude microthermométrique des inclusions fluides renseigne sur la salinité du fluide et la température du fluide lors de son piégeage dans le cristal. En complément, l'extraction et l'analyse isotopique de l'hydrogène (δD) et de l'oxygène ($\delta^{18}O$) des fluides piégés dans les inclusions fluides permettent d'affiner la nature du fluide par le traçage de l'eau contenue.

- ***D'où proviennent les éléments des gîtes hydrothermaux ?***

L'origine des éléments peut se déterminer à l'aide des isotopes de certains éléments des minéraux. En effet, selon la source d'un élément, la composition isotopique change. Ainsi, l'étude isotopique permet le traçage des sources de ces éléments. Les isotopes les plus couramment utilisés pour les ressources hydrothermales de bassins sont le $\delta^{34}S$, le $\delta^{13}C$ et le $^{87}Sr/^{86}Sr$.

Par exemple, selon l'environnement géologique d'origine du soufre, la signature en $\delta^{34}S$ diffère : un basalte a une signature en $\delta^{34}S$ entre 0 et +5‰, alors que celle des évaporites de bassin est entre +10 et +25‰ (Figure i.3).

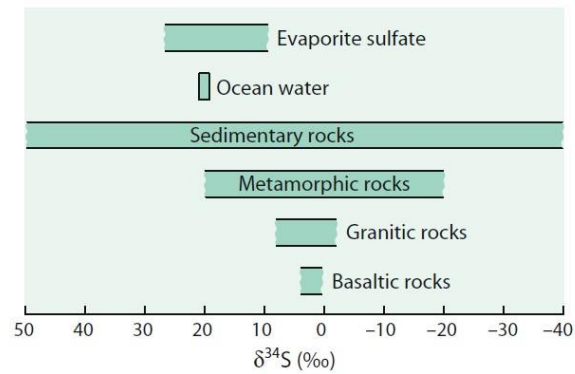


Figure i.3 : Signature isotopique en $\delta^{34}\text{S}$ de différents réservoirs géologiques (d'après Hoefs, 2018)

Un autre moyen de déterminer la source des éléments est l'analyse géochimique de la roche et des minéraux. Le couplage de cette analyse avec l'observation pétrologique informe sur les réactions minéralogiques qui ont pu avoir lieu et ainsi une source d'éléments.

Pour mener à bien cette thèse et répondre à ces problématiques, la zone d'étude choisie se situe sur le littoral de Vendée entre les Sables-d'Olonne et Jard-Sur-Mer, dans l'ouest de la France (Figure i.4a), au contact entre le Massif armoricain au nord et le Bassin d'Aquitaine au Sud. Plusieurs raisons ont motivé ce choix pour mener à bien cette étude.

- Les conditions d'affleurements sont exceptionnelles permettant l'analyse de terrain (Figure i.4). Sur l'estran, l'action des vagues découpe le littoral en falaise sur 15km révélant la discordance entre le Massif armoricain et le Bassin d'Aquitaine et les minéralisations qui s'y sont formées.

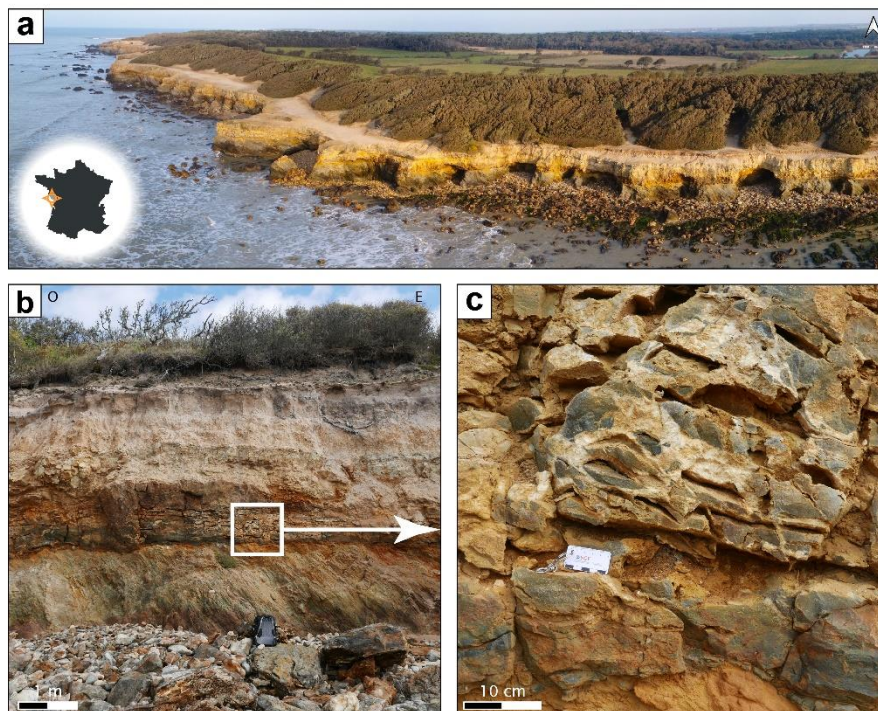


Figure i.4 : Affleurements le long du littoral de la Vendée et les minéralisations proche de la discordance.

Introduction générale

- La présence de minéralisations à Pb-Zn-Ag-Ba dans les sédiments mésozoïques proche du socle (Goujou et al., 1994), similaire aux autres districts d'Europe de l'Ouest. Les résultats préliminaires de l'analyse des inclusions fluides suggèrent un mélange de fluides entre un fluide très chaud, probablement du socle, un autre avec un ratio Cl/Br dérivant d'évaporites de bassin et une eau de mer (Cathelineau et al., 2012). L'étude structurale montre que la zone était en extension durant la mise en place des minéralisations (Strzeczynski et al., 2020).

Organisation du manuscrit

Afin de définir un modèle de formation des minéralisations à l'interface socle-couverture à partir du cas d'étude de la Vendée, une approche pluri-disciplinaire a été mise en place dans cette thèse en combinant observation de terrain, pétrographie, géochimie élémentaire et isotopique. Le manuscrit s'organise autour de cinq grandes parties découpées en sept chapitres constitués de trois articles en anglais avec un résumé en français.

La Partie 1 composée du Chapitre 1 est un état de l'art des connaissances sur les ressources hydrothermales des bassins, en particulier en Europe de l'Ouest, et le cadre géologique de celles de Vendée.

La Partie 2 se compose du Chapitre 2 qui expose l'analyse structurale de terrain des minéralisations assistée par l'imagerie drone du littoral de Vendée et la datation des minéralisations par datation U-Pb sur la calcite. Cette étude est présentée sous la forme d'un article soumis pour publication au Bulletin de la Société Géologique de France (BSGF).

La Partie 3, découpée en deux chapitres, porte sur l'origine des fluides minéralisateurs. Le Chapitre 3 porte sur la paragenèse, l'analyse des inclusions fluides et les isotopes $\delta^{34}\text{S}$ et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de la barytine et de la pyrite qui permettent de définir les différents fluides présents et leur origine. Ces résultats sont présentés et discutés sous la forme d'un article en anglais pour soumission à la revue *Ore Geology Review*. Le Chapitre 4 présente l'analyse isotopique $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ des inclusions fluides, $\delta^{18}\text{O}$ sur le quartz et $\delta^{13}\text{C}-\delta^{18}\text{O}$ sur la calcite qui contribuent à définir la source du fluide profond et son mécanisme de circulation. Ces résultats sont discutés sous la forme d'un article en anglais pour soumission à la revue *Geology*.

La Partie 4 présente deux chapitres sur l'interaction fluide-roche et l'origine des éléments des minéralisations. Le Chapitre 5 montre l'analyse géochimique des roches altérées dans le socle et la couverture qui renseigne sur les transferts d'éléments du socle vers les minéralisations. Le Chapitre 6 présente l'analyse au LA-ICP-MS des éléments traces présents dans le quartz qui complète les résultats précédents sur le transfert des éléments le long de la discordance.

La Partie 5 se compose du Chapitre 7 qui, à l'aide de l'ensemble des résultats, propose un modèle de formation appliqué aux minéralisations du littoral vendéen. Enfin, plusieurs pistes d'amélioration des connaissances sont abordées en perspectives.

PARTIE 1

CONNAISSANCES DES RESSOURCES

HYDROTHERMALES DE BASSIN

Chapitre 1

Etat de l'art, principaux districts miniers
d'Europe de l'Ouest et contexte
géodynamique de Vendée

1. Introduction : L'évolution de l'exploration minière

Lorsqu'il s'agit de l'exploration géologique des ressources du sous-sol, il convient de savoir où chercher. Dès 1556, la notion de recherche de nouvelles ressources est définie par Georgius Agricola au travers de « De Re Metallica », le premier ouvrage portant sur l'exploration et l'exploitation des ressources du sous-sol. Dans ce remarquable ouvrage, Agricola explique comment « découvrir des veines » (porteuses de ressources) et utiliser une boussole pour aider à développer l'exploitation (Agricola, 1556 ; Figure 1.1). Au XX^e siècle, les connaissances sur le sujet ont abouti à l'apparition de la gîtologie et de la métallogénie (Launay, 1913 ; Lindgren, 1933). Ces deux disciplines désignent, toutes les deux, le fait de vouloir comprendre les mécanismes géologiques de formation des ressources du sous-sol.

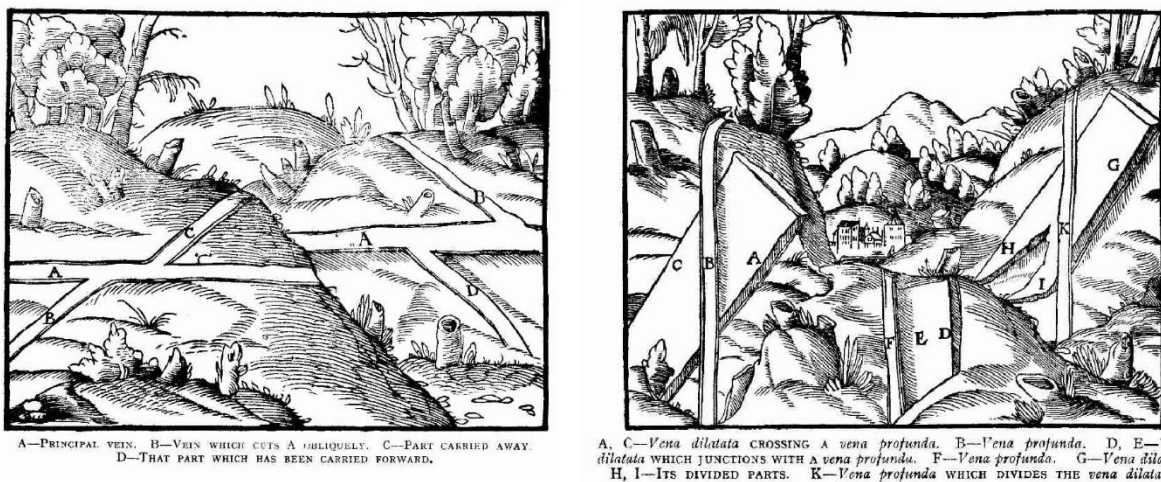


Figure 1.1 : Gravures d'après Agricola (1556) représentant les veines que les mineurs devaient suivre. Au travers de ces deux exemples, la notion de classification des veines émerge ainsi que l'importance de leurs relations structurales.

De nos jours, savoir où chercher des ressources revient à cibler le type de ressources et en comprendre la formation. La formation des ressources résulte d'un processus de concentration anormale d'un minéral au travers de mécanismes dans le temps et dans l'espace. Avec l'avènement de la Géologie moderne (tectonique des plaques et modèle des cycles de Wilson), les géologues ont pu classer les types de gisements selon leur distribution en lien avec les connaissances sur l'évolution de la Terre (Figure 1.2). Les gisements peuvent être d'origine magmatique, comme les granites pérallumineux riches en Li, Sn et W, d'origine hydrothermale, comme les épithermaux à Au-Ag et Cu-Zn, d'origine sédimentaire, comme les formations de fer rubanées ou encore d'origine climatique, comme la bauxite riche en Al. Parmi ces processus, l'hydrothermalisme est primordial pour la formation de nombreux gisements, en particulier dans les bassins sédimentaires.

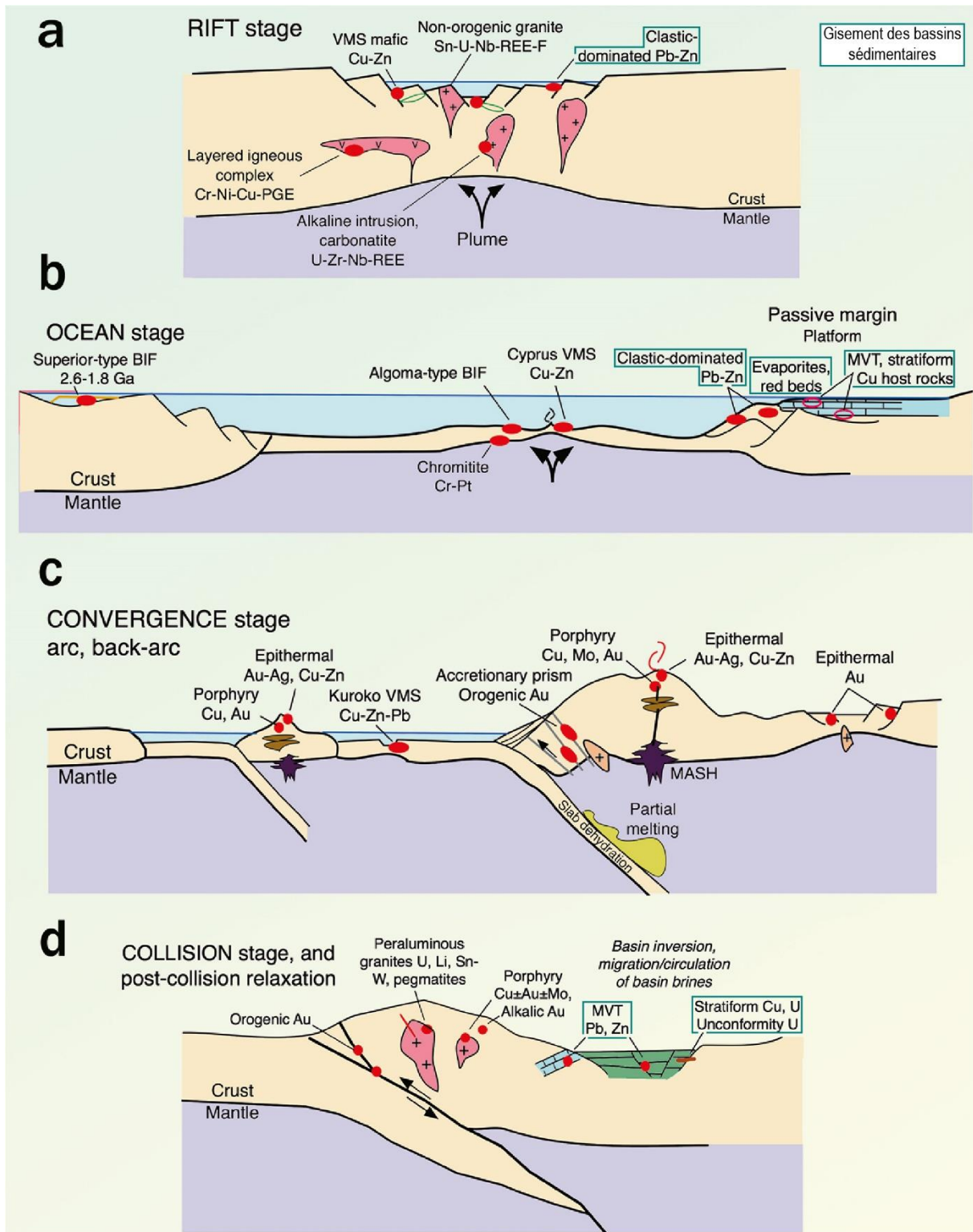


Figure 1.2 : Relation génétique entre certains types de gisements, leurs ressources et le contexte géodynamique selon le Cycle de Wilson (d'après Arndt et al., 2017). Les auteurs présentent dans ce document les gisements sédimentaires exhalatifs (SEDEX) comme « clastic-dominated » Pb-Zn.

2. Les ressources de l'hydrothermalisme des bassins sédimentaires

En géologie, l'hydrothermalisme englobe les phénomènes de circulation d'eaux chaudes souterraines enrichies en éléments dissous. La gamme de température se distribue de 50°C à plus de 400°C. Ce phénomène géologique se rencontre dans tous les environnements : sous les océans avec le volcanisme aux dorsales océaniques, proche des zones de subduction avec la déshydratation des roches subductées, au début et à la fin de la formation des chaînes de montagne et dans les bassins sédimentaires (Figure 1.2).

Dans les bassins sédimentaires, les ressources hydrothermales sont omniprésentes (Figure 1.2). Elles représentent les plus grandes réserves en Pb et Zn (Kyle et Li, 2002), avec des gisements comme celui de Broken Hill en Australie (Wright et al., 1987) ou celui de Silésie en Pologne (Heijlen et al., 2003), des ressources importantes en U, comme dans le Bassin d'Athabasca au Canada (Jefferson et al., 2007) ou encore des ressources en Cu, à l'image des districts du Kupferschiefer en Europe de l'est et de la Copperbelt du sud de l'Afrique (Hitzman et al., 2010).

Selon les ressources et si la formation est syngénétique ou épigénétique du bassin, donc contemporaine du dépôt des sédiments ou non, différents gîtes hydrothermaux des bassins sédimentaires sont distingués (Figure 1.2). Les gisements à U et Cu stratiformes et les gisements à U de la discordance se forment après le dépôt des sédiments (épigénétique). Les gisements sédimentaires par émanation de fluides (en anglais « SEDimentary EXhalative deposits » ; SEDEX) sont des gisements à Pb-Zn syngénétiques liés à des failles normales marquant l'ouverture des bassins sédimentaires. Enfin, les gisements épigénétiques encaissés dans les carbonates à Pb-Zn(\pm Ag) et parfois Ba-F sont nommés « Mississippi Valley-Type » (MVT) en référence au district où ils ont été définis.

Comme pour toutes les ressources hydrothermales, la formation des gîtes hydrothermaux des bassins sédimentaires obéit au modèle « Source – Transport – Dépôt » (Figure 1.3). Les fluides circulent depuis leur(s) source(s). Sur leur chemin, ils s'enrichissent en éléments dissous. Ils transportent ces éléments jusqu'au piège où les éléments précipitent et forment les gîtes hydrothermaux. Ce processus d'enrichissement en éléments est à l'origine d'une grande partie des minerais exploités aujourd'hui (Arndt et al., 2017).

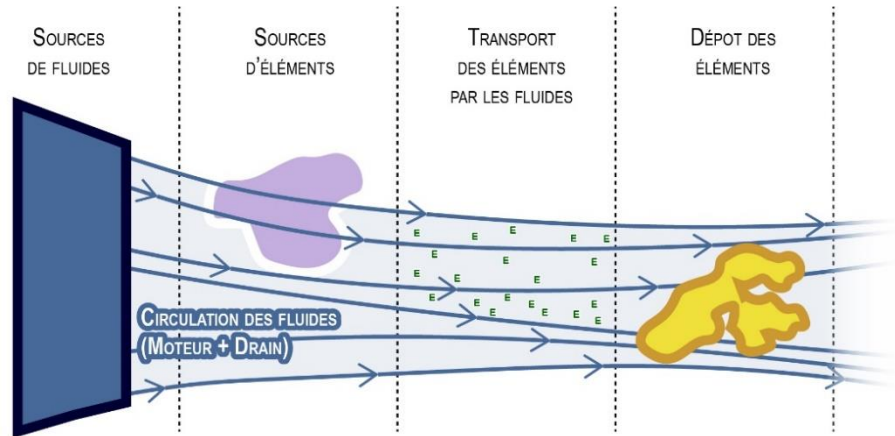


Figure 1.3 : Schéma de formation des gîtes hydrothermaux (modifié d'après Knox-Robinson et Wyborn, 1997).

Pour comprendre la formation des minéralisations hydrothermales de bassins et proposer un modèle génétique, il convient de définir les processus en jeu. Nous allons passer en revue les différentes sources de fluides et d'éléments, les processus de transport des fluides et les mécanismes de dépôt qui ont lieu lors de la formation des gîtes hydrothermaux des bassins sédimentaires.

2.1 Sources de fluides et des éléments

Les sources de fluides sont multiples et pas nécessairement corrélées avec la source des éléments. Il s'agit de fluides provenant de surface (eau de pluie et eau de mer), des fluides de bassins correspondant aux eaux piégées durant la sédimentation, des fluides crustaux (magmatiques et métamorphiques), et plus exceptionnellement, des fluides plus profonds (Cathelineau et al., 2011 ; Figure 1.4).

Suivant la source des fluides, les compositions et les concentrations diffèrent (Figure 1.5). La salinité est ainsi plus forte dans les fluides hydrothermaux de bassins que dans les eaux de pluie (Figure 1.5). La large distribution de salinité des eaux de bassins témoigne de la diversité des sédiments. Dans les évaporites de bassin, les eaux sont très salées alors qu'elles le sont moins dans les carbonates. Pour les fluides magmatiques, il est possible qu'il y ait ébullition, par exemple en remontant à la surface, avec une séparation en deux phases, une phase vapeur riche en CO_2 et une phase liquide dense riche en NaCl (Figure 1.5).

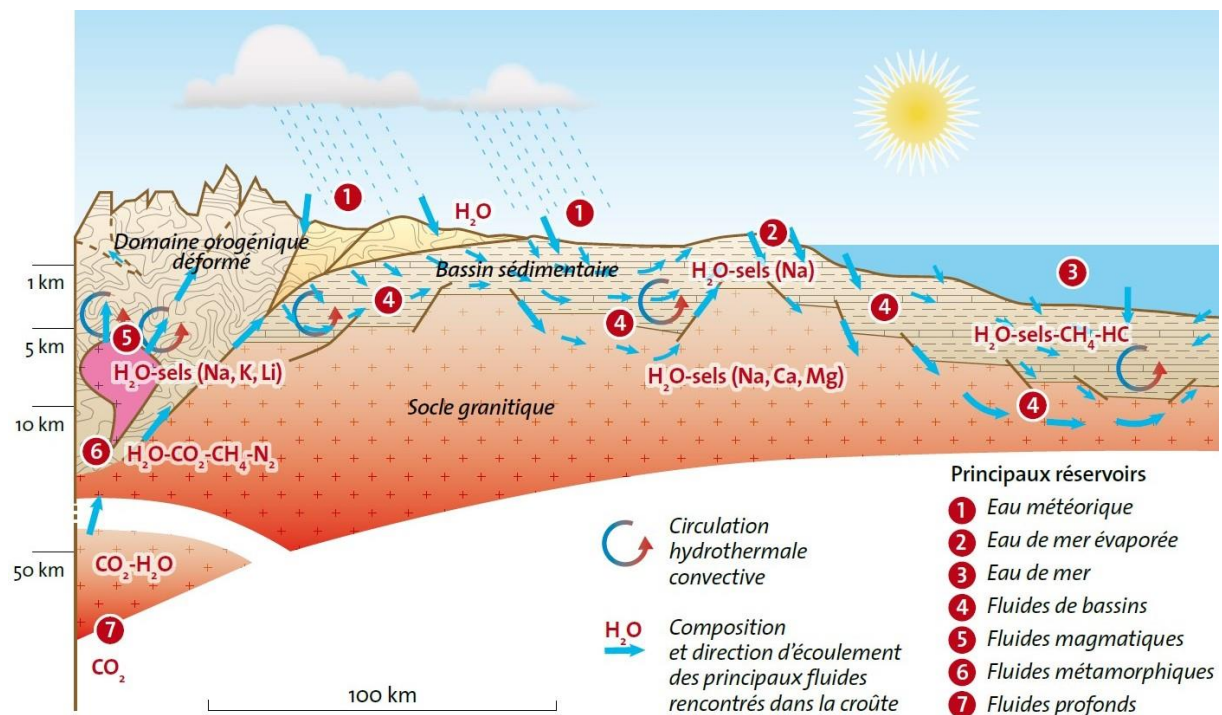


Figure 1.4 : Schéma simplifié des principales sources de fluides de l'hydrothermalisme et leurs compositions (d'après Cathelineau et al., 2011). Dans la croûte supérieure (0-10 km), les fluides se composent en grande partie d'eau avec des sels.

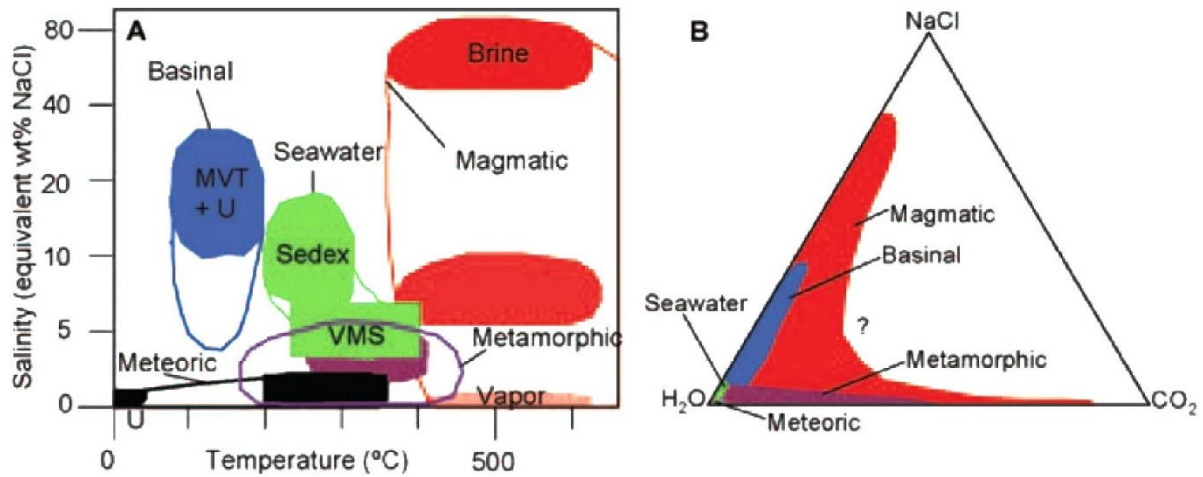


Figure 1.5 : Compositions chimiques selon (A) la salinité et (B) la composition des différents types de fluides des ressources hydrothermales (d'après Kesler, 2005).

Il est encore difficile de définir précisément les sources d'éléments dans chacun des types de ressources hydrothermales des bassins sédimentaires. Cependant, les fluides hydrothermaux sont reconnus pour interagir avec les roches encaissantes sur leur passage : c'est l'altération hydrothermale. Selon la capacité des minéraux à être altérés par les fluides, des éléments sont amenés à être libérés et dissous dans les fluides. Par exemple, sur la base des expériences en laboratoire, Burisch et al. (2016) ont prouvé que l'altération hydrothermale du plagioclase libère dans l'eau du Pb, du Zn, du Cu et du W, et celle des biotites, du Ni, de l'As, du Zn et du Cu.

En parallèle, la concentration des métaux dans les fluides hydrothermaux augmente avec la concentration en Cl (Figure 1.6 ; Yardley, 2005). Cet élément provient des sels, en majorité de l'halite (NaCl) dans les gisements hydrothermaux (Seward et al., 2014). L'anion Cl^- forme des liaisons covalentes avec les métaux (appelé complexe de coordination) qui les rend mobiles dans les fluides (Sverjensky, 1986).

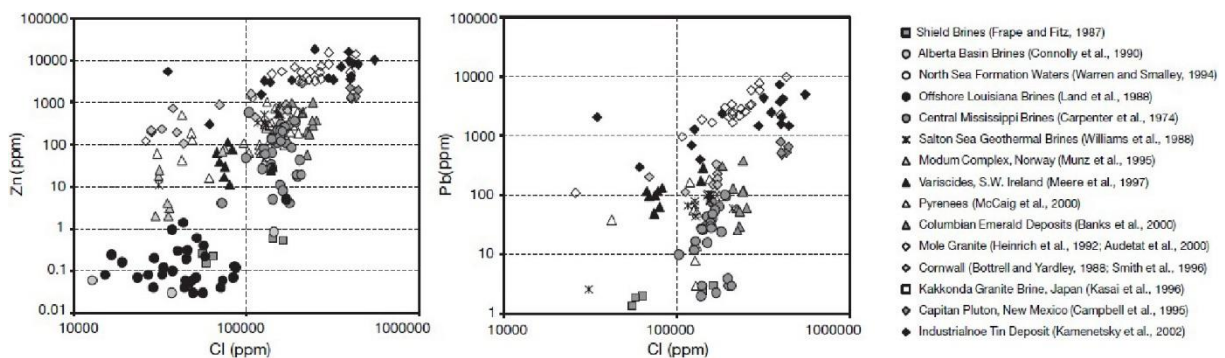


Figure 1.6 : Concentration en Zn et Pb en fonction du Cl (en ppm) dans les fluides hydrothermaux (d'après Yardley, 2005).

2.2 Le transport des fluides hydrothermaux

La circulation des fluides hydrothermaux se produit par la combinaison de forces motrices qui s'applique sur les fluides, leur donnant de l'énergie, et des drains permettant leur circulation (Ingebritsen et Appold, 2012).

Des gradients de pression sont engendrés quand la pression du fluide n'est plus hydrostatique (Oliver et al., 2006 ; Ridley, 1983). Selon si la pression est inférieure ou supérieure à la pression hydrostatique, le fluide se déplace respectivement *per descensum* ou *per ascensum*. Par exemple :

- Par l'effet du relief, un fluide va pouvoir percoler en profondeur (Garven, 1985 ; Garven et al., 1999, 2001). C'est le principe utilisé avec le château d'eau disposé en hauteur pour permettre la distribution de l'eau en dessous.
- Lors de la subsidence d'un bassin sédimentaire, les sédiments, en se compactant, augmentent la pression exercée sur les fluides (réduction de la porosité), jusqu'à dépasser la pression hydrostatique. Cette surpression des fluides permet leur mise en mouvement vers la surface (Bons et Gomez-Rivas, 2020 ; Ingebritsen et Appold, 2012 ; Mourgues, 2003 ; Sverjensky, 1986). De surcroît, l'augmentation de pression génère la déshydratation de minéraux hydratés, il y a alors augmentation du volume de fluide. Ces fluides néo-formés exercent un effet rétroactif positif sur la pression de compaction et la surpression des fluides (Mourgues, 2003).

Le contraste de densité change la pression hydrostatique et créer un gradient de pression. Par exemple :

- Lors d'un mélange de saumures avec des eaux météoriques dans un aquifère, les saumures plus lourdes plongent alors que les eaux de météoriques remontent.
- L'apport de chaleur (effet thermique) est responsable de contraste de densité des fluides par expansion. Les fluides froids (plus denses) s'enfoncent alors que les fluides chauds (moins denses) remontent.

Ensuite, le paramètre responsable du drainage et de la circulation des fluides est la perméabilité des milieux géologiques (Ingebritsen et Appold, 2012). La circulation des fluides permet la dissipation de l'énergie en excès. La perméabilité des roches dépend des roches et de leur état : selon la porosité et sa connectivité ainsi que si les roches sont fracturées ou intactes (Figure 1.7).

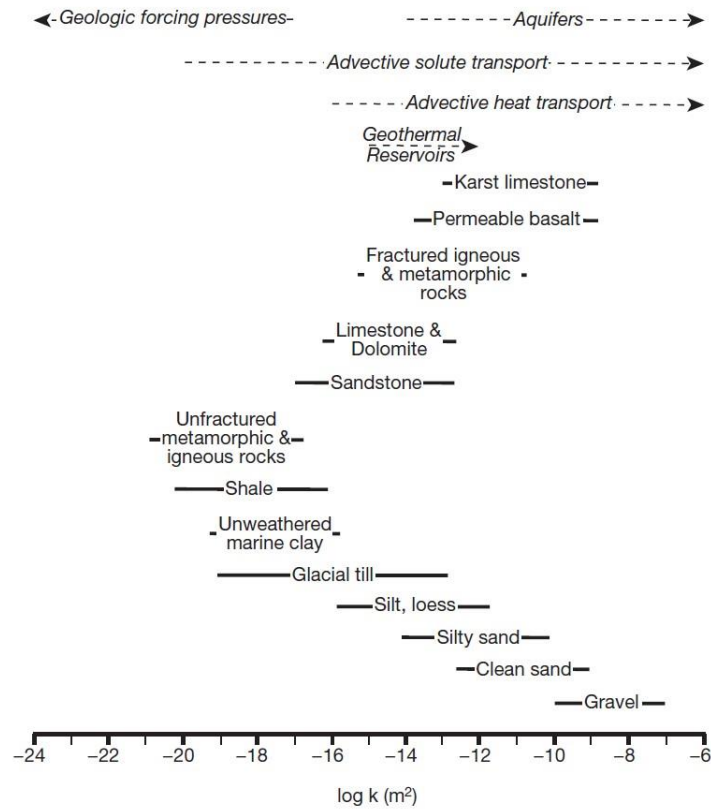


Figure 1.7 : Perméabilité des milieux géologiques selon leur nature lithologique (Ingebritsen et Appold, 2012).

Proche des sources de chaleur les fluides développent des cellules de convection (Figure 1.8 ; Oliver et al., 2006), alors que les fluides de bassins se diffusent vers la surface latéralement et/ou horizontalement suivant leurs drains (Figure 1.8). Par contre, les fluides de surface percolent en profondeur par les zones les plus perméables, comme l’eau de pluie au travers de failles en extension (Munoz et al., 1999).

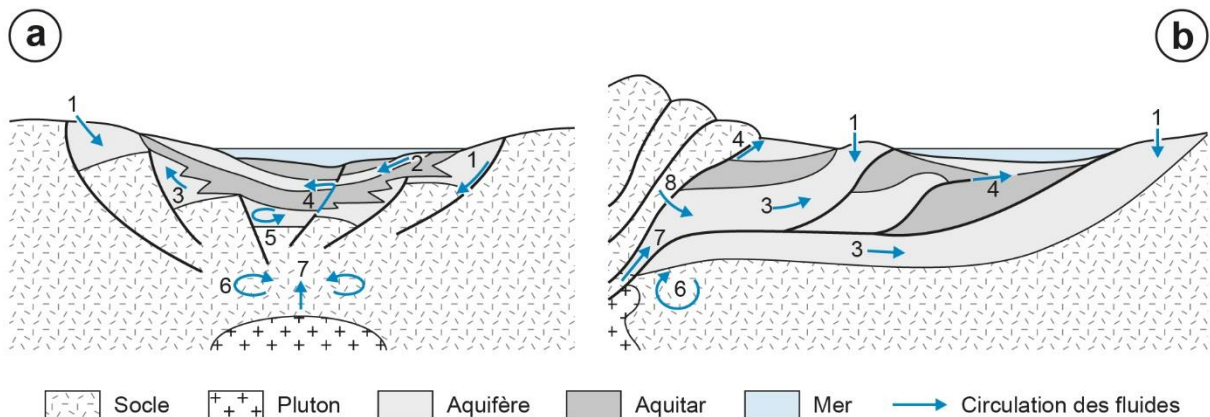


Figure 1.8 : Circulation des fluides selon le contexte géodynamique, (a) en extension ou (b) en compression (Jébrak et Marcoux, 2008, d’après Bradley et Leach, 2003 ; Lawrence et Cornford, 1995 ; Oliver et al., 2006 ; Roure et al., 2005). 1 : Eaux météoriques ; 2 : eau de mer ; 3 : fluides de bassin circulant dans la porosité ; 4 : fluides de bassin circulant par des failles ; 5 : fluides de bassin en convection ; 6 : fluides en convection liés à une intrusion magmatique ; 7 : fluides magmatiques.

Chapitre 1

Sur des échelles de temps plus grandes, les fluides de surface, peuvent être piégés dans la porosité des roches lorsqu'elles sont en surface. Lors de la formation du bassin et de l'accumulation des sédiments au-dessus de la discordance, les roches dessous sont enfouies et avec eux, les fluides piégés dans la porosité. Ce mécanisme proposé par Clark et al. (2006), Raimondo et al. (2013), Bons et al. (2014) et Bons et Gomez-Rivas (2020) permet d'expliquer mécaniquement comment des fluides de surface peuvent être présent jusqu'à 10 km de profondeur. Au bénéfice de l'activité d'une faille, ces fluides peuvent être drainés vers la surface (Bons et Gomez-Rivas, 2020).

2.3 Dépôt des gisements hydrothermaux des bassins

Le changement des conditions physico-chimiques de la température, du pH et des conditions Red/Ox contrôle le piégeage des éléments transportés par les fluides hydrothermaux par leur précipitation. La réaction de précipitation des minéraux peut prendre plusieurs formes : par le changement de la solubilité d'un minéral et/ou par le changement de la spéciation d'un élément.

- La solubilité des minéraux : La solubilité d'un minéral est la quantité minimale d'un soluté, nécessaire pour qu'un minéral précipite. Cela signifie que si les éléments constituant un minéral sont présents en quantité suffisante et que les conditions sont favorables, le minéral peut précipiter.

Par exemple, selon la température et la quantité de silice (SiO_2) dissoute dans l'eau, différents minéraux vont se former (Figure 1.9) : généralement le quartz précipite à des températures plus élevées que l'opale (silice amorphe). Cela signifie que pour former l'opale, donc atteindre la saturation, il faut une certaine quantité de silice et une gamme de température différentes que pour former du quartz.

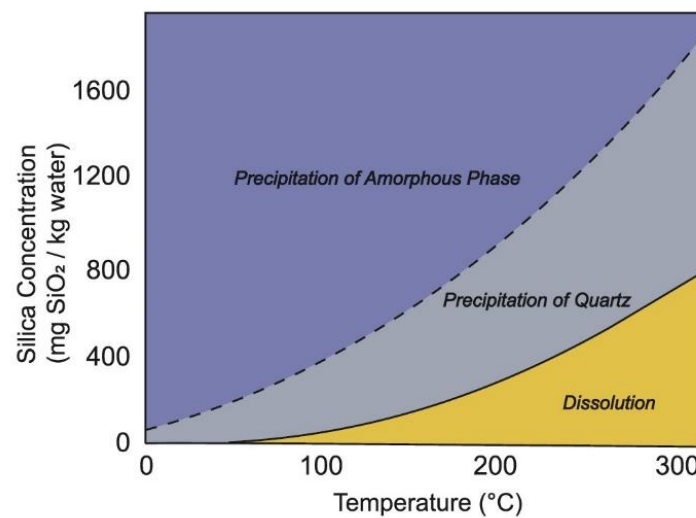


Figure 1.9 : Concentration en SiO_2 dissous dans l'eau en fonction de la température (Williams et Fagereng, 2022).

- La spéciation d'un élément : Selon la spéciation d'un élément, c'est-à-dire la capacité de cet élément à former des liaisons, il pourra former certaines liaisons plutôt que d'autres.

La variation des paramètres déstabilise les éléments dissous dans les fluides et provoque les réactions de précipitation. Parmi ces paramètres, les principaux sont :

- L'interaction entre un fluide et une roche : En plus d'un contraste de température, les roches et les fluides peuvent avoir des différences de conditions Red/Ox et pH entre eux. Quand ils se rencontrent, l'interaction provoque la déstabilisation des éléments et leur précipitation.

Par exemple, l'interaction entre une eau météorique et les sédiments au-dessus de la discordance sont à l'origine de fronts Red/Ox qui ont permis le dépôt des gisements en U du Bassin d'Athabasca (Mercadier et al., 2011).

- Le mélange des fluides : Dans les bassins sédimentaires, le mélange des fluides est le premier processus invoqué pour la formation des gîtes hydrothermaux (Anderson, 1975 ; Corbella et al., 2004 ; Leach et al., 2005 ; Muchez et al., 2005 ; Sverjensky et al., 1981). La grande diversité de sources de fluides circulant dans les bassins sédimentaires, sont autant de conditions physico-chimiques contrastées pour chacun de ces fluides. De fait, différents éléments peuvent s'y retrouver dissous et transportés selon les fluides. Le mélange de ces fluides permet la déstabilisation de ces éléments et la précipitation des gîtes hydrothermaux. La discordance entre le socle et la base du bassin sédimentaire est la zone où ce type d'interaction est les plus importants et de première importance pour les ressources en Pb-Zn(\pm Ag)-F-Ba (Boiron et al., 2010).

3. Principaux districts miniers d'Europe de l'Ouest

Les ressources hydrothermales des bassins sédimentaires ont un rôle important à jouer quant à l'approvisionnement en ressources pour l'UE, en particulier les districts d'Europe de l'Ouest.

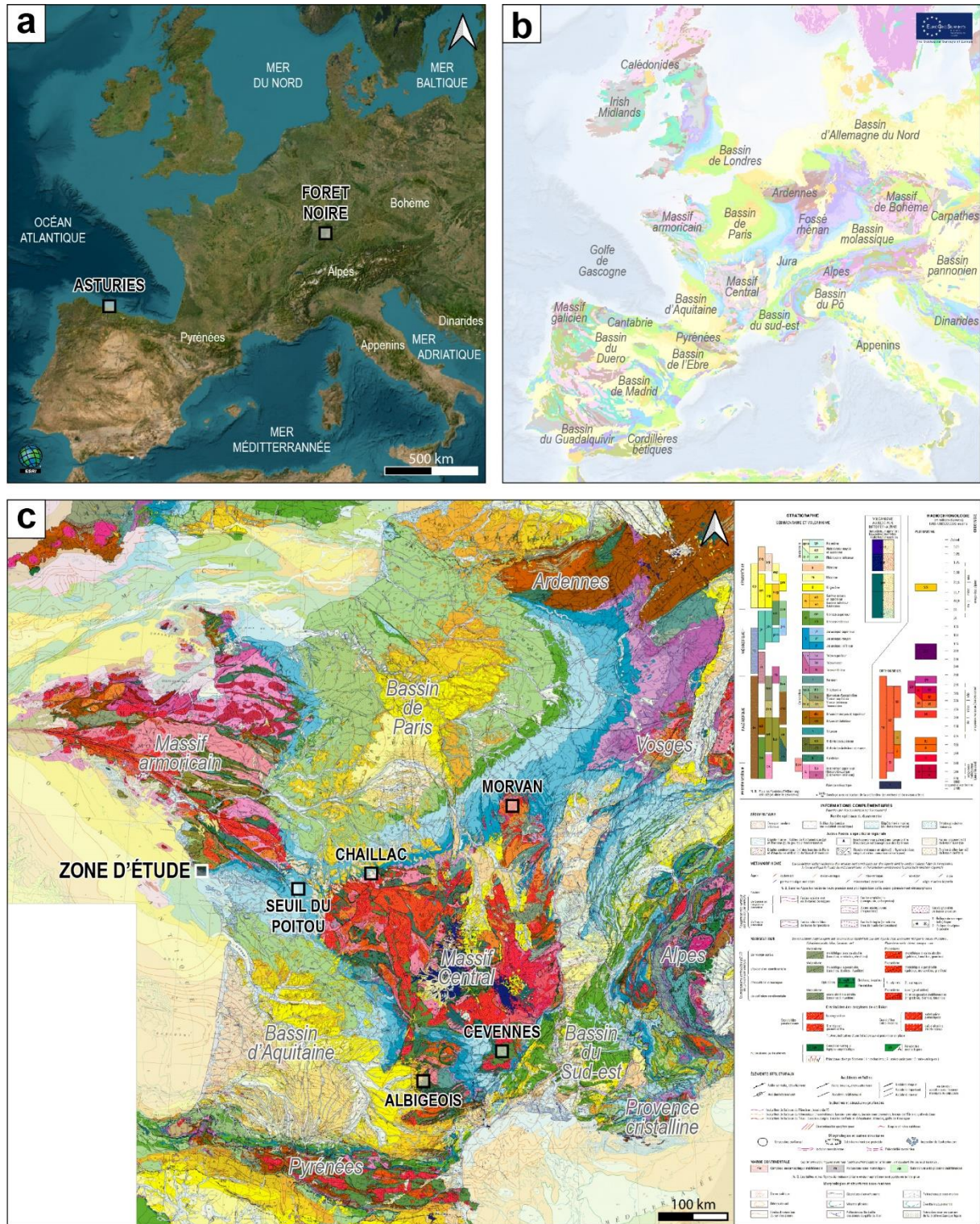


Figure 1.10 : Carte satellite (a) et carte géologique (b) de l'Europe de l'Ouest. (c) Carte géologique de la France (d'après Chantraine et al., 2003) avec les massifs de socles en rouge-gris-vert émeraude, recouvert par les bassins sédimentaires majoritairement bleu-vert clair-jaune-orange.

L'Europe de l'Ouest correspond aux littoraux atlantiques européens comprenant du nord au sud, les îles britanniques, la France et l'Espagne et le Portugal de l'autre côté des Pyrénées (Figure 1.10a). Elle est limitée au nord par la Mer du Nord, à l'est par le Rhin et par les Alpes et au sud par la Mer Méditerranée.

D'un point de vue géologique, l'Europe de l'Ouest actuelle est définie par un substratum composé de massifs paléo-protérozoïques couverts par des bassins sédimentaires méso-cénozoïques (Figure 1.10b). Elle résulte d'un ensemble de cycles orogéniques à l'origine de la formation de chaînes de montagnes, telles que les Alpes actuelles, entrecoupés par des périodes de transgression marine. Parmi les grands événements géologiques, quatre sont prépondérants : l'orogénèse varisque au Paléozoïque, les transgressions marines au Jurassique et au Crétacé et l'orogénèse pyrénéo-alpine du Cénozoïque à nos jours.

En France métropolitaine, cette organisation géologique se manifeste par les massifs paléo-protérozoïques des Ardennes au nord-est, des Vosges et des hauts sommets alpins à l'est, de la Provence cristallines au sud-est, de la haute chaîne pyrénéenne au sud, du Massif armoricain à l'ouest et du Massif Central au milieu (Figure 1.10c). Ils sont recouverts par les bassins méso-cénozoïques du Bassin de Paris entre le Massif armoricain, les Ardennes et les Vosges, du Bassin du Sud-Est entre le Massif Central et la chaîne alpine, et enfin du Bassin d'Aquitaine entre le Massif armoricain, le Massif Central et les Pyrénées. Le Seuil du Poitou correspond à la connexion entre les Bassins parisien et aquitain.

Nous allons voir les données disponibles sur plusieurs districts miniers majeurs d'Europe de l'Ouest et en particulier de France, et les modèles proposés pour expliquer leurs formations. Par district, il s'agit d'une région avec beaucoup de minéralisations de compositions et de morphologies similaires. Ces districts sont sélectionnés sur la base de leur passé minier, de leur potentiel minier, et surtout, sur la littérature existante.

3.1 La Forêt Noire (Allemagne)

Le district minier de la Forêt Noire se situe dans le sud-ouest de l'Allemagne, proche de la frontière avec la France, sur la bordure est du graben du Rhin (Figure 1.10a & Figure 1.11). Il s'agit de gneiss et de granites plus ou moins déformés recouverts en discordance par des sédiments d'âge Permien à Crétacé (Fusswinkel et al., 2013).

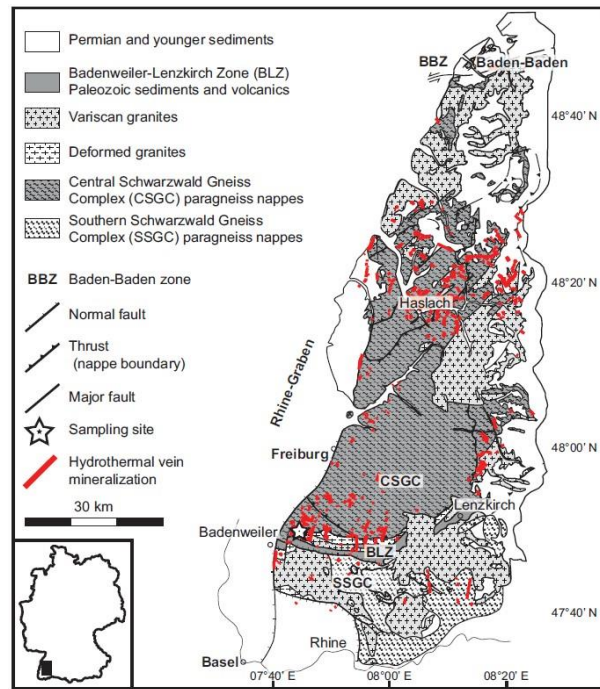


Figure 1.11 : Carte géologique de la Forêt Noire avec les indices hydrothermaux (d'après Fusswinkel et al., 2013).

Dans l'ensemble de cette région, plus d'un millier d'indices de minéralisations ont été reportées (Figure 1.11 ; Bons et al., 2014). Ce sont des veines constituées essentiellement de fluorine, barytine, galène, sphalérite, quartz et calcite situées proche de la discordance, associées avec de la silicification (Bons et al., 2014 ; Burisch et al., 2017). Les travaux sur ces minéralisations sont des études géochimiques et géochronologiques des minéralisations (Baatatsoqt et al., 2007 ; Fusswinkel et al., 2013 ; Schwinn et al., 2006 ; Walter et al., 2018a, 2018b) et mécanique de la circulation des fluides (Bons et al., 2014 ; Staude et al., 2009). La synthèse de ces données sur ces minéralisations montre :

- Une période de formation majoritaire des veines entre le Jurassique et le Crétacé (Sm-Nd sur fluorine, U-Pb sur calcite et hématite).
- Une saumure entre 50 et 200°C avec un ratio Cl/Br élevé dérivant du lessivage des évaporites de bassin du Trias.
- Un fluide provenant du socle entre 200 et 350°C, salé, riche en métaux (Pb, Zn) et avec un ratio Cl/Br faible.
- Une précipitation des minéralisations contrôlée par le mélange des fluides.
- Des conditions tectoniques extensives de mise en place.

A partir de ces données, Bons et al. (2014) ont proposé un modèle de formation faisant intervenir un fluide de surface et des saumures. Dans ce modèle, le fluide de surface s'infiltré superficiellement dans le socle quand il émerge au Permien, bien avant la mise en place du bassin. Le développement du bassin permet l'enfouissement passif de ce fluide qui se charge en métaux et en sels par interaction avec le

socle. Au Jurassique, le fluide remonte vers la surface et se mélange avec des eaux de bassins, formant ainsi les veines (Figure 1.12).

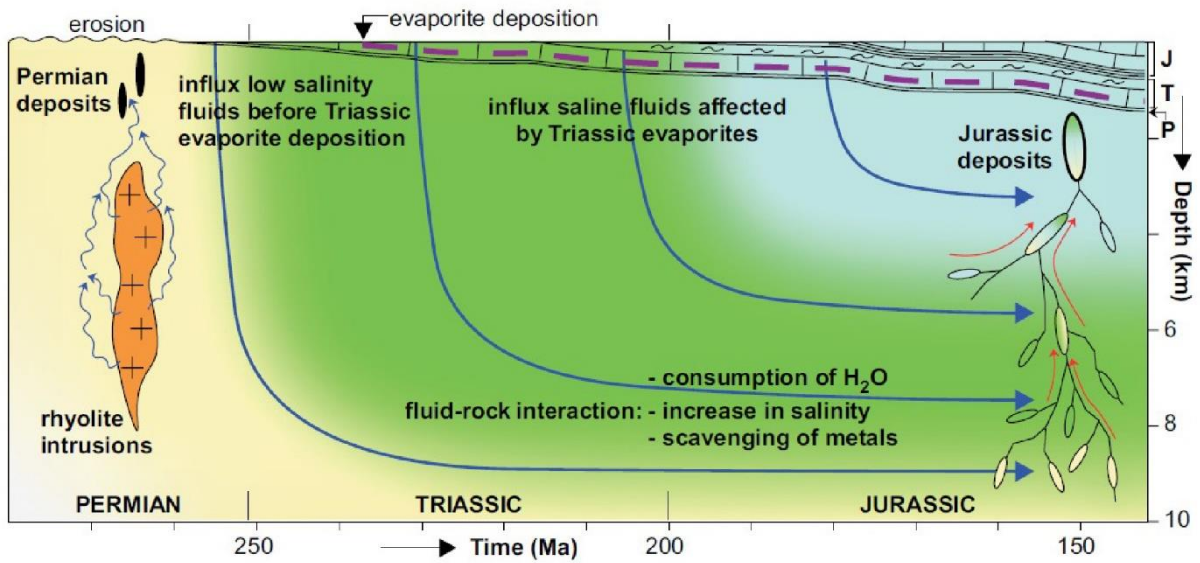


Figure 1.12 : Modèle de formation des minéralisations du district de la Forêt Noire par Bons et al. (2014).

Pour ces auteurs, un mécanisme de surpression du fluide piégé dans le socle couplé avec une extension crustale est la cause de cette remontée. Depuis, l'étude de Burisch et al. (2022) a démontré le lien entre la mise en place de ces minéralisations et la tectonique extensive à grande échelle causée par l'ouverture de l'océan Atlantique.

3.2 Les Asturies (Espagne)

Les Asturies se situent au nord-ouest de l'Espagne sur le littoral du sud du Golfe de Gascogne (Figure 1.10a & Figure 1.13). Le bassin mésozoïque des Asturies repose sur des roches de socle d'âge paléozoïque. Plusieurs populations de failles recoupent les roches témoignant des événements extensifs du Permien au Jurassique et de l'orogénèse pyrénéenne du Cénozoïque (Uzkeda et al., 2016).

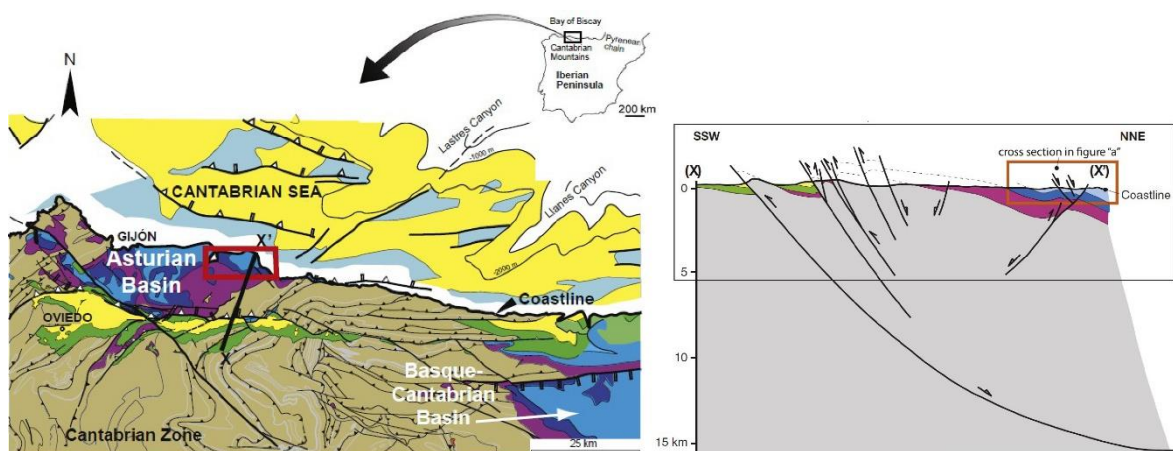


Figure 1.13 : Cadre géologique des Asturies (d'après Uzkeda et al., 2016).

Ce district est connu pour ces ressources en fluorine car il a fourni au total plus de 15 Mt de minerai jusqu'à aujourd'hui, et où l'extraction est encore active (Sánchez et al., 2010). Les minéralisations se composent de fluorine, quartz, barytine et calcite, avec un peu de sulfures (pyrite, galène, sphalérite, chalcopryrite). Elles se présentent sous la forme de remplissage de fractures et stratiformes dans les sédiments permo-triassiques largement silicifiés (Sánchez et al., 2009). Les travaux de Sánchez et al. (2009, 2010) ont porté sur l'étude des inclusions fluides et des isotopes des minéralisations. Ces résultats montrent :

- Un âge entre le Trias supérieur et le Jurassique supérieur (Sm-Nd sur fluorine).
- Un fluide peu salé, de composition $H_2O-NaCl$, entre 60 et 170°C avec un ratio Cl/Br moyen dérivant d'une eau de mer.
- Une saumure de composition $H_2O-NaCl-CaCl_2$, entre 70 et 170°C, enrichi en métaux (Zn, Pb, Ba) avec un ratio Cl/Br élevé dérivant du lessivage des évaporites de bassin du Trias.
- Une précipitation des minéralisations contrôlée par le mélange des fluides.
- Des conditions tectoniques extensives de mise en place.

Un modèle proposé par Sánchez et al. (2009) fait intervenir la circulation d'une saumure par des failles normales jusque dans le socle. Lors de la remontée de la saumure, le mélange avec des eaux moins salées (eaux de bassin ou eaux de mer) provoque la précipitation (Figure 1.14). L'âge des minéralisations ainsi que leur lien avec les failles normales est en faveur d'une mise en place avec ce modèle de formation lors de l'ouverture de l'océan Atlantique (Sánchez et al., 2010).

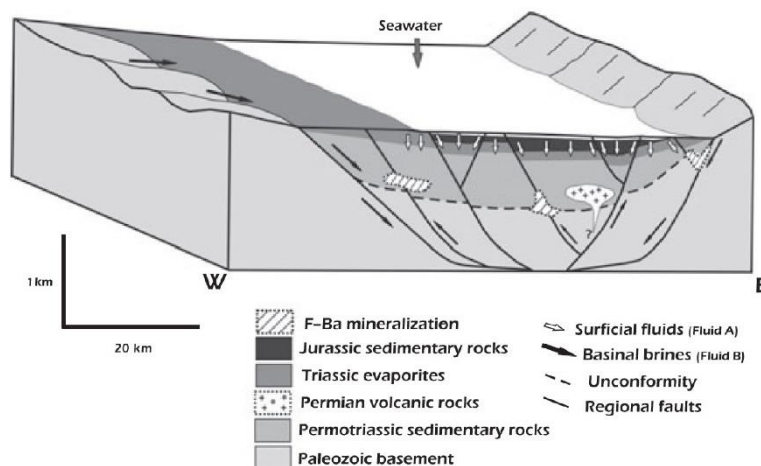


Figure 1.14 : Modèle de formation des minéralisations des Asturies (d'après Sánchez et al., 2009).

Dans ce modèle, le même mécanisme gravitaire et le même drain (les failles) sont invoqués pour la percolation et l'ascension des saumures. Il est peu plausible qu'au même moment, un drain permette la circulation de fluides dans deux directions opposées. Il est peut-être plus probable que l'enfouissement des saumures et leur remonté aient eu lieu en deux temps.

3.3 Le Morvan (nord du Massif Central)

En France, le district du Morvan se situe à l'extrémité nord du Massif Central (Figure 1.10c & Figure 1.15a). Le massif paléozoïque est entouré sur sa bordure septentrionale par les sédiments mésozoïques du Bassin de Paris (Figure 1.15).

Ce district a un potentiel minier en fluorine de 5,5 Mt de réserves exploitables (Gigoux et al., 2016). En plus de la fluorine, les minéralisations sont en majorité de la barytine, du quartz et un peu de sulfures (galène, pyrite et chalcopyrite). Elles se localisent au sein du socle sous la discordance dans des veines et, au-dessus, disséminées et en remplissage de karsts dans la couverture (Gigoux et al., 2016). Les travaux sur l'étude des inclusions fluides et des isotopes des minéralisations (Gigoux et al., 2015, 2016 ; Lenoir, 2022 et ses références ; Lenoir et al., 2021) montrent :

- Un âge Crétacé inférieur (Sm-Nd sur fluorine) et aussi une génération tardive de l'Eocène (U-Pb sur fluorine).
- Une saumure de composition $H_2O-NaCl-CaCl_2$ entre 80 et 120°C avec un ratio Cl/Br élevé dérivant du lessivage des évaporites du Trias.
- Le géothermomètre Na/K indique un échange saumure-socle à 4-8km de profondeur.
- Un fluide de surface (eau de mer et/ou météorique) très peu salé.
- Une précipitation des minéralisations contrôlée par le mélange des fluides.

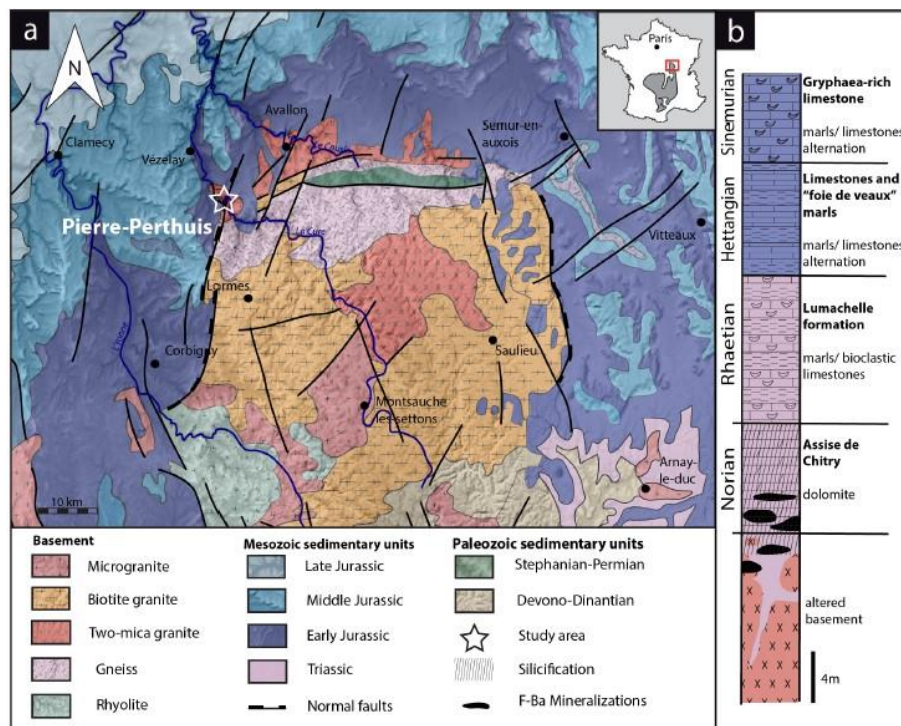


Figure 1.15 : Carte géologique (a) et profil lithologique (b) du Morvan avec les minéralisations à F-Ba (d'après Lenoir et al., 2021).

Avec ces informations, Lenoir (2022) propose un modèle de formation des minéralisations en plusieurs étapes qui se déroule durant toute la période du Mésozoïque (Figure 1.16). Le modèle fait intervenir la percolation de saumures denses d'évaporites dans le socle au Jurassique inférieur. L'interaction avec le socle permet à la saumure de capter les éléments nécessaires aux minéralisations. Au Crétacé inférieur, cette saumure remonte à la discordance le long de failles. Les minéralisations se forment par le mélange de la saumure avec un fluide de surface à la discordance (Figure 1.16). Ce modèle de formation et l'âge Crétacé inférieur des minéralisations s'inscrivent dans une période d'extension d'échelle crustale en Europe, comme par exemple l'ouverture du Golfe de Gascogne au sud-ouest du Morvan et la Téthys au sud-est (Gigoux et al., 2015 ; Lenoir, 2022).

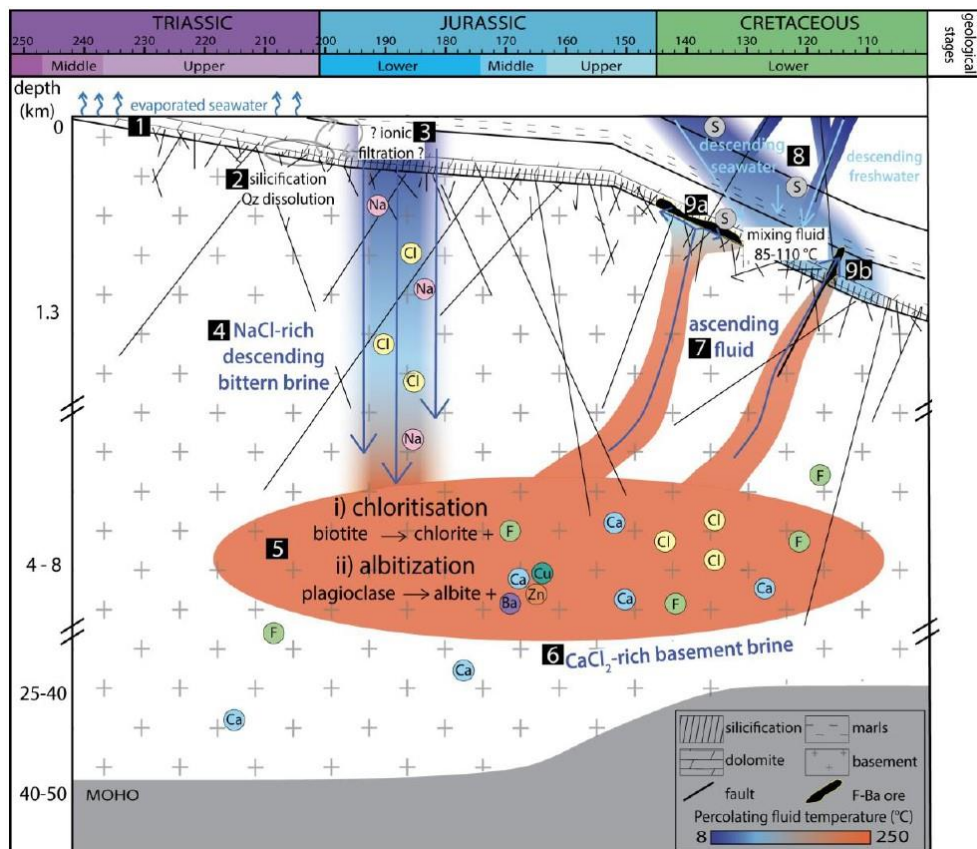


Figure 1.16 : Modèle de formation des minéralisations du district du Morvan (Lenoir, 2022).

Dans ce modèle, le seul mécanisme vraisemblable pour permettre la percolation au Jurassique inférieur des saumures à des profondeurs de 4 à 8 km est de faire intervenir des reliefs. Il est possible de se demander si les reliefs présents à ce moment-là étaient encore suffisants pour permettre une circulation aussi profonde.

3.4 Le gisement de Chaillac (nord du Massif Central)

Le gisement de Chaillac se trouve dans le nord du Massif Central, au sud du Bassin de Paris comme le précédent district du Morvan (Figure 1.10c & Figure 1.17a-b). Le massif paléozoïque est couvert par les sédiments du Jurassique inférieur (Figure 1.17a-b).

Le gisement de Chaillac a été exploité depuis plus d'un siècle et représentait 2,6 Mt de barytine jusqu'en 2006. La barytine est accompagnée de fluorine, de goethite et d'un peu de sulfures (galène, sphalérite, pyrite et marcassite), de kaolinite et d'adulaire. Les minéralisations se répartissent dans le socle en remplissage d'une faille normale N-S et stratiforme au-dessus de la discordance avec une dissémination dans les sédiments localement silicifiés (Figure 1.17 ; Sizaret et al., 2004).

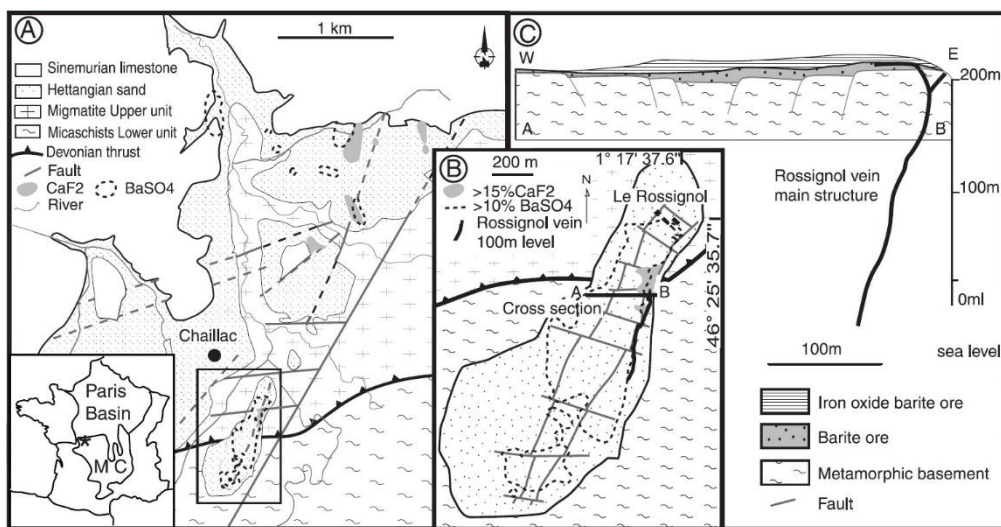


Figure 1.17 : Géologie du gisement de Chaillac en surface (a-b) et en profondeur (c) d'après Sizaret et al. (2009).

Les travaux sur les minéralisations et leurs inclusions fluides (Cathelineau et al., 2012 ; Sizaret, 2002 et ses références ; Sizaret et al., 2004, 2009) montrent :

- Un âge Jurassique inférieur (datation stratigraphique) et une activité jusqu'au Jurassique supérieur (K-Ar sur illites, smectites et kaolinites).
- Deux étapes de précipitation selon les minéraux (fluorine verte-violette vs fluorine jaune).
- Un fluide très peu salé autour de 135°C avec un ratio Y/Ho à 100 et une vitesse de circulation faible avec la fluorines verte-violette.
- Un fluide très salé autour de 110-120°C avec un ratio Y/Ho à 50 et une vitesse de circulation élevée avec la fluorine jaune.
- Une précipitation des minéralisations contrôlée par un mélange avec de l'eau de surface.

A partir de ces données, Sizaret et al. (2004) ont proposé un modèle de formation par ébullition d'un fluide provenant du socle (Figure 1.18). En remontant vers la surface, le fluide entre en ébullition, se séparant entre une phase gazeuse à l'origine des fluorines vertes-violettes et une phase liquide salée

des fluorures jaunes, de la même manière qu'un geyser. Le mélange avec l'eau de surface permet la formation des minéralisations.

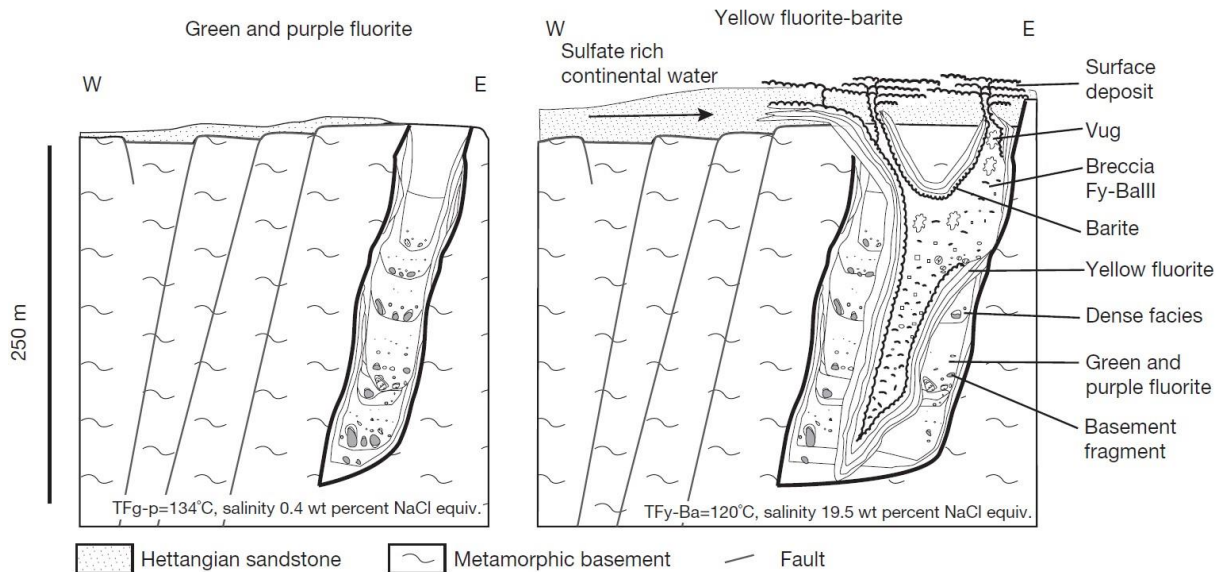


Figure 1.18 : Modèle de formation du gisement de Chaillac (Sizaret et al., 2004)

Ce modèle de formation implique un fluide provenant du socle. Sizaret (2002) propose une source d'échelle crustale pour ce fluide (Figure 1.19), mais l'origine exacte n'est pas contrainte.

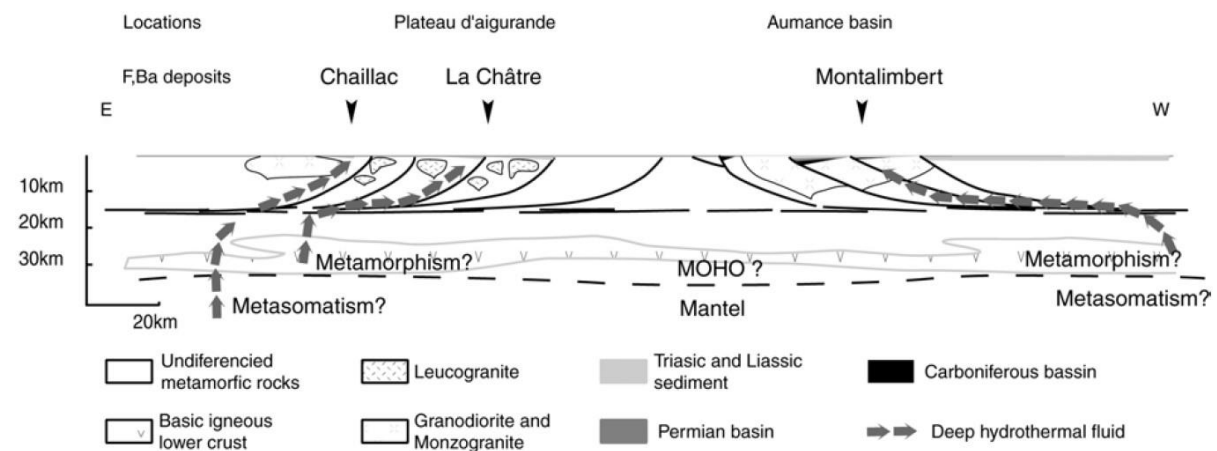


Figure 1.19 : Modèle d'échelle crustale de la circulation du fluide profond (Sizaret, 2002).

3.5 Les Cévennes (sud-est du Massif Central)

Le district des Cévennes est situé dans le sud-est du Massif Central (Figure 1.10c & Figure 1.20). Le socle paléozoïque des Cévennes forme un horst bordé de part et d'autre par les bassins mésozoïques des Grands-Causse à l'ouest et du Sud-Est à l'est et au sud (Figure 1.20).

Ce district, un des plus importants d'Europe, a produit des minerais de Pb et Zn jusqu'à la fin du XX^e siècle réparti en plusieurs gisements proches de la discordance autour du horst des Cévennes, dont celui de Largentière en Ardèche et des Malines dans le sud du Gard (Figure 1.20 ; Leach et al., 2006).

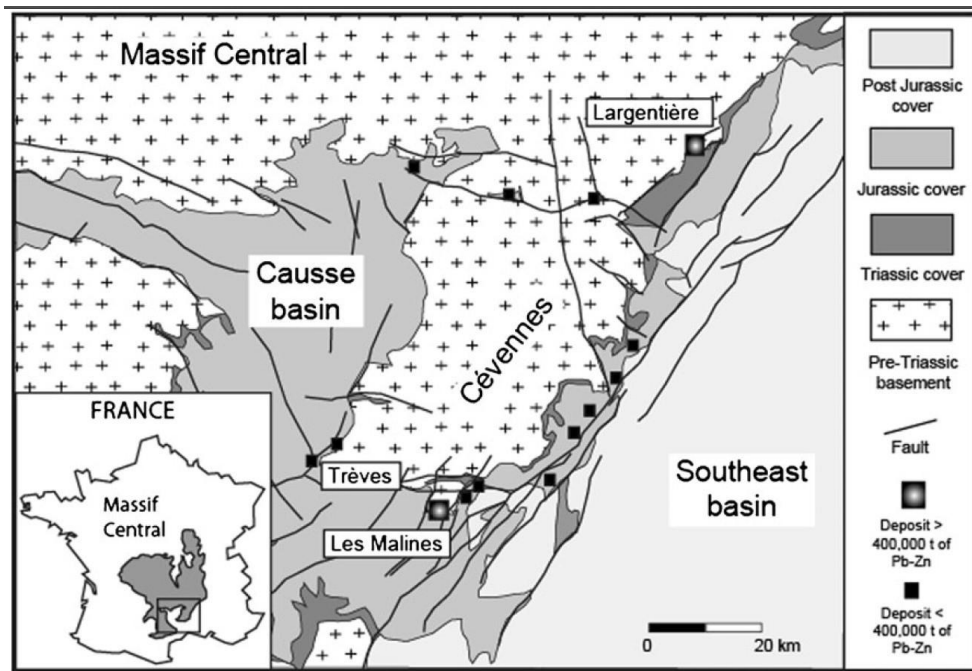


Figure 1.20 : Carte géologique des Cévennes avec les minéralisations à Pb-Zn (d'après Aquilina et al., 2011).

Les minéralisations se composent en majorité de sphalérite, de galène de pyrite et de barytine avec un peu de fluorine. Elles se localisent préférentiellement dans les sédiments du Trias (inférieur et moyen) et du Jurassique (inférieur et moyen) sous la forme de remplissage de fractures ou de karsts, aussi bien que de disséminations stratiformes (Leach et al., 2006). Les travaux sur les minéraux et leurs inclusions fluides par Aquilina et al. (2011), Leach et al. (2006) et Bonhomme et al. (1987) montrent :

- Un âge Trias terminal à Jurassique inférieur de mise en place (K-Ar sur illites, smectites, kaolinites et muscovites).
- Une saumure, entre 80 et 150°C riche en sulfates avec un ratio Cl/Br élevé dérivant du lessivage d'évaporites.
- Un fluide peu salé et froid riche en métaux.
- Une précipitation des minéralisations contrôlée par le mélange des fluides.

Aquilina et al. (2011) ont proposé un modèle de formation pour le gisement de Largentière reposant sur le mélange d'une saumure provenant de la base du bassin et remontant le long de la discordance avec un fluide de surface circulant au travers du socle (Figure 1.21). Dans ce scénario, la tectonique extensive du Jurassique inférieur-moyen est privilégiée.

Dans ce modèle, les mécanismes de circulation des fluides sont peu contraints. Les auteurs proposent une circulation du fluide de surface faisant intervenir des reliefs hérités dans le Massif Central. Or, il est discutable de savoir si le Massif Central présentait encore des reliefs suffisant pour faire circuler ces fluides de surface au Jurassique inférieur-moyen.

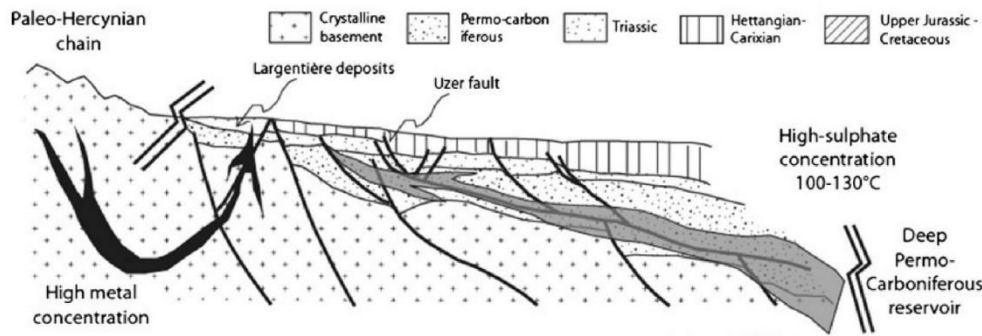


Figure 1.21 : Modèle de formation du gisement à Pb-Zn de Largentière par Aquilina et al. (2011).

Dans leur étude sur le gisement Pb-Zn des Malines, Ramboz et Charef (1988) avaient relevé des températures élevées dans les inclusions fluides de barytine tardive dans la paragenèse. La séquence de températures de fluides se répartit en 3 étapes : (1) à 180-380°C, (2) à 160-175°C et (3) de 160 à 130°C.

3.6 L'Albigeois (sud-ouest du Massif Central)

Le district de l'Albigeois se trouve sur la bordure sud-ouest du Massif Central (Figure 1.10c & Figure 1.22). Ce district est encaissé dans le socle paléozoïque, à quelques kilomètres à l'est des sédiments du Bassin d'Aquitaine.

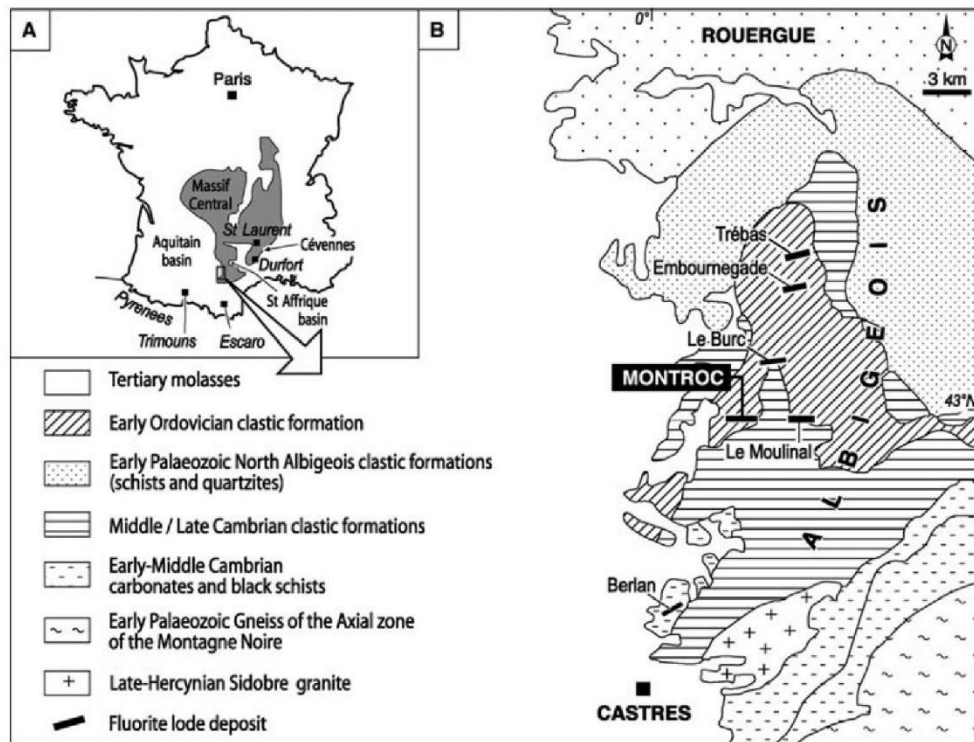


Figure 1.22 : Géologie du district de l'Albigeois (d'après Munoz et al., 2005).

L'Albigeois est le premier district de ressources en fluorine de France avec une production estimée à ce jour de 3,5 Mt et autant de réserves, dont le gisement de Montrroc où les minéralisations sont présentes en masse (Munoz et al., 1999, 2005). La fluorine est associée avec du quartz, un peu de sulfures

(sphalérite, pyrite et chalcopryrite) et une intense silicification de la gangue des failles normales E-O encaissant les minéralisations. Les auteurs emploient ici le terme de « Brèche tectoniques hypersilicifiées » (BTH) pour décrire cette silicification localisée autour de failles. Les travaux sur les minéraux et leurs inclusions fluides de Munoz et al. (1997, 1999, 2005) montrent :

- Un âge autour de la fin du Crétacé inférieur (111 ± 13 Ma ; Sm-Nd sur fluorine).
- Une saumure de composition $H_2O-NaCl-CaCl_2(-MgCl_2 ?)$, entre 85 et 170°C dérivant d'une saumure.
- Un fluide dérivé d'une eau météorique.
- Une précipitation des minéralisations contrôlée par le mélange des fluides.
- Des conditions tectoniques extensives de mise en place.

A partir de ces données, Munoz et al. (1999) ont proposé un modèle de formation en deux étapes : (1) Une eau météorique percole dans le socle au travers des failles normales E-O permettant la BTH (Figure 1.23a). (2) Une eau météorique lessive des évaporites, se chargeant en éléments, circulent dans le socle jusqu'aux failles réactivées où la fluorine précipite en masse (Figure 1.23b). L'âge de Munoz et al. (2005) et l'activité tectonique extensive associée aux minéralisations suggèrent que l'ouverture du nord de l'océan Atlantique est le moteur à cet hydrothermalisme.

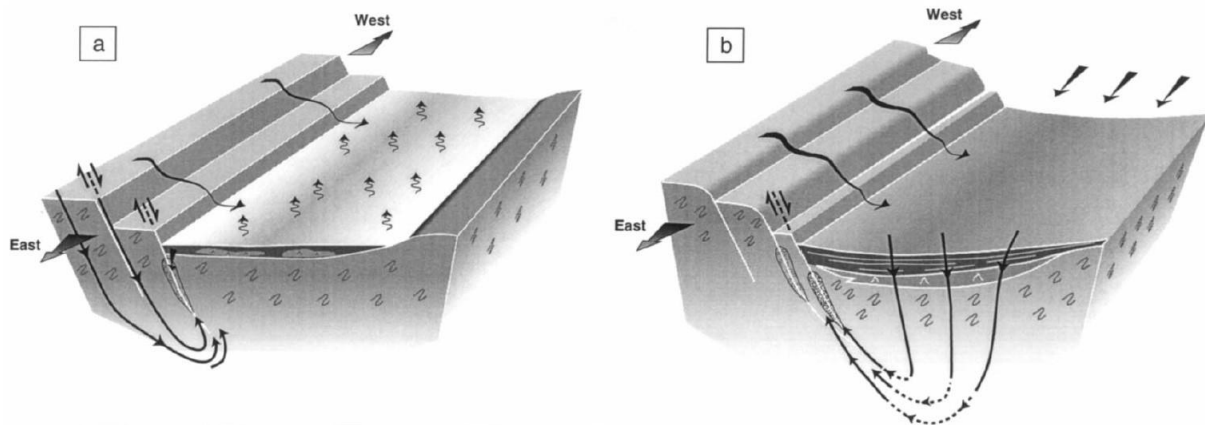


Figure 1.23 : Modèle de formation des minéralisations du district de l'Albigeois (Munoz et al., 1999).

Dans ce modèle, les mécanismes de circulation des fluides sont discutables d'un point de vue mécanique. En effet, il est difficile d'envisager une percolation des fluides de surface en profondeur dans le socle de l'étape (2) de la Figure 1.23b, sans drains ou une autre zone perméable. Autrement, le processus responsable de la précipitation des minéralisations n'est pas discuté. Avec un tel modèle, le simple refroidissement des fluides ou l'interaction des fluides avec la roche est possible.

3.7 Le Seuil du Poitou

Le district du Seuil du Poitou se localise entre le Massif Central et le Massif armoricain (Figure 1.10c & Figure 1.24). Il s'agit de la couverture sédimentaire connectant le Bassin de Paris au nord-est et le Bassin d'Aquitaine au sud-ouest.

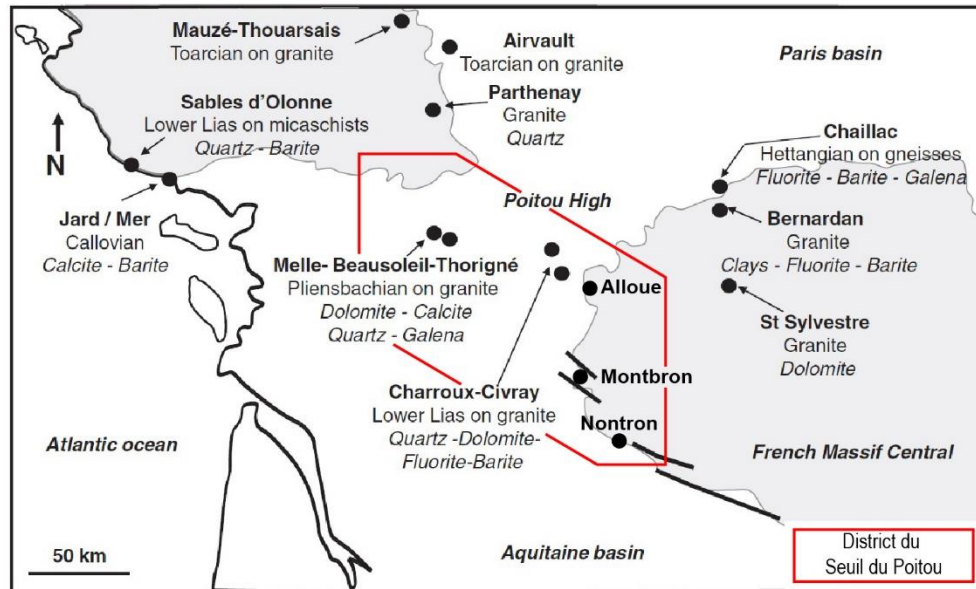


Figure 1.24 : Géologie simplifiée des minéralisations du Seuil du Poitou (modifié d'après Cathelineau et al., 2012)

Le Seuil du Poitou comporte de nombreuses occurrences de minéralisations en fluorine, barytine, galène (\pm Ag), sphalérite, quartz, carbonates, adulaire ou argiles. Elles sont éparpillées entre Melle à l'ouest, Alloué à l'est et Nontron au sud-est (Figure 1.24 ; Lougnon et al., 1974). Ce n'est pas un district minier étant donné que les ressources connues à ce jour ne sont pas suffisantes (quantité ou teneur trop faibles) pour que ce soit économiquement rentable. Les minéralisations se localisent principalement sous une couche de marnes du Toarcien à proximité de failles ONO-ESE. Elles se distribuent à la fois disséminées ou en remplissage de karsts dans la couverture ou dans des fractures ONO-ESE situées de part et d'autres de la discordance (Boiron et al., 2002, 2010 ; Cathelineau et al., 2012 ; Fourcade et al., 2002 ; Lougnon et al., 1974). A Melle, les minéralisations sous le Toarcien sont associées à une intense silicification des sédiments (Coiteux, 1983). Les travaux sur les minéraux et leurs inclusions fluides (Boiron et al., 2002, 2010 ; Cathelineau et al., 2012 ; Fourcade et al., 2002) montrent :

- Un âge Jurassique supérieur (^{40}Ar - ^{39}Ar sur adulaire et K-Ar sur illites, smectites et kaolinites).
- Une saumure de composition H_2O -NaCl-KCl- $\text{CaCl}_2(\pm\text{MgCl}_2)$ entre 65 et 150°C avec un ratio Cl/Br dérivant à la fois du lessivage et d'eaux des évaporites du Trias.
- Un fluide de surface peu salé.
- Une précipitation des minéralisations contrôlée par le mélange des fluides.

Le modèle de Boiron et al. (2002) fait intervenir deux mécanismes de circulation pour chacun des deux fluides (Figure 1.25) : (1) Des saumures provenant d'évaporites à la base du bassin remontent sous la barrière imperméable des marnes du Toarcien le long de la discordance. (2) Par l'intermédiaire de failles normales de l'eau de mer percole à la discordance et se mélange avec les saumures, favorisant la précipitation.

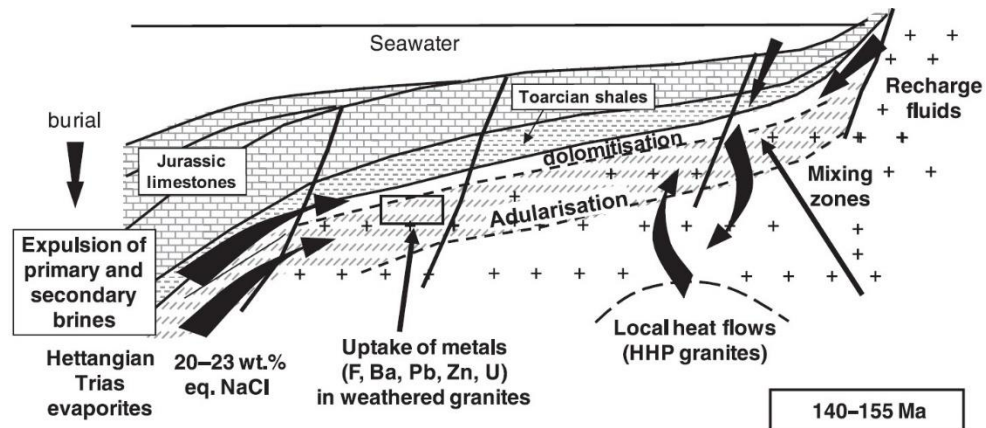


Figure 1.25 : Modèle de formation des minéralisations du Seuil du Poitou (Boiron et al., 2010).

4. Contexte géologique des minéralisations du littoral de Vendée

La zone d'étude de ce travail se trouve sur le littoral de la Vendée, une région qui se situe dans l'ouest de la France (Figure 1.10c), sur la bordure septentrionale du Bassin d'Aquitaine, où celui-ci recouvre la bordure méridionale du Massif armoricain. L'histoire géologique est abordée dans ce chapitre selon deux grandes périodes géologique distinctes : le Paléo-protérozoïque pour les massifs de socle, et le Méso-cénozoïque pour les bassins sédimentaires.

4.1 L'histoire paléo-protérozoïque des massifs de socle

Le substratum paléo-protérozoïque est composé à la fois de roches magmatiques et sédimentaires ayant subis divers degrés de métamorphisme au cours des cycles orogéniques. La majorité de ses massifs ont été produit au cours de l'orogénèse varisque et dans une moindre mesure de l'orogénèse cadomienne qui lui est antérieure. Cette dernière n'est pas traitée dans ce manuscrit mais le lecteur peut se référer à la synthèse de Ballèvre et al. (2013) sur l'histoire géologique de la Bretagne.

4.1.1 L'orogénèse varisque

La chaîne varisque est une chaîne de montagnes formée par la fermeture du domaine océanique rhéique et centralien à partir de l'Ordovicien jusqu'au Carbonifère (Ballèvre et al., 2009 ; Faure et al., 2009 ; Matte, 1986, 2001). Ce domaine océanique se situait entre le continent Avalonia au nord (sous-partie du supercontinent Laurussia) et du supercontinent Gondwana au sud (Figure 1.26a). Entre l'Océan rhéique et l'Océan centralien se trouvait le sous-continent armoricain.

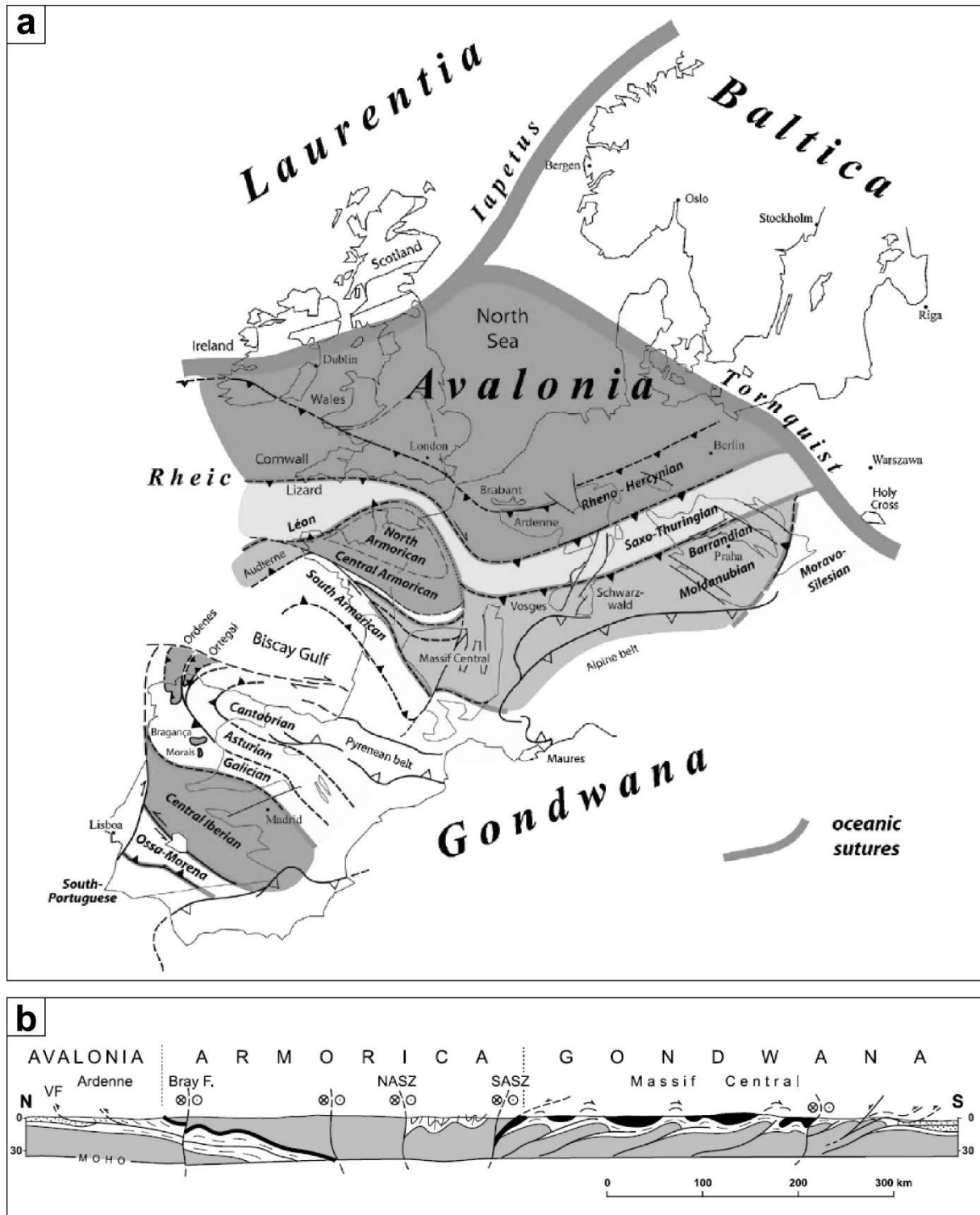


Figure 1.26 : Structure de la chaîne varisque à la fin de l'orogénèse. (a) Reconstitution paléogéographique de la chaîne varisque à la fin de l'orogénèse avec les continents représentés en nuance de gris (d'après Ballèvre et al., 2009). (b) Coupe géologique d'échelle crustale simplifiée d'orientation nord-sud (Matte, 2001). Gris : socle pré-paléozoïque ; blanc : sédiments du paléozoïque inférieur ; noir : ophiolites ; pointillés : bassins d'avant pays du carbonifère ; VF : front varisque ; Bray F. : faille de la Bray ; NASZ et SASZ : Cisaillement Nord et Sud armoricain.

Chapitre 1

La fermeture de ces espaces a débuté entre l'Ordovicien supérieur et le Silurien par la subduction de ces croûtes océaniques avec un métamorphisme de haute pression (Ballèvre et al., 2009 ; Faure et al., 2009). Cette épisode de subduction a eu lieu en-dessous du sous-continent armoricain, et de part et d'autres de celui-ci comme illustré dans la Figure 1.27, tirée de Matte (2001).

Du Silurien supérieur au Viséen (Carbonifère inférieur), la convergence des supercontinents Laurussia (i.e. regroupement des continents Laurentia, Baltica et Avalonia) et Gondwana aboutit à leur collision (Figure 1.27) et l'établissement d'une tectonique de nappe constituées des reliques des Océans rhéique et centralien (Figure 1.26b). Ces nappes sont connues comme l'Unité Inférieure des Gneiss (U.I.G.) et l'Unité Supérieure des Gneiss (U.S.G.) dans les massifs de socle français et elles correspondent à des paragneiss et des orthogneiss avec des ophiolites (Groupe Leptyno-Amphybolique (G.L.A.) ; Matte, 1986 ; Ledru et al., 1989).

À la fin de l'orogénèse varisque, la chaîne s'étendait de l'Ibérie à l'ouest jusqu'au Massif de Bohême à l'est (Figure 1.10b). Les parties internes de la chaîne subissent un métamorphisme barrovien, c'est-à-dire de moyenne pression et moyenne température, avec la fusion partielle des roches formant ainsi des gneiss migmatitiques (Matte, 1986).

Du Carbonifère au Permien, la convergence stoppe et l'effet de l'effondrement gravitaire post-tectonique (désépaississement crustal) produit une extension traduite par l'intrusion de plutons de granites calco-alcalins et péralumineux (Ballèvre et al., 2009 ; Faure et al., 2009). En surface, de petits bassins sédimentaires continentaux se développent sur les fondations de la chaîne varisque (Roscher et Schneider, 2006), parmi lesquels les Bassins d'Autun, de Decazeville et de Lodève réputés pour leurs ressources houillères.

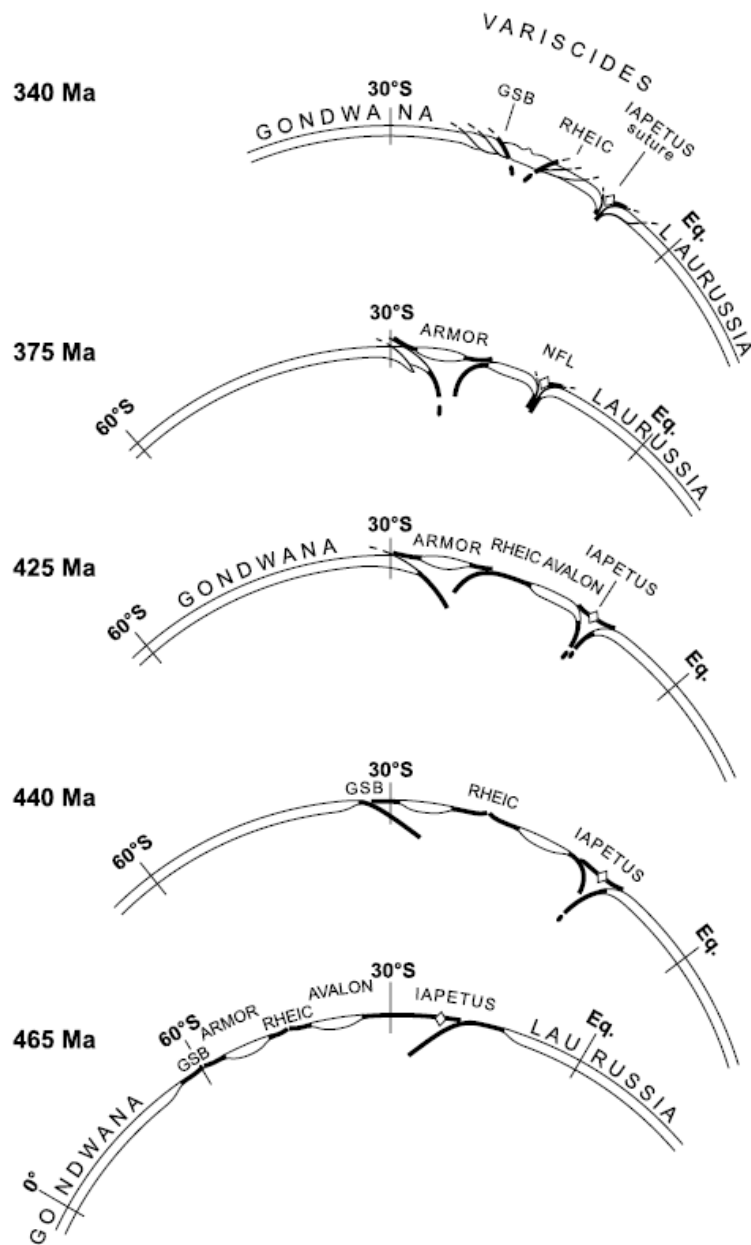


Figure 1.27 : Esquisse de la géodynamique au Paléozoïque avec des coupes à l'échelle crustale orientées N-S (d'après Matte, 2001). La convergence des supercontinents Laurussia et Gondwana de l'Ordovicien (465 Ma) au Carbonifère (340 Ma) a permis la fermeture des espaces océaniques et l'établissement de la chaîne de montagnes varisque. GSB (Galicia-Southern Brittany) : Océan centralien.

4.1.2 Le Massif armoricain de Vendée

Le Massif armoricain peut se subdiviser en quatre domaines : le Domaine du Léon au nord-ouest, le Domaine nord-armoricain au nord, le Domaine sud-armoricain au sud et le Domaine centre-armoricain entre les deux précédents domaines (Figure 1.28a). La limite entre les Domaines nord-armoricain et centre-armoricain se matérialise par une faille décrochante, le Cisaillement Nord-Armoricain (CNA) et entre les Domaines centre-armoricain et sud-armoricain le Cisaillement Sud-Armoricain (CSA) qui se sépare en deux branches vers le sud-est (Figure 1.28a).

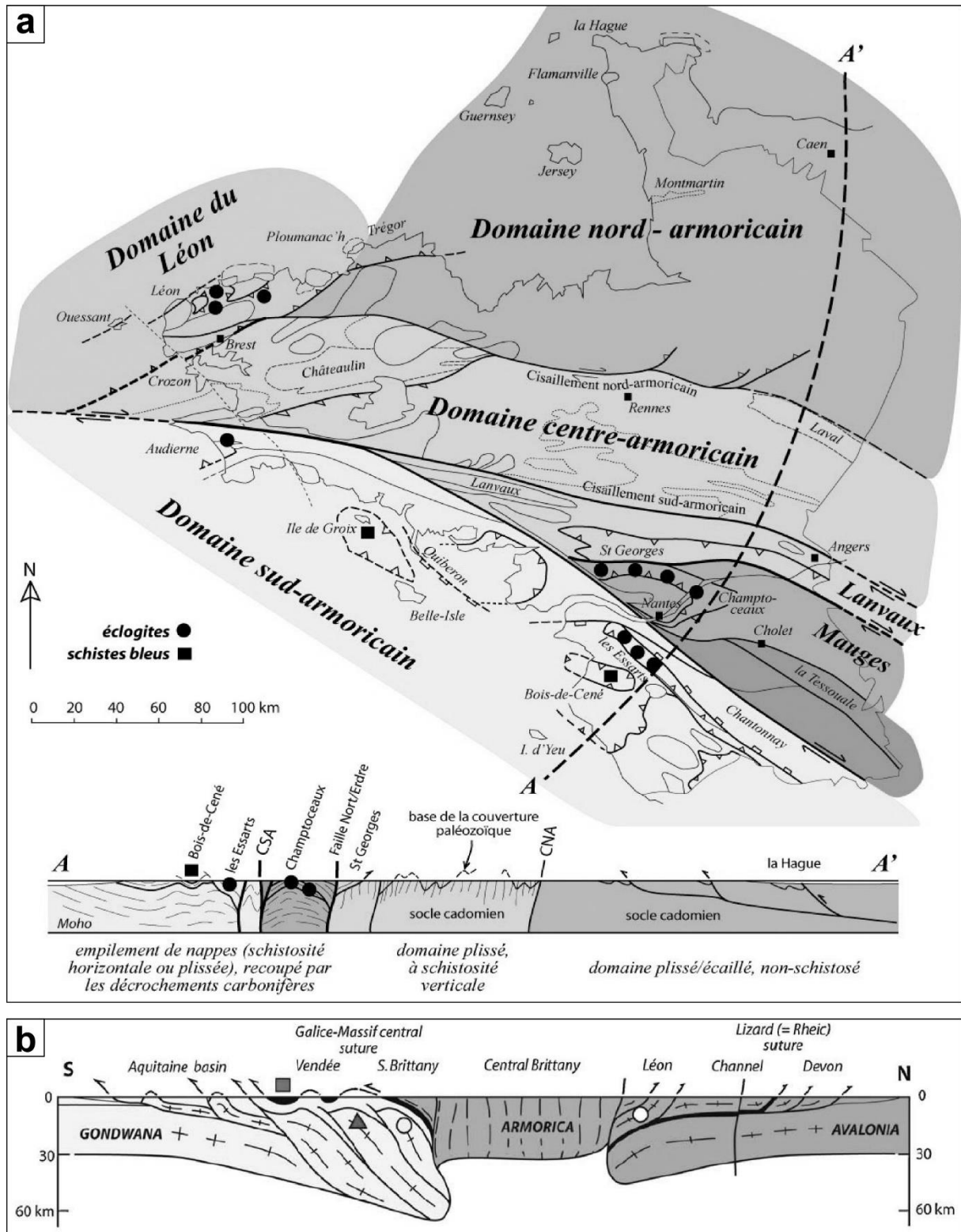


Figure 1.28 : Structure du Massif armoricain. (a) Les domaines armoricains actuels (Ballèvre et al., 2013). En nuance de gris sont représentés les domaines du Massif armoricain. (b) Modèle conceptuel d'échelle lithosphérique proposé par Ballèvre et al. (2009) avec l'organisation des différents domaines dans le contexte de la collision entre le Gondwana et Avalonia (sous-partie du supercontinent Laurussia) avec le sous-continent armoricain entre ces deux ensembles (pour plus d'informations, le lecteur peut se référer à la discussion de cette source).

Les Domaines nord-armoricain et centre-armoricain sont les reliques du sous-continent armoricain, alors que le Domaine sud-armoricain correspond à la bordure nord du continent Gondwana (Figure 1.28b).

Sur le littoral vendéen, le Massif armoricain appartient au Domaine varisque sud-armoricain (Figure 1.28a & Figure 1.29). Les roches qui le composent, témoignent tout particulièrement de l'évolution tardive de la chaîne varisque lors de l'effondrement gravitaire avec l'exhumation des roches par extension crustale (Cagnard et al., 2004 ; Iglésias et Brun, 1979) et leur fusion partielle (Augier et al., 2015).

Du nord au sud, à partir des Sables-d'Olonne jusqu'à Jard-Sur-Mer, le socle se compose de trois types de roches (Goujou et al., 1994) : l'Orthogneiss migmatitique des Sables-d'Olonne jusqu'à la Baie de Cayola, suivi par un assemblage de gneiss prédominants avec des micaschistes jusqu'à Bourgenay, et enfin les Micaschistes de la Pointe du Payré (Figure 1.29).

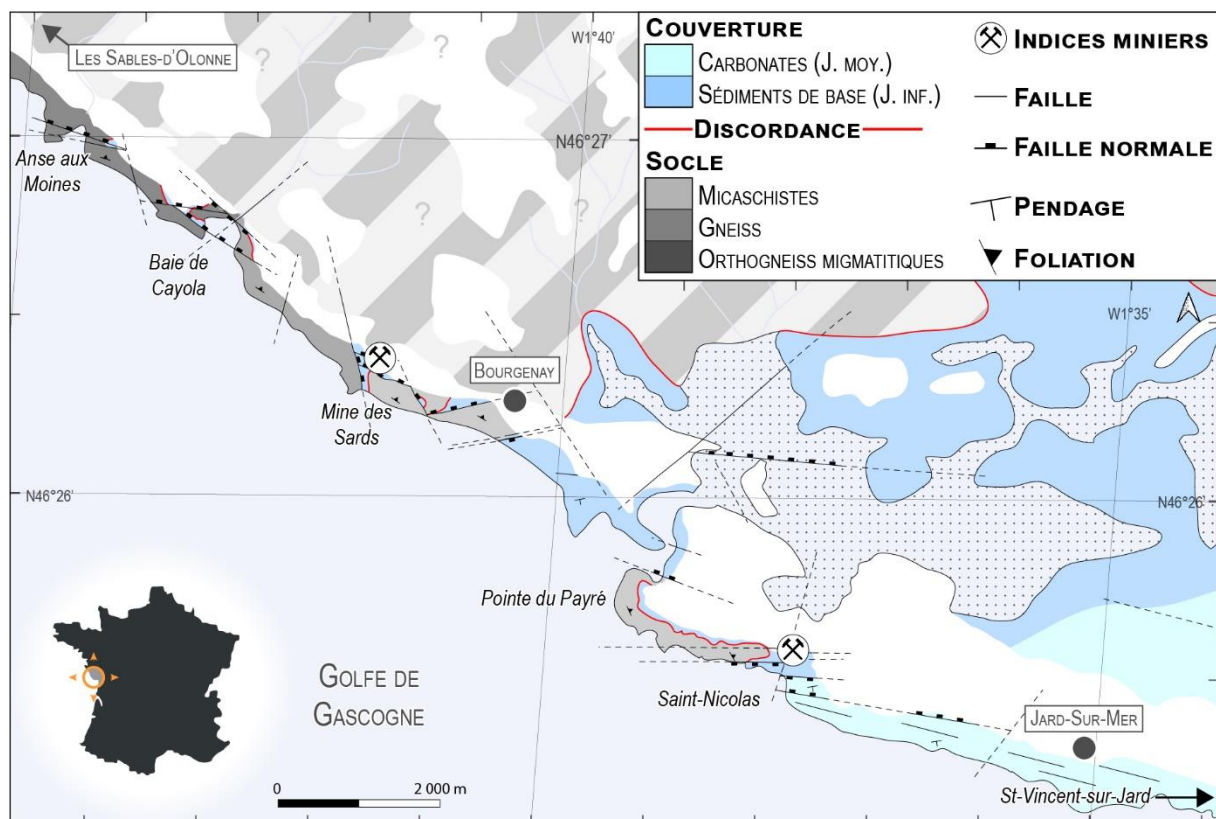


Figure 1.29 : Carte géologique simplifiée de la zone d'étude (d'après Ters et Gabilly, 1986). Le socle de micaschistes affleure peu dans les terres avec une couverture végétale importante (rayures).

Sous la couverture sédimentaire du Bassin d'Aquitaine, plusieurs travaux attestent de la continuité des structures varisques en profondeur (Lefort et Poulpiquet, 1990), notamment avec les failles présumées bordant la partie sud-ouest de la chaîne varisque tel que la Suture sud armoricaine (Autran et al., 1994).

4.2 L'histoire mésozoïque du Bassin d'Aquitaine

La couverture sédimentaire mésozoïque est composée en majorité de sédiments marins déposés durant les transgressions du Jurassique et du Crétacé.

4.2.1 La transgression Jurassique

Après la mise en place de sédiments continentaux et littoraux couvert de couches d'évaporites durant le Trias dans le cœur des bassins, le Jurassique inférieur est marqué par l'incursion des eaux marines et le développement d'un domaine marin intracontinental au Jurassique moyen (Barbarand et al., 2020 ; Brunet, 1984 ; Brunet and Le Pichon, 1982 ; François et al., 2020).

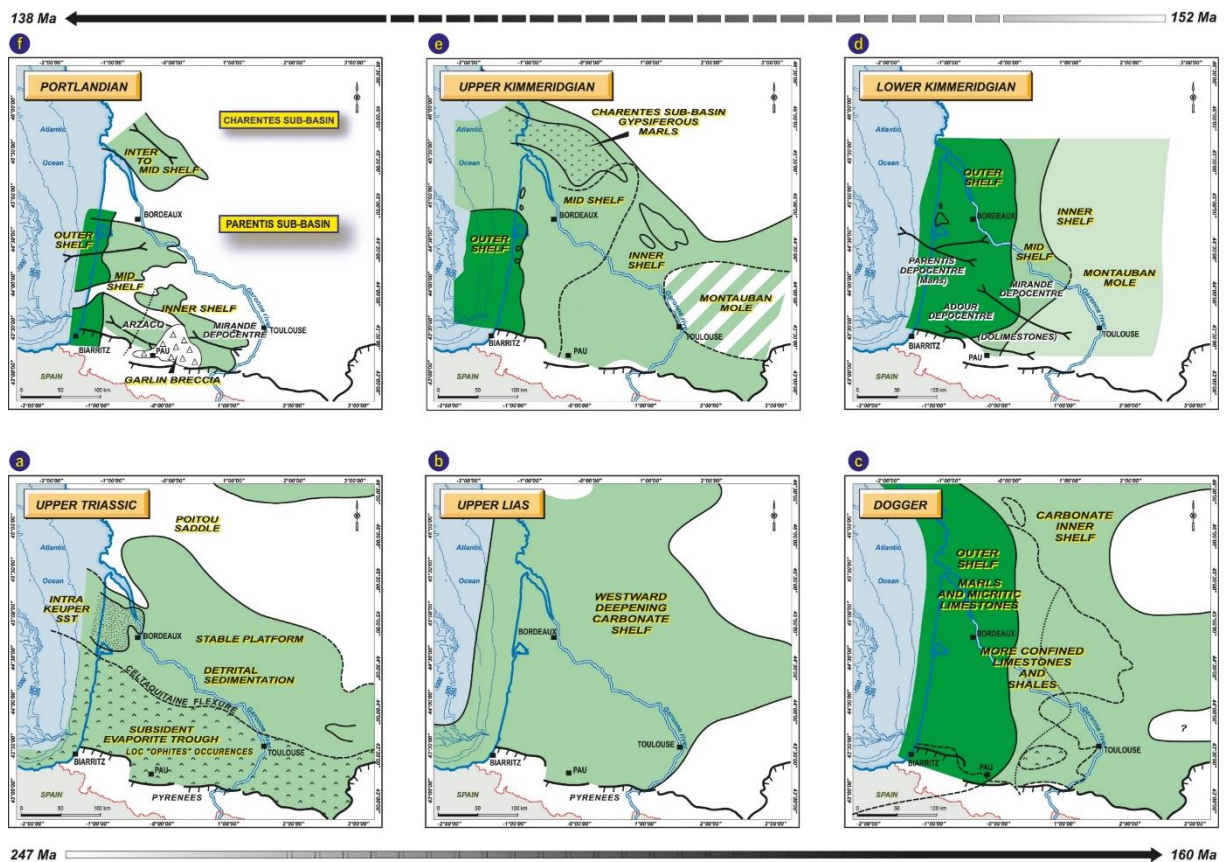


Figure 1.30 : Reconstitution paléo-environnementale de l'évolution sédimentaire dans le Bassin d'Aquitaine du Trias supérieur au Crétacé inférieur (Biteau et al., 2006).

Les premiers sédiments jurassiques sont des évaporites, des dolomies et des sédiments continentaux sur les bordures, qui évoluent en une plateforme carbonatée du Jurassique moyen au Jurassique supérieur (Figure 1.30 ; Biteau et al., 2006 ; Curnelle and Dubois, 1986).

4.2.2 Le rifting du Golfe de Gascogne

À partir de la fin du Jurassique supérieur, la régression globale des eaux marines (Haq et al., 1988) laisse émerger les bassins sédimentaires (Curnelle et Dubois, 1986 ; Barbarand et al., 2020 ; Biteau et al., 2006 ; François et al., 2020). Au Crétacé inférieur, les sédiments jurassiques sont érodés (Biteau et al., 2006) et la plateforme carbonatée est karstifiée (Curnelle and Dubois, 1986 ; Simon-Coinçon et al., 1997 ; Thiry et al., 2006).

Durant cette période, le Golfe de Gascogne s'ouvre « en ciseaux » à partir de la dorsale atlantique à l'ouest, en se propageant vers l'est provoquant la rotation antihoraire de l'Ibérie (Figure 1.31 ; Jammes et al., 2009 ; Tugend et al., 2014, 2015). Il s'ouvre sous la forme d'un rifting oblique (Asti et al., 2022).

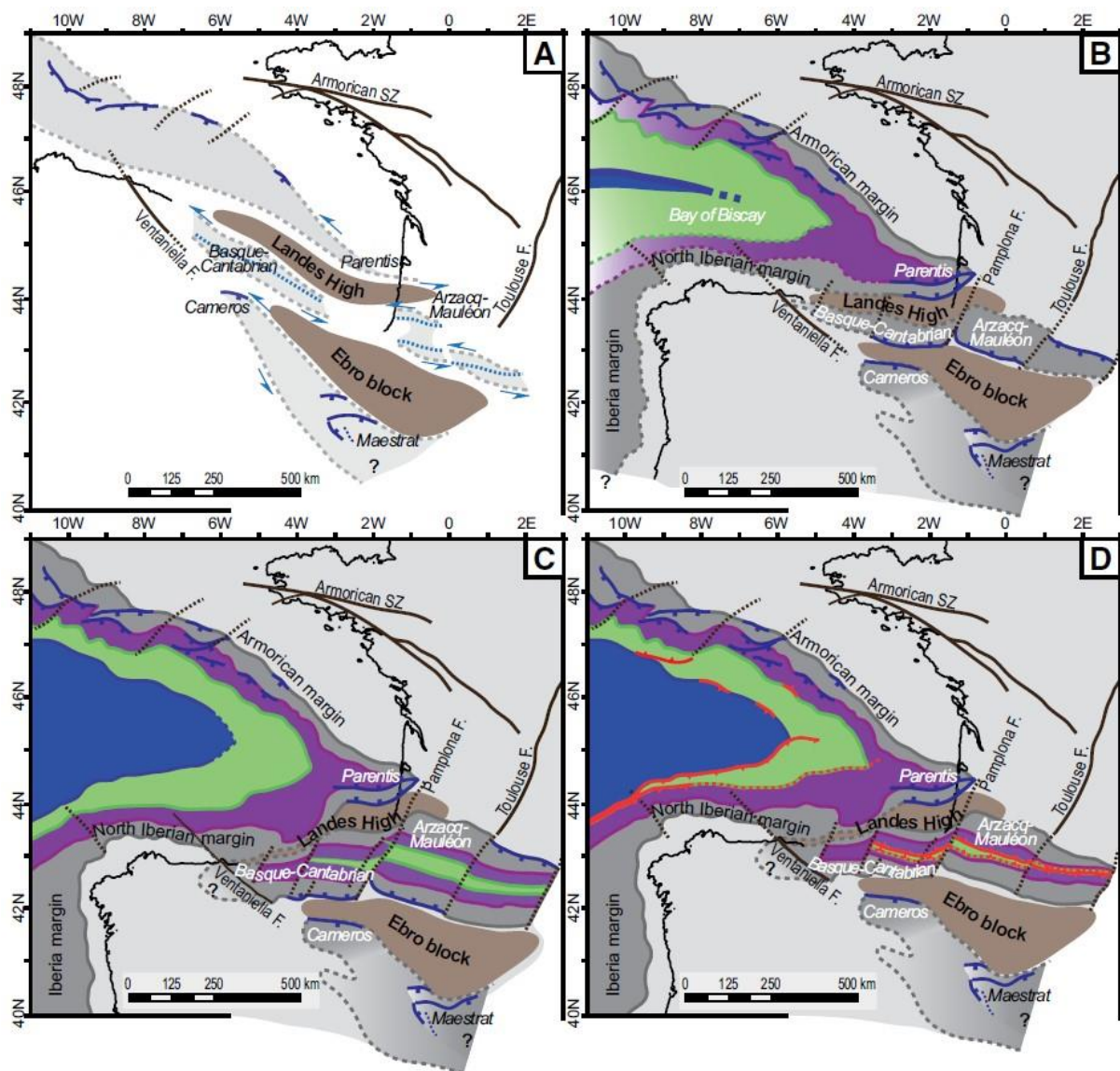


Figure 1.31 : Reconstitution paléo-environnementale de l'ouverture du Golfe de Gascogne entre le Massif armoricain et la plaque ibérique par Tugend et al. (2015) au (A) Jurassique supérieur, (B) à la fin du Crétacé inférieur, (C) au début du Crétacé supérieur et (D) à la fin du Crétacé supérieur. Bleu : domaine océanique ; Vert-Violet : transition domaine océanique-continent ; Gris-Marron : domaines continentaux.

En effet, l'extension N-S régionale provoque le développement de failles normales dans le Bassin d'Aquitaine et le sous-bassin des Grands-Causse au sud-ouest (Constantin et al., 2002 ; Parizot et al., 2020 ; Thomas et al., 1996), et réactive des structures héritées dans le Massif Central (Blès et al., 1989). Plusieurs structures dispersées dans le Bassin d'Aquitaine accommodent l'extension formant des dépo-centres sédimentaires, notamment dans le sous-bassin de Parentis ou encore ceux des Charentes et du Quercy dans le nord du Bassin d'Aquitaine (Thomas et al., 1996). Au fur-et-à-mesure, avec la translation de l'Ibérie vers l'est, la déformation se localise au sud du Bassin d'Aquitaine dans le Sillon pyrénéen formant un pull-apart (Asti et al., 2022). La déformation dans le Sillon pyrénéen aboutit jusqu'à l'exhumation du manteau sous la couverture sédimentaire à l'Albo-cénomannien (Corre et al., 2018 ; Salardon et al., 2017).

4.2.3 La convergence des plaques africaine et eurasiatique

Au Crétacé supérieur, une importante transgression a lieu dans le Bassin d'Aquitaine avec le ré-ennoiement des zones émergées jusque sur les massifs de socle. Cette transgression s'accompagne par le remplissage des cuvettes formées par le sous-bassin de Parentis par des turbidites et du Sillon pyrénéen par des flysch argilo-détritiques (Figure 1.32 ; Biteau et al., 2006 ; Curnelle et Dubois, 1986).

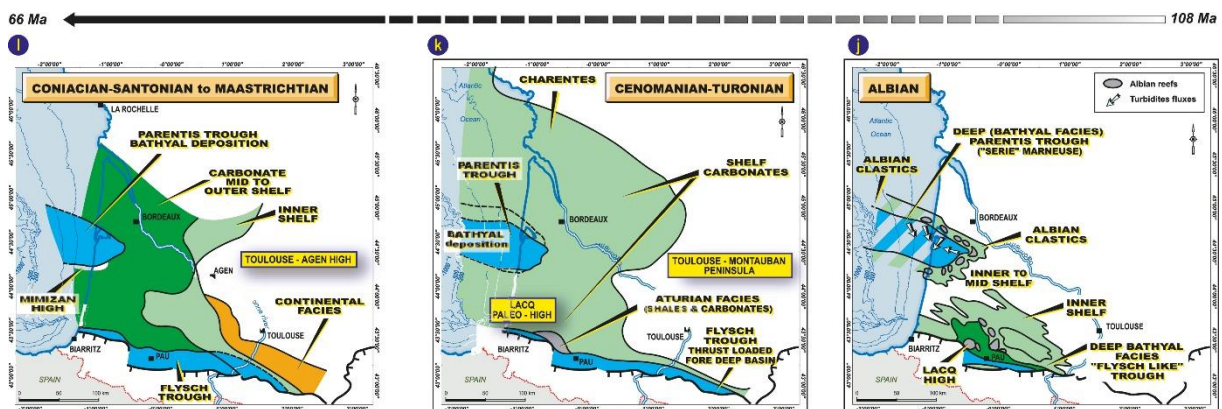


Figure 1.32 : Reconstitution paléo-environnementale de Biteau et al. (2006) de la fin du Crétacé inférieur (Albien) à la fin du Crétacé supérieur (Coniacien-Maastrichtien) dans le Bassin d'Aquitaine.

En parallèle débute la convergence entre la plaque africaine au sud de l'Ibérie et la plaque eurasiatique au nord, l'évènement géodynamique responsable de l'orogénèse alpine. La compression nord-sud débute par le bombement de la lithosphère dès le Coniacien-Santonien dans le Bassin d'Aquitaine (Issautier et al., 2022). Il s'ensuit la fermeture progressive d'est en ouest du Sillon pyrénéen et la formation de la chaîne des Pyrénées (Figure 1.33 ; Angrand et Mouthereau, 2021 ; Ford et al., 2022 ; Issautier et al., 2022). Dans le Bassin d'Aquitaine, des failles héritées sont réactivées (Biteau et al., 2006 ; Constantin et al., 2002) et la plate-forme carbonatée jurassique commence à émerger au nord du bassin (Curnelle et Dubois, 1986). À l'Eocène, la chaîne des Pyrénées affleure et son érosion alimente un bassin

d'avant-pays dans le sud du Bassin d'Aquitaine (Ortiz et al., 2020). Les Pyrénées acquièrent leur structure actuelle à partir de la fin de l'Oligocène (Ford et al., 2022 ; Ortiz et al., 2020).

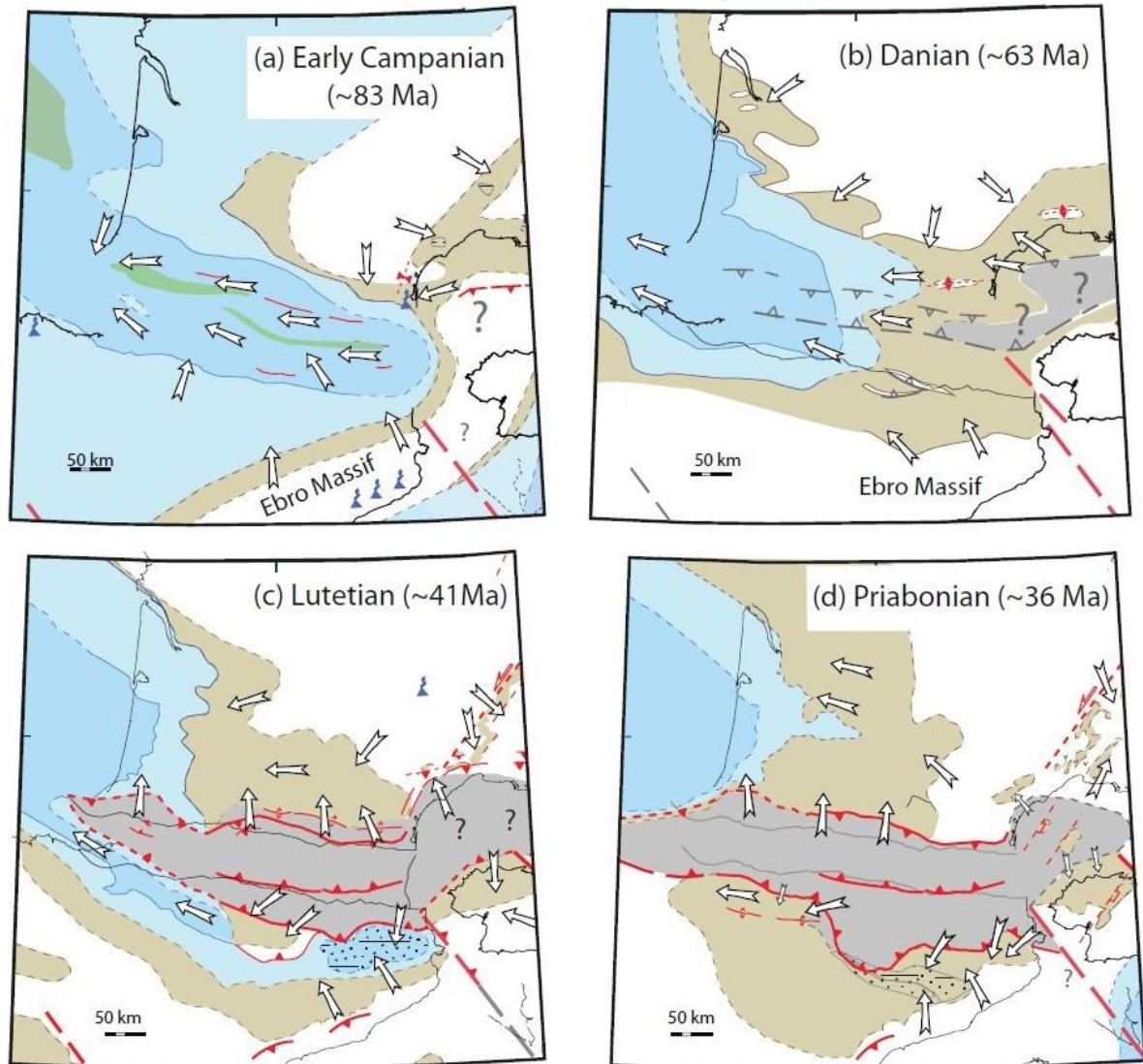


Figure 1.33 : Reconstitution paléo-environnementale des bassins orogéniques pyrénéens du Crétacé supérieur (Campanien) à la fin de l'Eocène (Priabonien) par Ford et al. (2022).

4.2.4 La couverture sédimentaire du littoral vendéen

La couverture sédimentaire du littoral vendéen a enregistré en partie l'évolution géodynamique qui vient d'être décrite, que ce soit l'histoire syn-sédimentaire ou l'histoire tectonique. La discordance entre le Massif armoricain et le Bassin d'Aquitaine est scellée par les sédiments hettangiens (Jurassique inférieur ; Goujou et al., 1994) visible sur la carte géologique des Sables-d'Olonne (Figure 1.29).

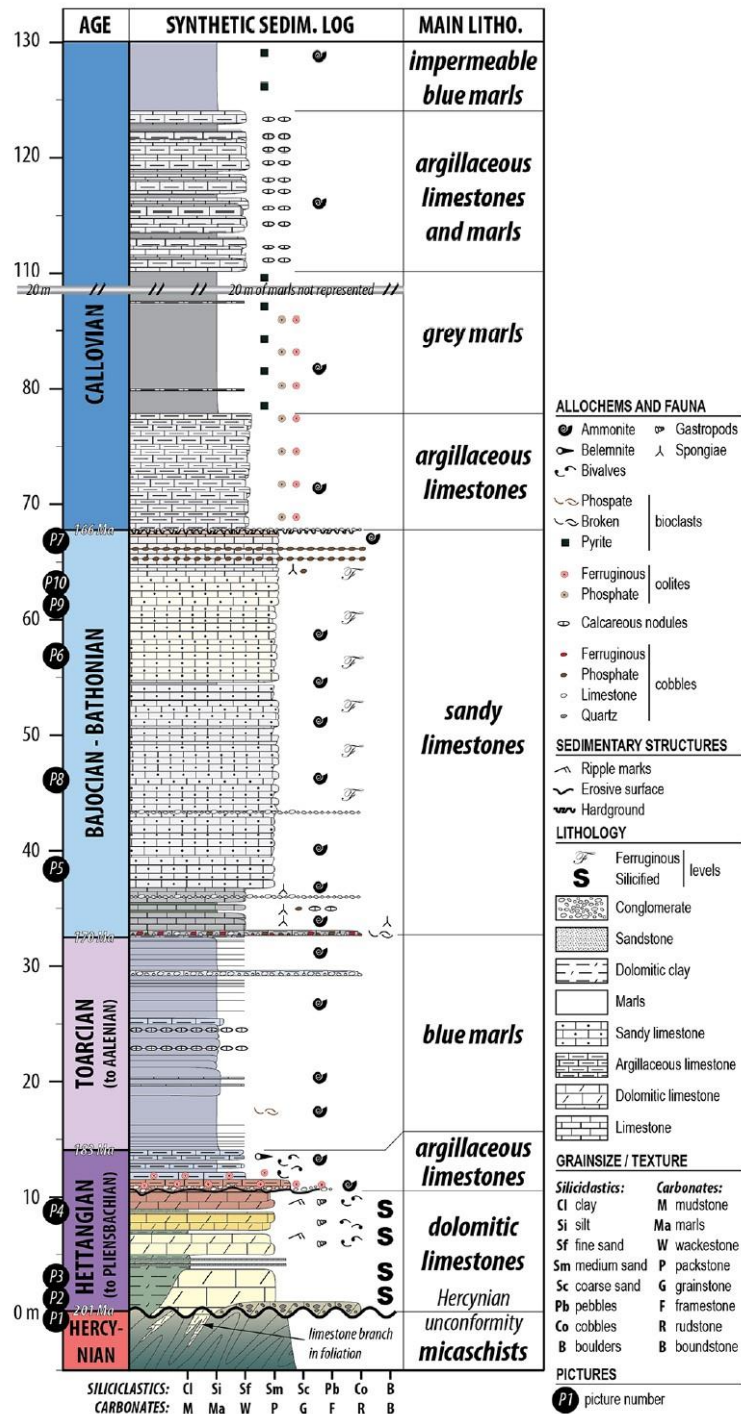


Figure 1.34 : Synthèse des dépôts sédimentaires du littoral vendéen (Strzeczynski et al., 2020 modifié d'après Goujou et al., 1994).

Les sédiments peuvent être regroupés en cinq unités sédimentaires de bas en haut comme suit :

- L'unité des sédiments Hettangien-Sinemurien, d'épaisseur totale jusqu'à 11m, se caractérise par des niveaux détritiques de base (sable conglomératique) et d'argiles dolomitiques qui laissent leur place à des bancs de calcaire dolomitique, dont le calcaire dolomitique dit « jaune nankin » (Goujou et al., 1994). Au sommet de l'unité, l'analyse sédimentaire et paléontologique montre une surface de ravinement à la base du Pliensbachien responsable de l'érosion partielle du Sinémurien (Figure 1.34 ; Fauré et Bohain, 2017).
- L'unité des sédiments du Pliensbachien de 3m d'épaisseur maximum, correspond à des bancs calcaires argileux roux et des bancs calcaires compacts bleutés avec de minces intercalations marneuses.
- L'unité des sédiments du Toarcien-Aalénien affleure peu sur la carte géologique, néanmoins son épaisseur est estimée à environ 20m au maximum. Il s'agit de bancs de marnes bleues avec de rares intercalations de bancs de calcaires argileux (Figure 1.34).
- L'unité des sédiments du Bajocien-Bathonien est omniprésente dans la zone du fait d'une épaisseur d'environ 30m (Goujou et al., 1994). Elle se constitue de bancs de calcaires gris argileux et blanchâtres avec des intercalations centimétriques marno-calcaires. Dans la continuité sédimentaire, à partir de Jard-Sur-Mer et en allant vers le sud-est, le Callovien affleure sous la forme de fins bancs de calcaires argileux avec des intercalations marneuses et se termine en dehors de la zone d'étude. Ces sédiments seront associés avec l'unité du Bajocien-Bathonien du fait de leurs similitudes.

Ainsi, ce découpage sédimentaire témoigne de la transgression marine débutée au Jurassique inférieur sur le Massif armoricain, avec une évolution de sédiments d'affinité continentale (unité Hettangien-Sinemurien) vers le développement d'une plateforme carbonatée (unité du Bajocien-Bathonien).

L'évolution thermique du socle de Vendée durant le Méso-cénozoïque a été étudié par François et al. (2020) par la méthode de trace de fission sur apatite de plusieurs échantillons, dont un provenant du granite de La Roche-Sur-Yon à 25km au nord de notre zone d'étude. A partir de ces résultats un modèle thermique est proposé (Figure 1.35). Ce modèle montre une baisse de température donc l'exhumation progressive du socle par érosion jusqu'au Jurassique (200Ma). Ensuite le socle se réchauffe, il est enfoui, jusqu'à 145Ma, signifiant le dépôt de la couverture sédimentaire du Jurassique qui a pu atteindre 1300m d'épaisseur (François et al., 2020). Enfin, une dernière exhumation du granite (baisse de température) montre qu'il n'y a pas eu de grandes épaisseurs de dépôt de sédiments jusqu'à aujourd'hui. Seuls les sédiments terrigènes datés du Plio-Quaternaire à aujourd'hui se sont déposés et sont visibles (Goujou et al., 1994).

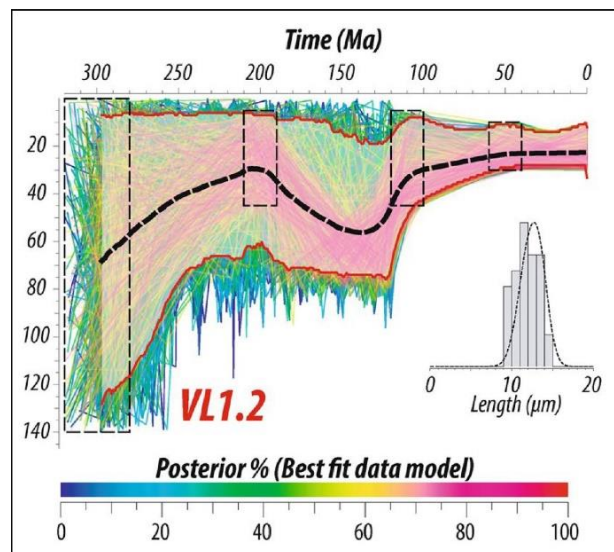


Figure 1.35 : Modèle thermique de l'échantillon VL1.2 provenant du granite de la Roche-Sur-Yon de François et al. (2020)

4.2.5 Les indices miniers du littoral vendéen

Plusieurs indices miniers encaissés dans la couverture sédimentaire sont reportés sur la côte, particulièrement à la Mine des Sards et à l'Anse de Saint-Nicolas (Figure 1.29). Il s'agit de minéralisations de barytine, de quartz, de pyrite et en moindre quantité de galène argentifère et de sphalérite (Cathelineau et al., 2012 ; Goujou et al., 1994). Des travaux miniers, débutés au XVIIIème siècle et repris dans les années 50-70 par le BRGM, attestent de zones avec 0,36% Pb, 0,19% Zn et 45g/t Ag (Goujou et al., 1994).

Ces minéralisations sont considérées comme le résultat de la circulation de fluides entre 156 et 146Ma par Cathelineau et al. (2012), entre le Kimméridgien et le Tithonien (Jurassique supérieur), dans un contexte extensif N-S (Strzeczynski et al., 2020). L'évènement géodynamique à l'origine de ces minéralisations peut être l'ouverture de l'Océan Atlantique et de sa branche du Golfe de Gascogne. Cet évènement est aussi mis en cause pour d'autres indices miniers en Europe de l'Ouest (Boiron et al., 2002, 2010 ; Burisch et al., 2022 ; Cathelineau et al., 2012).

Partie 2

Contrôle structural et Géodynamique

Chapitre 2

Etude structurale et géochronologie

1. Résumé Article 1

Depuis la fin de l'orogénèse varisque, l'Europe de l'Ouest a connu deux périodes tectoniques majeures : (1) la transition Jurassique-Crétacé précédant l'ouverture de l'Océan atlantique nord et du Golfe de Gascogne, et (2) du Crétacé supérieur à l'Eocène, la remontée de la plaque tectonique africaine entrant en collision avec le craton européen. Durant ces périodes, la déformation est enregistrée à grande échelle par la déformation diffuse des plaques et sa propagation lointaine. Cette déformation intra-plaque a été décrite en Europe, de la mer du Nord à l'Europe centrale (Dielforder et al., 2019 ; Evans et al., 2003), de l'Ibérie au sud de l'Angleterre (De Ruig et al., 1990 ; Duperet et al., 2012 ; Parrish et al., 2018 ; Rodriguez-Salgado et al., 2022) et dans le Bassin de Paris (Blaise et al., 2022 ; Lacombe et al., 1990 ; Lacombe et Obert, 2000 ; Vandycke, 2002). Dans le Bassin d'Aquitaine, la déformation est bien connue au sud de la flexure celte-aquitaine (B.R.G.M., 1974 ; Biteau et al., 2006 ; Curnelle et Dubois, 1986 ; Ducoux et al., 2021 ; Lagabrielle et al., 2020), là où elle se concentre, et moins dans sa partie septentrionale plus lointaine. Pourtant, l'enregistrement précoce d'une déformation lointaine, plus diffuse, est soulevée, entre autre dans le nord du bassin lors de l'ouverture du Golfe de Gascogne (Asti et al., 2022).

En Vendée, en l'absence de dépôts sédimentaires après ceux du Jurassique supérieur, l'étude tectono-sédimentaire, comme cela est fait dans le sud du bassin, s'en trouve limitée. Pourtant, les études minéralogiques (Cathelineau et al., 2012), tectoniques (Strzeczynski et al., 2020) et thermo-chronologiques (François et al., 2020) suggèrent un évènement géologique entre le Jurassique et le Crétacé. Dans l'objectif de contraindre cet évènement, une étude structurale a été menée sur le littoral vendéen en relation avec les minéralisations connues. Pour faire cela, des relevés de terrain soutenus par de l'imagerie drone ont été mis en place avec la datation au LA-ICP-MS des minéralisations par U-Pb sur calcite.

Les résultats de l'étude structurale permettent de définir quatre états de contraintes consécutifs, deux antérieurs à la discordance et deux qui la précèdent, tel que : (1) l'extension E-O matérialisée par des failles normales dans le socle témoignant des structures fragiles suivant le métamorphisme varisque ; (2) le cisaillement avec une population de failles conjuguées dans le socle avec un mouvement semblable au Cisaillement Sud Armoricaïn ; (3) l'extension NNE-SSO qui s'exprime par des failles du socle réactivées et de failles normales ONO-ESE sub-verticales recoupant la discordance et propageant la silicification de la couverture ; (4) la compression NNE-SSO avec des fractures conjuguées dans la couverture sédimentaire du Jurassique. En parallèle, la datation U-Pb sur calcite atteste de la circulation de fluides minéralisateurs autour de 145 Ma dans les failles normales ONO-ESE de l'épisode extensif et,

dans une moindre mesure, entre 80 et 70 Ma dans des fractures ONO-ESE liées avec la compression NNE-SSO.

Ces informations démontrent que (1) à la transition Jurassique-Crétacé, la structuration en horst et graben sur la côte vendéenne, par les failles normales ONO-ESE accompagnées, entre autres, d'un fluide profond, s'est établi au début de l'ouverture du Golfe de Gascogne. La réactivation de structures varisques en cisaillement est compatible avec l'organisation oblique de l'extension. Ensuite, (2) au Crétacé supérieur, les structures telles que les fractures et les veines sont compatibles avec un raccourcissement N-S qui se produit pendant les premiers stades de la compression N-S pyrénéenne.

Ces enregistrements démontrent que, dans les deux cas, la déformation dans le nord du Bassin d'Aquitaine était diffuse et qu'elle a pris place précocement et loin des zones de déformations principales que sont le rift du Golfe de Gascogne et la chaîne des Pyrénées. Ce travail présente ainsi un cas concret de déformation intra-plaque diffuse et précoce. Enfin, il a été défini précisément l'âge de formation des minéralisations, i.e. autour de 145Ma avec le drainage et la circulation de fluides.

2. Article 1 : « Early, far-field and diffuse tectonic records in the North Aquitaine Basin (France) » (soumis au Bulletin de la Société Géologique de France)

Early, far-field and diffuse tectonics records in the North Aquitaine Basin (France)

Loïc Bouat¹, Pierre Strzeczynski¹, Régis Mourgues¹, Yannick Branquet^{2,3}, Nathan Cogné², Guillaume Barré⁴, Véronique Gardien⁵

¹ Laboratoire de Planétologie et Géodynamique, UMR6112, CNRS, Le Mans Université, France.

² Géosciences Rennes, UMR6118, CNRS Université de Rennes, France.

³ Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, UMR7237, CNRS, Université d'Orléans, France.

⁴ Département de géologie et génie géologique, Centre E4M, Université Laval, Canada.

⁵ Laboratoire de Géologie de Lyon, UMR5276, CNRS, Université Lyon 1, France.

Corresponding author: Loïc Bouat (loic.bouat@univ-lemans.fr)

Abstract

In Western Europe, the deformations related to the opening of the Bay of Biscay and the formation of the Pyrenean belt are well described in the southern part of the Aquitaine basin, but little is known about the impact of these geodynamic events towards the Northern Aquitaine Platform. In this paper, we combine field observation with Unmanned Aerial Vehicle (UAV) imagery and calcite U-Pb geochronology to determine precisely the tectonic evolution in the Vendée Coastal domain. We evidence two main tectonic events: (1) At the transition between the Late Jurassic to Early Cretaceous, WNW-ESE striking normal faults formed horsts and grabens at the onset of the opening of the Bay of Biscay. The reactivation of Variscan faults during this tectonic event is consistent with oblique extension. This event triggered ascending fluid flows that mix with basin fluids responsible for barite-pyrite-quartz mineralizations near the unconformity. (2) During the Late Cretaceous, fractures, wide-open folds, veins, and joints are consistent with the N-S shortening direction during the earliest stages of the Pyrenean compression.

In both cases, the Northern Aquitaine Platform records the early stages of the main regional tectonic events in a far-field position. In the northern Aquitaine Basin, as in many other places in Europe, the tectonic study of sedimentary platforms located far from the plate boundaries provides new constraints on the early diffuse deformation process that predate the main tectonic phases.

Keywords: Intraplate deformation / Calcite U-Pb geochronology / Northern Aquitaine Platform / Biscay Bay / Pyrenees / U.A.V. imaging

Résumé - Enregistrements tectoniques précoces, lointains et diffus dans le Nord du Bassin d'Aquitaine

Au cours des périodes du Mésozoïque et du Cénozoïque, l'Europe a connu plusieurs évènements tectoniques interprétés comme de la tectonique lointaine. Il peut s'agir d'une tectonique diffuse qui se produit au début d'un évènement tectonique majeur ou de la propagation au loin de la déformation des fronts orogéniques. En Europe de l'Ouest, les déformations liées à l'ouverture du Golfe de Gascogne et à la formation de la chaîne des Pyrénées sont bien décrites dans le sud du Bassin d'Aquitaine, là où la plate-forme Nord aquitaine reste peu étudiée. Nous avons combiné les observations de terrain, l'imagerie par drone et la datation laser U-Pb sur la calcite pour déterminer l'évolution tectonique du domaine côtier de la Vendée. Nos résultats mettent en évidence l'existence de deux évènements tectoniques majeurs depuis le début du Jurassique : (1) À la transition du Jurassique supérieur au Crétacé inférieur, des failles normales orientées ONO-ESE présentent une organisation en hosts et grabens au début de l'ouverture du Golfe de Gascogne. Leur association avec des failles décrochantes varisques réactivées est cohérente avec une organisation oblique de l'extension. Cet évènement tectonique est accompagné par la circulation d'un fluide profond. (2) Durant le Crétacé supérieur, la mise en place de fractures, de plis ouverts, de veines et de joints est cohérent avec la direction de raccourcissement N-S qui se produit au premiers stades de la compression N-S des Pyrénées.

Dans les deux cas, les premiers stades des principaux épisodes de déformation régionale ont été enregistrés par une tectonique lointaine sur la plateforme Nord aquitaine, avant la localisation de la déformation dans les rifts et dans les Pyrénées. Dans le Bassin d'Aquitaine, comme dans de nombreux endroits en Europe, l'étude tectonique des plates-formes sédimentaires situées loin des zones principales de déformation à l'échelle des plaques apporte de nouvelles contraintes sur les processus de déformations précoces et diffus antérieurs aux principales phases tectoniques.

Mots clés : Déformation intraplaque / Tectonique précoce et diffuse / Déformation lointaine / Géochronologie U-Pb sur calcite / Plateforme Nord aquitaine / Golfe de Gascogne / Pyrénées

1 Introduction

The plate tectonics theory defines lithospheric plates as rigid blocks bounded by deformable boundaries (McKenzie and Parker, 1967). However, numerous observations have evidenced intra-plate deformations, also called “far-field deformations” (e.g., Ziegler et al., 1995). Within the basin, intra-plate deformations induce burial or uplift, hydrocarbon maturation, fluid flow changes, and mineral depositions (Boiron et al., 2010; Burisch et al., 2022; Gorczyk et al., 2013; Turner and Williams, 2004).

Far-field deformations occurred in divergence and convergence contexts, and their timing relative to rifting or mountain building is variable. In the divergence context, diffuse extensions predating strain localization within rifts are highlighted by uplift, tectonic reactivation, and fracture networks formation (Huerta and Harry, 2007; Seymour et al., 2016; Szymanski et al., 2016). However, this strain focusing within rifts is sometimes counterbalanced by the activation of several décollement levels in the context of multilayered lithosphere leading the deformation to propagate far from the main thinning zone (Clerc et al., 2016; Lagabrielle et al., 2020; Dhifaoui et al., 2020). In a convergence context, intra-plate deformations occur during orogenic processes several hundred kilometers away from the mountain belt front (Jolivet et al., 2021; Lacombe & Mouthereau, 1999). They are accompanied by uplifting following lithospheric folding (Gerbault et al., 1999; Ziegler et al., 1995), tectonic reactivation (Gorczyk et al., 2013; Navabpour et al., 2017; Parizot et al., 2022), and the formation of new fault and joint networks (Duperret et al., 2012; Missenard et al., 2017). However, far-field deformation takes place sometime at the onset of convergence resulting in the inversion of pre-existing structures such as rift (Frizon de Lamotte et al., 2000) or passive margins (Leffondré et al., 2020, Strzeczynski et al., 2021;) and in the folding of the lithosphere (Cloetingh and Burov, 2011). Whatever the tectonic context, far-field deformation is always linked with vertical motion, tectonic reactivation of basement structure, and fracture network formation.

In Western Europe, two periods are particularly suitable for intra-plate tectonics: 1) the Late Jurassic to early Cretaceous, in a framework of extensional tectonics, which relates to the opening of the North Atlantic Ocean (Ziegler., 1990; Ziegler and D  z  s, 2005). In the Aquitaine Basin, deformation is concentrated on a limited area between the Celtaquitaine flexure in the north and the North Pyrenean Fault in the south (Figure 1; B.R.G.M., 1974; Jammes et al., 2009; Issautier et al., 2022; Tugend et al., 2014) suggesting that no diffuse extension is recorded. However, it has also been proposed that the early deformations were not localized and extended north of the Celtaquitaine flexure (Asti et al., 2022). 2) The period from the Late Cretaceous to Eocene, in a setting of coeval compression, related to the Pyrenees orogeny. Late Cretaceous to Eocene intra-plate deformation is particularly well described in Iberia (De Ruig et al., 1990), in the Paris Basin (Blaise et al., 2022; Lacombe and Obert, 2000; Lacombe

et al., 1990), southern England (Duperret et al., 2012; Parrish et al., 2018) and the North sea and Central Europe (Dielforder et al., 2019; Evans et al., 2003).

The North Aquitaine Platform is located along the western coast of France, at 100 and 300km north of the Bay of Biscay and Pyrenees front, respectively (Figure 1). Here, geophysical investigations point to the absence of large-scale deformation, such as rifts or inverted structures (Bois et al., 1997; Jammes et al., 2009). However, at the outcrop scale, several deformation phases have been described, but no consensus exist: For some authors (Burbaud-Vergneaud, 1987; Bouton et al., 2007), no tectonic events occurred during the Mesozoic and at least six deformation episodes take place during the Cenozoic. Their timings are only constrained by the analogy of the stress direction with the peri-alpine domain (Bergerat, 1985). For others (Cathelineau et al., 2012, Strzeczynski et al., 2020), normal faults crossing the first Mesozoic sedimentary formation are associated with fluid circulation and mineral deposition. Here, the timing of faulting is indirectly constrained by the datation of the basement alteration and adularization, in a possible relationship with fluid circulation and mineral deposition (Cathelineau et al., 2012). No direct time constraints are available on the Mesozoic to Present tectonic event of the North Aquitaine Platform. No studies encompass the relationship between brittle deformation in the basement units and the sedimentary cover.

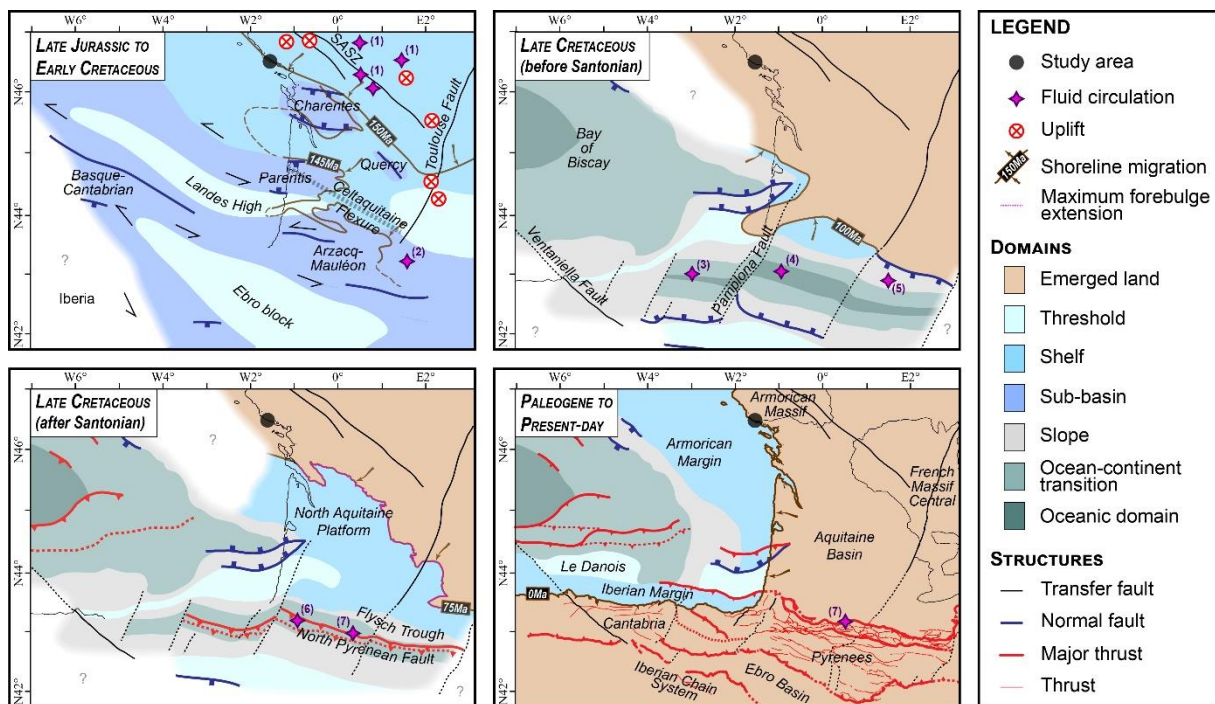


Figure 1: Iberian-European plate boundary reconstitution from Jurassic-Cretaceous transition through present-day (spatial and temporal restoration map modified from Tugend et al. (2015) with data from Asti et al. (2022), Biteau et al. (2006) and Thomas et al. (1996); fluid circulation reports from (1) Cathelineau et al. (2012); (2) Munoz et al. (2016); (3) DeFelipe et al. (2017); (4) Corre et al. (2018), Incerpi et al. (2020), Salardon et al. (2017); (5) Boutin et al. (2016), Quesnel et al. (2019); (6) Salardon et al. (2017); (7) Barré et al. (2021); uplift movement from thermochronology studies of Barbarand et al. (2020) and François et al., (2020); maximum fore bulge extension from Angrand et al. (2018)). S.A.S.Z.: South Armorican Shear Zone.

The following paper provides new structural and time constraints on North Aquitaine Platform to constrain far-field tectonics in this area and better understand how this can modify the fluid pathways and impact mineral deposition. We especially focused on the criteria characterizing the far-field deformation without a large-scale structure, such as tectonic reactivation of basement structure and fracture network formation. We conducted a geological study across the unconformity that separates the Armorican basement and the Aquitaine Basin. The exceptional outcrop conditions of the Vendée coast allow us to perform a structural survey based on detailed maps assisted by Unmanned Aerial Vehicle (UAV). In addition, we provide new time constraint on the syn-kinematic mineral by direct dating of calcite filling fractures using Laser ablation ICP-MS U-Pb geochronology. Then, we discuss the relationships between outcrop scale deformations and the main tectonic events of the Aquitaine basin, such as the Bay of Biscay opening and the Pyrenean orogeny.

2 Geological setting

The Mesozoic North Aquitaine Platform emplaced over the Armorican basement that well recorded the latest stage of the Variscan evolution (Ballèvre et al., 2009; Cagnard et al., 2004; Gapais et al., 2015; Goujou et al., 1994). The latter is characterized by HT-LP metamorphism in a WNW-ESE extension context (Cagnard et al., 2004; Goujou et al., 1994; Iglésias and Brun, 1976) and that has been dated further north at ca. 320 Ma (Augier et al., 2015; Turrillot et al., 2011). The Armorican basement consists of migmatitic gneiss at the Anse aux Moines, kyanite and sillimanite bearing gneiss that is intruded by aplite-pegmatitic dikes in Cayola Bay and kyanite micaschists in Mine des Sardes and Anse de Saint-Nicolas (Figure 2). Such a distribution of metamorphic rocks is consistent with a decrease of Barrovian-type metamorphism from the N.W. to the S.E., as proposed by Goujou et al. (1994). Ductile structures associated with this metamorphism gradually evolve into brittle structures such as N-S normal faults and a large shear zone at ca. 300 Ma (Turrillot et al. 2011).

Erosion and peneplanation occurring during the late Paleozoic to Triassic periods are responsible for the continued exhumation of the basement rocks. At the end of the Jurassic, the Armorican basement from Vendée was buried under a thick layer (~1 km) of platform sediments, causing a maximum temperature rise of 60°C at the bottom of the basin (François et al., 2020).

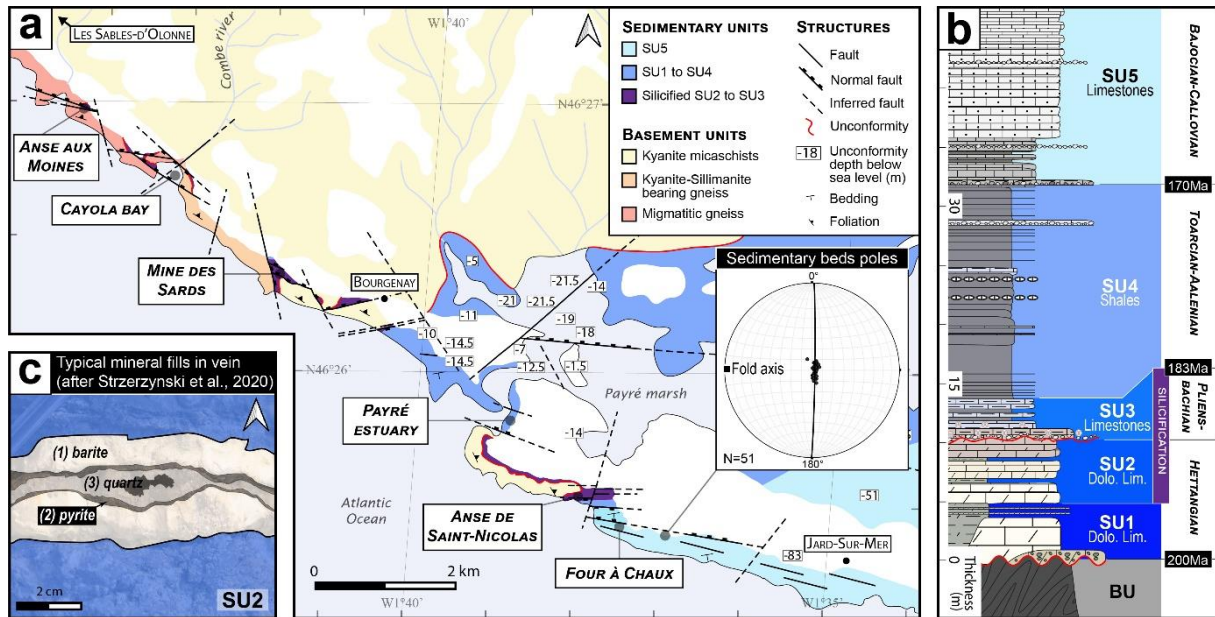


Figure 2: (a) Geological map of the Vendée coastal domain modified after Ters and Gabilly (1986) based on field observations with close attention on faults shifting the unconformity and unconformity depth (B.S.L.: Below Sea Level) compiled after B.R.G.M. database (B.S.S., n.d.). (b) Simplified geological log from Strzeczynski et al. (2020). Dolo. Lim.: Dolomitic limestones (c) Pattern of vein paragenesis after Strzeczynski et al. (2020).

Fluid flows, inducing authigenic minerals precipitation near faults and along sedimentary strata, occurred during the Jurassic - Cretaceous transition as attested by $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and K-Ar dating on adularia and clays (illite, smectite, and kaolinite) of Cathelineau et al. (2012), in an N-S extensional setting (Strzeczynski et al., 2020). The numerous normal faults of the Aquitaine Mesozoic units are successively filled by barite, pyrite, quartz, or calcite (Figure 2c; Strzeczynski et al., 2020). Fluids responsible for mineral deposition have variable temperatures and salinities, suggesting different fluid sources from secondary brines such as the basin and sea water mixed with rising warm water (Cathelineau et al., 2012). The latter is particularly important along the Vendée coast north of the Aquitaine basin, as evidenced by the high fluid temperatures (Cathelineau et al., 2012).

These fluid circulations and the associated tectonic event coincide with a major marine regression that induces the emersion of the North Aquitaine Platform in the lower Cretaceous (Figure 1; Biteau et al., 2006; B.R.G.M., 1974; Curnelle and Dubois, 1986). At that time, the Variscan basement rocks begin to exhume due to the erosion of the Aquitaine Basin sedimentary cover (François et al., 2020). Exhumation is relatively fast as the basement rocks have been near the surface since Cretaceous times (François et al., 2020). Cenozoic structures have been dated by the relationship between continental deposits and regional tectonic (Burbaud-Vergneaud, 1987; Bouton et al., 2007). It attests to (i) N-S shortening in the Eocene, consistent with Pyrenean orogeny, (ii) an NNE-SSW extension in the Oligocene, compatible with the European Cenozoic rift system (Ziegler and Dèzes, 2005), followed by (iii) an E-W shortening in the Miocene and (iv) an NW-SE shortening from the Pliocene to the present day, which may relate to the Alpine orogeny (Bergerat, 1987).

3 Methods

Our approach is based on three main steps: 1) structural characterization. Thanks to excellent outcrop conditions on the rocky coastal plateau, we propose detailed structural maps constrained by UAV imagery coupled with orientation and length measurements of the structure. 2) relative chronology based on cross-sectional relationships of structural maps, and 3) absolute dating of authigenic minerals.

3.1. Structure characterization

The study focuses on fractures, a group of structures encompassing joints and faults (Peacock et al., 2016). Joints are characterized by opening from either side of the fracture (rupture mode I), and faults are associated with movement in the same direction as the fracture (rupture mode II) (Pollard and Aydin, 1988). Fractures can be filled by minerals that form veins and slickensides in the case of mode I openings and mode II slips, respectively (Bons et al., 2012).

We systematically measured the structure' strike, dip, and dip direction in the field with a compass and reported mineral fills (G.P.S. coordinates and sampling).

3.2. UAV imagery

UAV imagery was deployed in all areas on the tidal rocky shelf. The UAV is a DJI Phantom 4 equipped with a 12 Mpixels camera. Picture acquisition was made at an altitude of 70 m. Then, photographs were merged into four high-resolution orthomosaics. The spatial resolution is 30x30 mm/pixel.

We provide a high-resolution geological map of the tidal rocky shelf by manually digitizing fractures and remarkable levels under the G.I.S. environment (QGIS 3.16 software). We selected fractures at least 10m long for better clarity on high-resolution geological maps. Indeed, shorter fractures could be the response to rearrangement with little deviation due to a small-scale stress field. Strike and length were calculated from fractures traces in Q.G.I.S., and length-weighted rose diagrams were produced by multiplying the number of each fracture measurement by its length (for example, an N90° striking fracture of 3m long is considered as "N90; N90; N90" in the rose diagram). Length-weighted rose diagrams were displayed with GeoRose 0.5.1 software.

3.3 Relative chronology

The relative chronology between fractures is based on three topological relationships (Figure 3; Sanderson and Nixon, 2015): isolated, intersecting, and abutting fracture terminations. Isolated fracture terminations, with an "I" geometry and "X" shape intersection without mineral fillings, don't allow a precise relative chronology to be obtained. If the fractures have an "X" shape intersection that could form under the same stress field and for faults opposite shear senses, in that case, they are considered synchronous as conjugated fractures (Anderson, 1951; Daubrée, 1878; cited by Dennis, 1967).

Abutment geometry refers to a “T” shape geometry with one fracture stopping against another, meaning it terminates against a pre-existing fracture (Sanderson and Nixon, 2015).

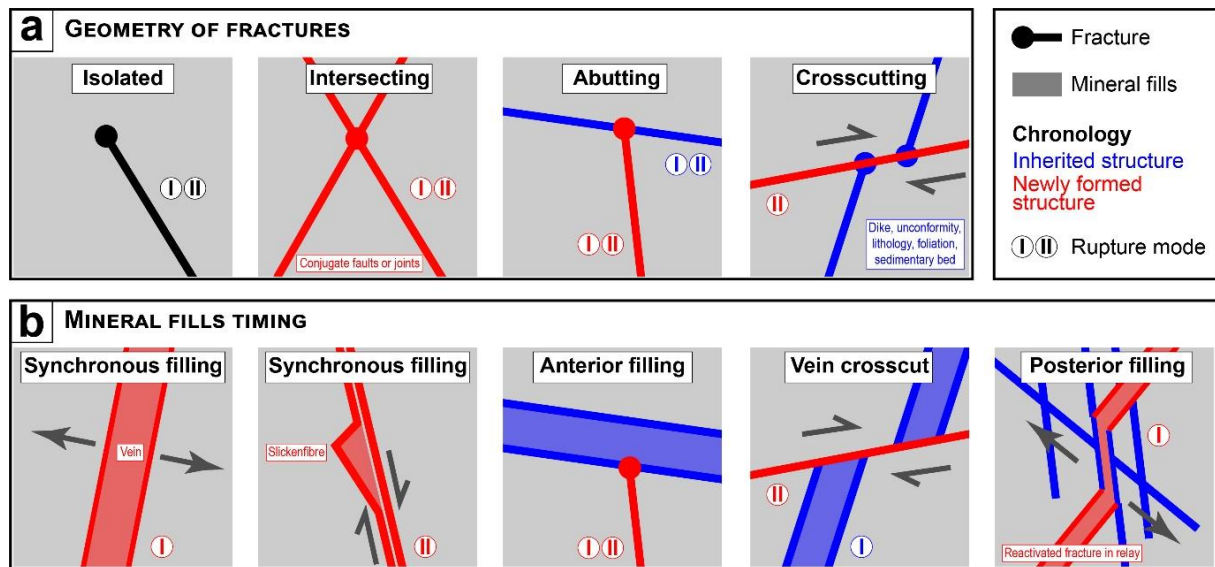


Figure 3: Relative chronology of structure and mineral fills (after Bons et al. (2012), Sanderson and Nixon (2015), and Peacock et al. (2016)). (a) The geometry of fractures and their chronology with their rupture mode. (b) Mineral fills timing concerning fractures depending on their rupture mode.

Mineral precipitation could be synchronous, anterior, or posterior to the fractures (Figure 3). Synchronous mineral fills joints, veins, and slickenfibres on fault planes (Bons et al., 2012). Except for slickenfibres, other observations, such as the mineral texture and microstructure, help to decipher the synchronicity of the mineral filling. If the duration between fault activity and mineral precipitation is smaller than the dating uncertainties, they are interpreted as synchronous (Roberts and Holdsworth, 2022). Anterior mineral fillings in a new fracture are interpretable with an abutment or crosscutting geometry on the anterior mineral filling. The late mineral filling requires additional chronological evidence, such as a crosscutting relationship with other geological features, to be distinguished from synchronous mineral fillings. In all cases, inherited fractures that reopen by forming veins do not open in type I mode and have an oblique component (Figure 3). They act as a relay structure between newly formed veins (Virgo et al. 2014) unless there is a separate tectonic event with the same stress field, which is unlikely.

3.4. Calcite U-Pb geochronology

We selected calcite samples from veins with a clear orientation and chronology. The selected calcite samples comprise rhombohedral blocky crystals 0.5 to 3 cm wide.

Individual calcite crystals from the three samples were hand-picked and polished in an epoxy mount. They were imaged using cold cathodoluminescence, and no zoning was observed. U-Pb analyses on calcite were performed at the Plateforme GeOHeLiS, Géosciences Rennes (Université de Rennes) using an ESI NWR193UC Excimer laser coupled to an Agilent 7700x, Q-ICP-MS equipped with a dual pumping

system to enhance sensitivity. Ablation spots of 100 μm diameter with a repetition rate of 10 Hz and a fluence of 6 J/cm^2 were used. The general protocol follows the one in Coltat et al. (2019) and is fully described in the Supplementary data (annexe) with the instrumental condition table. WC1 (Roberts et al., 2017) is the primary reference material. Data reduction was performed with Lolite v4 software (Paton et al., 2011) using U-Pb VizualAge UComPbine D.R.S. (Chew et al., 2014). Sample age calculations and Tera-Wasserburg diagrams were made using IsoplotR (Vermeesch, 2018). All uncertainties are quoted at the 2σ level. Propagation of excess scatter on primary R.M. is propagated to individual ratio measurements. Systematic uncertainty on the ratios of primary R.M. and decay constants uncertainties are propagated to the final age calculation. Propagation is made by quadratic addition following Horstwood et al. (2016).

4. Results

The field observations assisted by UAV imaging of the different lithologies and the brittle structure are obtained on six outcrops along the Vendée Coast from northwest to southeast (Figure 2) as follows: the Anse aux Moines (Figure 4), the Cayola Bay (Figure 5), the Mine des Sardes (Figure 6), the Payré Estuary (Figure 7), the Anse de Saint-Nicolas (Figure 8) and Four à Chaux (Figure 9).

4.1. Lithologies

4.1.1 Basement unit

The basement unit (B.U.) has been studied in detail at four sites from west to East: Anse aux Moines, Cayola Bay, Mine des Sardes, and Anse de Saint-Nicolas (Figure 2a). Each site has a similar pattern corresponding to a tidal rocky shelf of several tens of meters wide separated from a 10 to 15 meters high coastal cliff by a more or less-developed beach, such as the cliff of the Anse aux Moines (Figure 4). In each site, the basement unit occupies the tidal rocky shelf, and the unconformity separating the basement unit and the sedimentary cover can be observed along the coastal cliff in many places. Horizontal and panoramic orthoimages obtained by UAV (Figures 5a, 6c, and 8b and in Annexe) provide practical support for G.I.S. tectonic structure mapping and field observation localization (Figures 5, 6, 8).

In the B.U., the gneissic foliation is synchronous with metamorphism (Goujou et al., 1994) and magmatic intrusion (Cagnard et al., 2004). The foliation strikes between $\text{N}90^\circ$ and $\text{N}110^\circ$ and plunges to the N with an angle between 40° and 60° at the Anse aux Moines (Figures 2a and 4), Cayola Bay (Figure 5), the Mine des Sardes (Figure 6) and turns to $\text{N}160\text{-}50^\circ\text{E}$ at the Anse de Saint-Nicolas (Figure 8). In Cayola Bay, dikes are more or less transposed into the foliation (Figure 5a-b).

4.1.2. Sedimentary units

We divided the Aquitaine Basin series into five sedimentary units called SU1, SU2, SU3, SU4, and SU5 (Figure 2b) based on the sediment's age and lithologies and, thus, different mechanical behavior. The shallow dip (10°) of the bedding to the N or the S defines several large open folds offering good outcrop conditions on the plateau in each unit (Figure 2a).

SU1 and SU2 have been dated from the Hettangian age on paleontological contents (Bouton, 2004; Goujou et al., 1994; Granier et al., 2015). They can be observed along the coastal cliffs of each site and on the part of the tidal rocky shelf in the Anse aux Moines, Cayola Bay, the Mine des Sardes, and the Anse de Saint Nicolas (Figures 4, 5, 6, and 8). SU1 lies directly on the B.U. (Figure 4a, 5d-e, 6a-b, and 8a). It consists of a 1 to 4 m thick grey clay-rich unit intercalated with layers of yellow dolomitic limestones (Figure 4a, 5d-e, and 6b) except at the Anse de Saint-Nicolas area where it is replaced by a 20 cm thick conglomerate bed (Figure 8a; Goujou et al., 1994).

The SU2 consists of a layer of dolomitic limestones 5 to 10 m thick with bed thickness ranging from 5 to 30 cm (Figure 4a, 5d-e, and 6b). In this unit, karsts are abundant in some places, especially at the Mine des Sardes and the Anse de Saint-Nicolas, filled with barite and quartz (Figure 6g-h). Karst shapes are mostly lenticular (Figure 6g), parallel to the bedding with elongated WNW-ESE-tubular shapes. Silicification of SU2 limestones is very common in the Anse aux Moines, the Mine des Sardes, and the Anse de Saint-Nicolas (Figure 4a, 5d-e, 6a, and 8a). In Cayola Bay (Figure 5d-e), silicification only develops around faults crosscutting the BU/SU1 unconformity.

The SU3 is dated to the Plienbachian (Fauré and Bohain, 2017). The hardground at the top of SU2, the pebbles layer at the base of SU3, and the absence of Early Sinemurian fauna have been interpreted as evidence of emersion of the area between the Late Hettangian and Early Sinemurian (Fauré and Bohain, 2017). SU3 is visible on the coastal cliffs of the Mine des Sardes and the Payré estuary (Figures 7a and 10c) and has been mapped on the tidal rocky shelf of the Anse de Saint-Nicolas (Figure 8b). It consists of limestones with abundant *Pecten* and *Belemnite* fossils alternating with a shale-rich layer. Similarly to SU2, SU3 is silicified in places such as the Mine des Sardes.

The SU4 has been dated from the Toarcian to the Aalenian using paleontological contents (See reference in Goujou et al., 1994). It is observed at the Anse de Saint-Nicolas coastal cliff (Figure 8b) and, depending on the amount of sand and the tide, at the foot of the beach between the Anse de Saint-Nicolas and the Four à Chaux (Figure 9a). It consists of a 20 m thick succession of blue shale and rare limestones that forms an impermeable layer on the scale of the northern Aquitaine Basin (Cathelineau et al., 2012).

Based on paleontological contents, the SU5 has been dated from the Bajocian to the Callovian (Goujou et al., 1994, and references therein). It outcrops at Four à Chaux and extends several kilometers to the

East. It is a 100 m thick unit. It comprises white limestone beds 10 to 50 cm thick alternating with centimetric marl layers (Figure 9d).

4.2. Brittle structure of the Vendée coastal domain

In the field, we observed fractures with sometimes mineral filling (veins) and faults with offset up to 10m from the B.U. to SU5. Slickensides are preserved in SU2 and SU5, giving the offset's orientation, but alteration (argillization and silicification) has erased them in B.U., making this measurement impossible. We estimate movement mainly by considering remarkable markers offsets such as dike, unconformity, lithological contacts, quartz lenses, and sedimentary beds.

4.2.1. Anse aux Moines outcrop

The westernmost outcrop is located at the Anse aux Moines (Figures 2a and 4). It consists of a 150 m-long coastal cliff-oriented NNW-SSE. Here, the tidal rocky shelf is rarely visible at low tide, and a thick pebble beach limits observation of the cliff (Figure 4). The outcrop consists of SU1 and SU2 rocks bounded north and south by the migmatitic gneisses forming the B.U. To the north, the B.U. is covered by SU1 and SU2 (Figure 4a). The contact between the B.U. and the SU1 and SU2 bedding are parallel and inclined together to the south, suggesting that the unconformity outcrops here (Figure 4a-d). The contact between B.U. and SU1 is steeper to the south and underlined by an N116-69°NNE normal fault plane (Figure 4a). The fault zone is underlined by a 4 m thick fault gouge zone and strongly deformed SU1 beds (Figure 4a-c). Silicification is well-developed, especially within the SU2 and the fault gouge breccias. Quartz also fills a 50 cm thick vein striking parallel to the fault (Figure 4b). The structural pattern is consistent with a half-graben structure bounded by a north-dipping fault and tilted toward the south.

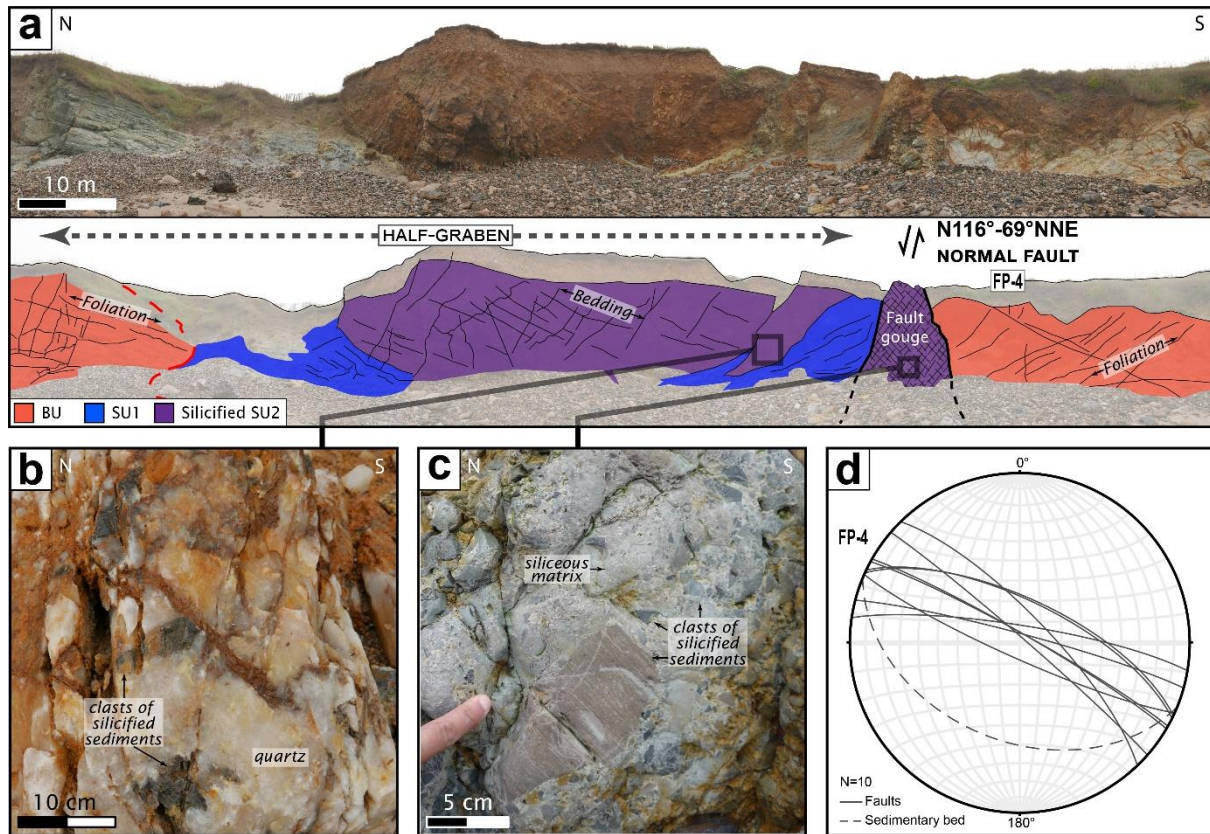


Figure 4: Anse aux Moines coastal cliff. (a) Composite picture and structural interpretation of the coastal cliff limited to the south by a normal fault that shifts the unconformity and tilts SU1 and SU2 beddings to the south. (b) Picture of brecciated quartz veins containing silicified clasts. (c) Picture of the fault gouges with heterogeneous silicified clasts in the siliceous matrix. (d) Stereographic projection of bedding and faults orientation. See Table 1 for brittle structure' nomenclature.

4.2.2. Cayola Bay outcrop

Cayola Bay is located at the estuary of the Combe River (Figure 2a). It is a triangular-shaped bay bounded by two 500-m-long coastal cliffs. The one situated west is striking NNE-SSW, and the other, NW-SE. B.U.'s tidal rocky shelf is present primarily on either side of the bay, and rocks from the SU1 and SU2 are visible on the coastal cliff. We focused here on the eastern part of the bay, where the unconformity is more visible.

On Cayola Bay (Figure 5), we measured three populations of oriented brittle structure: N160° to N-S, N30° to N50° and N110° to N130° respectively. The N110-130° fault population is the only one to displace the unconformity suggesting an activity post-dating the Hettangian (Figure 5d-e). In contrast, faults oriented N160° to N-S and N30° to N50° are sealed by the unconformity, suggesting a pre-Hettangian activity (Figure 5d-e).

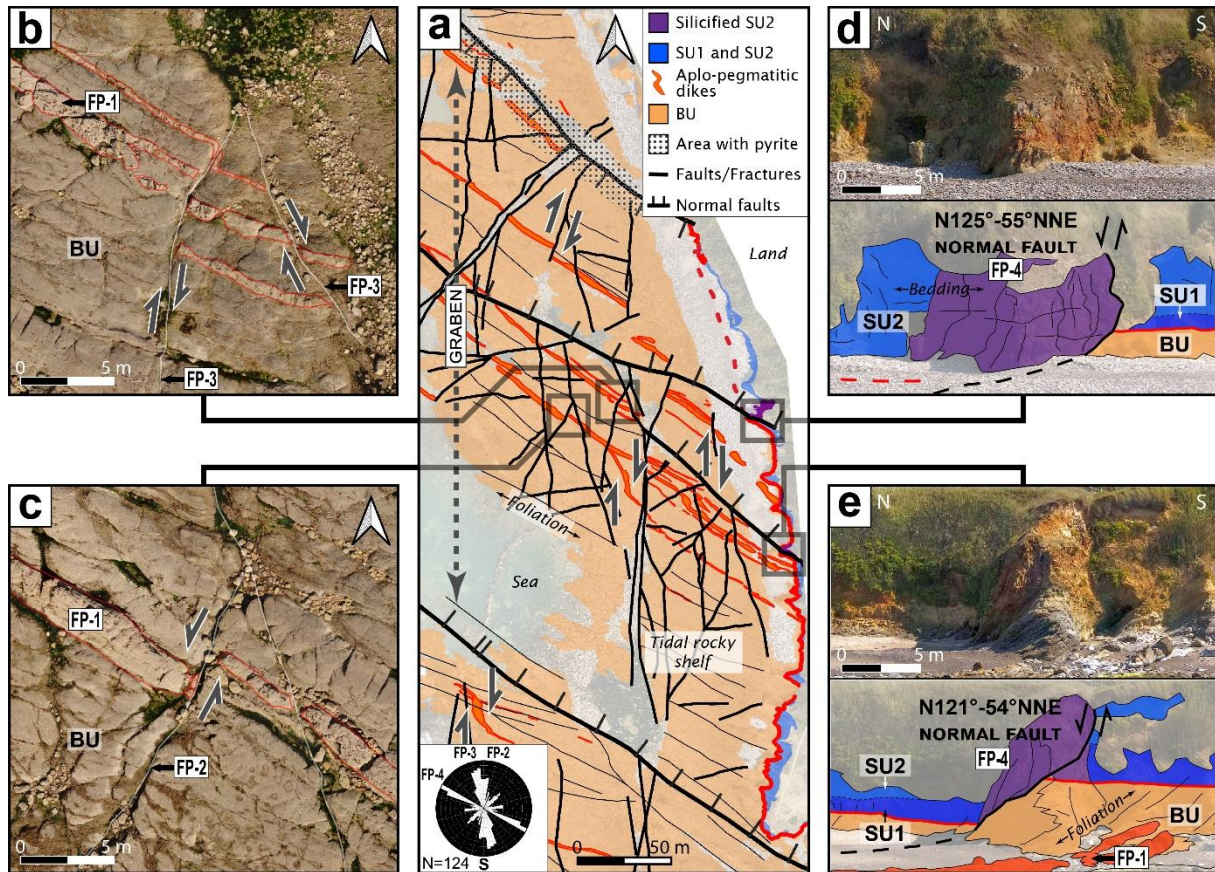


Figure 5: Cayola Bay outcrop. (a) Interpreted UAV orthoimage of the S.E. side of the NW-SE oriented Cayola bay graben with fault motions reported and weighted rose diagram. (b) Orthoimage extract showing dextral ductile-brittle deformation of the aplo-pegmatitic dike (underlined in red) by NNW-SSE to N-S faults on the rocky shelf. (c) UAV Orthoimage extracts showing a sinistral deformation of the dike by NNE-SSW faults. (d) and (e) coastal cliff picture and interpretation of the normal faults shifting the unconformity and associated silicification of the cover. See Table 1 for brittle structure nomenclature.

Aplo-pegmatitic dikes injected into the B.U. allow us to estimate the apparent offset of the faults. N160° to N-S striking faults cut aplo-pegmatitic dikes with an apparent dextral offset (Figure 5a-b). At several locations, their orientation continuously evolves from an NW-SE to an N-S strike with the same sense of shearing (Figure 5a-b). This suggests that N160° to N-S oriented faults may have been active during the dike emplacement. N30° to N50° striking faults cut aplo-pegmatitic dikes with apparent sinistral offsets (Figure 5c). Together, the N160° to N-S striking faults and the N30° to N50° striking faults may have been active simultaneously as conjugated faults.

Three major N110° to N130° striking faults were mapped on the tidal flat and the coastal cliff (Figure 5a-d-e). No dike offsets were observed because these faults strike in the same direction as metamorphic foliation and aplo-pegmatitic dikes (Figure 5a-e). However, in the coastal cliff, the unconformity is crosscut by these three faults with normal motion (Figure 5d-e). Around N110° to N130° striking normal faults, SU2 limestones are locally silicified over a width of 1 to 3 m (Figure 5d-e). In the B.U., the northernmost fault is filled with pyrite mixed with host rocks (Figure 5a). The opposite dipping of N110°

to N130° striking normal faults toward Cayola Bay delineates a graben where the unconformity is lowered by 5 to 10 m (Figure 5a).

4.2.3. Mine des Sardis outcrop

The Mine des Sardis is located between Cayola Bay and Bourgenay (Figure 2a). It is a large area where B.U. is observed on the tidal rocky shelf, and SU1 and SU2 are primarily visible on the coastal cliff (Figure 2a). Unfortunately, the unconformity is rarely visible as it is covered by beach pebble deposits.

The area's western boundary consists of an N160° and vertical fault that cuts SU1 to SU3 and uplifts B.U. (Figure 2a). Here, we estimate a vertical offset of 5 to 10 m high because the uppermost SU3 is in direct contact with B.U. The latter changes from kyanite micaschists to the East of the fault to kyanite-sillimanite gneisses to the west. Such a change suggests that either the vertical offset was underestimated or the fault developed on a pre-existing contact (Figure 2a). To the East, the B.U. is progressively covered by sedimentary units and disappears on the east side of Bourgenay (Figure 2a).

The orthoimage in Figure 6 is located around 500 m east of the Mine des Sardis (Figure 2a) in an area where the unconformity is well exposed. Here on the tidal rock platform, we measured four populations of brittle structure according to their orientations: N-S, N40° to N60°, N110° to N130°, and N140° to N160°. On the coastal cliff, the main N110° to N130° striking fault (oriented N118°-73°ENE) cuts the unconformity, SU1 and SU2 (Figure 6a-c) and therefore is active after the Hettangian. The activity of the N-S, N40 to N60 striking fault population predates the Hettangian as they are always sealed by the unconformity (Figure 6b). The relationship between the N140° to N160° striking fault population and the sedimentary units (SU1 and SU2) is more controversial as most of the structures are sealed by the unconformity (Figure 6b) except one fault (oriented N151°-57°ENE) that produces a 1 m offset (Figure 6a-c).

The N-S faults are vertical or dip mainly to the East, and their movement is not constrained because of bad outcropping conditions (Figure 6b-c). The N40° to N60° and N140° to N160° striking faults are left and right lateral strike-slip faults, as evidenced by the offset of the foliation and the quartz lenses (Figure 6d-e). They form an "X" shaped intersection compatible with conjugated fault abutting on N-S faults (Figure 6f). All these faults are sealed by the unconformity (Figure 6b) except one fault oriented N140° to N160° that cuts the unconformity (Figure 6a-c).

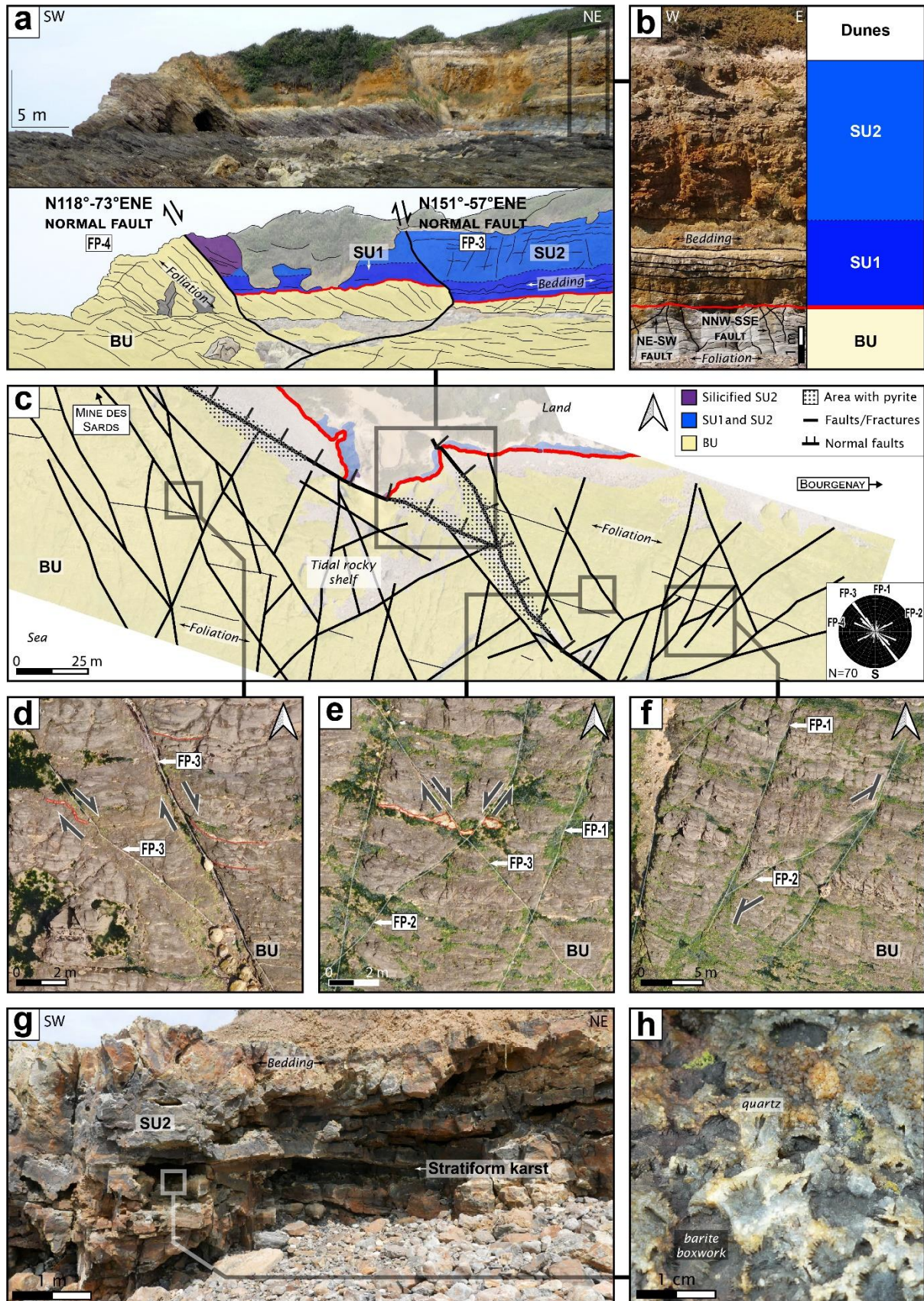


Figure 6: Mine des Sardes outcrops. (a) Picture of two normal faults spreading in the cliff, shifting the unconformity. (b) Picture of the cliff showing B.U. to SU2 and the non-spreading of NE-SW and NNW-SSE faults from B.U. above the unconformity. (c) Interpreted orthoimage of the rocky shelf with weighted rose diagram. (d) Orthoimage extract showing a dextral brittle deformation of the foliation (underlined in red) by WNW-ESE faults in B.U. (e) Orthoimage extract showing conjugate faults

shifting a syn-foliation quartz dike (underlined in red). (f) Orthoimage extract showing a NE-SW fracture abutting on NNE-SSW faults. (g) and (h) pictures of stratiform karsts from the Mine des Sardes in the silicified SU2 with barite and quartz mineralization on the karst walls. See Table 1 for brittle structure nomenclature.

A main N110° to N130° striking fault can be followed at the foot of the pebble beach and on both sides of a little cape (Figure 6a-c). Here, the 3-4 m high unconformity offset is consistent with a normal motion. In SU2, pervasive silicification follows the normal fault planes and, in some places, propagates horizontally into the inter-stratum spaces. To the East, this normal fault abuts the N140° to N160° normal fault that cuts the unconformity (Figure 6a-c). Despite their different orientations, both of these normal faults are filled by pyrite (Figure 6c). This N140° to N160° normal fault could have been reactivated at the same time as the N110° to N130° faults.

4.2.4. Payré Estuary outcrop

The Payré Estuary is a 250 m-long cliff area where SU2 and SU3 outcrop (Figures 2a and 7a).

SU2 and SU3 are cut by a network of minor normal faults showing an offset of up to 10 cm (Figure 7a). Besides, vertical E-W fractures (Figure 7c) are filled with barite and calcite abutting on the previous normal fault network (Figure 7a). At the fracture scale, the calcite veins crosscut the barite vein (Figure 7b). A Last calcite mineralization stage is locally observed in the coating (concretionary habit) both in the fractures and the interbeds.

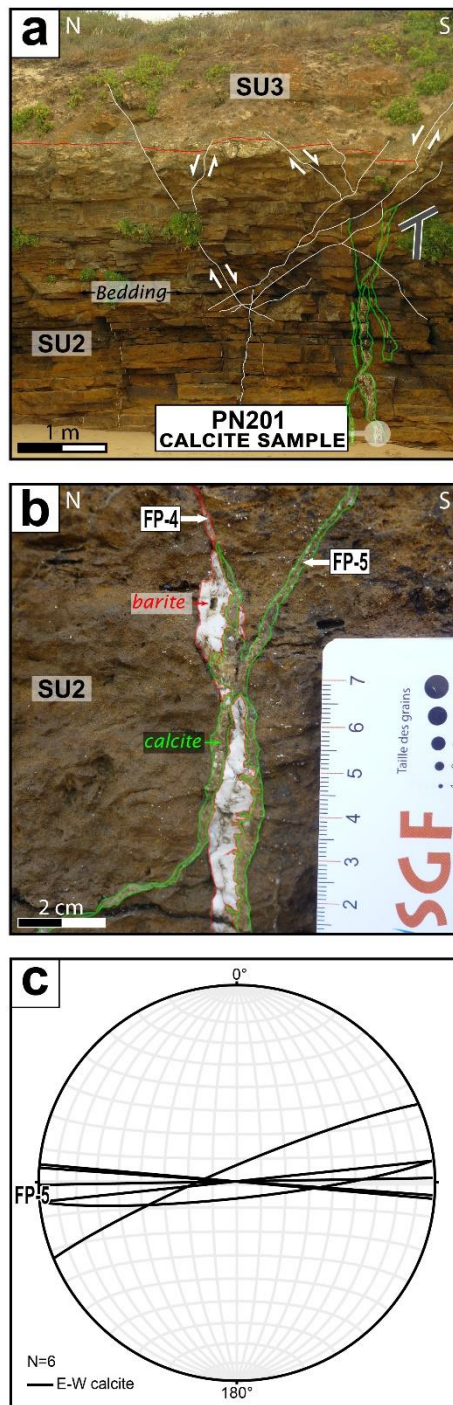


Figure 7: Payré Estuary outcrop. (a) Picture of the cliff showing the erosive surface between SU2 and SU3, and barite-calcite-filled fractures that abut on normal faults. (b) Close up in SU2 of “teeth” shape calcite in vein crosscutting a barite-vein (underlined in red). (c) Stereographic projection of structure measured (bold black lines correspond to E-W “teeth” shape calcite-veins). See Table 1 for brittle structure nomenclature.

4.2.5. Anse de Saint-Nicolas outcrop

The Anse de Saint-Nicolas is a large area where unconformity can be followed in the middle of the coastal cliff over a distance of 1.5 km (Figure 2a). The mapped zone is located at the eastern boundary of the cliff where B.U. and SU2 to SU3 are observed on the tidal rocky shelf (Figure 8b). In the following section, we described the structure within the B.U. and those in SU2 to SU3.

The B.U. outcrops on the western half of the map (Figure 8a-b). The foliation of the B.U. is striking N135° to N0° and dips to the East. In the field, we measured two populations of faults: 1) a west-dipping, N160°-trending normal faults spaced 20 to 50 cm apart (Figure 8a) and 2) N40° to N60°-trending vertical left-lateral strike-slip faults (Figure 8h). Both populations are sealed by the unconformity (Figure 8a) and predate the Hettangian. The N40° to N60° striking faults are less numerous and locally form deformation corridors where pyrite is abundant (Figure 8b). The orthoimage reveals N90° to N110° striking faults parallel to the coastal cliff (Figure 8a-b). They abut on N40° to N60° striking faults (Figure 8c) and are locally filled with barite, pyrite, and quartz (Figure 8f).

SU2 and SU3 outcrop on the eastern half of the map (Figure 8a-b) in this area, the structural pattern is dominated mainly by N90° to N110° striking fractures consisting of faults, veins, and joints (Figure 8b). The fault offsets are consistent with a normal motion and coherent with a vertical slickenside on a fault plane (Figure 8e). The N90° to N110° striking veins are filled mainly with barite, pyrite (Figure 8g), and occasionally with quartz (Figure 2a). Geodic barites are abundant in the E-W corridors (Figure 8b-d-g). The unconformity is visible on the coastal cliff and in most distal parts of the rocky tidal shelf, where a 500 m-long outcrop of silicified SU2 is preserved (Figure 8b). As at the Anse aux Moines, Cayola Bay, and the Mine des Sardes (Figures 4, 5, and 6), silicification of SU2 develops over a few meters around N90° to N110° striking normal faults, potentially increasing SU2's resistance to erosion.

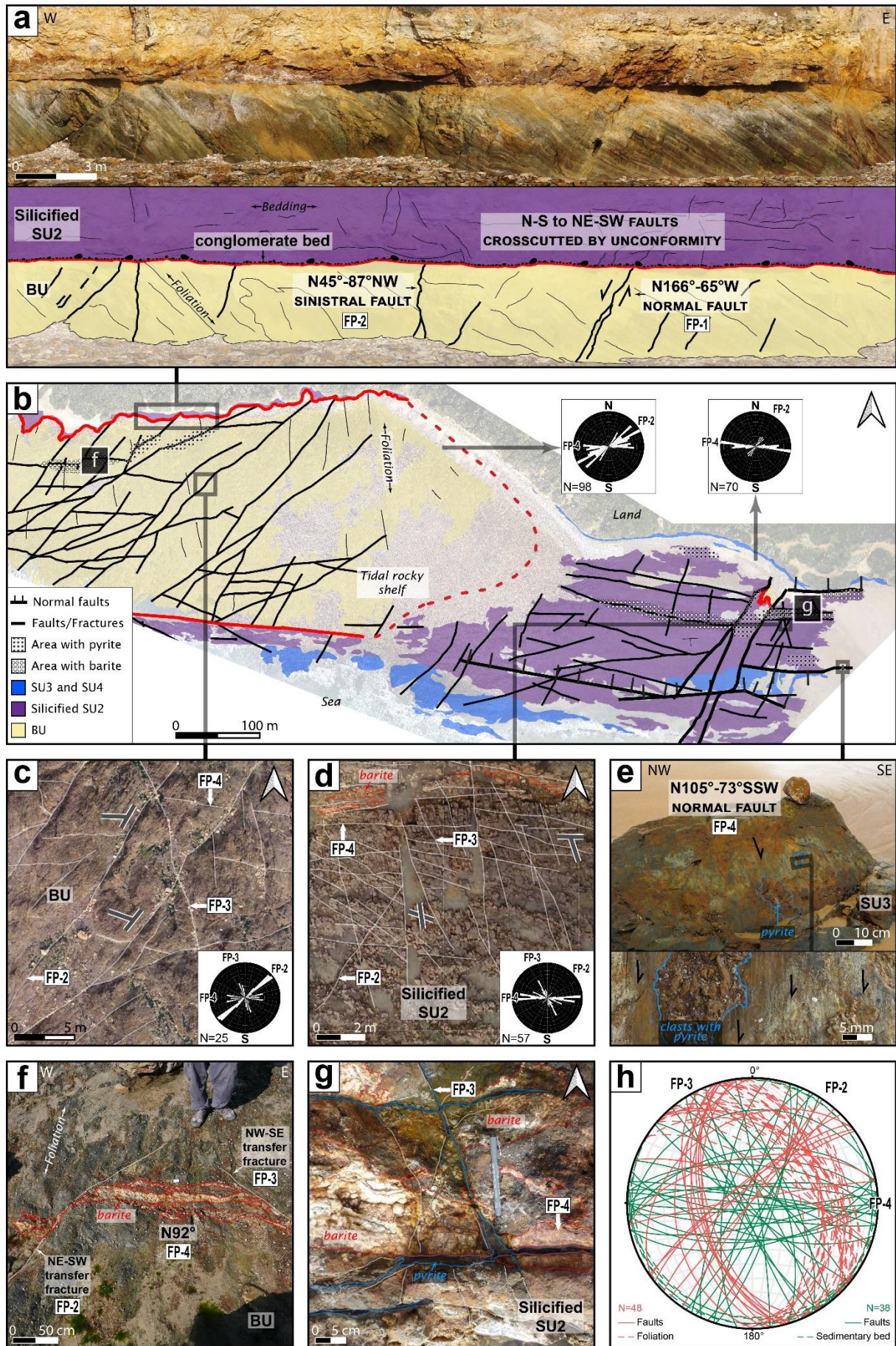


Figure 8: Anse de Saint-Nicolas outcrop. (a) Picture of the cliff on the west side of the Anse de Saint-Nicolas showing B.U. covered

by SU2 and NW-SE sinistral faults and N-S normal fault hosted in the B.U. crosscut by the unconformity. (b) Interpreted orthoimage of the rocky shelf made of B.U. to SU4 with weighted rose diagrams. SU2 hosts WNW-ESE normal faults and NE-SW brecciated structure with pyrite. (c) Orthoimage extract showing WNW-ESE fractures abutting on NE-SW faults in B.U. with weighted rose diagrams. (d) Orthoimage extract showing N-S fractures abutting on and crosscutting WNW-ESE fractures locally filled by barite with weighted rose diagrams. (e) Picture of a fault mirror of a WNW-ESE normal fault with a pyrite patch and a zoom with vertical slickenside. (f) View of a barite vein in B.U. (g) Picture of barite filling E-W fractures in veins and geodes crosscut by E-W and NNW-SSE pyrite vein. (h) Stereographic projection of structure measured in B.U. (red lines) and SU2 (green lines). See Table 1 for brittle structure nomenclature.

In SU2 and SU3, two further populations of smaller fractures striking from N30° to N50° and N150° to N170° (Figure 8b-d-g-h). As no offsets of the sedimentary beddings are observed here, this suggests a type I rupture mode (i.e., joints). These smaller fractures are locally filled with pyrite, while barite is always absent (Figure 8g). No structure striking between N150° and N170° are visible at the map scale, but they do appear at high resolution (Figure 8d-g). In many locations, abutment relationships indicate that N150° and N170° striking joints post-dates N90° to N110° striking fractures (Figure 8d-g). The N30° to N50° striking fracture population is well expressed at the map scale, where it forms a linear corridor with abundant pyrite embedding angular clasts but with no visible motion (Figure 8b). However, the geometric relationship between this corridor and the N90° to N110° striking faults remains unclear. At high resolution, the “X” shape geometry of the N150° to N170° striking joints and the N30° to N50° striking joints (Figure 8d-g) suggests that they act as conjugated joints.

4.2.6. Four à Chaux outcrop

Four à Chaux is located east of Anse de Saint-Nicolas (Figure 2a), where SU4 and especially SU5 are observed on the tidal rocky shelf and the coastal cliff (Figure 9a-d). A major fault described by Ters and Gabilly (1986) draws SU5 down to the level of SU4 in the north-western part of the mapped area.

Field measurements (Figure 9c) and the ortho-image in Figure 9a-b highlight three fracture populations oriented respectively: N100° to N120°, N40° to N60° and N160° to N-S°. Fractures oriented N100° to N120° are the longest structure with local barite and calcite fillings (Figure 9a-e). On the coastal cliff, the slickensides on a fault plane oriented N104°-75°SW are compatible with a normal motion (Figure 9e).

The N40° to N60° and N160° to N-S° fractures are the shortest; they are visible only at a high resolution between the beach and the coastal cliff (Figure 9b). These two fracture populations are abutting and thus post-dated on the N100° to N120° striking fractures (Figure 9b). The geometrical relationship between the N40° to N60° and the N160° to N-S° striking fractures are an “X” shape intersection suggesting that these two populations are coeval (Figure 9b). No offsets of the sedimentary bedding are observed here, suggesting a type I opening mode (i.e., joints). No mineralization fills these joints (Figure 9d).

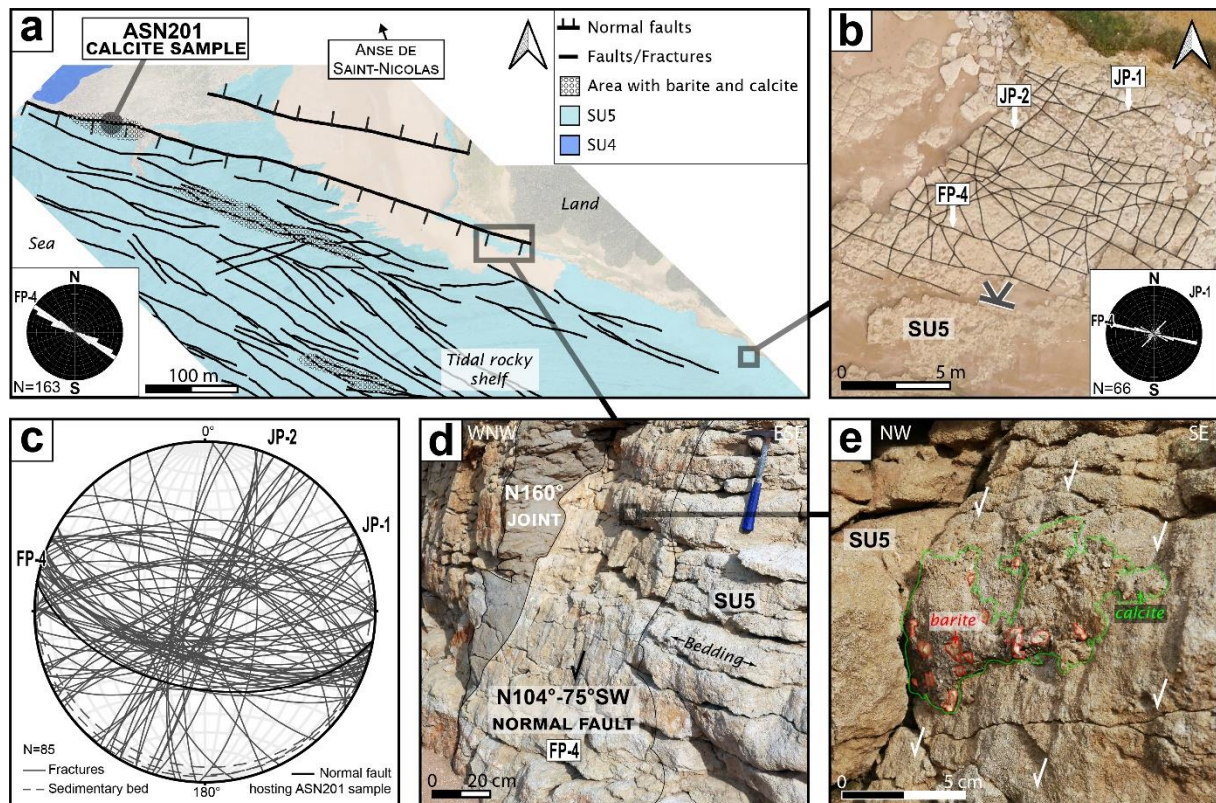


Figure 9: Four à Chaux outcrop. (a) Interpreted UAV orthoimage of the rocky shelf and weighted rose diagrams of the digitized faults and fractures. (b) Orthoimage extract showing NNW-SSE and NW-SE fractures both abutting on and crosscutting WNW-ESE fractures with weighted rose diagrams of the digitized fractures. (c) Stereographic projection of structure measured in SU5. (d) and (e) Pictures of the fault mirror of the normal fault hosting ASN201 sample showing barite (underlined in red) and calcite (underlined in green) associated with vertical slickenside. See Table 1 for brittle structure nomenclature.

4.3 Calcite U-Pb geochronology

The three samples for U-Pb dating are from calcite veins sampled at Four à Chaux (ASN201 sample; Figure 9a) and at the Payré Estuary (PN201 and PP5 samples; Figure 7a).

ASN201 has been sampled on the tidal rocky shelf of Four à Chaux composed of SU5 strata (Figure 10a), where calcite forms 10 cm thick veins with dilational vein textures (Figure 10b; Roberts and Holsworth, 2022). Its orientation is $N100^{\circ}-52^{\circ}S$ (Figure 10b), and at the map scale, it is the continuation of the major normal fault $N104^{\circ}-75^{\circ}SW$ (Figure 9a and Figure 10a). On the cliffs, slickensides from the fault plane indicate a normal sense of shearing and the occurrence of rosette-shaped barite with calcite on the fault plane surface (Figure 9d-e). The mineral deposition is synchronous with the fault activity (Roberts and Holsworth, 2022). ASN201 sample consists of yellowish subtransparent rhombohedral calcite crystals 0.5 to 1 cm wide. At a small scale, the calcite vein hosts crackle-breccia of SU5 embedded by the same blocky calcite crystals (Figure 10c). This observation demonstrates the synchronous precipitation of calcite with the faulting that affects SU5. The lower intercept on the Tera-Wasserburg Concordia diagram yields a date of $144.1 \pm 26.2 / 26.4$ Ma ($n=20$, $MSWD=0.68$; Figure 10g).

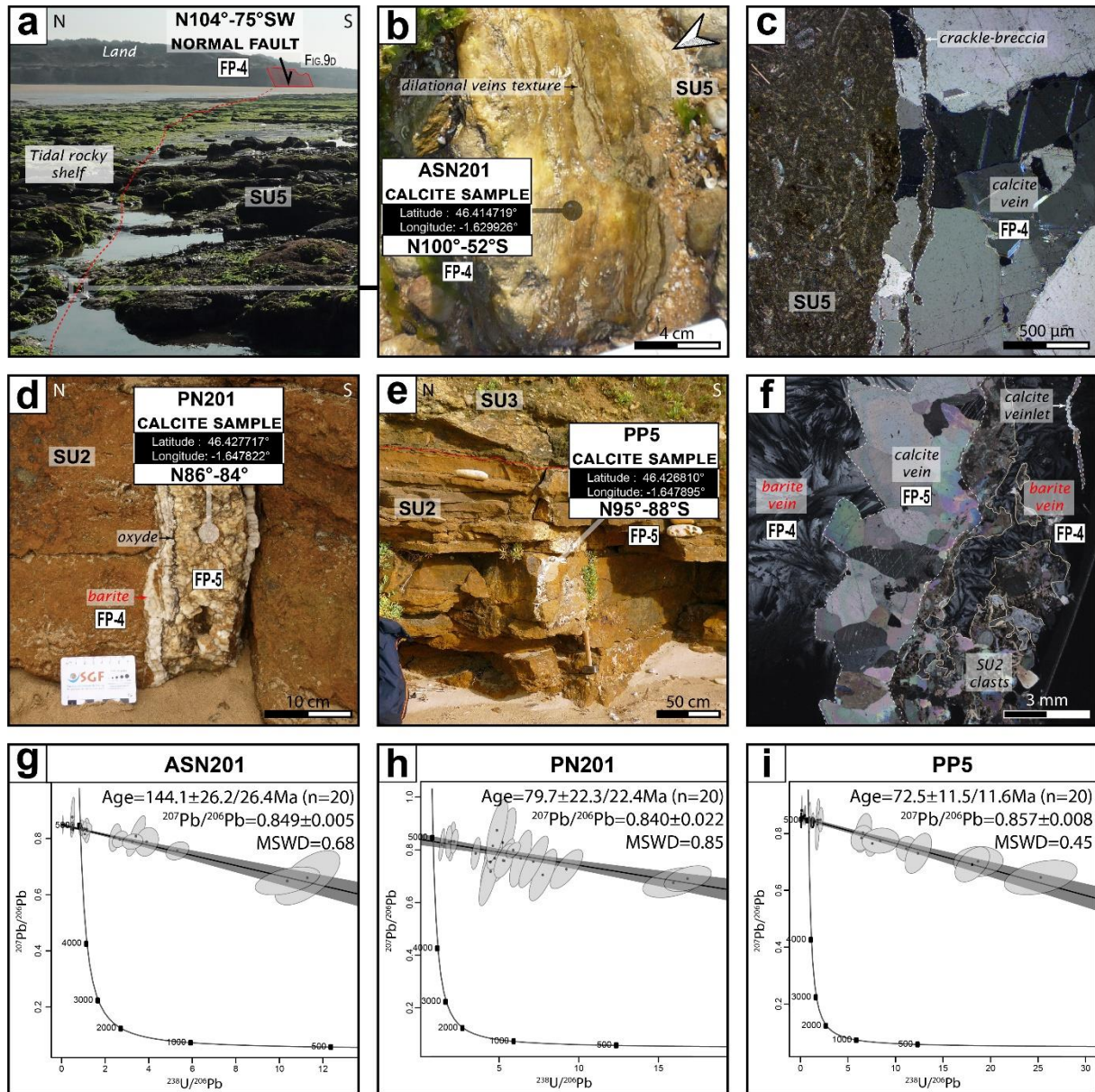


Figure 10: Calcite samples dating. (a) Field picture of the sampling area of ASN201 showing the disposition with the fault plane in Figure 9d. (b) Field picture of ASN201 sample with a texture similar to dilational veins (Roberts and Holdsworth, 2022). (c) A small-scale petrographic picture under polarized light of ASN201 sample. SU5-breccias along the wall of the calcite vein are embedded by the same calcite crystals (same extinction orientations), attesting that calcite precipitated during fracturing. (d) and (e) field pictures of PN201 and PP5, respectively. PN201 calcite vein reopened barite vein. (f) A small-scale petrographic picture under polarized light of a sample from the Payré Estuary outcrop, similar to PN201. The calcite vein is crosscutting barite vein along the interface with an SU2 clasts. Another sub-parallel calcite veinlet crosscuts the barite vein in the upper left corner. (g), (h) and (i) Tera-Wasserburg Concordia diagrams of dated calcite samples, uncertainties are given without and with systematic uncertainties. See Table 1 for brittle structure nomenclature.

Samples PN201 and PP5 come from the Payré Estuary coastal cliff (Figures 2a and 7). PN201 and PP5 are oriented N86°-84°S and N95°-88°S respectively (Figure 5d). These veins are hosted in SU2, and by place, the veins crosscut barite veins, like the sample PN201 (Figure 7b and 10d). This shows that two fracturing with N-S opening occurred at the Payré Estuary, the first with fractures filled by barite and the second with calcite. In detail, the calcite consists of cloudy yellowish-white rhombohedral crystals 1 to 3 cm wide. At a small scale, in a smaller sample than PN201 from the Payré Estuary cliff, a barite vein

is crosscut by a calcite vein constituted of blocky crystals (Figure 10f). Another calcite veinlet filled a fracture crosscutting the same barite vein (Figure 10f). The morphology of the calcite veins could suggest a single phase opening during crack-seal, and so, possible synchronicity of calcite filling with fracturing (Roberts and Holdsworth, 2022). The lower intercept on the Tera-Wasserburg Concordia diagram yield dates of $72.5 \pm 11.5 / 11.6$ Ma ($n=20$, $MSWD=0.45$) and $79.7 \pm 22.3 / 22.4$ Ma ($n=20$, $MSWD=0.85$), for PP5 and PN201 calcites respectively (Figure 10h-i).

5 Discussion

5.1. Chronology of brittle structure

From site to site, we sorted the joints and faults in the Vendée coastal domain according to their 1) orientations, 2) relationships to the Aquitaine Basin unconformity, and 3) mineral fill (Table 1). We obtained five populations of faults and two populations of joints (referred to after that as FP-1 to FP-5 and JP-1 and JP-2).

Population	Strike - Structure type	Unit affected	Figures	Unconformity	Mineral deposit (baryte, pyrite, quartz, calcite)	Relative chronology
FP-1	N-S - normal fault - dike	BU	5, 6, 8	sealed by	∅	associated with dike
FP-2	NE-SW - sinistral fault	BU	5, 6	sealed by	∅	syn FP-3
FP-2 (reactivated)	NE-SW - joint	BU to SU3	8	sealed by	Pyrite (±oxidized)	syn FP-4
FP-3	NNW-SSE dextral faults	BU	6	sealed by	∅	syn FP-2
FP-3 (reactivated)	NNW-SSE normal faults	BU to SU3	6, 8	cutting	Silification	syn FP-4
FP-4	WNW-ESE normal fault and veins	BU to SU5	4, 5, 6, 7, 8, 9	cutting	Filled + silicification	abuting on FP-2 and FP-3
FP-5	WNW-ESE calcite vein	SU2	7	unknown	Calcite only	cutting FP-4 veins
JP-1	NE-SW joints	SU5	9	unknown	∅	syn JP-2, abuting on FP-4
JP-2	NNE-SSW joints	SU5	9	unknown	∅	syn JP-1, abuting on FP-4

Table 1: Fracture populations with their properties.

The FP-1 fracture family consists of N-S striking normal faults crossing only B.U. (Figures 5, 6, 8). They are locally associated with the emplacement of aplo-pegmatitic dikes (Figure 5), suggesting that they were active at the end of the Variscan ductile deformation dated from Late Carboniferous by Turrillot et al. (2011) and Augier et al. (2015).

The FP-2 fracture family consists of NE-SW striking sinistral faults that displace beddings relics in B.U. micaschists and magmatic dikes with an apparent horizontal offset of up to 5 m (Figure 6, 8). The FP-2 is sealed by the Aquitaine Basin unconformity everywhere in the B.U., indicating that they formed before the Hettangian. Because no magmatic dike follows the fault plane of FP-2, we propose that FP-2 post-dates FP-1. In the Anse de Saint-Nicolas area, NE-SW joints of the same orientation crosscut SU2 and SU3. No strike-slip motions were observed there. As these joints are not observed in SU4 and SU5, FP-2 is potentially reactivated between Pliensbachian and Toarcian times. However, as FP-2 from B.U., SU2, and SU3 are filled with pyrite, the reactivation can also occur during the mineral deposition (referred to as FP-2 reactivated in table 1). In this case, the absence of the NE-SW joint in SU4 and SU5 may be explained by the rheologic barrier of the SU4 marls, as in the case of mineral deposits.

The FP-3 fracture family consists of NW-SE striking dextral faults that cut and shift bedding relics in B.U. micaschists and aplo-pegmatitic dikes (Figure 6). The relationship between FP-3 and the Aquitaine Basin unconformity is ambiguous: on the one hand, FP-3 is sealed by the unconformity in most cases, indicating that it formed before the Hettangian. At B.U., it abuts FP-1 and thus is posterior to FP-1 (Figure 6), and the intersecting relationship between FP-3 and FP-2 suggests that they formed simultaneously. On the other hand, two major faults from FP-3 crosscut the unconformity with a normal motion, and SU2 and SU3 at the contact of these two faults are silicified (Figures 2 and 6). These mean the reactivation of FP-3 per place (referred to as FP-3 reactivated in Table 1).

The FP-4 fracture family consists of WNW-ESE striking normal faults that affect both B.U. and SU1 to SU5 (Figures 4, 5, 6, 7, 8, 9) and with the Aquitaine Basin unconformity (Figures 4, 5, 6). The FP-4 structure family forms horsts and grabens visible at map scale (Figure 2, 4, 5). FP-4 abuts FP-2 and FP-3, suggesting that these latter predate FP-4 although they crosscut the unconformity (Figure 2, 6). We observed barite, pyrite, quartz, and calcite-filled veins and fault planes in the SU1 to SU5 as previously described by Cathelineau et al. (2012) and Strzeczynski et al. (2020) but also in the B.U. (Figure 8). We also provide field evidence of focused silicification of SU2 and SU3 immediately around FP-4 faults that crosscut the unconformity (Figure 4). Given this evidence, we propose that the fluid flow related to mineral deposition and silicification is contemporaneous with normal faulting. Calcite from sample ASN201 which fills an FP-4 affecting SU5 yields a U-Pb date of 144.1 ± 26.2 Ma (Figure 10). In the same fault plane, calcite is associated with barite (Figure 9a-e). This date overlaps the 155 to 145 Ma interval proposed in the northern Aquitaine Basin ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and K-Ar dating on adularia and clays by Cathelineau et al., 2012). It reflects the timing of mineral deposition and WNW-ESE striking normal faulting (Figure 9).

The FP-4 fracture family consists of WNW-ESE striking calcite veins that affect SU2 in the Payré Estuary (Figure 7). The FP-5 veins crosscut the FP-4 barite veins (Figure 7) and abut on FP-4 normal fault. Calcite from samples PP5 and PN201 that fills FP-5 veins yield a U-Pb date of 72.5 ± 11.5 Ma and 79.7 ± 22.3 Ma, respectively (Figure 10). These ages are significantly younger than the 170 to 118 Ma range proposed for FP-4 and agree with the relative chronology (Figure 7).

The JP-1 and JP-2 joint families, oriented NE-SW and NNW-SSE, respectively (Figure 9), only develop in SU5 (Figure 9). Both are abutting on, and thus they post-date FP4. The absence of barite, pyrite, quartz, and calcite filling the joints confirms that JP-1 and JP-2 post-date mineral deposition (Figure 9). In the absence of observed relationships with FP-5, the relative timing remains unconstrained.

5.2. Late-Variscan tectonic evolution

Three populations of faults (FP-1, FP-2, and FP-3) sealed by unconformity take place before the Hettangian (Figure 11). The orientation and movements of FP-1 are consistent with E-W extension post-dating HT-LP Variscan metamorphism (Cagnard et al., 2004; Goujou et al., 1994; Iglésias and Brun, 1976). A population of similar faults observed in the west Armorican Massif has been dated between 302 and 298 Ma (Turrillot et al., 2011). The geometric relationship between FP-3 and FP-2 suggests synchronous and conjugate slip faults compatible with σ_1 and σ_3 , oriented N-S and E-W, respectively (Figure 6) and consistent with the dextral movement of the South Armorican shear zone (Figure 2) that ended circa 300 Ma (Augier et al., 2015). Considering this, we propose that brittle faults of the Vendée coastal domain sealed by the Aquitaine Basin unconformity occur during the Late Carboniferous (Figure 11). No further deformation is recognized until the deposition of SU1.

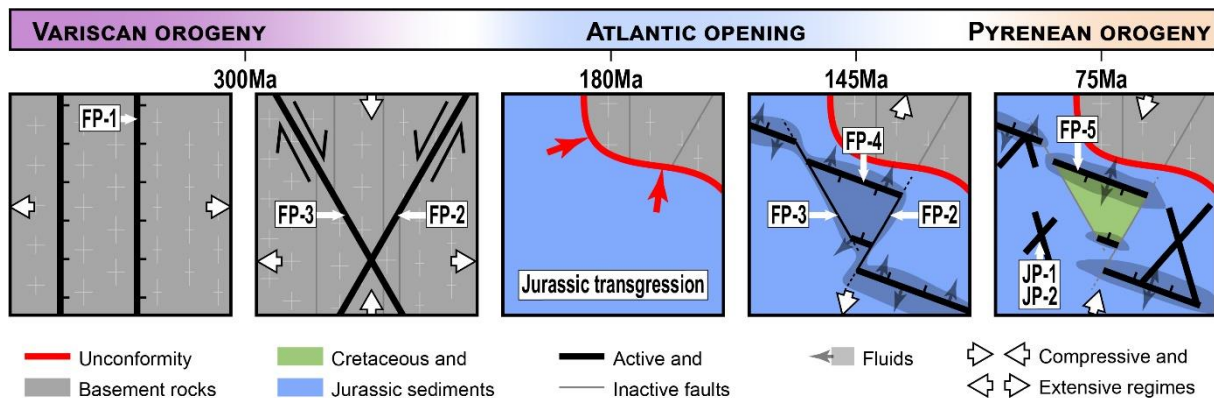


Figure 11: Schematic diagrams of Vendée Coast brittle structure from the tectonics of the Late Variscan Orogeny (FP-1, FP-2, and FP-3), the Early Jurassic transgression covering the Variscan basement, the Atlantic Opening (FP-4 and partial reactivation of FP-2 and FP-3) and the Pyrenean Orogeny (FP-5, JP-1, JP-2, and fold). See Table 1 for brittle structure nomenclature.

5.3. Late-Jurassic Early Cretaceous extension and fluid event

The FP-4 structure are compatible with a subhorizontal σ_3 oriented N-S, as Strzeczynski et al. proposed (2020). Throughout the study area, tectonic activity is synchronous with fluid transfer and mineral deposition (Cathelineau et al., 2012; Strzeczynski et al., 2020) (Figure 2; Figure 11). The close relationship between high-temperature mineral deposition ($> 250^\circ\text{C}$), silicification, and the rooting of FP-4 normal faults in the U.B. suggests that some of the fluids involved are crustal in origin and ascend from several kilometers depth (Cathelineau et al., 2012). Our new age on FP-4 calcite constrains the chronology of N-S extension in the Vendée coastal domain at the Jurassic-Cretaceous transition (Figures 10 and 11). This age is consistent with previous dating of adularia and clay minerals (Cathelineau et al., 2012), meaning the dated minerals precipitated simultaneously. This event predates the main extensional phase of Aquitaine Basin rifting and oceanic spreading in the Bay of Biscay (Figure 1; Tugend et al., 2014, 2015) and is related to the earliest extensive deformation (Asti et al., 2022).

The barite, pyrite, and quartz deposits that fill several faults FP-2 and FP-3 (Figure 8) show that during the Jurassic-Cretaceous transition, at the Jurassic-Cretaceous transition, fluids flow along both newly formed (FP-4) and reactivated (FP-2 and FP-3) structure. In addition, we document the tectonic reactivation of the inherited strike-slip fault FP-3 during the Jurassic-Cretaceous transition fluid event (Figure 6). The involvement of the Late Variscan inherited structure during the rifting phase of the Aquitaine Basin has been proposed before based on seismic profiles (Ducoux et al., 2021; Issautier et al., 2020; Manatschal et al., 2015) but never observed in the field. The Vendée coastal domain provides a unique opportunity to observe the association of newly formed and inherited faults during this rifting phase. This fault association agrees with the oblique rifting model for the Bay of Biscay proposed by Asti et al. (2022).

5.4. Pyrenean compression

A calcite-filled FP-5 fracture dated between 84 and 61Ma (Figure 10) and joints JP-1 and JP-2 post-date the mineralization and extension of the Jurassic-Cretaceous transition. If calcite infilling is synchronous with FP-5, the latter forms with the onset of shortening along the Eurasian-Iberian plate boundary (Figure 1). At this time, shortening is assumed to follow an NNE-SSW direction (Rocher et al., 2000) parallel to the σ_3 opening direction of the FP-5 stage veins (Figure 7; Figure 11). In convergent domains, subhorizontal σ_3 strike in the same direction as large-scale convergence has already been described before and during thrusting (Lacombe, 2010, 2012). When it precedes horizontal shortening, subhorizontal σ_3 stress is related to extension into the peripheral foredeep bulge (Bradley and Kidd, 1991; Doglioni, 1995; Langhi et al., 2011; Tavani et al., 2015; Turcotte and Schubert, 2002). When subhorizontal σ_3 stress coincides with shortening, it corresponds to limited extension at fold hinges (Cooper, 1992; Hancock, 1985).

During the Late Cretaceous (pre-Santonian), the extension observed in the Aquitaine Basin foreland is associated with mantle exhumation leading to high geothermal gradients (e.g., Angrand et al., 2018; Clerc et al., 2012; Issautier et al., 2022; Lagabrielle and Bodinier, 2008; Lagabrielle et al., 2010). This thermal influence does not affect the northern Aquitaine Basin. In the Vendée coastal domain, two joints (JP-1 and 2) and folds (Figure 2) could be due to NNE-SSW compressive deformations (Figure 11) after the extension of the Upper Jurassic and Lower Cretaceous. Thus, compressive tectonics related to the Campanian Iberia-Eurasia convergence (Issautier et al., 2022; Mouthereau et al., 2014; Roure et al., 1989; Vergès et al., 1995, 2002) is observed during the Late Cretaceous up to 400 km north of the Pyrenean belt.

5.5. Diffuse versus focused strains in the Aquitaine-Pyrenean domain

Our new constraints on the timing of the deformations affecting the North Aquitaine Platform provide insight into how diffused tectonics focused on limited areas during kinematic changes at plate boundaries.

The exhumation of the Armorican Massif and the French Massif Central began in the Upper Jurassic and/or Lower Cretaceous from the initiation of the opening of the Bay of Biscay (Figure 1 and 12; Barbarand et al., 2020; François et al., 2020). Such uplift coincides with forming of new fault networks (FP-4) on the North Aquitaine Platform, compatible with subhorizontal σ_3 oriented N-S and the tectonic reactivation of inherited faults (FP-3). In the Paris Basin, this episode results in large-scale folding, forced regression, and unconformity deposition of Purbeck facies (Brigaud et al., 2018). These observations provide good arguments for intra-plate deformation (e.g., Parizot et al., 2022; Ziegler et al., 1995).

Because it occurred 30 Ma before the main Aquitaine rifting event and is located 350 km north of the main rifts in the Parentis and the Arzack-Mauléon Basins, we proposed that extension in the Vendée coastal domain at the Jurassic to Cretaceous transition is an example of diffuse extension terrain preceding the focus of strain during rifting (Figure 12; Asti et al., 2022; Huerta and Harry, 2007; Seymour et al., 2016; Szymanski et al., 2016).

A network of calcite-filled conjugate joints and faults (FP-5) (Figure 7), crosscutting the previous fractures (FP-4), are Late Cretaceous, i.e., from the early stages of the Iberian-Eurasian convergence. At this time, no temperature drop occurred in the Armorican Massif and the French Massif Central (Barbarand et al., 2020; François et al., 2020), suggesting that shortening is not associated with significant uplift of the North Aquitaine Platform. As no relief is documented (Huygue et al., 2012), such compressive deformation cannot be related to wedge propagation. It is more likely related to far-field intra-plate tectonics (Figure 12; Gorczyk et al., 2013) predating the formation of the Pyrenean relief and the Eocene propagation of the deformation in the North Aquitaine Platform (Brown et al., 2021), the Paris basin (Blaise et al., 2022) and the English Channel (Parrish et al., 2018).

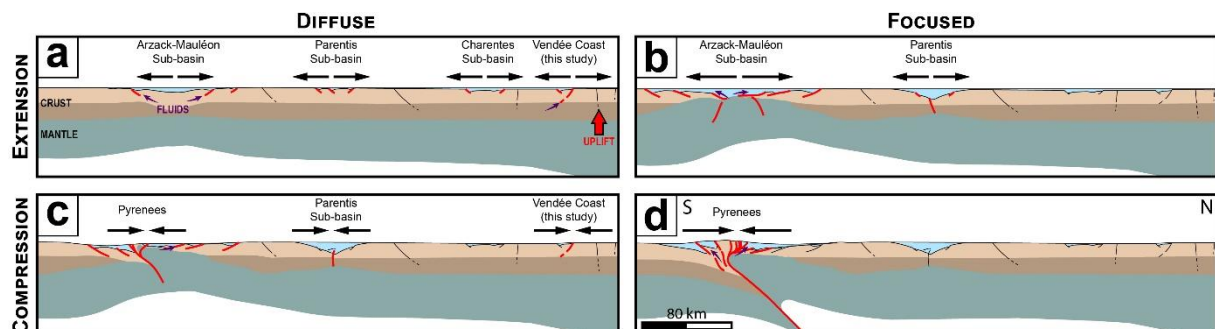


Figure 12: Evolution of an N-S cross-section through the Aquitaine Basin showing the tectonic activity and where it distributes from (a) Late Jurassic – Early Cretaceous, (b) Early Cretaceous, (c) Late Cretaceous to (d) Paleogene.

6. Conclusion

In this study, we applied field and UAV imagery methods in the Vendée remarkable outcrops to decipher the evolution of brittle tectonics of the north of the Aquitaine Basin during the opening of the Bay of Biscay and the Iberia-Eurasia convergence.

We showed that: (1) During the opening of the Bay of Biscay, newly formed normal faults associated with reactivated Late Variscan faults provide evidence of oblique rifting. (2) Compressive tectonics related to the Iberia-Eurasia convergence occurred during the Late Cretaceous 400 km north of the Pyrenean belt. (3) Both the extensional and compressive tectonics are related to diffuse intra-plate tectonics before the focus of deformation on continental rifts and the Bay of Biscay during the Early Cretaceous and on the Pyrenean- Cantabrian margin during the Cenozoic.

Acknowledgments

The TELLUS-CESSUR and AO-OSUNA programs have funded the research presented in this article. The authors thank Thomas Blaise and Michael Jentzer for helpful and constructive manuscript reviews.

PARTIE 3

ORIGINE DES FLUIDES

HYDROTHERMAUX

Chapitre 3

Etude des inclusions fluides et des isotopes des minéralisations

1. Résumé Article 2

L'interface entre les bassins sédimentaires et leurs socles est le lieu privilégié pour le mélange de fluides de sources aussi diverses que des eaux de surfaces, des eaux de bassins et des eaux de la croûte terrestre (Boiron et al., 2010 ; Bons et al., 2014 ; Lawrence et Cornford, 1995 ; Sizaret et al., 2009). L'interaction de ces fluides, ensemble, est le principal processus pour la précipitation des minéralisations de bassin (Anderson, 1975 ; Corbella et al., 2004 ; Leach et al., 2005 ; Muchez et al., 2005 ; Sverjensky, 1981). Depuis leur source jusqu'à la zone de mélange, ces fluides sont essentiellement drainés au travers de la porosité des sédiments (porosité primaire et/ou secondaire) et par des failles (Boiron et al., 2002 ; Bons, 2001 ; Blundell et al., 2003 ; Cathelineau et al., 2012 ; Corbella et al., 2006 ; Rhodes et al., 1984 ; Valenza et al., 2000). La circulation de chacun des fluides est le fruit de la dynamique terrestre, qui peut être polyphasé comme attesté par la paragenèse ou la géochimie des minéralisations (Boiron et al., 2002 ; Munoz et al., 1994 ; Walter et al., 2018).

En Europe de l'Ouest, il existe de nombreux dépôts à F-Pb-Zn-Ba(Ag) hébergés dans les bassins sédimentaires mésozoïques proche de la discordance avec les massifs varisques. Parmi ceux-là, les dépôts du littoral de Vendée (France) contiennent de la fluorite, de la barytine, du quartz et des sulfures. Le travail de Cathelineau et al. (2012) suggère le mélange de plusieurs fluides comme l'origine de ces minéralisations. Dans ce travail, les divers fluides identifiés à l'origine des dépôts sont examinés, en particulier si la circulation des fluides est synchrone ou non. Ensuite, la comparaison avec d'autres dépôts similaires sera établie pour définir les points communs et divergents quant à leur genèse et les fluides impliqués. Pour cela, il a été mené une étude paragenétique détaillée en amont de l'étude des inclusions fluides de différents minéraux de Vendée, combiné à l'étude des isotopes S et Sr sur les minéraux sulfurés de plusieurs dépôts à F-Pb-Zn-Ba(Ag).

Les résultats des analyses microthermométriques sur les inclusions fluides primaires de la fluorite, de la barytine et du quartz, correspondant à trois stades différents de la paragenèse, présentent des contrastes avec une salinité entre 20 et 1 % en poids NaCl et des températures d'homogénéisation comprises entre 390 et 100 °C. Les variations de ces paramètres entre les inclusions fluides des différents minéraux témoignent de l'évolution du mélange des fluides et de la nature de chacun d'eux. Ainsi, les données attestent d'abord de l'infiltration de saumures de bassin, suivie par la remontée par des failles d'un fluide piégé dans le sous-sol et enfin par la recharge depuis la surface par de l'eau de mer. Les isotopes $\delta^{34}\text{S}$ sur la barytine et la pyrite démontre l'origine des saumures depuis les niveaux évaporitiques de la base du bassin situés à plusieurs dizaines de kilomètres. Le rapport élevé $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sur la barytine prouve que le socle est la source d'éléments des minéralisations, et donc évoque une importante interaction saumures-socle.

En comparant avec d'autres gisements français, les isotopes $\delta^{34}\text{S}$ et le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de la barytine correspondent à la même source de saumures provenant d'évaporites enfouies et aussi une source d'éléments du socle, tels que les métaux de base et F-Ba. Le processus des saumures dérivées des évaporites enfouies circulant le long de la discordance semble omniprésent dans tous les dépôts comparés à partir du traçage par l'analyse isotopique $\delta^{34}\text{S}$ et le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sur la barytine. De plus, ces données et celles dans la littérature démontrent que ce processus et la précipitation des dépôts ont eu lieu à deux périodes définies par un contexte extensif. Dans le sud-est du Massif Central, le rifting de la Téthys autour de 200Ma et l'ouverture du Golfe de Gascogne il y a 145Ma ont promu deux épisodes minéralisateurs et la circulation de fluides à l'origine des nombreux dépôts à F-Pb-Zn-Ba(Ag). Cela souligne bien qu'en Europe de l'Ouest, les dépôts des bassins sédimentaires se sont formés principalement en période d'activité tectonique extensive.

2. Article 2 : « Basin-hosted mineralization and fluid transfers in the northern Aquitaine Basin (France) revealed by fluid inclusions and S-Sr isotopes studies » (à soumettre à Ore Geology Reviews)

Basin-hosted mineralization and fluid transfers in the northern Aquitaine Basin (France) revealed by fluid inclusions and S-Sr isotopes studies

Loïc Bouat¹, Pierre Strzeczynski¹, Véronique Gardien², Guillaume Barré³, Yannick Branquet^{4,5}, Jérémie Melleton⁶, Régis Mourgues¹

¹ Laboratoire de Planétologie et Géodynamique, UMR6112, CNRS, Le Mans Université, France.

² Laboratoire de Géologie de Lyon, UMR5276, CNRS, Université Lyon 1, France.

³ Département de géologie et génie géologique, Centre E4M, Université Laval, Canada.

⁴ Géosciences Rennes, UMR6118, CNRS Université de Rennes, France.

⁵ Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, UMR7237, CNRS, Université d'Orléans, France.

⁶ Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), Orléans, France.

Corresponding author: Loïc Bouat (loic.bouat@univ-lemans.fr)

Abstract

In sedimentary basins, the unconformity between basement and sediments is the preferred site where fluids from different sources can flow and mix, initiating the formation of ore deposits. In western Europe there are numerous F-Pb-Zn-Ba(\pm Ag, Ge) basin-hosted deposits near the unconformity between the Mesozoic Basins and the Variscan Massifs. Among them, the deposits of the Vendée Coast (France) contain fluorite, baryte, pyrite and quartz. Microthermometric data on the primary fluid inclusions of these minerals indicate salinity ranging from 1 to 20 wt% eq. NaCl and homogenization temperatures between 100 and 390 °C. These data are interpreted as the result of a fluid sequence in the ore deposit zone with first an incursion of basin brines expelled from the subsidence of evaporites buried several tens of kilometers away, then an ascent of fluids trapped in the basement and finally a recharge with seawater. In the others French deposits, the $\delta^{34}\text{S}$ isotopes of baryte are consistent with a buried evaporites source of fluids. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio on baryte demonstrates a crustal source of elements such as base metals and F-Ba leached by the brines. The process of brines derived from buried evaporites altering the basement along the unconformity is ubiquitous in all basin deposits in France.

Our results, together with those of the literature, show that the basin deposits in the Southeastern Massif Central occur during Tethys rifting around 200 Ma, and those in the Western Variscan Massifs during Bay of Biscay rifting at ca. 145 Ma. This highlights that in Western Europe, the basin-hosted deposits are preferentially formed during extensional activity in rifting settings prior to focal deformation.

1 Introduction

Sedimentary basins provide a wide range of hydrothermal resources hosting most of the world's Pb-Zn reserves (Kyle and Li, 2002), such as the giant Broken Hill deposit (Wright et al., 1987) and the Upper Silesia district (Heijlen et al., 2003), the Athabasca Basin U deposits (Jefferson et al., 2007), the Kupferschiefer district Cu deposits (Blundell et al., 2003; Hitzman et al., 2010), but also REE by-product such as El Hammam (Cheilletz et al., 2010) and Ba deposits in the Jebilet district (Valenza et al., 2000).

Fluid mixing is the main suggested process for hydrothermal mineralization in sedimentary basins (Anderson, 1975; Corbella et al., 2004; Leach et al., 2005; Muchez et al., 2005; Sverjensky, 1981). This involves circulation of fluids from a variety of sources as diverse as meteoric and marine waters, connate waters, basin evaporites, hydrocarbons or magmatic-related crustal fluids (Boiron et al., 2010; Bons et al., 2014; Lawrence and Cornford, 1995; Sizaret et al., 2009). The movement of these fluids is driven by temperature gradient (magmatic activity) and/or pressure gradient related to compaction or relief (Garven, 1985; Leach et al., 2010; Oliver et al., 2006; Sverjensky, 1986). Finally, the drains through which the fluids flow are the microporosity of the sediments (Boiron et al., 2002; Cathelineau et al., 2012), the macroporosity of rocks such as karsts (Corbella et al., 2006; Rhodes et al., 1984; Valenza et al., 2000) and the fracture network including faults (Bons, 2001; Blundell et al., 2003).

Hydrothermal deposits in general and basin-hosted deposits in particular, result from unusual mixing of different fluids enabled by geodynamics (Ingebritsen and Appold, 2012). Due to different driving forces and drainages, fluid flows could be sequenced, as evidenced through paragenetic and geochemical analysis (Boiron et al., 2002; Munoz et al., 1994; Walter et al., 2018). This highlights the need to properly define the fluid-mixing and the fluid-sequence of the formation of basin-hosted deposits to understand them.

In France, basin-hosted deposits have been investigated to decipher fluid sources, their driving forces and their drains (Boiron et al., 2002, 2010; Corbella et al., 2004; Heijlen et al., 2003; Hitzman et al., 2010; Leach et al., 2006; Muchez et al., 2005). Previous studies of basin-hosted ore deposits have demonstrated that baryte is a ubiquitous marker of the element source of the basin-hosted deposits (Aquilina et al., 2011; Laurent et al., 2020; Sizaret et al., 2009; Valenza et al., 2000). The main basin-hosted ore deposits of the Vendée Coast (France) are localized above the unconformity. Studies of fluid inclusions hosted in the quartz and stable isotopes on calcite show that the ore deposits result from the mixing of seawater, brines and hot fluids (Cathelineau et al., 2012). These fluids are drained horizontally along the unconformity by porous basal sediments and vertically by normal faults cutting the basement (Bouat et al., BSGF submitted; Cathelineau et al., 2012; Strzeczynski et al., 2020).

In this work we investigate the mechanism of basin-hosted ore deposits genesis, in particular we propose to decipher the succession of fluid at the origin of the deposits of the Vendée Coast based on petrographic observations and analysis of fluid inclusions from different minerals. We also performed sulfur and strontium isotope analysis of baryte from basin-hosted deposits in the south of the Armorican Massif. By comparison with the literature, we examine which geological events may have favored the implement of these Western European basin-hosted ore deposits.

2 Geological setting

2.1. France geological setting

In first order, the geology of France consists of a Variscan basement made of the Armorican and Central massifs covered by the Mesozoic sediments of the Paris Basin, the South-East Basin, the Grands-Causse Basin and the Aquitaine Basin (Figure 1a).

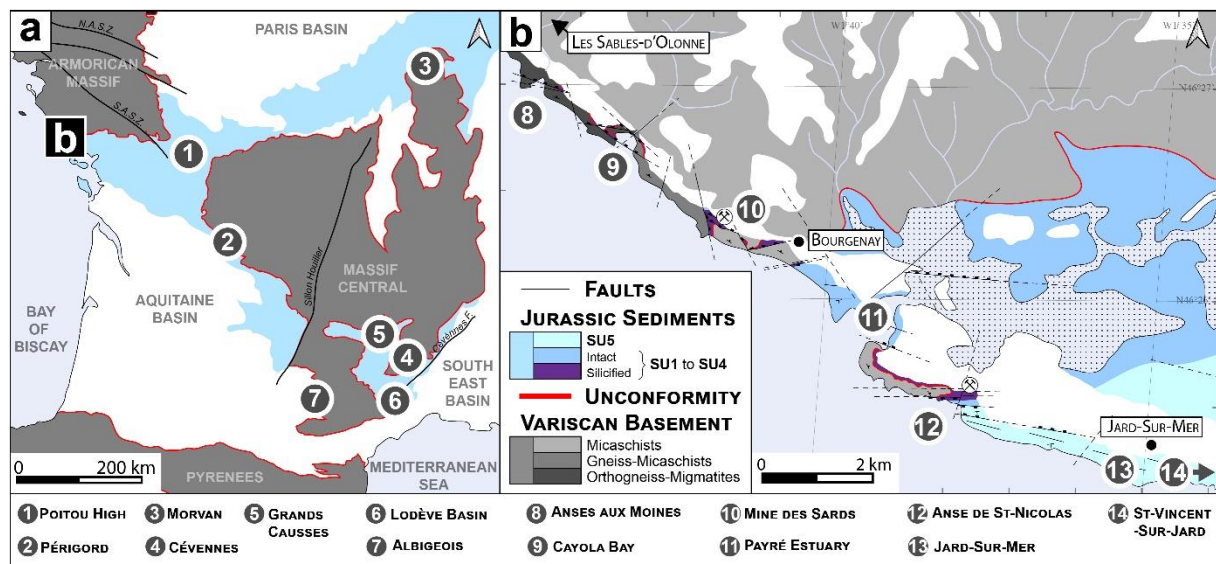


Figure 1. Geological context of basin-hosted ore deposits around French Variscan massifs and Jurassic sediments (white area representing post-Jurassic sediments). a: Simplified geological map of western France with Ba-F-Pb-Zn basin-hosted ore deposits districts. N.A.S.Z. and S.A.S.Z.: North and South Armorican Shear Zone, respectively, Cévennes F.: Cévennes Fault. b: Detailed geological map of the Vendée Coast (modified after Bouat et al., BSGF submitted). Mineralized basin-hosted ore districts/deposits are labeled from 1 to 7 on (a) and from 8 to 13 for the Vendée coast in (b).

The Variscan massifs dated from Silurian to Carboniferous ages are the witnesses of the collision between the Laurussia and the Gondwana continents after the closure of the Rheic and Central oceans (Ballèvre et al., 2009; Faure et al., 2009; Matte, 1986; Ledru et al., 1989). From the southern domain of the Armorican Massif to the Cévennes (Figure 1a), the massifs are structured as paragneiss and orthogneiss nappes containing ophiolitic relics (i.e. Lower and Upper Gneiss Unit) intruded by late-orogenic calc-alkaline and peraluminous granites (Ballèvre et al., 2009; Faure et al., 2009). The Vendée Coast, south of the Armorican Massif (Figure 1b), is mainly formed of migmatitic orthogneiss, gneissic micaschists and micaschists. Here, late orogenic WNW-ESE extension characterized by ductile to brittle

deformation (Turillot et al., 2011) and associated with HT-LP metamorphism is well preserved (Cagnard et al., 2004; Goujou et al., 1992; Iglésias and Brun, 1979).

The basins overlying this Variscan basement correspond to intracontinental marine domain emplaced during the Mesozoic (Barbarand et al., 2020; Brunet, 1983; Brunet and Le Pichon, 1982; François et al., 2020). They witness the Lower Jurassic Tethys Rift for the southeastern basins (Handy et al., 2010; Lemoine et al., 1986; Stampfli and Borel, 2002) and the Lower Cretaceous Bay of Biscay opening in the west (Jammes et al., 2009). Convergence of Iberian and Eurasian plates in the Upper Cretaceous generates compression responsible for retro-foreland basins in the southern Aquitaine Basin (Biteau et al., 2006; Ortiz et al., 2020) and the South-East Basin (Handy et al., 2010; Lemoine et al., 1986; Stampfli and Borel, 2002). The Jurassic sediments deposited in the Aquitaine and the South-East Basins are continental detrital to marine carbonate platform (Barbarand et al., 2020; Biteau et al., 2006; Curnelle and Dubois, 1986). On the Vendée Coast (Figure 1b), the Jurassic transgression is recorded with basal Hettangian detrital sediments (SU1-unit), Hettangian-Sinemurian dolomitic sediments (SU2-unit), Pliensbachian limestones with clay layers (SU3-unit), Toarcian-Aalenian shales (SU4-unit) and thick Bajocian-Callovian limestones (Fig. 1b, SU5-unit; see sedimentary details in Bouat et al., BSGF submitted). An interstratum karstic level in unit SU2 is reported related to minor emersion (Bouat et al., BSGF submitted; Fauré and Bohain, 2017). Upper Jurassic to Upper Cretaceous sediments are absent from the Vendée Coast due to Cretaceous and Cenozoic regressions leading to emersions (Goujou et al., 2004).

2.2. Basin-hosted ore deposits

France hosts numerous basin-hosted ore deposits, grouped into districts, all located near the unconformity between the Variscan massifs and the Mesozoic sediments (Figure 1). On the edge of the Massif Central (Figure 1a), there is the Morvan district (5.5Mt fluorite reserve) in the north, the Cévennes district (among the major Pb-Zn district in Europe) in the south-east, the Grands-Causse (Pb-Zn-Ba deposits) and Albigeois (3.5Mt fluorite past-production) districts in the south and the Périgord district (Pb-Zn-Ba deposits) in the west. Between the Armorican Massif and the Massif Central, there is the Poitou High district (Pb-Zn±Ag deposits) and in the south of the Armorican Massif, the Vendée Coast district (Ba-Pb-Zn±Ag).

These basin-hosted ore deposits consist of similar mineral assemblages including baryte, quartz, fluorite, galena and sphalerite set from the Triassic to Lower Cretaceous times (Bonhomme et al., 1987; Cathelineau et al., 2012; Gigoux et al., 2015; Munoz et al., 2005; Bouat et al., BSGF submitted). It consists of veins hosted in the basement below the unconformity and/or in the sedimentary cover, or of stratiform and karst filling mineralization. These deposits attest of fluids transfers of shallow origin with

maximum temperatures between 150 and 200°C and variable salinities between 0 and 25 wt% eq. NaCl (Cathelineau et al., 2012; Gigoux et al., 2016; Laurent et al., 2020; Léost et al., 1999; Munoz et al., 1999; Sabouraud et al., 1990; Sizaret et al., 2004).

In the Vendée Coast districts, ore deposits consist of baryte, quartz, pyrite and a minor amount of Ag-rich galena and sphalerite (Cathelineau et al., 2012). Previous mining works identify zones containing 0.36% Pb, 0.19% Zn and 45g/t Ag (Goujou et al., 1994). The deposits are hosted in karsts and NW-SE fractures in the basement and in units SU1 to SU3-unit (Bouat et al., BSGF submitted). Calcite-filled NW-SE fractures are dated by U-Pb at 145 Ma by Bouat et al. (BSGF submitted). Associated with these deposits, the basement is affected by alteration below the unconformity (Cathelineau et al., 2012; Strzeczynski et al., 2020) and above, the cover is highly silicified (Figure 1b; Bouat et al., BSGF submitted; Cathelineau et al., 2012).

3 Methods

3.1. Fluid inclusions microthermometry

Beforehand, the paragenetic sequence of the Vendée Coast deposits was obtained by observing the minerals in the field and by microscopic observations on polished thin-sections with a LEICA DM750P. Microthermometric analysis were performed on a Linkam MDS600 heating/freezing stage connected to an Olympus BH2 binocular microscope at the LGL-TPE laboratory (Lyon) on double-polished thick sections. The calibration was done from measurements of phase transitions temperatures on fluid inclusions of synthetic samples of pure H₂O (melting temperature of ice, $T_{m \text{ pure H}_2\text{O}}=0^\circ\text{C}$, homogenization temperature, $T_{h \text{ pure H}_2\text{O}} = +374^\circ\text{C}$) and H₂O-CO₂ (melting temperature of pure CO₂, $T_{m \text{ CO}_2} = -56.6^\circ\text{C}$, melting temperature of CO₂-clathrate, $T_{m \text{ CO}_2\text{-Clath}} = +10^\circ\text{C}$). Salinity is calculated as weighted percent equivalent of NaCl (wt% eq. NaCl) from the ice melting temperature of the fluid inclusions with the relation of Bodnar (1993) for NaCl-H₂O systems.

3.2. Isotopic ratio ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr analysis on baryte

For all radiogenic isotopes analyses, samples were collected using a Dremel® tool to drill holes to precisely separates the crystals from the host-rock and to make 50-500mg of an extremely fine powder (<250µm).

Analysis of the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr isotopic ratio of the baryte were performed at Laboratory Géosciences Rennes with a Finnigan MAT-262 seven-collector mass spectrometer. Each sample was partially dissolved in a mixture of hydrofluoric and nitric acids, then dried and taken up with concentrated hydrochloric acid. Separation of Sr was performed by cation exchange columns chromatography using BioRad AG50W-X8 resin. Calibration was done using Sr standard NBS-987 (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = 0.710250). Mass fractionation was

checked using the value of 8.3752 for $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Blanks analyses gave values $<100\text{pg}$ for Sr and are therefore considered negligible.

3.3. Sulfur isotopic content on baryte and sulfide

Measurement of the sulfur isotopic composition ($\delta^{34}\text{S}$) of baryte and pyrite from the Vendée Coast and baryte from other basin-hosted ore deposits were performed online using a Thermo Scientific EA IsoLink IRMS System at CRPG laboratory (Vandoeuvre les Nancy, France). An amount of 0.7mg of each sample was enclosed in tin capsules with approximately 0.5mg of vanadium pentoxide added. The tin capsules were then transferred to an autosampler and burned at 1020°C in a combustion reactor consisting of quartz tube filled with tungsten oxide and pure copper. The gases produced (N_2 , CO_2 and SO_2) were separated on a chromatographic column and sulfur isotopic composition was measured using a Thermo Scientific Delta V Advantage continuous flow isotope ratio mass spectrometer. The Sulfur isotopic composition ($\delta^{34}\text{S}$) of the sulfates was obtained by comparison with three international standards routinely included in the analysis: (i) IAEA SO6 ($\delta^{34}\text{S} = -34.1\text{‰}$), (ii) IAEA SO5 ($\delta^{34}\text{S} = +0.5\text{‰}$) and (iii) NBS 127 ($\delta^{34}\text{S} = +20.3\text{‰}$). The sulfur isotopic composition ($\delta^{34}\text{S}$) of the sulfides was determined by comparison with three international standards routinely included in the analysis: (i) IAEA S1 ($\delta^{34}\text{S} = -0.3\text{‰}$), (ii) IAEA S2 ($\delta^{34}\text{S} = +22.62\text{‰}$) and (iii) IAEA S3 ($\delta^{34}\text{S} = -32.49\text{‰}$). Values are quoted in the delta notation in ‰ versus VCDT and reproducibility was better than 0.3‰.

4 Results

4.1 Studied samples

The 22 studied samples come from outcrops along the Vendée Coast. They come from all zones and consist of disseminated minerals hosted in the SU2-unit, NW-SE veins crosscutting both the basement, the SU2-unit and the SU5-unit and, karsts in the SU2-unit (Figure 1b; Table 1).

For comparison, 8 samples of baryte in veins crosscutting basement near the unconformity and the sedimentary cover (Figure 1a; Table 1) have been collected from ore deposits in the Périgord (Guillot et al., 1979), the Grands-Causse (Briand et al., 1979, 1994; Legendre et al., 2009; Menessier and Coulomb, 1986; Roig et al., 2001) and the Cévennes districts (Alabouvette et al., 1988). These samples were taken as part of the 1970s France mining inventory collection of the B.R.G.M. (French geological survey).

District	Zone	Host-rock	Mineral	Morphology	Sample	Number	Salinity (wt% eq. NaCl)	T _h (°C)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	δ ³⁴ S (VCDT‰)					
							Mean	Mean							
							Range	Range							
Vendée Coast	Anse aux Moines	Orthogneiss (near unconformity)	Qz5	NW-SE vein	AM2	10	6.7±1.4	4.9 to 12.5	249.2±39.4	169.6 to 332.8					
	Cayola Bay	Silicified SU2	Qz5	Karst	QCAY	3	6.4±1.0	4.9 to 7.7	231.2±45.2	163.4 to 274.4					
	Mine des Sards	Silicified SU2	Qz5	NW-SE vein	MS11	14	9.2±3.8	3.6 to 18.4	257.7±70.7	160.2 to 394.1					
			Py5	NW-SE vein	MS301										
	Payré Estuary	SU2	Brt4	NW-SE vein	PN201						0.709692 ±1.0E-5				
												0.709787 ±0.9E-5			
	St-Nicolas	Anse de	Micaschists (near unconformity)	Brt4	NW-SE vein	min4						0.710900 ±1.0E-5			
				Fl2	Disseminated	Pt167a	4	17.5±3.6	13.3 to 21.2	132.8±21.9	110.4 to 173.1				
		St-Nicolas	Silicified SU2	Brt4	Karst	GA4	8	7.2±1.7	3.8 to 10.6	304.9±39.6	243.0 to 378.0				
						K1	2	6.9±0.7	6.2 and 7.6	227.3±32.1	195.2 and 259.4				
Z1													0.710751 ±1.0E-5		
				NW-SE vein	Z5						0.710363 ±1.0E-5				
					PP9								0.710126 ±1.0E-5		
					Pt201								0.710093 ±1.0E-5		
Périgord		Neuil	Gneiss with plagioclase and mica (near unconformity)	Brt4	NW-SE vein	Pyrite-St-Nicolas									
						GA3	13	6.8±2.6	2.7 to 12.9	272.8±61.6	166.0 to 384.8				
	QSN					5	4.6±0.2	4.3 to 4.9	191.7±24.5	145.8 to 230.2					
	Z0					5	3.6±2.6	1.0 to 7.1	273.1±56.3	140.9 to 366.2					
	Pt201b					4	6.9±1.0	5.3 to 8.7	235.0±15.4	204.3 to 260.1					
	II													0.710751 ±1.0E-5	
	MR202													-12.7±0.5	
	MR201													0.709581 ±1.0E-5	
															+27.2±0.6
															-36.9±0.5
Grandes-Causse	Kaynard	Sericitic schists (near unconformity)	Brt	NW-SE veins	JM4						0.708969 ±1.0E-5				
					JM2								0.710136 ±1.3E-5		
					JM8									+20.0±0.6	
					JM6									+23.8±0.6	
														0.710685 ±1.1E-5	
														0.712843 ±0.9E-5	
														+23.3±0.6	
														0.711998 ±1.0E-5	
														+14.2±0.6	
														0.710639 ±1.0E-5	
Cévennes	Millau	Lower Jurassic dolomites	Brt-Gn-Ccp	NW-SE veins	ML1b						0.710042 ±0.9E-5				
													+14.0±0.6		
														0.710457 ±1.0E-5	
														+13.9±0.6	

Table 1. Studied samples with localities, mineral association, morphologies, fluid inclusions data on Vendée Coast samples and isotope data of all samples. Qz: quartz, Py: pyrite, Brt: baryte, Fl: fluorite, Mrc: marcasite, Gn: galena, Sp: sphalerite, Cal: calcite, Ccp: chalcopyrite. Labelled minerals refer to the paragenetic stage (Figure 2).

4.2. Vendée Coast deposits paragenetic sequence

On the basis of field and microscopic observations, 6 stages of mineralization are distinguished from 6 outcrops on the Vendée Coast (Figure 1b and Figure 2). Only the Anse de St-Nicolas site presents the entire paragenetic sequence (i.e. the 6 stages). Stage 1 and 2 correspond to disseminated pervasive mineralization in the sediments while stage 3 to 6 are fracture fillings (veins) and karsts (geodes).

STAGE	1	2	3	4	5	6
FLUORITE	F11 SN	F12 SN		F14 SN		
BARYTE		Brt2 SN		Brt4 C S SN P J		
QUARTZ		Qz2 M C S SN	Qz3 C S SN		Qz5 M C S SN	
PYRITE					Py5 M C S SN J	
CALCITE						Cal6 S SN P J

Figure 2. Paragenetic sequence. Letters refer to mineralized zones from the Vendée Coast (Figure 1b): M=Anse aux Moines, C=Cayola Bay, S=Mine des Sards, P=Payré Estuary, SN=Anse de St-Nicolas and J=Jard-sur-Mer.

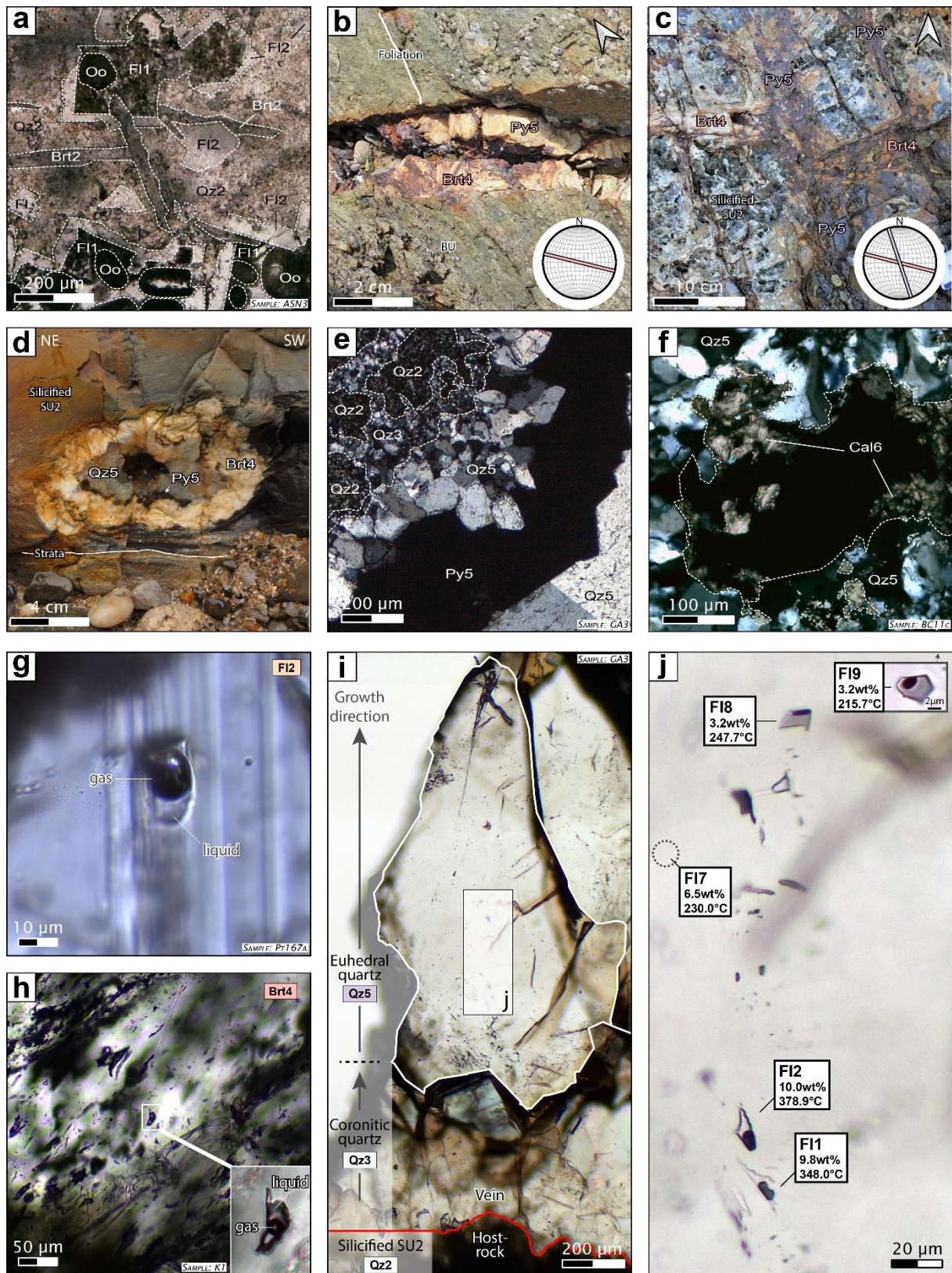


Figure 3. Photos of outcrops and microphotographs of minerals and their fluid inclusions. a: Disseminated F1-fluorite in association with epigenized oolites (Oo) with F2 overgrowth, F2 crystals, Brt2 in needle-shape and cryptocrystalline Qz2 hosted in SU2. b: Basement-hosted WNW-ESE Brt4-vein. c: SU2-hosted WNW-ESE Brt4-vein crosscut by NNW-SSE Py5-vein. d: SU2-hosted karst filled by Brt4, Py5 and Qz5. e: Vein with silicified clasts (Qz2) with a rim of Qz3 on the wall and larger Qz5 crystals with Py5 in the core. f: Vug in a Qz5-vein filled by Cal6. g: Representative fluid inclusion in F2. h: Representative fluid inclusions in Brt4. i-j: Representative fluid inclusions in Qz5. In (j), fluid inclusions salinity and Th values are reported, showing a decreasing of salinity and Th along the crystal growth direction.

The 6 paragenetic stages are defined as follow:

- **Stage 1** corresponds to disseminated (sometimes clustered) fluorite (Fl1) in silicified SU2 (Figure 3a). The fluorite occurs as beige euhedral cubic crystals 100 μm to 0.5 mm wide. Microscopically, the epigenized primary oolites are preserved within the Fl1-crystals (Figure 3a) but the primary mineral (probably carbonates) is completely pseudomorphosed into fluorite.
- **Stage 2** corresponds to a second generation of fluorite (Fl2), associated with baryte (Br2) and quartz (Qz2), the cryptocrystalline quartz responsible for silicification (Figure 3a-e-i). Stage 2 minerals replace previous oolitic structures and constitute up to 90% of the rock (Figure 3a). Fl2-Fluorite is yellow and appears either as a growth rim around Fl1-fluorite or, as isolated and/or clustered cubic crystals 100-150 μm wide (Figure 3a). Br2-baryte crystals are white and needle-shape from 300 μm up to more than few centimeters, showing epigenization of bivalve fossils.
- **Stage 3** is characterized by quartz (Qz3) which consists of a thin overgrowth surrounding Qz2-quartz (Figure 3a-i).
- **Stage 4** refers to the filling stage of the WNW-ESE oriented veins and karsts. The filling consists of rare yellow euhedral cubic crystals 0.5mm wide of fluorite (Fl4) and baryte (Br4). Br4-baryte consists of white crystals aggregated in crest-like forms (or rosettes) 0.5 cm to 3 cm wide. In karst, it has a cockade morphology (Figure 3d). In the Mine des Sards, isolated boxworks of crested aggregates in karsts have already been noted (Bouat et al., BSGF submitted). In the veins Br4-baryte shows a syntaxial growth (Figure 3b-c).
- **Stage 5** corresponds to a second episode of veins and karsts filling. It is composed of euhedral crystals of pyrite (Py5) and quartz (Qz5). In the WNW-ESE oriented veins, Py5-pyrite forms thin layers ($\leq 1\text{cm}$) covering Br4-baryte (Figure 3b-d) or between Qz3-quartz and Qz5-quartz (Figure 3e). In Anse de St-Nicolas, Py5-pyrite fills NNW-SSE fractures cutting WNW-ESE oriented Br4-baryte veins (Figure 3c). In SU5 unit, WNW-ESE oriented lenticular Br4-baryte and Py5-pyrite mineralization outcrops on the beach west of Jard-sur-Mer harbor. The quartz of this stage (Qz5) is constituted of large euhedral crystals from 100 μm to few centimeters long (Figure 3e-i) covering Br4-baryte in karsts (Figure 3d). It appears in single-mineral veins or associated with Br4-baryte and Py5-pyrite (Figure 3e).
- **Stage 6** corresponds to euhedral calcites (Ca6) filling veins (Figure 3f). Ca6-calcite is not observed in the basement, it is rare in the silicified SU2-unit and ubiquitous in fractures in non-

silicified SU2, SU3 and SU5 units. U-Pb dating on Cal6-calcite gives two distinct ages of growth at 145 and 70-80 Ma respectively (Bouat et al., BSGF submitted).

4.3 Vendée Coast deposits fluid inclusions analysis

Fluid inclusions (FIs) analyzes were conducted on FI2, Brt4 and Qz5. Microscopic observations on these minerals hosted in the basement and mainly in the silicified SU2, show that their primary FIs are biphasic, with a liquid and vapor phases (Figure 3g-h-j). No secondary FIs in trails or different FIs populations in the same sample were observed. Microthermometric analysis of the FIs of FI2-fluorite, and Brt4-baryte samples analyzed are from the Anse de St-Nicolas deposit (Figure 1b). Qz5-Quartz samples are from the Anse aux Moines, Cayola Bay, Mine des Sardes and Anse de St-Nicolas deposits (Figure 1b).

The translucent FI2-fluorite crystals host randomly shaped FIs 15 to 30 μm wide (Figure 3g). Brt4-baryte crystals form white crest-like span with numerous solid and FIs making them difficult to observe (Figure 3h). The FIs have an elongated shape (up to 40 μm long) and are preferably oriented along the c-axis of the crystal. In Qz5-quartz crystals, FIS are rare, up to 25 μm wide and randomly scattered.

The microthermometric data are reported in Table 1 and Figure 4. Ice melting temperatures (T_m) range from -18.2°C and -0.4°C inducing salinities ranging between 21.2 and 1.0 wt% eq. NaCl, respectively. Homogenisation temperatures (T_h) in the liquid phase range from 110.4°C to 394.1°C depending on the host-mineral.

In Anse de St-Nicolas, the fluid inclusions of FI2 have the highest salinity (13.3 to 21.2 wt% eq. NaCl) and the coldest T_h ranging between 110.4°C and 173.1°C (Table 1; Figure 4a). FIs in Brt4 are the least saline (4.0 and 9.5 wt% eq. NaCl) but with the highest T_h ranging from 195.2°C to 378.0°C (Table 1; Figure 4a). In Qz5, FIs have scattered salinity (between 1.0 and 12.9 wt% eq. NaCl) and T_h between 140.9 and 384.8°C (Table 1; Figure 4a). Salinity and T_h data in a single Qz5 crystal along the c-axis of the crystal show a decrease from 10.0 to 3.2 wt% eq. NaCl and T_h from 378.9 to 215.7°C, respectively (Figure 3i-j).

In Mine des Sardes, fluid inclusions in Qz5, have the most dispersed salinity and T_h , ranging from 3.6 to 18.4 wt% eq. NaCl and from 160.2 to 394.1°C, respectively (Table 1; Figure 4b). For the same generation of Qz5, in Anse aux Moines and Cayola Bay (Table 1; Figure 4c), FIs have a salinity between 4 and 12.5 wt% eq. NaCl and T_h between 160 and 335°C.

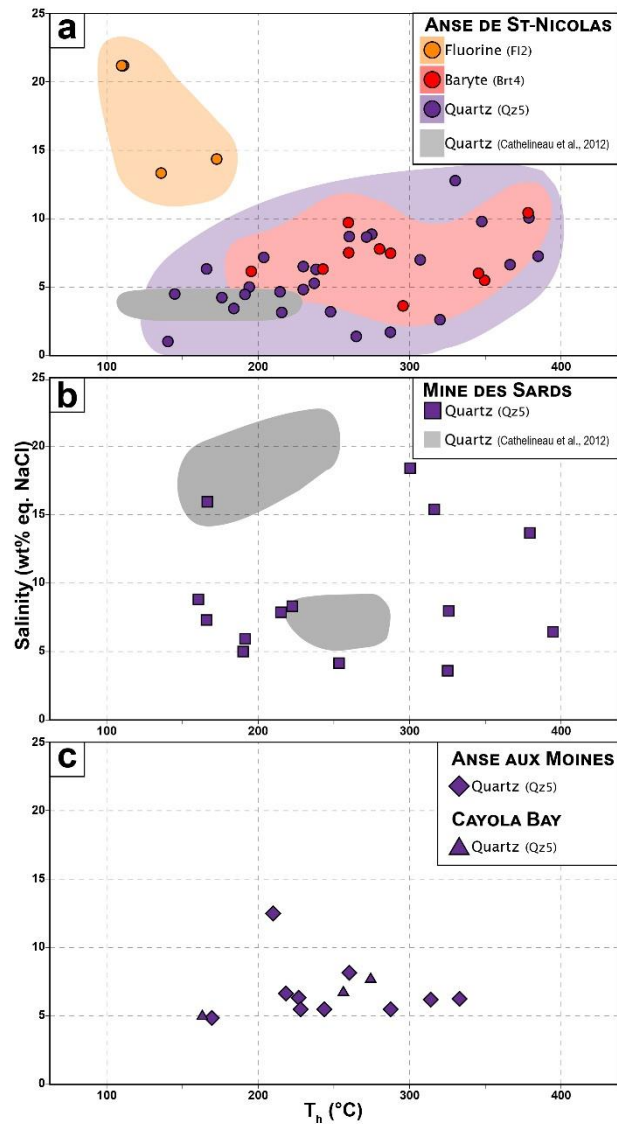


Figure 4. Salinity vs T_h diagram of fluid inclusions from (a) Anse de St-Nicolas, (b) Mine des Sards and (c) Anse aux Moines and Cayola Bay (Table 1).

4.4. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{baryte}}$ and $\delta^{34}\text{S}_{\text{baryte-sulfide}}$

Brt4-samples from the Vendée Coast district were analyzed for $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{34}\text{S}$ (Table 1; Figure 5a) and Py5 for $\delta^{34}\text{S}$. Others baryte samples from basin-hosted around the Massif Central (Figure 1a) were analyzed for comparison.

In Brt4, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio values range from 0.709581 to 0.710900 and $\delta^{34}\text{S}$ values from +23.5 to +43.6‰ (Table 1; Figure 5a). The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio values change depending on the host-rock (Figure 5a). The basement Brt4 has the highest value (0.710900) while the lowest value of 0.709581 corresponds to the SU5-hosted Brt4 at the top of the stratigraphic sequence (Figure 5a). The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of Brt4 from SU2 shows medium values between 0.709692 and 0.709787 in unaltered SU2 and between 0.710093 and 0.710751 in silicified SU2 (Table 1; Figure 5a). The $\delta^{34}\text{S}$ values are clustered around +25‰ in the samples embedded in the basement and SU2 and increase to +27.2 and +43.6‰ in SU5 (Table 1; Figure 5a-b).

A sedimentary marcasite nodule in SU5 shows very depleted $\delta^{34}\text{S}$ value at -36.9‰ , when Py5 in SU2 and SU5 units are less depleted with values at -23.5‰ and -7.3‰ , respectively (Table 1). $\delta^{34}\text{S}$ values were obtained on two pairs of Brt4/Py5 from the silicified SU2 from Anse de St-Nicolas (barite = $+28.6\text{‰}$; pyrite = -23.5‰) and SU5 from Jard-Sur-Mer (barite = $+43.6\text{‰}$; pyrite = -7.3‰ ; Table 1), leading to similar $\Delta^{34}\text{S}_{\text{barite-pyrite}}$ at $+52.1\text{‰}$ and $+50.9\text{‰}$, respectively.

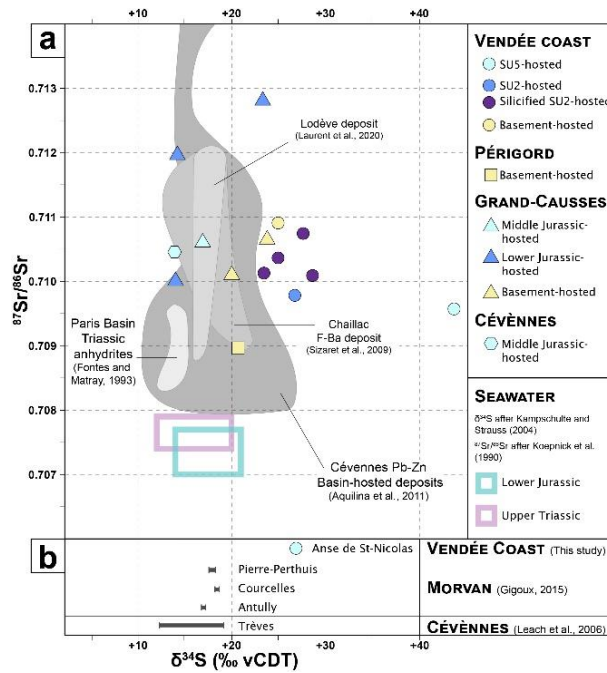


Figure 5. a: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $\delta^{34}\text{S}$ diagram of Brt4 samples from the Vendée coast and baryte samples from the other districts (see Table 1). Gray shaded domains and boxes represent data from the literature. b: $\delta^{34}\text{S}$ diagram for baryte samples. The Brt4 samples correspond to the SU5 sample from Anse de St-Nicolas (see Table 1).

Baryte samples from other districts around the Massif Central have $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{34}\text{S}$ values ranging between 0.708969 and 0.712843 and between $+13.9$ and $+23.8\text{‰}$, respectively (Table 1; Figure 5a). The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values differ among districts and among host rocks. The gneiss-hosted baryte sample from the Périgord (Figure 1a) has the lowest $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio with a value at 0.708969. In the Grands-Causse (Figure 1a), the baryte samples have an $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio that varies from 0.710136 to 0.710685 in the basement. In the overlaying Lower and Middle Jurassic sedimentary series the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios range from 0.710042 to 0.712843. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of the baryte sample from the Cévennes hosted in the Middle Jurassic presents a mid-range value at 0.710457. For the $\delta^{34}\text{S}$ signature, there is no clear correlation between baryte and host-rock or district. For example, in the Grands-Causse the $\delta^{34}\text{S}$ values vary from $+14.0$ to $+23.8\text{‰}$, between $+20.0$ and $+23.8\text{‰}$ in the basement, between $+14.0$ and $+23.3\text{‰}$ in the Lower Jurassic and is at $+16.9\text{‰}$ in the Middle Jurassic.

These isotopic values on Brt4 are consistent with values obtained in previous data (Aquilina et al., 2011; Fontes and Matray, 1993; Gigoux, 2015; Laurent et al., 2020; Leach et al., 2006; Sizaret et al., 2009) reported in Figure 5a-b.

5 Discussion

5.1. Interpretation of fluid inclusions data from the Vendée Coast deposits

The homogenization temperature (T_h) obtained on all FIs contained in fluorite, baryte and quartz crystals range between 110.4 and 394.1°C (Table 1; Figure 4). These T_h are well above temperature of 60°C in the Variscan basement of Vendée proposed by François et al. (2020) from low-temperature thermochronology (LTT) models. Maximum T_h are lower than the 440°C corresponding to boiling temperature in the H₂O-NaCl system at a salinity of 10 wt% eq. NaCl and a pressure of 390 bars (corresponding to 1.3 km depth from François et al., 2020) according to simulations by Driesner and Heinrich (2007).

The paragenetic sequence (Figure 2) shows the evolution of minerals and their morphologies. In Anse de St-Nicolas minerals are first disseminated in SU2-unit (stage 1 and 2), then in the basement, and finally in SU2 and SU5-units where fluorite-baryte and quartz-pyrite associations fill fractures and karsts (stage 4 to 5). The formation temperature of hosting minerals being close to T_h in basin-hosted ore deposits (Cathelineau et al., 2012), we will consider them as similar in the rest of the discussion.

The FIs from stage 2 fluorite, stage 4 baryte and stage 5 quartz show variations in salinity and T_h change during the successive mineral depositions.

Stage 2 mineral growth at Anse de St-Nicolas is associated with low temperature (T_h between 110.4 °C and 173.1 °C) and high salinity (13.3 to 21.2 wt% eq. NaCl; Table 1; Figure 4a and Figure 6). Stages 4 and 5 are generated from a fluid with salinity ranging from 1.0 to 12.9 wt% eq. NaCl and temperatures ranging from 140.9°C to 384.8°C (Figure 4a). Overall, during the growth of quartz in stage 5, there is a conjoint decrease in salinity from 10 to 3 wt% eq. NaCl and temperature from 350-400°C to 140°C in the fluid (Figure 4a and Figure 6).

Stage 5 mineral growth in the Mine des Sardes, Anse aux Moines and Cayola Bay shows the same downward trend as described for the Anse de St-Nicolas (Table 1; Figure 4 and Figure 6) with, however, for stage 5 in the Mine des Sardes a salinity that can rise to 14 wt% eq. NaCl (Figure 4a-b). This suggests that the transition from stage 2 to stage 5 probably occurs with a fluid or fluids with higher salinity and lower temperatures in the Mine des Sardes than in the Anse de St-Nicolas (Figure 4a-b and Figure 6).

Microthermometric data of the Vendée Coast deposits follow a decreasing salinity trend associated with an increasing temperature path, ending by a cooling trend to about 140°C (Figure 6). Mine des Sardes and Anse de St-Nicolas recorded the most complete salinity-temperature pathway, while Anse aux Moines and Cayola Bay only the end.

The fluid inclusion analysis allows us to establish the succession of fluids within the paragenetic sequence (Figure 6) as follows:

- Incursion of low temperature brines (probably around 60°C; François et al., 2020) with salinity greater than 22 wt% eq. NaCl (Babel and Schneiber, 2014) from evaporites buried in the basin.
- **(2)** Upwelling through the basement faults of a deep hot fluid around 145 Ma (Bouat et al., BSGF submitted). In Vendée, no magmatic activity around 145Ma is described, implying a not magmatic source for this hot fluid. It would be related to an unusual regional thermal gradient (Boiron et al., 2002) or simply a deep hot fluid released in thermal disequilibrium with the basement. The first hypothesis is unlikely in a regional context (Vendée and neighboring regions) affected by a normal thermal gradient (Barbarand et al., 2001, 2013, 2020; François et al., 2020). We favor the hypothesis of hot fluids ($T > 300^{\circ}\text{C}$) released from the basement at 145Ma. Previous works on the southern Armorican Massif identified surface fluids trapped in the crust during the Variscan orogeny (Dusséaux et al., 2019, 2022; Le Hébel et al., 2007). Such a long-residence basement-trapped fluids (Bons et al., 2014; Bons and Gomez-Rivas, 2020), could be a potential source of hot fluids released in the cover by faults at 145Ma.
- **(3)** Seawater percolation along faults (Figure 6) with low salinity (probably lower than 5 wt% eq. NaCl) and surface temperature (maximum 40°C).

These three fluids are probably sequentially mixed during the tectonic activities of the basement-related faults (Bouat et al., BSGF submitted). This is in good agreement with previous studies showing a mixing of three fluids leading to the formation of the Vendée Coast hydrothermal deposits (Cathelineau et al., 2012), although giving higher maximum temperatures.

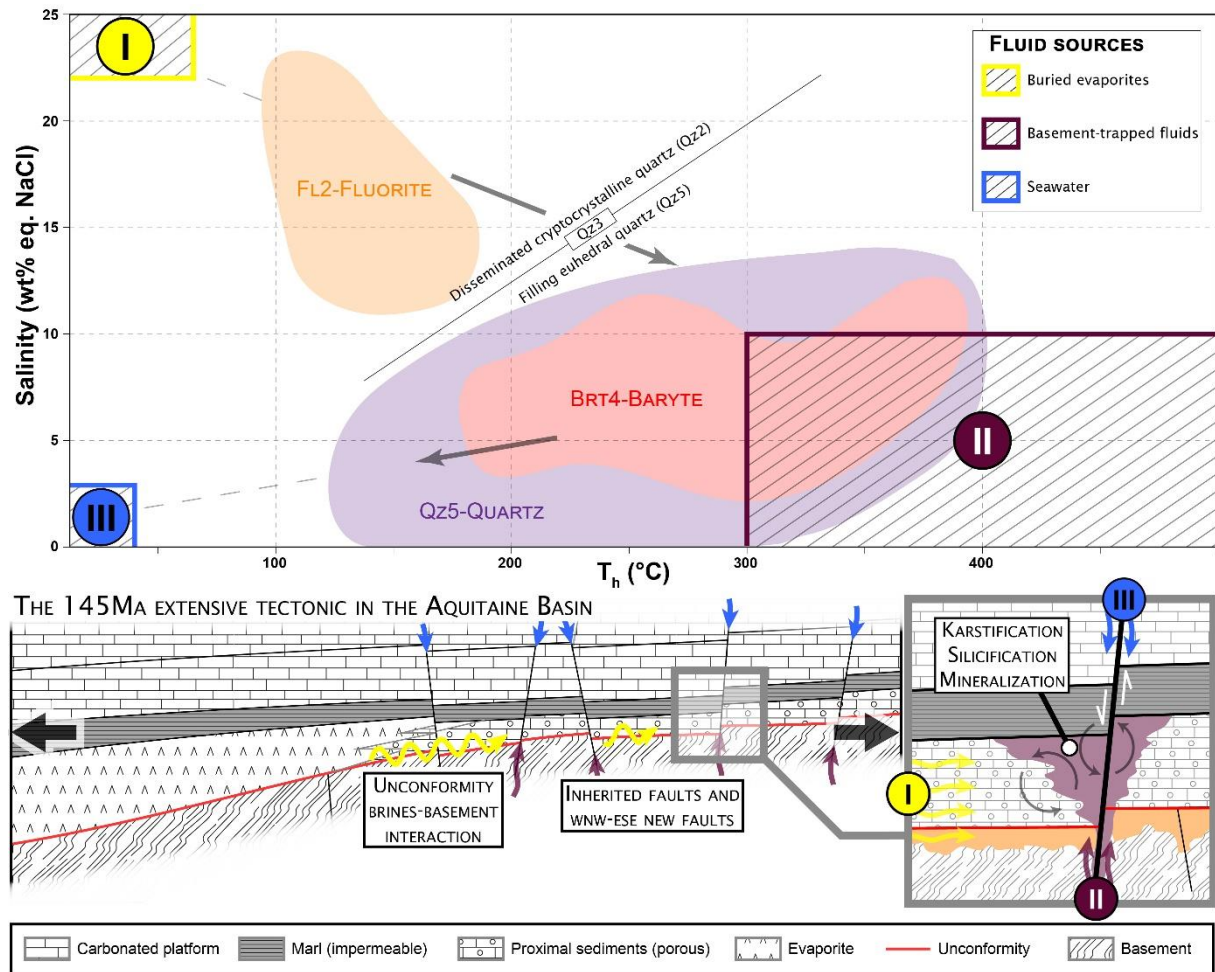


Figure 6. Genetic model of the Vendée Coast basin-hosted deposits based on the Anse de St-Nicolas zone (Table 1; Figure 4a) with 3 sources of fluids corresponding to the 3 distinct fluids inferred from mineralogy and Salinity-Th domains (see text for details).

5.2. Sources of baryte from the Vendée Coast deposits

5.2.1. Source of strontium and barium

All $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of the Vendée deposits are higher than those of seawater or Triassic and Jurassic evaporites, which have isotopic ratios between 0.707 and 0.708 (Koepnick et al., 1990). It implies an enriched source of Sr for these deposits.

Basement rocks generally have a high $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio due to Rb-rich minerals whose radiogenic ^{87}Rb decays to ^{87}Sr (Canals and Cardellach, 1993; Valenza et al., 2000). This is in agreement with the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of baryte from the Vendée Coast deposits obtained here, which shows an increase of 0.709581 to 0.710900 in baryte from SU5 to that of the baseline (Table 1; Figure 5a). This enrichment in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio can be due to the presence of feldspars and micas in the basement (McNutt et al., 1990). In the Vendée Coast and Poitou High deposits, basement feldspars and micas are altered below the unconformity (Boiron et al., 2002; Cathelineau et al., 2012; Fourcade et al. 2002; Strzeczynski et al., 2020), so they are the most probable source of radiogenic ^{87}Sr for the Vendée Coast baryte. We suggest

a similar source for the base metals, F-Ba and Si in deposits located in the basin. Indeed, the alteration of feldspars and micas in the basement rocks under the unconformity can explain the concentrations of these elements in the Vendée hydrothermal ore deposits (Boiron et al., 2010; Burisch et al., 2016; Fourcade et al., 2002; Walter et al., 2019). By extension, the high $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ content in the Vendée coast baryte could track the source of these elements.

5.2.2. Source of sulfur

In the Vendée Coast, sulfur isotopes ($\delta^{34}\text{S}$) on baryte and pyrite vary between +23.5 and +43.6‰ and between -23.5 and -7.3‰, respectively (Table 1; Figure 5a-b). Such an enriched signature in baryte is not in agreement with a magmatic signature (around 0‰), which was not expected given the context without magmatic activity at that time. Another source of sulfur can be sediments, particularly evaporites which consist of sulfates minerals in the area. Evaporite deposits are known from Upper Triassic to Lower Jurassic in France (Curnelle and Dubois, 1986; Biteau et al., 2006). At this time, the $\delta^{34}\text{S}$ signature of evaporite range from +12 to +21‰ (Crockford et al., 2019; Kampschulte and Strauss 2004). The values of barite from the Vendée Coast are higher, implying an isotopic mechanism allowing an enrichment in ^{34}S .

The coexistence of baryte and pyrite is observed in two samples from SU2 and SU5 (Samples Pt201 and MR201, Table 1). In both samples, the isotopic fractionations between baryte and pyrite are similar with a $\Delta^{34}\text{S}$ around -50‰. Using the fractionation equations between aqueous SO_4^{2-} and H_2S (after Eldridge et al., 2016), a temperature of 70°C is calculated for such a fractionation, which is inconsistent with the temperature obtained by microthermometry on baryte (T_h between 195°C 380°C; Table 1). Given this evidence, we suggest that sulfate-sulfide isotopic equilibrium has not been achieved on the Vendée Coast. Sulfate-sulfide disequilibrium is common in low sulfidation context (Hutchinson et al., 2020), or as in sulfides from modern seafloor hydrothermal vent (Ono et al., 2007). This is because the precipitation rate is faster than the isotope exchange rate to reach isotopic equilibrium between aqueous sulfate and H_2S , especially during fluid mixing (Shelton and Rye, 1982; Zheng, 1991; Ohmoto and Lasaga, 1982). Baryte is expected to precipitate rapidly due to its very low solubility (Djamali et al., 2016). This could explain why isotopic equilibrium is difficult to achieve in samples from the Vendée Coast.

Here, the coexistence of baryte and pyrite, in such a hydrothermal context, may be due to a sulfate reduction process caused by bacterial (Bacterial Sulfate Reduction, BSR; Machel et al., 2001) or abiotic activities (Thermochemical Sulfate Reduction, TSR; Goldstein and Aizenshtat, 1994). BSR is ineffective above 80°C because sulfate-reducing bacteria stop metabolizing (Machel et al., 2001). On the contrary, TSR is effective above 120°C (Goldstein and Aizenshtat, 1994; Machel et al., 2001). The temperatures

obtained for the baryte and pyrite deposits on the Vendée Coast are greater than 150°C, which excludes BSR as the process at the origin of the sulfides. It implies that TSR is the more likely process explaining the co-existing of baryte and pyrite here. To occur, TSR requires a reducing agent that can be organic matter, which can be present here either in the sediments (Galbrun et al., 1994) or in the basement (Le Corre et al., 1991; Le Hébel et al., 2007).

In the north of the Aquitaine Basin, the largest source for sulfur in the Lower Jurassic sediments is the Hettangian Anhydrite Zone (Biteau et al., 2006; Curnelle and Dubois, 1986), with a $\delta^{34}\text{S}$ signature at +14.2‰ (Crockford et al., 2019). To explain the significant enrichment of some baryte compared to Lower Jurassic anhydrites, we performed Rayleigh distillation calculations (e.g., Seal, 2006). The observed isotopic signature results from a partial reduction of about 28% of aqueous sulfates derived from the Lower Jurassic anhydrites for the SU2-hosted pair and 58% for the SU5-hosted pair. We interpret this as a simultaneous precipitation during tectonic fracturing that extended from basement to cover. The sulfates-rich fluids derived from Lower Jurassic anhydrites likely circulated at the unconformity, and mixed in the SU2 formation with ascending hot fluids (greater than 150°C), rich in base metals that were trapped in the basement, leading to a reduction of about 28% by TSR of the aqueous sulfates. Residual dissolved sulfates continue to be reduced by up to 58% during fracture propagation in the Middle Jurassic formation (SU5).

We demonstrate, using the sulfur isotopes ($\delta^{34}\text{S}$) on baryte and pyrite, that in the hydrothermal system of Vendée, sulfur originates from the Lower Jurassic Anhydrite Zone of the Aquitaine Basin, with partial reduction of the aqueous sulfates by TSR.

5.3. French basin-hosted ore deposits link with brines

5.3.1. Buried evaporites involvement in brines genesis

In this section, we discuss the involvement of buried evaporites in the French deposits based on our data, together with major French basin-hosted ore deposits data available in the literature (Table 1 and 2; Figure 1 and Figure 8).

The microthermometric analyses on the FIs of the FI2 of Anse de St-Nicolas have the lowest temperature ($T < 175^\circ\text{C}$) and the highest salinity (from 13 to 22 wt% eq. NaCl ; Table 1; Figure 4) from all deposits in the Vendée Coast district. Sulfur isotopes ($\delta^{34}\text{S}$) analysis on baryte samples hosted in the basement and SU2-unit range between +23.5 to +28.6‰ and from +27.2 to +43.6‰ in the SU5-unit (Table 1; Figure 5a-b). With these results, we propose that the dissolved sulfates of the brine derived from buried Hettangian anhydrites, have been partially reduced leading to these enriched isotopic signatures. (see sections 5.1. and 5.2.2.).

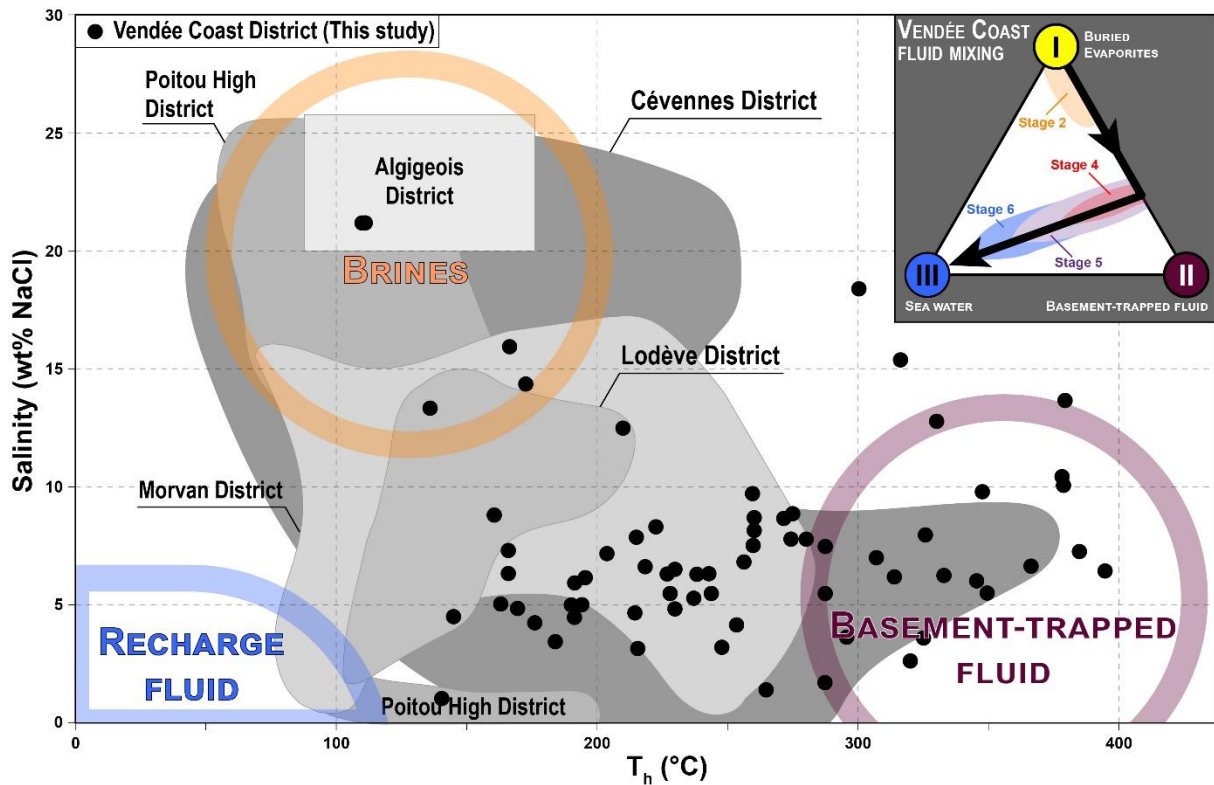


Figure 7. Simplified Salinity-Temperature diagram of fluid inclusions from France basin-hosted ore deposits (See Table 2 for references).

FIs of quartz, from the Poitou High and Albigeois districts (Massif Central) give T_h of 100 to 160°C and 85 to 170°C and salinity of 10 to 21 wt% eq. NaCl and 20-26 wt% eq. NaCl (Table 2; Figure 7; Cathelineau et al., 2012; Munoz et al. 1999).

In the south-east of the Massif Central, in the Cévennes, the T_h of the Largentière and Trèves deposits are below 200°C and high salinity are between 10 to 25 wt% eq. NaCl (Léost et al., 1999; Sabouraud et al., 1980). At Trèves, the $\delta^{34}\text{S}$ on baryte ranges from +12.2‰ to +19.2‰ (Table 2; Figure 5b; Leach et al., 2006). The baryte data from Les Malines vary from +6.8 to +24.7‰ (Table 2; Figure 5a, Aquilina et al., 2011). To explain this variation, the authors conclude that there is a mixture between a brines derived from Paleozoic-Triassic sulfates and seawater. In the Lodève district, the $\delta^{34}\text{S}$ on baryte varies little between +15.6 and +18.5‰ and T_h vary 50-220°C for salinities between 1-21 wt% eq. NaCl (Table 2; Figure 5a; Laurent et al., 2017, 2020).

In the north of the Massif Central, at the Chaillac deposit, FIs from fluorite yield T_h below 150°C and salinity above 10 to 25 wt% eq. NaCl (Figure 7; Sizaret et al. 2004). The $\delta^{34}\text{S}$ of the baryte ranges from +13.9‰ to +21.0‰ (Table 2; Figure 5a; Sizaret et al., 2009). In the Morvan district, Gigoux et al. (2016) obtained low homogenization temperature (70-140°C) and salinity up to 16.3 wt% eq. CaCl_2 from FIs from the Courcelles deposit. $\delta^{34}\text{S}$ values on baryte are homogeneous between +17 and +18.5‰ (Table 2; Figure 5b; Gigoux, 2015).

In all basins around the Massif Central, the low-temperature and high salinity brines showing $\delta^{34}\text{S}$ values on baryte between +12 to +21‰, are consistent with buried evaporites from the Upper Triassic to Lower Jurassic (Figure 5a; Kampschulte and Strauss 2004). These evaporites present in all these basins (Figure 8; Biteau et al., 2006; Curnelle and Dubois, 1986; Mégnien et al., 1980) are similar to the Vendée Coast deposits reinforcing the hypothesis that here the brines likely originate from similar buried evaporites corresponding to the main sulfur stock in all these basin-hosted deposits. Moreover, in the basins around Massif Central, the observed $\delta^{34}\text{S}$ enrichment of baryte can be explained by similar mechanism as in the Vendée Coast deposits (i.e., Rayleigh distillation).

This implies a transfer of brines along the unconformity but over a length of a few kilometers for the Morvan and Cévennes districts or at least a hundred of kilometers for the Grands-Causse and Albigeois districts. This mechanism of fluid expulsion by compaction from buried-evaporites is already known in the Poitou High and Cévennes deposits (Boiron et al., 2002; Cathelineau et al., 2012; Ramboz and Charef, 1986) and for the Pine Point deposits in Canada (Rhodes et al., 1984).

5.3.2. Basement-brines interaction as the source for metals

Besides very similar mineral associations (Cathelineau et al., 2012; Gigoux et al., 2016; Laurent et al., 2017; Leach et al., 2006; Sizaret et al., 2004) and evidence of circulating evaporitic brines, all these basin-hosted deposits give arguments in favor of the silicification of the cover. Moreover, high $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio between 0.707 and 0.708 reported is higher than that of Triassic to Jurassic evaporites (Koepnick et al., 1990).

Similarly, in the ore deposits from the Vendée Coast, the sedimentary cover above the unconformity (SU1 to SU3-units) is strongly silicified (Cathelineau et al., 2012; Strzeczynski et al., 2020). This silicification coincides with mineralization propagating through normal faults from the unconformity to the sediments above (Bouat et al., BSGF submitted). Baryte samples from the Vendée Coast deposits have an $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of 0.709581 to 0.710900 (Table 1; Figure 5a), indicating a source of strontium and probably barium and base-metals from the basement after alteration of feldspar and mica (see section 5.2.2.).

In the west of the Massif Central, Coiteux (1983) reports silicification of sediments above the unconformity in the Melle deposit (Poitou High; Figure 1a). This phenomenon is also reported in the Périgord (Guillot et al., 1979) and in the Grands-Causse districts (Legendre et al., 2009; Roig et al., 2001). Furthermore, in these deposits the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio on baryte range between 0.708969 (Neuil zone, Périgord district) to 0.712843 (Barjac zone, Grands-Causse district). In the Albigeois district, silicification is not reported in the sediments but in the fault zones (Munoz et al., 1999).

In the southeast of the Massif Central, the Cévennes district host silicified sediments (Leach et al., 2006) with a wider range of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios on baryte (Table 2; Figure 5a; Aquilina et al., 2011). In Laurent et al. (2020) the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio on baryte from the Lodève deposit is similar to that of the other deposits, with no silicification reported in the cover despite the propagation of silicification in fault zones like in the Albigeois district.

In the north of the Massif Central, sediment silicification is known as “sinter” in the Chaillac deposit (Sizaret et al., 2009) associated with baryte with an $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio comparable to the Lodève deposits (Table 2; Figure 5a). In the Morvan district, pervasive silicification of sediments above the unconformity is described by Gigoux et al. (2016) in association with hydrothermal mineralization.

All these data are consistent with a similar process of brines-rock interactions between the Variscan basement and the sedimentary cover as in the Vendée Coast deposits (see section 5.2.1). Alteration of feldspar and mica in these basin-hosted deposits is known to be a source of high $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio, as well as high silica, base metals and F-Ba contents (Boiron et al., 2010; Burisch et al., 2016; Fourcade et al., 2002; Walter et al., 2019). Brines have the ability to leach cations from basement minerals alterations and transport them by chloride complexation (Helgeson, 1964; Yardley, 2005). This explains the similarity between the parageneses of Fl-Br_t-Qz and sulfides associations with silicification in all these basin-hosted deposits (Table 1 and Table 2). Moreover, these different ranges of high $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios can be related to the diversity of lithologies in the basement from each district, or of different degree of mixing between the brines and the basement-derived fluid.

District	Zone	Main minerals	Host-rock	Morphology	Age (Ma)	Microthermometry		Baryte		Reference
						Host	Temperature (°C)	Salinity (wt%eq.NaCl)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	
Vendée Coast Poitou High	Anse de St-Nicolas	Br±Qtz-Cal	SU5-unit	NW-SE vein	144.1±26.2 Ma	Qz	100-160			Bout et al. (2023)
	Melle	Qtz-Gn	Dolomitized arenite (Low. Jurassic)	Karst						Cathelineau et al. (2012)
	Charroux-Civray	Qtz-FI-Brt	Granitoid	NW-SE vein	140.5-154.3 (K-Ar & Ar-Ar)					Cathelineau et al. (2012)
	Chaillac	FI-Brt-Gn	Micaschists and Sandstones (Low. Jurassic)	Stratiform, NNE-SSW vein	201-199 (stratigraphic) 154.5 (K-Ar)	FI	84-150	0.4-21.8		Sizaret et al. (2004) Cathelineau et al. (2012)
	Morvan	FI-Brt-Qtz	Silicified dolomite (Up. Triassic)	Karst	130±15 (Sm-Nd)			0.70903-0.71185	13.9-21.0	Sizaret et al. (2009) Gigoux et al. (2015)
	Courcelles	FI-Brt-Qtz	Limestone (Low. Jurassic)	Stratiform		FI	76-245	1.2-10.7	17.5-18.3	Gigoux et al. (2016) Gigoux (2015)
	Antully	FI-Brt-Qtz	Sandstone (Mid. Triassic)	Stratiform		FI	72-137	0.2-1.9	18.4-18.5	Gigoux et al. (2016) Gigoux (2015)
	Voltennes	FI	Rhyodacitic tuffs	NNW-SSE veins	172.5-178.3 (K-Ar)				17.0	Gigoux et al. (2016) Gigoux (2015)
	Grands-Causse	St-Geniez d'Olt	Micaschists	NW-SE vein	191-146 (K-Ar)					Bonhomme et al. (1987)
	Bestex	Brt	Granit	NW-SE vein	169-146 (K-Ar)					Bonhomme et al. (1987)
	Montpesteils	Brt	Granit	NW-SE vein	163-149 (K-Ar)					Bonhomme et al. (1987)
	Colombières	Brt	Micaschists	NW-SE vein	132 (K-Ar)					Bonhomme et al. (1987)
	Cévennes	Sp-Gn-Brt ±Anh±Dol	Sandstone (Up. Triassic)	Stratiform, NE-SW vein	217-210 (K-Ar)	Anh-Dol-Qtz	63-295	1-24		Bonhomme et al. (1987) Léost et al. (1999)
	Masdiou	Brt	Sandstone and dolomite (Low.-Mid. Triassic)	Stratiform	213-205 (K-Ar)			0.708201-0.711561	6.8-24.7	Aquilina et al. (2011) Bonhomme et al. (1987)
	Trèves	Sp-Gn-Qtz±Brt	Dolomitized carbonates (Low. Jurassic)	Stratiform, NNE-SSW vein		Qz	60-130	15-24		Sabouraud et al. (1980) Leach et al. (2006)
	Gatuzières	Gn	Sandstone and carbonates (Triassic-Low. Jurassic)	NW-SE vein	188 (K-Ar)					Bonhomme et al. (1987)
	Malines	Sp-Gn-Brt±Qtz	Cambrian dololimestones, Triassic shales and Middle Jurassic limestones	Karsts, ENE-WSW vein	271-211 (K-Ar)	Brt	130-380	3-12		Bonhomme et al. (1987) Ramboz and Charaf (1988)
Lodève	Qtz-Brt ±Sp		Detritic sediments (Permian)	ENE-WSW vein	182-174 (K-Ar)					Bonhomme et al. (1987)
	Mont-Roc	FI-Qtz	Detritic sediments (Cambrian-Ordovician)	E-W vein	246-149 (K-Ar)					Laurent et al. (2017) Laurent et al. (2020)
					111±13 (Sm-Nd)			0.70888-0.711913	15.6-18.5	Bonhomme et al. (1987)
						Qz	85-170	20.0-26.0		Munoz et al. (2005) Munoz et al. (1999)

Table 2. Data from literature of the French basin-hosted deposits with geological contexts, ages of the ore deposits, temperatures and salinities determined on fluid inclusions from different hosted-mineral and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - $\delta^{34}\text{S}$ on baryte (See references for details). Qtz: quartz, Brt: baryte, FI: fluorite, Mic: marcasite, Gn: galena, Sp: sphalerite, Cal: calcite, Anh: anhydrite, Dol: dolomite.

5.4. French basin hosted-deposits and rifting settings with deep hot fluids

In order to establish whether there are specific periods of formation of the French basin-hosted deposits, we will compare our results (Table 1) with available data from deposits emplaced in all Mesozoic basins of France (Table 2).

5.4.1. Bay of Biscay rifting

On the Vendée coast, previous studies have highlighted the link between mineral deposits and NW-SE normal faults and fractures compatible with regional N-S extension dated at 144.1 ± 26.2 Ma (Figure 8 Bouat et al., BSGF submitted; Strzeczynski et al., 2020). Microthermometry data obtained on Brt4 and Qz5 Fls attest of the circulation of a low salinity (< 10 wt% eq. NaCl), high temperature ($T^{\circ} > 350^{\circ}\text{C}$) fluid from the basement in these deposits (see section 5.1; Figure 7).

From the Poitou High district (Boiron et al., 2002) to the Grand-Causses districts (Briand et al., 1979, 1993; Burg et al., 1992; Legendre et al., 2009; Menessier and Coulomb, 1986; Roig et al., 2001), via the Périgord districts (Guillot et al., 1979), similar NW-SE trending vein deposits are observed. Further south, in the Albigeois, these are striking E-W (Munoz et al., 1999, 2005). The timing of mineral deposition is constrained between 191 Ma and 132 Ma by K-Ar and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating on adularia and associated clays (Table 2 and Figure 8; Bonhomme et al. 1987, Cathelineau et al., 2012) and by Sm-Nd dating on fluorite (Munoz et al., 2005). This wide range of ages is related to alteration processes over a long period of time but also to the presence of a fraction of white micas inherited from the older Variscan basement (Bonhomme et al. 1987; Cathelineau et al., 2012). We consider that the mineralized deposits probably formed on the younger side of these periods obtained for each deposit, i.e. around 155 and 140 Ma in the Poitou High (Table 2 and Figure 8; Cathelineau et al., 2012) and around 149 Ma and 111 Ma in the Grands-Causses and Albigeois respectively (Bonhomme et al. 1987, Munoz et al., 2005). To the west of the Massif Central, the region including Vendée Coast, Poitou High, Périgord and Grands-Causses districts, the basin-hosted deposits were formed between the Upper Jurassic and the Lower Cretaceous and their veins are oriented NW-SE (Figure 8). This coincides with the onset of rifting in the Bay of Biscay (Asti et al., 2022; Bouat et al., BSGF submitted; Constantin et al., 2002; Jammes et al., 2009), located west of the Variscan Massifs (Figure 8).

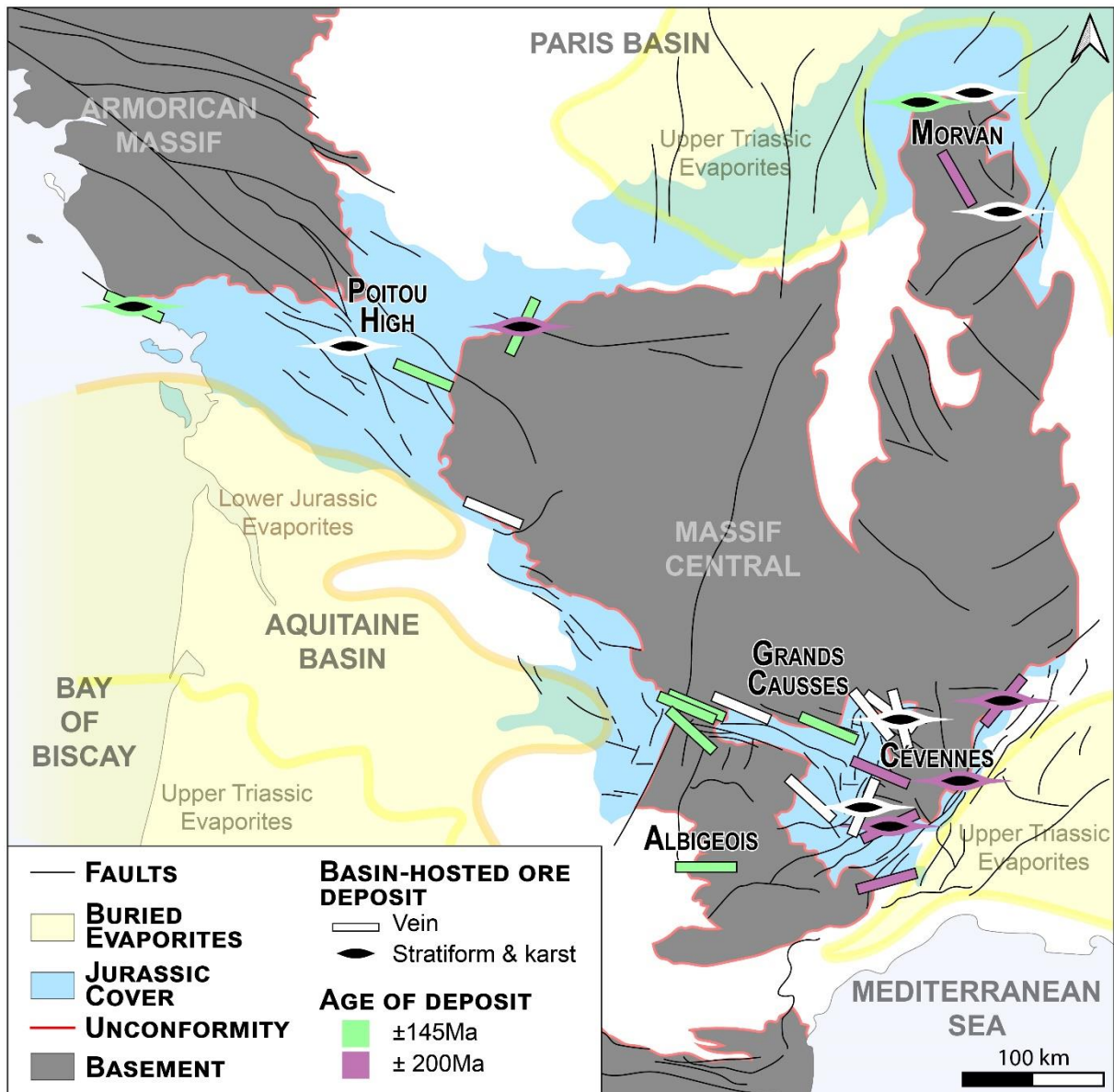


Figure 8. Simplified geological map of France with basin-hosted ore deposits. See Table 2 for details and references about age of deposits. Buried evaporites from Upper Triassic and Lower Jurassic come from Curnelle and Dubois (1986) and Mègnien et al. (1980).

5.4.2. Tethys rifting

In the Cévennes (Alabouvette et al., 1988; Aquilina et al., 2011; Leach et al., 2006) and Lodève districts (Laurent et al., 2017), the veins have a more complex trend rotating from NNE-SSW to NE-SW. The chronological data obtained on these veins are between 211 Ma and 174 Ma (Bonhomme et al., 1987). Microthermometric analyses of Les Malines baryte FIs by Ramboz and Charef (1988) indicate that these deposits are related to a circulation of a low salinity (<10 wt% eq. NaCl, Table 2; Figure 7), and high temperature (up to 380°C) fluid. In the same district, Léost et al. (1999) report a maximum temperature of the fluid at 295°C with a salinity lower than 5 wt% eq. NaCl (Table 2).

These results suggest the ascent of deep hot fluids from the basement in an extensive context, but in different stress field and at an older age than the western Massif Central basin-hosted ore deposits.

Indeed, the basin-hosted deposits of the southeastern Massif Central, are dated from Upper Triassic to Lower Jurassic in age with the same NE-SW strike. At that time, the southeast Massif Central represented the western margin of the Alpine Tethys (Handy et al., 2010; Lemoine et al., 1986; Stampfli and Borel, 2002). This rifting appears to control the Cévennes and Lodève basin-hosted ore deposits (Figure 8).

5.4.3. Multi-phase basin-hosted ore deposits

On the northern side of the Massif Central, the deposits are both stratiform in the sedimentary cover and in basement-related faults oriented NNE-SSW (Chaillac deposit; Sizaret et al., 2004) or NNW-SSE (Morvan district; Gigoux et al., 2015). In the Morvan district, basement-hosted fluorite deposits are dated to the Lower Jurassic by K-Ar on adularia (Gigoux et al. (2015) after Baubron et al. (1980) and Joseph et al. (1973)) and in the sedimentary cover to the Lower Cretaceous by Sm-Nd on stratiform fluorite (Table 2 and Figure 8; Gigoux et al., 2015). Preliminary dating by Lenoir et al. (2021) on U-Pb fluorite overgrowths yield ~40Ma. At Chaillac, the deposits are dated indirectly to the Lower Jurassic by Sizaret et al. (2004) and to 155Ma (K-Ar dating on adularia) by Cathelineau et al. (2012).

Previous works show that the Morvan and Chaillac deposits were formed at relatively low temperatures (Gigoux et al., 2016; Sizaret et al., 2004). In the Antully fluorite deposits from Morvan, the temperature of the fluid widely ranges between 70 and 280°C (Table 2; Figure 7; Gigoux et al., 2016). Similarities between deposits on the Vendée Coast and Antully deposits could suggest the involvement of a basement-derived fluid for the later but further field investigations are required. These previous works highlight at least two mineralizing stages.

In summary, our work on the Vendée Coast ore deposits, but also previous studies on deposits at European scale (Muechez et al., 2005), show that the context of intracontinental rifting promotes the formation of basin metals deposits. In such a context, faults crossing the basement and the cover allow a significant fluids-rocks interactions involving brines or, in certain cases, the potential release of trapped fluids in the basement like in the Vendée Coast district and Les Malines deposit (Ramboz and Charef, 1988). In France, two major stages of Mesozoic rifting are recognized here: the opening of the Bay of Biscay and the Tethys Rift. These two rifting periods are associated with at least two stages of mineralization at the Triassic-Jurassic transition in the southeast of the Massif Central, and, at the Jurassic-Cretaceous transition in the southwest and the west of the Massif Central.

6 Conclusion

Petrographic observations coupled with the analysis of fluid inclusions allowed to define the succession of three different fluids responsible for the formation of the Vendée Coast deposits. Stable isotopes analysis on baryte from French basin-hosted deposits is used as reference for the Vendée Coast deposits to determine the source of sulfur and the fluids-rocks interactions.

We show that: (1) On the Vendée Coast, the deposits result of the mixing of brines, fluids trapped in the basement and seawater recharge. (2) In western France, brines derived from buried evaporites are always involved in the formation of basin-hosted deposits. (3) These deposits were emplaced during two extensional events, i.e., the Tethys rifting (southeast of the Massif Central) and the Bay of Biscay rifting (west of the Variscan massifs).

This work improves the understanding of the ore deposits in the western French basins by using fluid inclusions analysis combined with $\delta^{34}\text{S}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ analyses on baryte. This will help in the exploration of F-Ba-Pb-Zn±Ag unconformity-related ore deposits in France and Western Europe.

Acknowledgements

The authors are grateful of David Vilbert from Géosciences Rennes for the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio analysis of baryte samples presented in this study.

Chapitre 4

Etude isotopique δD - $\delta^{18}O$ des inclusions fluides, $\delta^{18}O$ du quartz et $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$ de la calcite

1. Résumé Article 3

La compréhension des mécanismes de formations des gisements hydrothermaux des bassins sédimentaires est primordiale dans un contexte où les besoins en ressources s'accroissent. La concentration des éléments est contrôlé au premier ordre par le mélange de fluides hydrothermaux de nature contrastée. En France, des gisements à F-Ba-Pb-Zn(\pm Ag) sont connus à la discordance entre les massifs Varisques et les bassins Mésozoïques. Autour du Massif Central, ces minéralisations précipitent lors du mélange entre des eaux de surfaces et des saumures à faible température. En Vendée, des minéralisations se sont formées il y a 145Ma, dans un contexte similaire de mélange de fluides. Les températures beaucoup plus élevées (100°C à 400°C) traduisent une troisième source de fluide plus profonde remontant le long de failles depuis le socle.

L'objectif de cette étude vise à préciser la nature de ce fluide. Pour cela, nous présentons une étude combinant l'analyse isotopique δ D- δ^{18} O d'inclusions fluides de quartz et le δ^{18} O de ces quartz. L'analyse directe des isotopes δ D et δ^{18} O des inclusions fluides a été réalisé avec un analyseur isotopique d'eau (OA-ICOS) après l'extraction par décrépitation sous vide des inclusions fluides.

Les résultats isotopiques des inclusions fluides montrent que le fluide de socle a une signature proche de la droite des eaux météoriques avec des valeurs plus appauvrie que la composition des eaux de pluie du Jurassique supérieur ou de l'actuel. Cette composition reflète potentiellement le mélange entre des saumures, des eaux de bassin, toutes deux de composition voisine du SMOW, avec une eau météorique piégée dans le socle et puis libérée il y a 145Ma L'absence d'équilibre entre les valeurs de δ^{18} O des quartz, des inclusions fluides et des températures d'homogénéisation est cohérent avec un modèle de mélange à l'origine des minéralisations.

2. Article 3 : « Basin-hosted deposits: the role of basement-trapped fluids revealed by stable isotopes analysis of fluid inclusions, quartz and calcite (the northern Aquitaine Basin, France) »

Basin-hosted deposits: the role of basement-trapped fluids revealed by stable isotopes analysis of quartz and calcite fluid inclusions (the northern Aquitaine Basin France)

Loïc Bouat¹, Pierre Strzeczynski¹, Véronique Gardien², Régis Mourgues¹

¹ Laboratoire de Planétologie et Géodynamique, UMR6112, CNRS, Le Mans Université, France.

² Laboratoire de Géologie de Lyon, UMR5276, CNRS, Université Lyon 1, France.

Corresponding author: Loïc Bouat (loic.bouat@univ-lemans.fr)

Abstract

Understanding the mechanisms by which hydrothermal deposits form in sedimentary basins is crucial in a context of increasing demand for resources. In France, deposits of F-Ba-Pb-Zn(\pm Ag) are known to occur at the unconformity between the Variscan massifs and the Mesozoic basins. Around the Massif Central, these mineralizations are formed by a mixing of surface waters and low-temperature brines. In Vendée, the mineralization (145My old) formed under the same conditions of brines and surface water mixing but, the high temperatures (100°C to 400°C) of the fluids indicate the involvement of a third and deep fluid originating in the basement and ascending along crustal faults.

The objective of this study is to determine the nature of this fluid. For this purpose, we present a study combining the δ D- δ^{18} O isotopic analysis of fluid inclusions, the δ^{18} O of quartz and the δ^{13} C- δ^{18} O of calcite. The direct analysis of δ D and δ^{18} O isotopes of fluid inclusions was conducted using a water isotope analyzer (OA-ICOS) after extraction of the fluids by decrepitation on a vacuum line.

The δ^{13} C- δ^{18} O isotopes of calcite attest of a late seawater percolation up to the unconformity. The isotopic composition of the fluid inclusions, with values more depleted than subsurface fluids, shows that the basement fluid has a signature close to the meteoric water, interpreted as paleo-precipitation trapped in the basement during ancient tectonic events and reactivated during the opening of the Biscay Bay at the Jurassic-Cretaceous transition. This composition potentially reflects the mixing of brines and basin waters, both have signature close to the SMOW, with a paleo-meteoric water trapped in the basement and released during the Biscay Bay rifting. But, the δ^{18} O values of quartz and of the water in their fluid inclusions reflects mineral/fluid disequilibrium at the temperatures obtained by homogenizing the FIs. We therefore propose that the δ^{18} O values of quartz are in equilibrium with the composition of brines under basal basin thermal conditions. Finally, our results show that the mineral precipitation in Vendée is consistent with the mixing model of fluids of superficial and deep origin, all with a meteoric signature.

1. Introduction

In sedimentary basins, the formation of Pb-Zn (Heijlen et al., 2003; Kyle and Li, 2002; Wright et al., 1987), U (Jefferson et al., 2007) and Cu mineral resources (Blundell et al., 2003; Hitzman et al., 2010) are associated with the transfer and mixing of fluids that initiate precipitation processes. Constraining the origin of fluids provides information on how elements are leached, transported and ultimately precipitated. The δD - $\delta^{18}O$ isotopic composition of these often aqueous fluids can be used to determine their origin, i.e. surface (seawater, meteoric water and evaporitic brines) or deep source (magmatic, metamorphic, and juvenile water - Sheppard, 1986). For example, sulfur and base metals in basin-hosted deposits, are the results of i) the transport of element by brines from evaporitic brines, and ii) the mixing with seawater and/or meteoric water promotes their precipitation (Aquilina et al., 2011; Baatartstogt et al., 2007; Boiron et al., 2002, 2010; Bons et al., 2014; Cathelineau et al., 2012; Essaraj et al., 2021; Leach et al., 2010; Munoz et al., 1999; Paradis et al., 2007; Schwinn et al., 2006). These rule are valid when the fluid temperature is lower than the temperature of the basin. However, when the temperature is higher than that of the basin, there is no consensus. Two hypotheses have been put forward to explain the heat of the system: basin fluids heated by magmatism during rifting (Leach et al., 2005) or percolation of meteoric water at depth. In this second case two scenarios are usually proposed depending on the meteoric water residence time. Munoz et al. (1999) propose a model with a short residence time of meteoric waters by recharge in surface flowing through faults in the basement and rising at the base of the basin. In contrast, Bons and Gomez-Rivas (2020) and Staude et al. (2009) discuss about entrapment of meteoric waters in the basement when it emerges that afterward is buried at depth. The meteoric waters are then released during fault activity through the basin. In that case, the residence time is longer, up to 10 to 100Ma for temperature below 350°C (Bons and Gomez-Rivas, 2020).

In Western Europe, basin-hosted deposits take place in extensional settings (Muechez et al., 2005). The deposits result from a mixture of brines and surface water at temperatures below 200°C (Figure 1; Boiron et al., 2002; De Graaf et al., 2020; Gigoux et al., 2016; Laurent et al., 2020; Munoz et al., 1999). The isotopic composition of fluids can be obtained by two independent techniques: Dual-inlet mass spectrometer δD analysis of water samples released through thermal decrepitation (Baatartstogt et al., 2007; Boiron et al., 2002; Munoz et al., 1999; Sizaret et al., 2009) and calculation of the $\delta^{18}O$ of water using a thermal equilibrium equation, the $\delta^{18}O$ isotopic composition of quartz or calcite and the fluid temperature obtained either by microthermometry or an independent thermometer. The results obtained by applying these two methods provide a wide range of water isotopic compositions from -76 to +9‰ δD and -11,6 to +6,6‰ $\delta^{18}O$ (Baatartstogt et al., 2007; Boiron et al., 2002; Munoz et al., 1999; Sizaret et al., 2009). Along the Tethyan margin (Ramboz and Charef, 1988) and on the Vendée coast

(Chapitre 3), a third fluid source rising from the basement is involved in the mineral deposition system (Figure 1; Bons et al., 2014; Cathelineau et al., 2012; Chapitre 3) whose maximum temperatures are above 200°C. The isotopic composition of this deep fluid remains poorly constrained making impossible to identify its source.

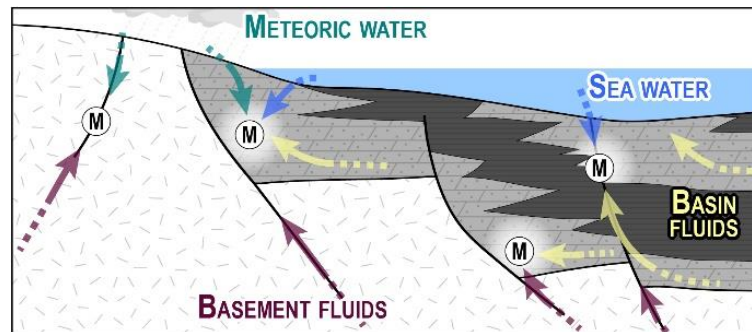


Figure 1: Fluid circulation in sedimentary basins associated with basin-hosted deposits. (M) corresponds to basin-hosted deposit settings and shades of grey porous and impermeable sediments.

In this work, we revisit the study of the fluids responsible for the formation of the Vendée Coast basin-hosted deposits using stable isotopes on minerals and fluid inclusions. This method leads us to measure at the same time the water δD and $\delta^{18}O$ isotope ratio. In addition, we measured the $\delta^{18}O$ - $\delta^{13}C$ isotopes of calcite and $\delta^{18}O$ of quartz to discuss the possible thermal equilibrium between fluid and mineral, and better define fluid sources. These results complement the structural, dating, paragenetic and microthermometric data from the Vendée Coast deposits which are comparing with other basin-hosted deposits.

2. Geological setting of the Vendée Coast basin-hosted deposits

The Vendée Coast is located in western France, where the Aquitaine Basin overlap the Armorican Massif a remnant of the Variscan Belt (Ballèvre et al., 2009). On the Vendée Coast the Variscan basement outcrops in the form of orthogneiss, gneiss, and micaschists (Figure 2; Goujou et al., 1992). Above, the intracontinental Aquitaine Basin consists of detritic basal sediments dated to the Hettangian (SU1-unit), dolomitic sediments at the Hettangian-Sinemurian transition (SU2-unit), the Pliensbachian limestones interlayered with clay-layers (SU3-unit), Toarcian-Aalenian shales (SU4-unit) and Bajocian-Callovian thick limestones (SU5-unit; Figure 2; see sedimentary details in Goujou et al., 1994).

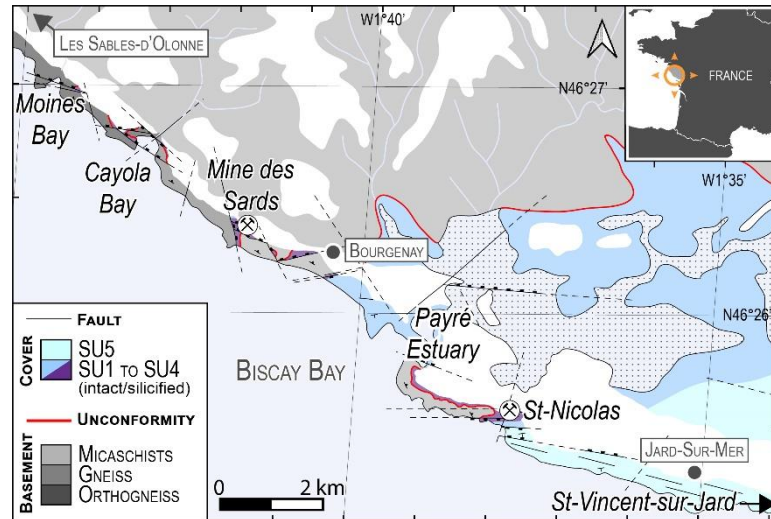


Figure 2: Geological context of the Vendée Coast (modified after Bouat et al., BSGF submitted). See text for details on SU-unit (SU1 to SU5).

The Vendée Coast unconformity is marked by alteration of the basement and silicification of the sediments (Figure 2; Bouat et al., BSGF submitted; Cathelineau et al., 2012; Strzeczynski et al., 2020). These alterations are associated with fluorite, barite, quartz, pyrite and calcite (Figure 3; Chapitre 3) with minor Ag-galena and sphalerite (Cathelineau et al., 2012; Goujou et al., 2004). The mineralization evolving from pervasive (stage 1 and stage 2) to infill in karsts and fractures (stage 3 to stage 6; Figure 3). U-Pb dating of calcite filling normal fault gives an age of 145Ma, consistent with the start of the opening of the Biscay Bay. Calcites crosscutting the former give a more recent age, indicating reactivation of the deformation between 80-70Ma (Bouat et al., BSGF submitted).

The microthermometric study of fluid inclusions in fluorite, barite and quartz suggests several Fls populations depending on the minerals (Figure 3). With the paragenetic sequences and $\delta^{34}\text{S}$ isotopes on barite and pyrite, it highlights the succession of 3 different fluids: (1) brines of low temperature (<100°C) and high salinity (>20wt%eq.NaCl) from buried evaporites, (2) basement fluids of high temperature (>300°C) and intermediate salinity (<10wt%eq.NaCl) and (3) late incursion of seawater of surface temperature and salinity up to 3wt%eq.NaCl (Figure 3b; Chapitre 3). The comparison with other basin-hosted deposits around the Massif Central in France reveals that the involvement of basement fluids is unusual and its source remain undefined.

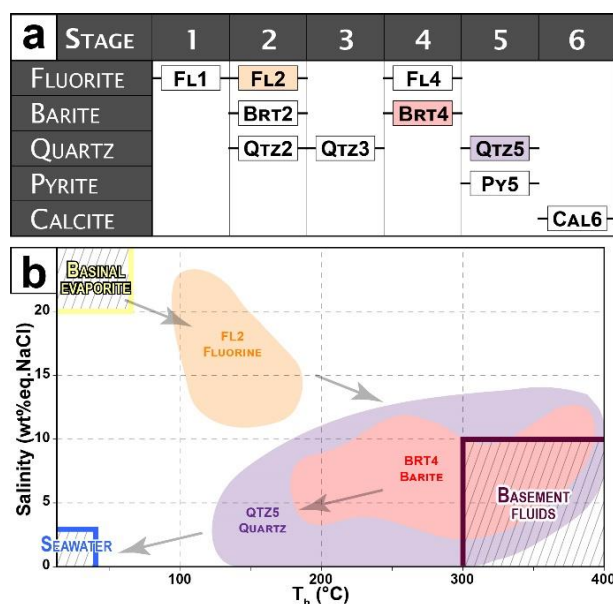


Figure 3: a. Paragenetic sequence (Chapitre 3). b. Overview of microthermometric data fluid inclusions from Chapitre 3.

3. Methods

3.1. Oxygen isotopic compositions on quartz

Oxygen isotope analyses were carried out at the CRPG UMR 7358 CNRS-UL (Vandoeuvre les Nancy) using the conventional technique of Clayton and Mayeda (1963). Oxygen from quartz samples was extracted by fluorination using BrF_5 . Ten milligrams of each sample were dried for 3h at 110°C , then loaded into a nickel reaction vessel, and degassed under vacuum at room temperature for 2h prior to reaction with BrF_5 at 550°C for 12h. The liberated O_2 was passed over a hot graphite rod to be converted to CO_2 for mass spectrometric measurement. Isotopic measurements were conducted on a Thermo-fisher MAT253 Mass Spectrometer. All values are reported in the δ notation on permil (‰) relative to vSMOW.

3.2. Carbon and oxygen isotopic compositions on carbonates

The Carbon and oxygen isotopic composition of calcites was obtained using an autosampler Gasbench coupled to a Thermo Scientific MAT253 isotope ratio mass spectrometer (IRMS) at the CRPG UMR 7358 CNRS-UL (Vandoeuvre les Nancy). For each sample, an aliquot of 1 to 100 mg of powder was reacted with 2 mL of supersaturated orthophosphoric acid at 70°C for at least 10 hours under in a He atmosphere. The Carbon and oxygen isotopic composition of the CO_2 produced was then measured using a Thermo Scientific MAT253 continuous flow isotope ratio mass spectrometer. All sample measurements were adjusted to the internal reference (MCT: Merck synthetic calcite, $\delta^{13}\text{C} = -8.63\text{‰}$ V-PDB; $\delta^{18}\text{O} = -17.90\text{‰}$ V-PDB) calibrated on the international standards IAEA CO-1, IAEA CO-8 and NBS 19. Reproducibility was better than 0.05‰ and 0.1‰ for $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ respectively.

3.3. Stable isotopes (δD - $\delta^{18}O$) analysis of water from fluid inclusions

Ten to 30 g of 0.5-2mm quartz samples fraction were cleaned for 2h with three times diluted nitric acid and then rinsed with distilled water. Extraction of the fluids contained in the fluid inclusions was carried out by decrepitating the quartz in a vacuum line at the LGL (Lyon). The sample was heated up to 600°C, a temperature higher than the homogenization temperature of the fluid inclusion. Volatiles were trapped with cold traps of liquid nitrogen (-196°C) and ethanol-nitrogen mix (-78.5°C) and collected into a transparent Teflon (cxTeflon® PFA) sample holder. The H and O stable isotope ratios are simultaneously measured using an « Off-Axis Integrated Cavity Output Spectrometer » (OA-ICOS) IWA-45EP (Los Gatos Research, Mountain View, California) by repeatedly injecting 1 μ L of water in the laser spectrometer (Fourel et al., 2020). Calibration was done using standards WICO2 ($\delta D = -41.9\text{‰}$ and $\delta^{18}O = -5.11\text{‰}$; Wassenaar et al., 2018) and intern standards 3C ($\delta D = -97.3\text{‰}$ and $\delta^{18}O = -13.39\text{‰}$) and 4C ($\delta D = -51.6\text{‰}$ and $\delta^{18}O = -7.94\text{‰}$).

4. Results

4.1. Isotopic composition of minerals

- $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O_{\text{calcite}}$

The $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$ isotopic composition of Cal6-calcite samples from the Vendée coast is reported in Table 1. For each sample, the host-rocks and bivalve fossils it contains (when possible) were analyzed for comparison (Table 1; Figure 4).

Cal6-calcite samples have $\delta^{13}C$ values ranging from -4.58‰ and +0.88‰ and $\delta^{18}O$ values between +21.52‰ and +27.05‰. Their host-rock and the fossils have $\delta^{13}C$ values ranging from -6.87‰ and +1.39‰ and $\delta^{18}O$ values between +23.77‰ and +31.50‰ (Table 1; Figure 4).

At St-Nicolas, the SU3-hosted calcite sample (Pt167) has the lowest value of 4.58‰ and +21.52‰ for $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$ respectively. Its host-rock has values of -0.22‰ and +27.76‰ (Table 1; Figure 4) for the $\delta^{13}C$ and the $\delta^{18}O$ respectively. These values are close to the Jurassic-Cretaceous seawater values (Veizer et al., 1999). The calcite sample SU5 (ASN201) has values of 2.47‰ and +23.15‰ for the $\delta^{13}C$ and the $\delta^{18}O$ respectively. Its host-rock has $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values of +1.39‰ and +28.40‰ respectively (Table 1; Figure 4) corresponding to the Jurassic-Cretaceous seawater composition. The age of this sample dated by the U-Pb method is 144.1 ± 26.2 Ma (Bouat et al., BSGF submitted).

In the “Mine des Sardes”, the calcite has a low $\delta^{13}C$ value of -2.79‰ and the highest $\delta^{18}O$ value of +27.05‰ (Table 1; Figure 4). Its host-rock has similar values (respectively -3.48‰ and +25.60‰) whereas the bivalve fossil has a high $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$ signature (respectively +1.31‰ and +31.15‰) consistent with the Jurassic-Cretaceous seawater values.

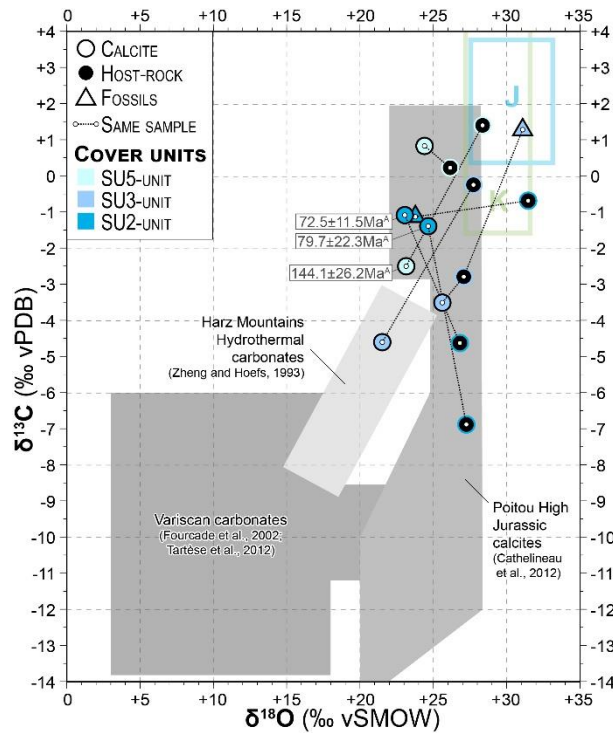


Figure 4: C-O isotopes compositions of calcites, host-rocks and fossils from the Vendée Coast deposits compared with references. “J” and “K” refers to Jurassic and Cretaceous Seawater C-O isotopic signatures from Veizer et al. (1999).

At St-Vincent-sur-Jard, the calcite and its host-rock have high and similar $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ values (+0.88‰ and +24.41‰ and +0.51‰ and +26.15‰, respectively) close to the Jurassic-Cretaceous seawater values (Table 1; Figure 4).

In the “Payré estuary”, calcite and bivalve fossil have very closed $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values (Table 1; Figure 4) of -1.36 and -1.06‰ and +23.02 and 24.59‰ for the calcites and -1.14‰ and +23.77‰ for the fossil. These calcites dated by the U-Pb method give an age of 70-80Ma (Bouat et al., BSGF submitted). The $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of host-rocks are -4.59 and -6.87‰ and 26.76 and 27.28‰ respectively, they are similar to the Upper Jurassic Poitou calcites of Cathelineau et al. (2012).

Zone	Sample	Host-rock	Mineral	$\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ (PDB‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ (vSMOW‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ calculated ^A (vSMOW‰)
Mine des Sards	6	SU3	Cal6-Calcite	-3.48±0.12	+25.60±0.10	+1.75
			Fossil	+1.31±0.03	+31.15±0.16	
			Host-rock	-2.79±0.04	+27.05±0.25	
Payré Estuary	PN201	SU2	Cal6-Calcite	-1.36±0.02	+24.59±0.05	+0.74
			Host-rock	-6.87±0.05	+27.28±0.20	
	PP5	SU2	Cal6-Calcite	-1.06±0.08	+23.02±0.32	-0.83
			Host-rock	-4.59±0.03	+26.76±0.05	
	PP7	SU2	Fossil	-1.14±0.04	+23.77±0.18	
			Host-rock	-0.63 ± 3.10 ⁻⁴	+31.50±0.39	
St-Nicolas	Pt167	SU3	Cal6-Calcite	-4.58±0.05	+21.52±0.07	-2.33
			Host-rock	-0.22±0.09	+27.76±0.40	
	ASN201	SU5	Cal6-Calcite	-2.47±0.02	+23.15±0.20	-0.70
			Host-rock	+1.39±0.05	+28.40±0.06	
St-Vincent-sur-Jard	calcite clémenceau	SU5	Cal6-Calcite	+0.88±0.12	+24.41±0.20	+0.56
			Host-rock	+0.51±0.09	+26.15±0.35	

Table 1: C and O isotopic composition of the samples studied. (A) $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ is calculated after Zheng (2011) equation with an estimated temperature of 60°C (see text for details).

- $\delta^{18}\text{O}_{\text{quartz}}$

The oxygen isotope composition of Qz5-quartz has been obtained for 6 samples (Table 2). It varies from +18.579‰ in sample MS11 (Mine des Sardes) to +23.424‰ in sample QCAY (Cayola Bay). The Moines Bay and St-Nicolas quartz samples have $\delta^{18}\text{O}_{\text{quartz}}$ values of +21.062‰ (AM2 sample), +21.596‰ (“20” sample) and +21.386‰ (QSN sample) very close to the mean value of +20.204‰ of sample BC1b from Cayola Bay.

4.2. Isotopic composition (δD - $\delta^{18}\text{O}$) of fluids

Fluid extraction of fluid inclusions was attempted on 5 quartz samples from the St-Nicolas, Mine des Sardes, Cayola Bay and Moines Bay areas (Figure 2). Only 2 samples allow us to extract a suitable volume of liquid (SARDS = 5 μL and BC1b = 3 μL) (Table 2; Figure 5) to obtain their reliable δD - $\delta^{18}\text{O}$ isotopic composition. The other three samples (AM2; 20; QSN) contained less about 1 μL of liquid so, the δD - $\delta^{18}\text{O}$ values obtained should be treated with great caution (Table 2; Figure 5).

Zone	Sample	Host-rock	Salinity Temperature		V	$\delta\text{D}_{\text{fluid}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{quartz}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ calculated after Zheng			
			(wt%eq.NaCl)	(°C)					(μL)	(vSMOW‰)	(vSMOW‰)	(vSMOW‰)
Moines Bay	AM2	Basement	6.7 ±1.4	249.2 ±39.4	1	-64.21 ±5	-4.31 ±0.5	21.062 ±0.50	-3.91	+7.69	+13.14	+16.05
Cayola Bay	QCAY	SU2	6.4 ±1.0	231.2 ±45.2	3	-68.19 ±5	-5.48 ±0.5	23.424 ±0.08	-1.55	+10.05	+15.51	+18.41
	BC1b	SU2						20.204 ±0.12	-4.77	+6.83	+12.29	+15.19
Mine des Sardes	MS11	SU2	9.2 ±3.8	257.7 ±70.7	5	-57.72 ±5	-7.81 ±0.5	18.579 ±0.02	-6.39	+5.21	+10.66	+13.56
	SARDS	SU2										
St-Nicolas	20	SU2	3.6 ±2.6	273.1 ±56.3	1	-84.81 ±5	-8.01 ±0.5	21.596 ±0.03	-3.37	+8.22	+13.68	+16.58
	QSN	SU2	4.6 ±0.2	191.7 ±24.5	1	-68.4 ±5	-10.17 ±0.5	21.386 ±0.02	-3.58	+8.01	+13.47	+16.37

Table 2: δD versus $\delta^{18}\text{O}$ values of fluid inclusions and quartz.

Fluids extracted from samples in the St-Nicolas zone have the lowest value of $\delta\text{D}_{\text{fluid}}$ (-68.4 and -84.81‰) and $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$ (-10.17 and -8.01‰). The fluids extracted from Sardes has the highest $\delta\text{D}_{\text{fluid}}$ value of -57.72‰ and a $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$ is slightly enriched of -7.81‰. In both Cayola and Moines Bays, the $\delta\text{D}_{\text{fluid}}$ is of -68.19 and -64.21‰ respectively and the $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$ is high with values of -5.48 and -4.31‰.

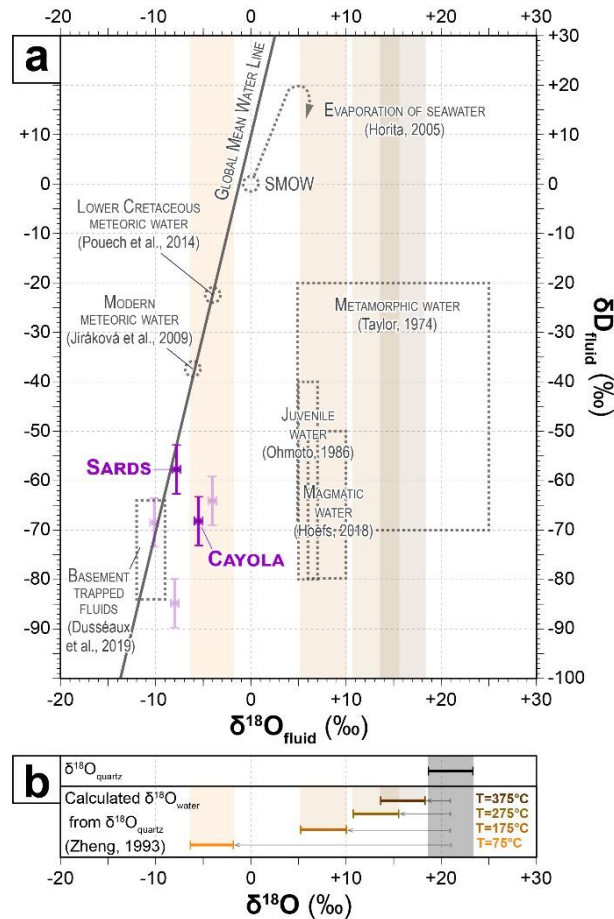


Figure 5: a. δD versus $\delta^{18}\text{O}$ values of fluids extracted from fluid inclusions in the Vendée Coast deposits (purple symbols) compared with different water compositions (grey dash-line areas). b. $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ calculated from $\delta^{18}\text{O}_{\text{quartz}}$ at 75°C, 175°C, 275°C and 375°C (respectively orange, light brown, brown and dark brown bars and boxes).

5. Discussion

5.1. Isotopic signature of potential fluids end-members

Previous studies (Chapitre 3) have shown that the paragenetic sequence associated with the deposits results from the successive circulation of 3 different fluids identified as (1) brines derived from basal evaporites (Fluid 1), (2) fluids from the basement (Fluid 2) which may be of metamorphic, magmatic or juvenile origin, or fluids trapped in the basement, and finally (3) seawater from the Jurassic-Cretaceous transition (Fluid 3).

These waters have different D and O isotopic signatures. Horita (2005) defines the δD - $\delta^{18}\text{O}$ isotopic signature of brines from evaporites (Fluid 1) as being between SMOW [0‰;0‰] and approximately [+18‰; +6‰] respectively (Figure 5a). A fluid from the basement (Fluid 2), will be more complex. Its δD - $\delta^{18}\text{O}$ compositions range from -70 to -20‰ and +5 to +25‰ for waters of metamorphic origin (Taylor, 1974; Figure 5a). Magmatic waters have values of δD - $\delta^{18}\text{O}$ between -80 and -50‰ and +6 to +10‰ respectively (Hoefs, 2018). Juvenile waters defined by (Ohmoto, 1986; Figure 5a) have values of -80 to -40‰ for δD and +5 to +7‰ for $\delta^{18}\text{O}$. Added to these compositions are those of meteoric fluids trapped in the crust by tectonic faults (Dusséaux et al., 2019; Figure 5a). Then, the composition of ocean

seawater at the Jurassic-Cretaceous transition (Fluid 3) is not known. However, Hoefs (2018) proposes that the seawater "did not vary substantially" from the SMOW.

5.2. Hydrogen and oxygen isotopes on fluid inclusions

The two samples, Cayola Bay (BC1b) and Sardis mine (SARDS) that allowed satisfactory δD - $\delta^{18}O$ isotopic analyses of the fluid extracted from the fluid inclusions give δD - $\delta^{18}O$ values of $[-68.19 \pm 5\text{‰}; -5.48 \pm 0.5\text{‰}]$ and $[-57.72 \pm 5\text{‰}; -7.81 \pm 0.5\text{‰}]$ respectively. The 3 other samples that yielded very small quantities of fluid have similar composition to the first two (see Table 2). In a δD - $\delta^{18}O$ diagram, the values of the fluids extracted from the fluid inclusions lie close to those of the meteoric water line.

The isotopic composition of modern meteoric waters ($\delta D = -6\text{‰}$ and $\delta^{18}O = -37\text{‰}$; Jiráková et al, 2009), those of the basal Cretaceous ($\delta D = -4\text{‰}$ and $\delta^{18}O = -22\text{‰}$; Pouech et al, 2014), evaporite brines, seawater (SMOW), late Variscan meteoric waters (around -63 to -74‰ δD ; Dusséaux et al., 2019) and metamorphic, juvenile and magmatic waters are plotted in a δD vs $\delta^{18}O$ diagram (Figure 5a). The δD - $\delta^{18}O$ values of the modern and basal Cretaceous meteoric waters, the evaporite brines and seawater (SMOW) are higher in δD and $\delta^{18}O$ than the values extracted from the fluids. Waters of metamorphic origin, as well as juvenile and magmatic waters, are enriched in $\delta^{18}O$ compared with the extracted fluid values. The meteoric paleo-waters (Dusséaux et al., 2019; Figure 5) are slightly more depleted compared with our values. In conclusion, none of the fluids taken as reference in this diagram appear to be the source of the fluids in the fluid inclusions.

Given this, we propose that the fluid extracted from the fluid inclusions represents a mixture of the three fluids revealed by microthermometry data (Chapitre 3): brines derived from basal evaporites (Fluid 1), fluids ascending from the basement (Fluid 2) and then seawater (Fluid 3; Chapitre 3). Regarding the isotopic composition of evaporitic brines (Fluid 1) and seawater (Fluid 3) with that of the fluid extracted from the fluid inclusions (Figure 5a), the basement fluids (Fluid 2) must correspond to a more depleted fluid source that is lying on the meteoric water line. The only fluid source corresponding to these parameter is the paleo-meteoric waters that has been trapped during the Variscan orogeny (Dusséaux et al., 2019). This is potentially the isotopic composition of the fluid rising from the basement and it excludes metamorphic, juvenile and magmatic waters as an isotopic composition.

Over the long time, surface fluids such as meteoric water falling on the Earth's surface can be trapped in the basement as the result of the porosity of the rocks and deformation zones such as faults or shear zones. Then when a sedimentary basin opens up on this basement, the rocks containing the meteoric water are buried. This mechanism, defined by Clark et al. (2006), Raimondo et al. (2013) and Bons et al. (2014), explains how surface fluids can infiltrate passively up to 10 km depth below the surface. Later, due to the activity of the fault, the long residence times trapped meteoric water will rise towards the

surface (Bons and Gomez-Rivas, 2020). In our case, the paleo-meteoric water (Fluid 2) must have been trapped during the Variscan orogeny (Dusséaux et al., 2019), and released during the inset of the Biscay Bay rifting at the Jurassic-Cretaceous transition.

5.3. Carbon and oxygen isotopes on calcites and hosting carbonates

As a whole, isotopic analysis of $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ on calcite are depleted in $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ when compared to Jurassic and Cretaceous seawaters domains (Veizer et al., 1999, table 1, Figure 4). The C in the Jurassic and Cretaceous seawaters is measured on calcite shells and skeletons that are in equilibrium with the CO_2 dissolved in seawater. The difference in $\delta^{13}\text{C}$ between calcite from vein with the Jurassic and Cretaceous seawaters imply another source of C probably originated in the host rocks.

Within calcite veins, we observed a decrease in the $\delta^{13}\text{C}$ values from the top (SU5) to the bottom (SU2) of the sedimentary cover. It ranges from Jurassic and Cretaceous seawater domains (Veizer et al., 1999) to an end-member depleted in $\delta^{13}\text{C}$ (Figure 4), excepted for 80-70Ma-calcite veins. The lowest $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ values are from calcite veins hosted in SU2 and SU3 whereas the highest, measured in veins hosted in SU5, have the same $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ as Jurassic and Cretaceous seawater (Veizer et al., 1999). This $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ decrease is associated with a depletion in $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$. At the scale of the Poitou high, $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ present the same dispersion (Cathelineau et al., 2012) and the more depleted calcites come from the Variscan basement (Fourcade et al., 2002; Tartèse et al., 2012). The same trend has been interpreted as fluid-rock interaction and fluid-mixing in the Black Forest district (Hoefs, 2018; Schwinn et al., 2006; Zheng and Hoefs, 1993). In our case, the calcite $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ trend could attest to the input of C-O from the Variscan basement which mixes with C-O from limestones host-rock in equilibrium with seawater (Cathelineau et al., 2012).

The $\delta^{13}\text{C}$ values of calcite veins dated at 80-70Ma (Bouat et al., submitted) and associated fossil are similar to the Cretaceous seawater domain (Veizer et al., 1999). There is no evidence here for a basement contribution of depleted $\delta^{13}\text{C}$ meaning that these calcites crystallize from recharge by Cretaceous seawater only.

In the host rocks, $\delta^{18}\text{O}$ values are slightly dispersed between +26.15 and +31.5‰ in contrast to $\delta^{13}\text{C}$ values which are in the range of -6.87 to +1.39‰. It corresponds to Jurassic and Cretaceous seawater values (Veizer et al., 1999) evolving towards a $\delta^{13}\text{C}$ depleted pole (Figure 4). This trend is also observed for calcite veins from SU5 to SU2. Thus, we propose that there is a contribution of the basement rocks, likely by a cement-mineralizing event.

In such a context of fluid-rock interaction and fluid mixing, estimating the $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ from the isotopic composition of calcite is not straightforward as the $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ could be the result of different sources and/or mixing between fluid sources. We calculated the $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ by assuming a calcite-water

equilibrium and using the isotopic fractionation coefficients of Zheng (2011). We choose an equilibrium temperature of 60°C, which is the temperature at the top of the basement at the Jurassic to Cretaceous transition (François et al., 2020). The calculations yield values for the 145Ma calcite veins of between -2.33 to +1.75‰, with the most depleted values corresponding to the sample recording the highest contribution from the basement source (Figure 4). For the 80-70Ma calcite veins, it varies between -0.83 and +0.74‰. Overall, these water compositions are close to the values of Cathelineau et al. (2012) and could correspond to seawater (SMOW: Standard Mean Ocean Water) as previously suggested (Cathelineau et al., 2012; Chapitre 3).

5.4. Oxygen isotopes on quartz

Oxygen isotopic analysis of Qz5-quartz from deposits on the Vendée Coast ranges between +18.579 and +23.424‰ (Table 2). These values are close to those obtained from the Poitou High district (Cathelineau et al., 2012). The fluid inclusions homogenization temperatures (Chapitre 3) on quartz range between 140°C and 395°C.

Using $\delta^{18}\text{O}_{\text{quartz}}$ values and fluid-inclusions temperatures, $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$ values between -10.17 to -4.31‰ and the quartz-water isotopic fractionation coefficient of Zheng (1993), quartz / fluid inclusions equilibrium is not obtained. Three hypotheses explain this disequilibrium: (1) quartz cryptocrystalline texture responsible for high-O isotopic signature (Tanner et al., 2013), (2) diffuse post-trapping reequilibration (Naden et al., 2003) and (3) a change in growth rate of quartz implying a kinetic effect as a consequence of fluid mixing (Naden et al., 2003; Qiao et al., 2022, Schwinn et al., 2006; Tanner et al., 2013, 2015). The first hypothesis is not reliable in the case of our study because there is no evidence for cryptocrystalline quartz within Qz5-quartz samples. The second hypothesis appear to be efficient at high temperature (>300°C), but negligible in lower temperature systems according to Naden et al. (2003). In our case, most homogenization temperatures of Qz5-quartz are below 300°C and post-trapping, the system cooled (Figure 3). Thus, this mechanism is minor for the deposits of the Vendée Coast. The last hypothesis is more plausible as fluid mixing has been described (Chapitre 3). This implies that when the SiO₂-bearing fluid mixed with the other fluids, quartz precipitated before the isotopic balance was achieved. Considering this, the $\delta^{18}\text{O}_{\text{quartz}}$ is potentially still in equilibrium with its source: The SiO₂-bearing fluid.

How can the SiO₂-bearing fluid be identified in the Vendée Coast basin-hosted deposits? As quartz is present from the earliest paragenetic stages (Figure 3), the latest fluid (Fluid 3) composed of seawater can be ruled out. Fluid rising from the basement (Fluid 2) trapped in fluid inclusions gives values of δD (-57.72‰ to -84.81‰) and $\delta^{18}\text{O}$ (-4.31‰ to -10.17‰) close to the values obtained by (Dusséaux et al., 2019). This fluid of meteoric origin cannot be responsible for the quartz deposition because using the

$\delta^{18}\text{O}$ composition of quartz (+18.579‰ to 23.424‰) and the quartz-water isotope fractionation coefficients of Zheng (1993) we obtain a formation temperature ($\approx 10^\circ\text{C}$) lower than the homogenization temperature range of fluid inclusions (Chapitre 3) and the temperature of the country rock (François et al., 2020).

Brines from basal evaporites (Fluid 1) remain the last possible candidate. Using the $\delta^{18}\text{O}$ of (0;+6‰) defines by Horita (2005) and that of quartz (Table 2), we obtain an equilibrium temperature range between 75 and 175°C. The homogenization temperatures of the fluid inclusions (+110 to +173°C; Chapitre 3) of fluorite, the first mineral to precipitate, are in good agreement with these temperatures. The presence of silica in the brines suggests alteration of basement minerals such as feldspar. The $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ values of the calcite suggest an input of C and O from the basement, in agreement with the alteration of basement minerals by fluid in isotopic disequilibrium with the latter. It cannot therefore be a fluid from the basement, but brines from the basin that are not in equilibrium that can alter the basement. Based on these results, we propose that the brines altered the basement along the unconformity by contributing C, O and silica.

5.5. Comparison with other basin-hosted deposits

Previous studies of basin-hosted deposits in France have produced δD - $\delta^{18}\text{O}$ fluid data with microthermometric data on fluid inclusions (Figure 6). Boiron et al. (2002) for the Poitou High F-Ba-Pb-Zn district and Munoz et al. (1999) for the Albigeois fluorite district calculated the mineralizing $\delta^{18}\text{O}$ fluid from the measured δD fluid and the $\delta^{18}\text{O}$ of the host mineral. Sizaret et al. (2009) for the Chaillac F-Ba ore deposit obtain δD fluid by fluid inclusions decrepitation and Lenoir (2022) for the Morvan F-Ba-Pb-Zn district analysed directly the δD - $\delta^{18}\text{O}$ fluid by crush-leach (See Figure 6 for localization).

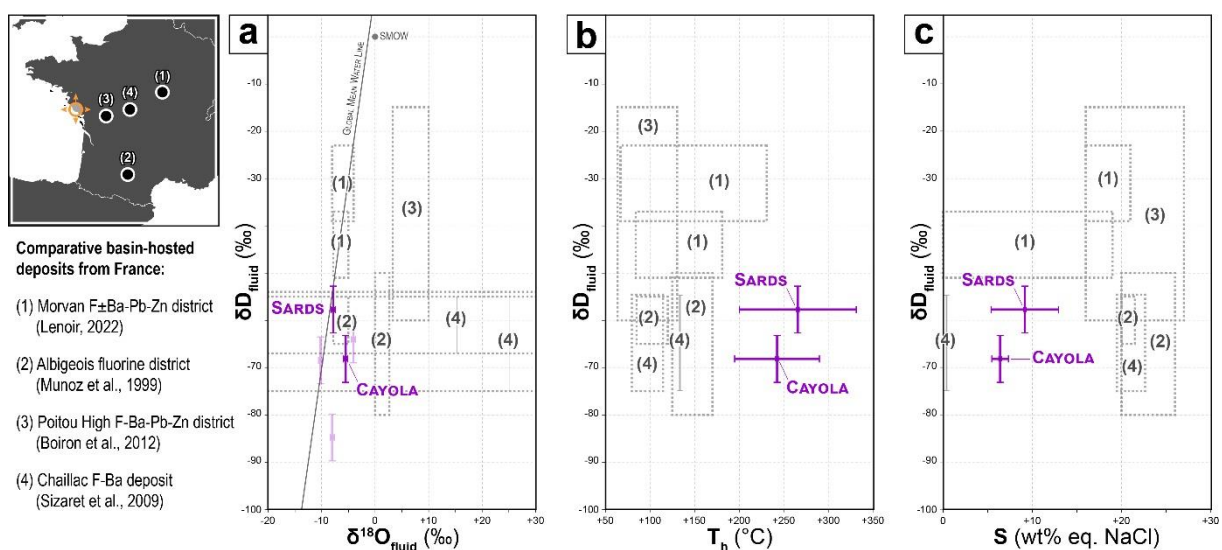


Figure 6: Comparative plots of fluid inclusions parameters from the Vendée Coast deposits, with δD - $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$ from this study and homogenization temperature (T_h) and salinity from Chapitre 3, with basin-hosted deposits from around the French Massif Central, with (a) δD vs. $\delta^{18}\text{O}$, (b) δD vs. homogenization temperature and (c) δD vs. salinity.

The δD - $\delta^{18}O$ fluid domains of the Albigeois district at -64‰ to -15‰ δD and -9.1‰ to $+2.4\text{‰}$ $\delta^{18}O$ and of the Chaillac deposit δD fluid between -76‰ and -54‰ $\delta^{18}O$, are close compared with our results in the Cayola Bay (δD : -68.19‰ ; $\delta^{18}O$: -5.48‰) and the Mine des Sardes (δD : -57.72‰ ; $\delta^{18}O$: -7.81‰ ; Figure 6a). However, homogenization temperatures and salinities of the Albigeois district (85 to 170°C for 20 to 26‰eq.NaCl) and Chaillac deposit (80 to 134°C for 0.4 and 19.5 to 22.5‰eq.NaCl), are radically different with homogenization temperatures above 250°C and much lower salinity between 1 and 21.2‰eq.NaCl in the Vendée Coast deposits (Figure 6b-c). In the Poitou High district, both δD - $\delta^{18}O$ fluid (-19 to -46‰ δD and $+3$ to $+10\text{‰}$ $\delta^{18}O$), homogenization temperature (64 to 130°C) and salinity (15.9 to 27‰eq.NaCl) differ from the data of the Vendée Coast deposits (Figure 6). The Morvan district δD - $\delta^{18}O$ fluid data plot on the meteoric water line (-51‰ to -23‰ δD and -8‰ to -5‰ $\delta^{18}O$) like our results, but with a higher δD fluid (Figure 6a). The range of salinity (0 to 21‰eq.NaCl) is also similar (Figure 6c), but with lower homogenization temperatures (67 to 231°C ; Figure 6b).

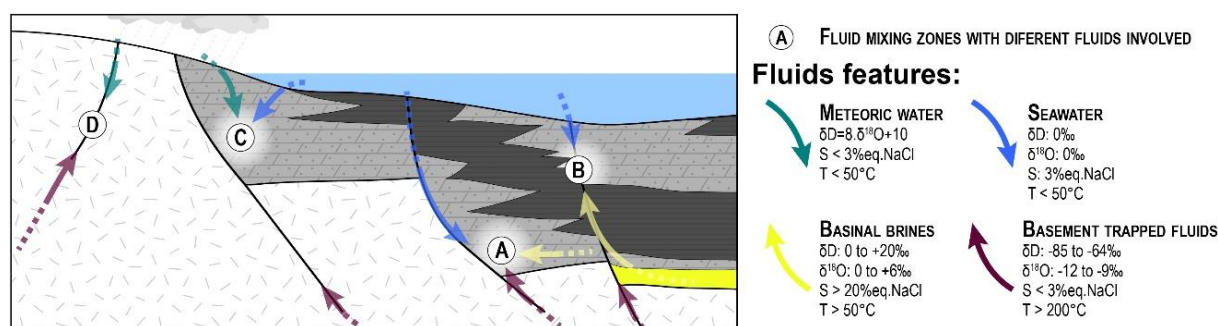


Figure 7: Basin-hosted deposit model with fluids involved depending on geologic configuration based on Boiron et al. (2002), Munoz et al. (1999), Sizaret et al. (2009), Dusséaux et al. (2009) and Chapitre 3. Different configurations of fluid mixing are distinguished for the basin hosted deposits studied: (A) The Vendée coast deposits, (B) the Poitou High deposits, (C) the Albigeois deposits, and (D) the Chaillac deposit.

For the deposits on the Vendée coast, our geochemical results show the influence of fluids trapped in the basement in the mixing balance of fluids whose signature is close to that of paleo-meteoric waters that may reside in the basement over a long residence time (Dusséaux et al. 2019). In contrast, Boiron et al. (2002), Lenoir (2022) and Munoz et al. (1999) propose models for these basin deposits in which no fluids trapped in the basement are involved. We conclude that the deposits on the Vendée coast are rare hosted deposits involving deep basement fluids (Figure 7).

6. Conclusion

Isotopic analysis in complement to previous structural, paragenetic and microthermometric data allow us to better constrain the formation of the Vendée Coast deposits.

The δD - $\delta^{18}O$ of fluid inclusions close to the signature of the meteoric water signature demonstrate the contribution of paleo-meteoric waters trapped in the basement during the Variscan orogeny and released with the initiation of the Biscay Bay rift. We suggest that the $\delta^{18}O$ of quartz is in equilibrium

with the early basinal brines, prior to the mixing of the fluids implying that the brines transported SiO_2 at temperature favoring the absence of isotopic exchange during the mixing. The $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ signature of the calcite demonstrates the implication of C and O of basement origin and seawater recharge in the hydrothermal system. Based on these results, we argue that the basinal brines interact with the basement providing SiO_2 and C-O. Comparison with isotopic and microthermometric data from other basin-hosted deposits demonstrates that the Vendée Coast deposits are an unusual type of basin-hosted deposits due to the involvement of long residence time meteoric paleo-waters trapped in the basement. This study improves our knowledge of the sources of fluids involved in basin deposits.

PARTIE 4

INTERACTION FLUIDE-ROCHE & ORIGINE DES ELEMENTS

Chapitre 5

La composition géochimique des roches altérées par l'analyse des éléments majeurs et mineurs

1. Introduction

L'hydrothermalisme est le processus défini par la circulation de fluides anormalement chauds par rapport à leur environnement géologique, par exemple les geysers du Parc national de Yellowstone aux Etats-Unis ou encore les sources thermales historiques de Chaudes-Aigues dans le Cantal. Le contraste de température entre les fluides et l'encaissant rocheux, ainsi que la chimie du fluide lui-même, sont responsables de modifications physico-chimiques et de transfert de matière, communément appelée altération hydrothermale. Elle se manifeste par la transformation minéralogique de la roche au contact des fluides (Jébrak et Marcoux, 2008 ; Mathieu, 2018). Elle a notamment lieu autour des gisements hydrothermaux, formant des halos plus ou moins étendus. Ces halos d'altérations sont un critère précieux dans le secteur de l'exploration des ressources minières car ils indiquent la circulation d'un fluide qui peut être à l'origine d'une forte concentration d'éléments, tel que du cuivre, de l'or, du zinc ou encore du plomb (Eilu et Groves, 2001 ; Large et McGoldrick, 1998 ; Ni et al., 2018 ; Pour et al., 2011 ; Sabins, 1999 ; Sengar et al., 2020).

L'interaction fluide-roche lors de l'altération hydrothermale est un processus clé quant à la compréhension de la source des éléments associés composant les minéralisations, notamment celles des bassins sédimentaires. De nombreux travaux mettent en évidence la contribution des roches du socle varisque pour les minéralisations des bassins sédimentaires post-varisque à F-Ba-Pb-Zn±Ag en Europe de l'Ouest (Boiron et al., 2010 ; Burisch et al., 2016 ; Fourcade et al., 2002 ; Walter et al., 2019).

Dans ce travail, la source des éléments des minéralisations de la côte de Vendée est examinée, en particulier en s'intéressant aux processus d'altération observés sur le terrain :

- La silicification des sédiments du Jurassique inférieur à proximité des failles normales (Chapitre 2).
- L'altération du socle le long de la discordance (Chapitre 3 ; Cathelineau et al., 2012 ; Strzeczynski et al., 2020).

Pour cela deux zones minéralisées sont étudiées : au sud-est de la Mine des Sardes et à Saint-Nicolas (Figure 5.1).

2. Contexte géologique

La zone d'étude se trouve sur le littoral de Vendée dans l'ouest de la France (Figure 5.1). Elle se situe à la limite entre, au nord, le Massif armoricain hérité de l'orogénèse varisque au nord et, au sud, le Bassin d'Aquitaine résultant de transgressions marines sur les massifs de socle du Mésozoïque à aujourd'hui.

Les roches du socle armoricain correspondent à un assemblage de roches métamorphiques intrudées par des granitoïdes tardi-orogénique (Ballèvre et al., 2009). En Vendée, il s'agit d'orthoigneiss à partir de l'Anse aux Moines jusqu'à la Baie de Cayola, de gneiss de la Baie de Cayola jusqu'à la Mine des Sards et de micaschistes de la Mine des Sards à la plage de Saint-Nicolas (Figure 5.1 ; Goujou et al., 1994).

En discordance au-dessus, les sédiments du Bassin d'Aquitaine attestent de la transgression marine du Jurassique (Biteau et al., 2006). Ils se constituent de sédiments hettangiens d'origine détritique, de bancs de calcaire dolomitique hettangiens-sinémuriens, de calcaires pliensbachiens, de marnes toarciennes-aaléniennes et de bancs de calcaires épais bajociens-calloviens (pour plus d'informations voir Goujou et al., 1994).

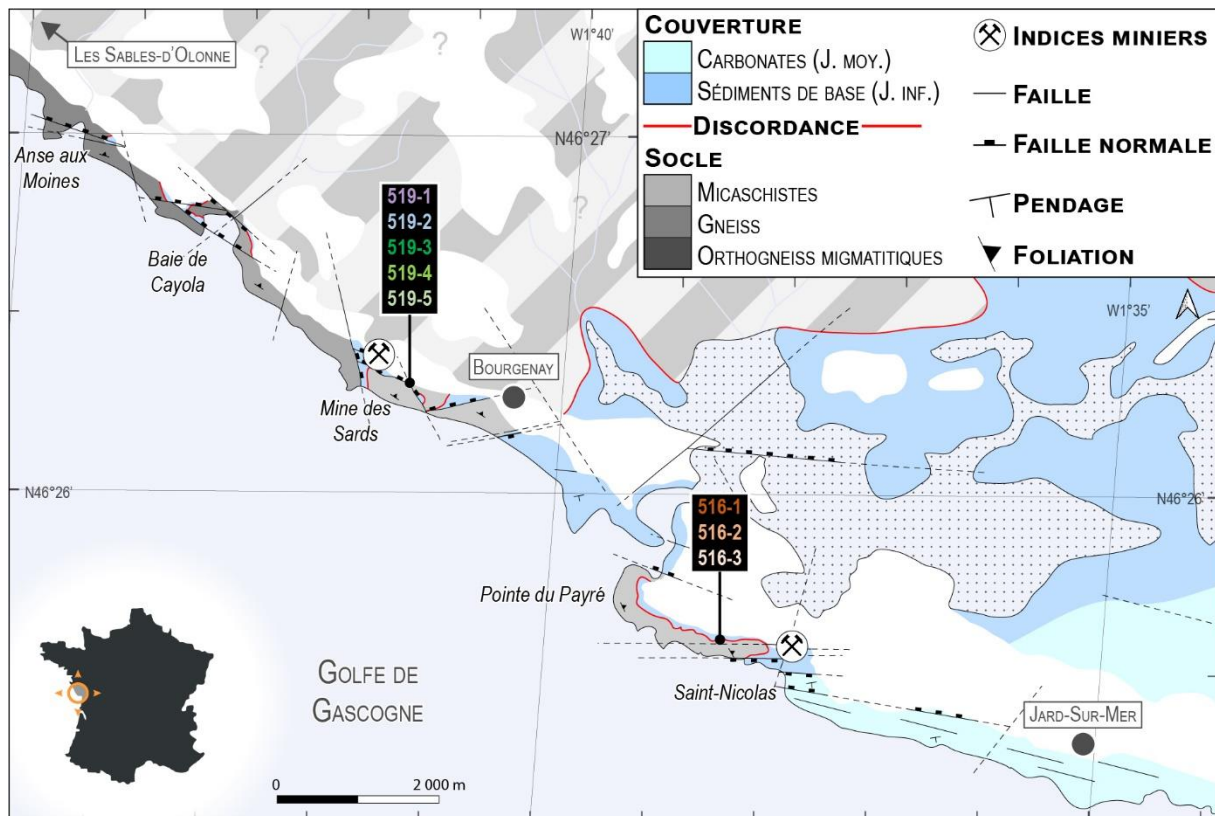


Figure 5.1 : Carte géologique simplifiée de la zone d'étude (d'après Ters et Gabilly, 1986) avec les échantillons de roches analysés localisés dessus (519-1, 519-2, 519-3, 519-4, 519-5 et 516-1, 516-2, 516-2).

Au cours de la transition Jurassique-Crétacé, l'initiation de l'ouverture du Golfe de Gascogne a provoqué la formation de horsts et de grabens sur le littoral vendéen (Chapitre 2). Associé avec cet événement, des circulations de fluides ont déposés des minéralisations tel que de la fluorine, de la barytine, du

quartz, de la pyrite, de la calcite et dans une moindre mesure de la galène argentifère et de la sphalérite (Cathelineau et al., 2012 ; Goujou et al., 1994 ; Chapitre 3). Ces minéralisations se présentent sous la forme de remplacement dans la couverture et de remplissage de karsts et de fractures. La paragenèse et les données microthermométriques attestent de la succession de 3 fluides : (1) des saumures de bassin circulant le long de la discordance, (2) de fluides drainés par des failles normales depuis le socle puis (3) d'eau de mer tardivement (Chapitre 3). La circulation de ces fluides est responsable de l'altération des roches encaissantes, tel que la décoloration du socle sous la discordance (Cathelineau et al., 2012 ; Strzeczynski et al., 2020) et la silicification de la couverture sédimentaire à proximité des failles normales formant les grabens (voir Chapitre 2).

3. Méthodes

3.1 Observations pétrologiques

En amont des analyses géochimiques, des observations ont été réalisées au microscope (ZEISS Primotech CAM). L'analyse minéralogique et texturale a été réalisée pour tous les échantillons, excepté l'échantillon 516-1 où aucune observation au microscope n'a pu être réalisée, la roche étant trop fragile pour le litholamellage.

3.2 Analyses roches totales

Les analyses roches totales ont été réalisées au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) à Nancy (France). Les échantillons de roches en poudre ont été digérés en utilisant la fusion alcaline puis dilués dans 2% de HNO₃. Les éléments majeurs ont été dosés par un ICP-OES (Thermo Elemental IRIS radial) et les éléments traces par un ICP-MS (Thermo Elemental X7) en suivant le protocole analytique standard (Carignan et al., 2001). Pour les éléments majeurs, l'incertitude analytique est de 1% pour les concentrations supérieures à 5pds%, de 5% pour les concentrations inférieures à 1pds% et de 10% pour les concentrations inférieures à 0,5pds%. Pour les éléments traces, l'incertitude est de l'ordre de 5%.

3.3 Méthode d'interprétation des concentrations

Pour affiner les interprétations des concentrations des éléments majeurs et traces, il sera employé deux outils : un diagramme « isocon » et un diagramme de concentration des Terres rares normalisées aux chondrites.

Avec le diagramme « isocon » (Grant, 2005), il est possible graphiquement d'estimer le transfert d'éléments entre une roche altérée et son équivalent moins altéré. Dans notre cas, il est possible de comparer les roches prélevées selon la distance aux structures, i.e. faille et discordance, et évaluer le transfert des éléments. En partant du principe que les éléments de rayon ionique petit et de charge élevé, dit *H.F.S.E.* (*High Field Strength Elements*), sont des éléments immobiles, il est possible de tracer graphiquement une droite « isocon » (Grant, 2005). Les éléments situés de part et d'autre de cette

droite sont interprétés comme ayant été enrichis ou appauvris d'une roche à l'autre. Dans notre cas, il sera utilisé les concentrations en Hf, Ta et Nb.

Ensuite, avec la concentration des Terres rares normalisée avec la concentration des chondrites de McDonough et Sun (1995), il est possible de définir si une roche est altérée par un fluide. Les Terres rares légères sont plus incompatibles que les Terres rares lourdes, elles sont plus sensibles lors du passage d'un fluide dans une roche (Rollinson et Pease, 2021). Pour cela, il est possible de le déterminer graphiquement et/ou avec le rapport La_{NC}/Lu_{NC} (NC : normalisé aux chondrites). Autrement, l' Eu^{2+} est reconnu comme se substituant au Ca^{2+} dans la structure des plagioclases. Une anomalie de cet élément dans une roche permet de discuter l'altération ou non du plagioclase ce qui est facilement corroboré par l'analyse minéralogique au microscope. Dans la même logique, le Ce est un élément avec une anomalie très négative dans l'eau de mer. Une roche avec une anomalie négative en Ce peut signer son altération par la circulation d'une eau de mer (Rollinson et Pease, 2021).

4. Résultats

4.1 Les échantillons de roches et leurs descriptions pétrologiques

4.1.1 Stratégie d'échantillonnage des roches

Pour ce travail, 8 échantillons ont été prélevés. Les cinq échantillons de la zone au sud-est de la Mine des Sards (Figure 5.1), ont été prélevés dans le socle et la couverture silicifiée à proximité d'une faille normale orientée NO-SE et recoupant la discordance (Figure 5.2). Le prélèvement s'organise de la façon suivante :

- Les échantillons 519-1 et 519-2 proviennent de la couverture et sont localisées respectivement à $\approx 1m$ et $\approx 2m$ de la faille.
- Les échantillons 519-3, 519-4 et 519-5 proviennent du socle et sont localisées respectivement à $\approx 50cm$, $\approx 1m$ et $\approx 2m$ de la faille.

Cette configuration d'échantillonnage permet de définir les éléments apportés par le fluide dans la couverture depuis le socle par la faille normale.

Les 3 échantillons de Saint-Nicolas (Figure 5.1) ont été prélevés dans le socle en-dessous de la discordance (Figure 5.2), de la façon suivante : l'échantillon 516-1 est à $\approx 10cm$ de la discordance, l'échantillon 516-2 à $\approx 1m$ et l'échantillon 516-3 à $\approx 2m$. De la sorte, les éléments lessivés par l'altération du socle par les saumures de bassin le long de la discordance peuvent être définis (Figure 5.2).

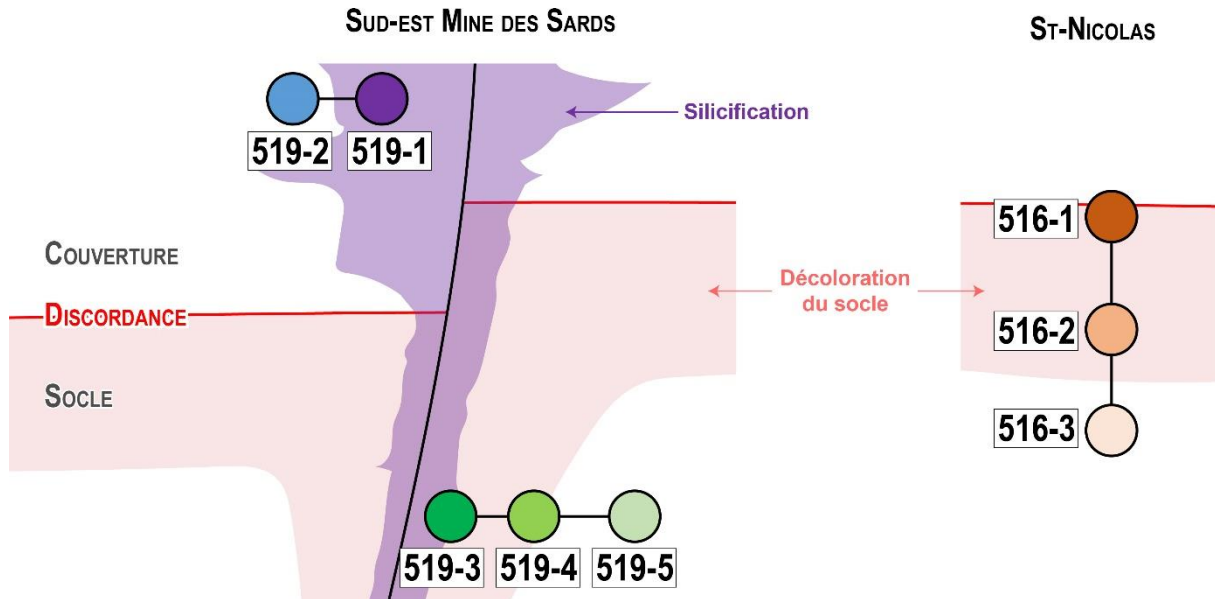


Figure 5.2 : Schéma illustrant la stratégie d'échantillonnage des roches pour les analyses des éléments majeurs, mineurs et traces.

4.1.2 Les roches sédimentaires silicifiées

Au sud-est de la Mine des Sardes (Figure 5.1), les sédiments de la couverture se composent des sédiments détritiques, des bancs de calcaire dolomitique et des calcaires de l'Hettangien et du Pliensbachien. À l'aplomb de la faille orientée NO-SE qui recoupe la discordance, ils sont silicifiés (Figure 5.3a-b-c). Le degré de silicification, marqué par une coloration anthracite des sédiments, semble augmenter à l'abord de fractures satellites de la faille et se propager latéralement dans certains bancs où du quartz géodique est visible (Figure 5.3a-b). Cette silicification se manifeste par l'induration de la roche avec une cassure conchoïdale typique d'une roche riche en silice (Figure 5.3c) et aucune réaction à l'acide chlorhydrique.

Au microscope, l'augmentation de la silicification est visible (Figure 5.4a-b-c). Au plus loin des fractures, les sédiments présentent une texture oolithique avec des sphérules noires d'oxydes de fer dans la porosité inter-granulaire (Figure 5.4a). En associations de ces sphérules, les cristaux de quartz microcristallins (Qz2) constituent l'ensemble de la roche remplissant les oolithes et la porosité. En se rapprochant des fractures, l'accentuation de la silicification est marquée par la disparition des sphérules d'oxydes au bénéfice du quartz qui compose jusqu'à 100% de la roche (Figure 5.4b). Contre les fractures, la texture oolithique est difficilement identifiable dans le sédiment silicifié (Figure 5.4c). En remplissage des fractures, le quartz adopte une morphologie de petits cristaux en dent de cheval perpendiculaire aux épontes (Qz3) et de plus gros cristaux automorphes constituant l'essentiel du remplissage (Qz5).

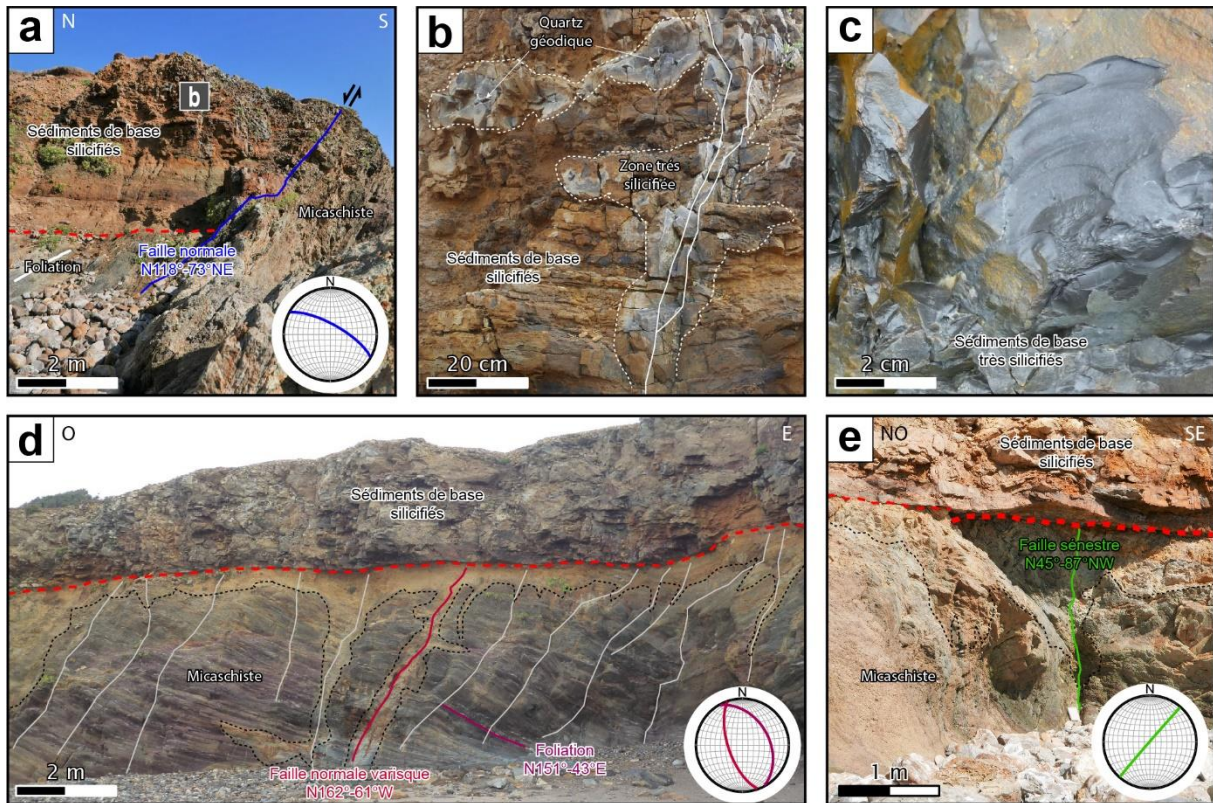


Figure 5.3 : Photos de terrain de l'altération des roches. (a) Dans la zone au sud-est de la Mine des Sards, la couverture est silicifiée à proximité d'une faille normale (ligne bleue) recoupant la discordance (pointillés rouges). (b) La silicification (pointillés blancs) s'accroît aux abords des fractures (lignes blanches) reliées à la faille. (c) La silicification de la couverture apporte une couleur gris anthracite et une cassure conchoïdale particulière. (d) Dans l'Anse de Saint-Nicolas où la discordance affleure sur la falaise cotière, le micaschiste, en dessous, présente une coloration orangée suivant la discordance (pointillés noirs) alors que plus bas, il est gris-violet. Cette coloration orangée suit aussi des structures héritées de l'orogénèse varisque recoupées par la discordance, tels que la foliation (trait bordeaux), les failles normales (trait rouge) et (e) les failles sénestres (trait vert).

4.1.3 Les roches du socle les moins altérées

Que ce soit dans la zone au sud-est de la Mine des Sards ou à Saint-Nicolas, le socle se compose de micaschistes (Figure 5.1). Sur le terrain, le micaschiste le moins altéré est gris, par endroit violacé (Figure 5.3d), et il présente une foliation orientée ONO-ESE vers la Mine des Sards et NNO-SSE à Saint-Nicolas (Figure 5.1). Il est possible d'y voir des minéraux représentatifs du métamorphisme varisque comme le grenat, le disthène et la staurotide à Saint-Nicolas et la sillimanite à la Mine des Sards.

Au microscope, la foliation est marquée par une alternance de cristaux de quartz, de biotite et de plagioclase séricitisés (Figure 5.4d-g). La muscovite est présente, associée avec la biotite (Figure 5.4g) et parfois en recouvrement de celle-ci. Comme minéraux accessoires, le grenat, la tourmaline et des minéraux opaques (sulfures ?) sont observables.

4.1.4 Les roches du socle proche de la faille normale

Sur le terrain, le socle ne présente pas de changement de couleur ou de texture en s'approchant de la faille normale, comme dans la couverture.

Au microscope, la foliation est encore présente, marquée par le quartz et la muscovite (Figure 5.4e-f). La muscovite est en plus grande quantité que dans le micaschiste plus sain, et la biotite devient beaucoup plus rare. De nombreuses zones contrastent avec la texture originale du micaschiste par l'assemblage de quartz microcristallins (Qz2) avec de petits cristaux de séricite non orientés, co-génétique de la silicification (Figure 5.4e). Les plages de séricite peuvent être grande dans les zones de silicification (Figure 5.4f). Le socle est silicifié, mais dans une moindre mesure que la couverture sédimentaire.

4.1.5 Les roches du socle à proximité de la discordance

Directement sous la discordance, le micaschiste présente une coloration orangeâtre qui la distingue du micaschiste plus sain (Figure 5.3d). Ce changement est visible en suivant la discordance, mais aussi se propageant au travers de failles héritées (Figure 5.3d-e), antérieure à la discordance qui les recoupe. Les roches altérées sont fragiles et cassantes. Des observations de terrain ont déterminé l'absence de la biotite sur cet horizon.

A petite échelle, le quartz est préservé avec des patches d'argiles (Figure 5.4h-i). Il est associé avec de petits cristaux de séricite. Les nombreux trous (Figure 5.4h-i) attestent de la fragilité de la roche et potentiellement de minéraux argileux arrachés lors de la préparation de l'échantillon.

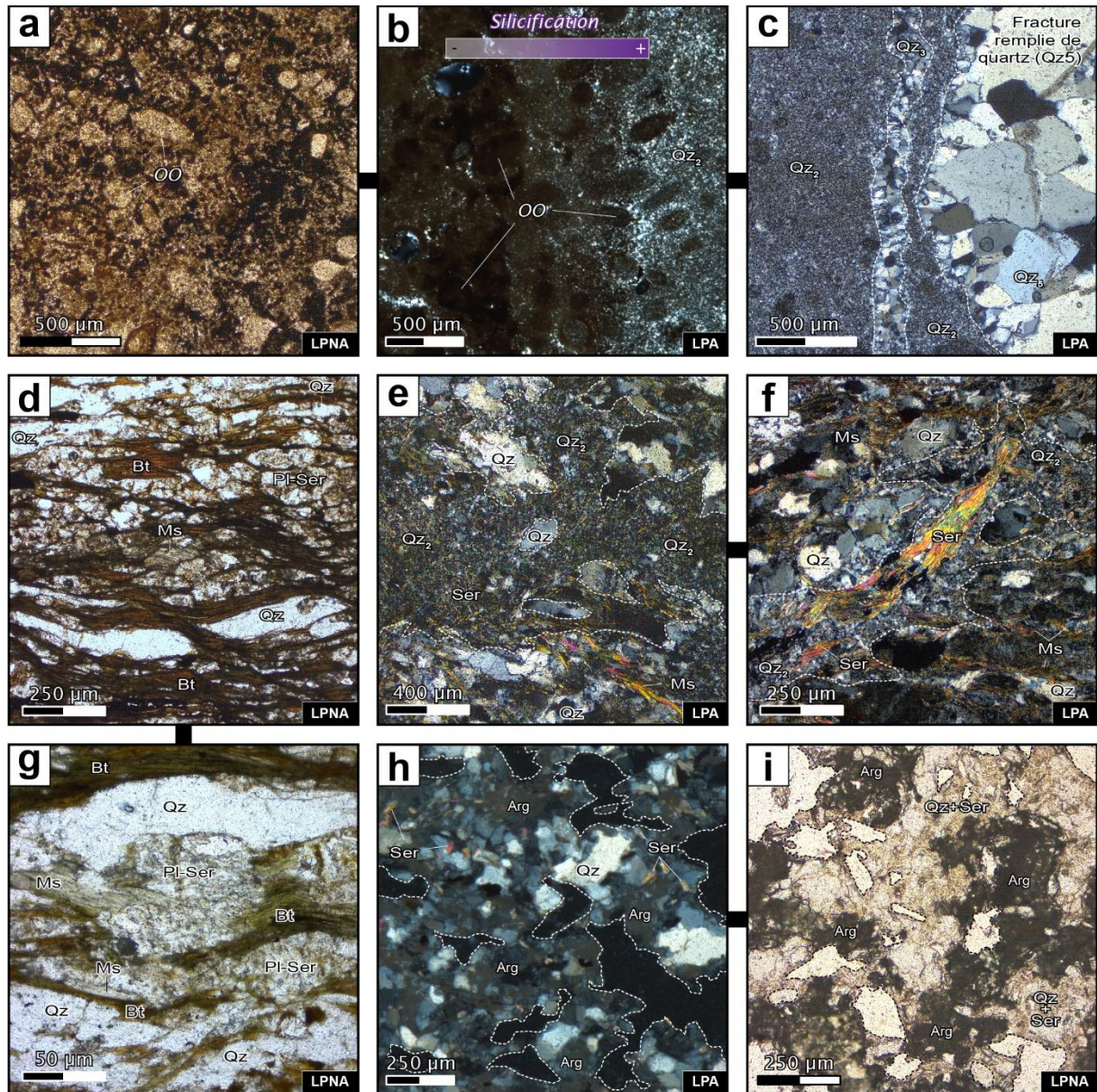


Figure 5.4 : Photos au microscope des roches altérées. (a) Sédiments silicifiés avec une texture oolithique (oo) et des zones plus sombres riches en oxydes de fer. (b) Accentuation de la silicification dans les sédiments, avec une plus grande quantité de quartz pervasif (Qz2) et une diminution d'oxyde de fer marqués par la perte de la coloration rouille. (c) Sur l'éponte d'une fracture remplie de quartz (Qz5), le quartz pervasif forme la roche tandis que dans les fractures sont remplies par un quartz avec de petits cristaux en dent de cheval (Qz3) et de plus gros cristaux de quartz automorphe (Qz5). La texture oolithique initiale n'est quasiment plus visible. (d & g) Le micaschiste le plus sain présente une foliation uniforme avec des alternances de quartz (Qz), de plagioclase séricitisé (Pl-Ser) et de biotite (Bt) avec un peu de muscovite (Ms). (e & f) Le micaschiste proche de la faille normale se constitue en majorité de quartz (Qz) et de muscovite (Ms) qui préserve la foliation originale. La biotite est absente. Un assemblage de quartz microcristallin (Qz2) et de petits cristaux de séricite (Ser), recoupe sous la forme de plage la foliation de la roche (pointillés blancs). (h & i) Le micaschiste proche de la discordance est formé en majorité de quartz (Qz) et d'argiles (Arg). Les trous remplis de résine (pointillés blancs et noirs) témoignent de la fragilité de la roche et de son altération. Avec le quartz, de petits cristaux non orientés de séricite (Ser) sont observables.

4.2 Résultats des analyses roches totales

Les résultats des analyses des roches de Vendée sont présentés dans la Figure 5.5 et dans le Tableau 5.1.

4.2.1 La couverture silicifiée à proximité de la faille normale

Dans les échantillons de roches sédimentaires proche de la faille, la silice est le composant majeur en poids (Figure 5.5a ; Tableau 5.1). L'échantillon 519-1 situé à 1m de la faille se compose à 92,37 pds% de SiO_2 et 3,19 pds% de Fe_2O_3 avec moins de 1 pds% pour les autres éléments et une perte au feu (PF) de 1,85 pds%. L'échantillon 519-2, situé lui, à 2m de la faille se compose de 76,21 pds% de SiO_2 , 13,87 pds% de Fe_2O_3 et 1,70 pds% en Al_2O_3 avec moins de 1% pour les autres oxydes et une perte au feu (PF) de 5,48 pds%.

Parmi les éléments traces détectés, dix sont présents à plus de 10ppm dans les deux échantillons. Il s'agit des éléments : As, Ba, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Sr, Zn, et Nd (Figure 5.5a ; Tableau 5.1). L'échantillon 519-1 contient 294,92 ppm de Ba, 84,28 ppm de Pb, 53,69 ppm de Cr et 44,48 ppm en As pour les éléments traces les plus concentrés. De son côté, l'échantillon 519-2 contient 136,55 ppm de Zn, 103,36 ppm de Pb, 85,41 ppm en As et 47,10 ppm de Ni pour les éléments traces les plus concentrés.

4.2.2 Le socle à proximité de la faille

Dans les échantillons du socle proche de la faille, les oxydes majeurs en poids sont SiO_2 , Al_2O_3 et K_2O (Figure 5.5b ; Tableau 5.1). L'échantillon 519-3 situé à 50cm de la faille se compose à 79,99 pds% de SiO_2 , 9,19 pds% en Al_2O_3 et 4,70 pds% en K_2O avec moins de 2 pds% pour les autres oxydes et une PF de 2,34 pds%. L'échantillon 519-4 situé à 1m de la faille se compose à 63,31 pds% de SiO_2 , 15,61 pds% en Al_2O_3 , 8,76 pds% en K_2O et 4,42 pds% en Fe_2O_3 avec moins de 2 pds% pour les autres oxydes et une PF de 3,75 pds%. L'échantillon 519-5 situé à 2m de la faille se compose à 64,54 pds% de SiO_2 , 13,74 pds% en Al_2O_3 , 7,05 pds% en Fe_2O_3 et 5,36 pds% en K_2O et avec moins de 2 pds% pour les autres oxydes et une PF de 4,46 pds%.

Les éléments traces détectés présents sont le Ba, Cr, Cs, Ga, Ni, Rb, Sr, V, Y, Zn, Zr, La, Ce et Nd (Figure 5.5b ; Tableau 5.1). Il faut noter la concentration élevée en Ba (>200 ppm) dans les trois échantillons. L'échantillon 519-3 contient 342,57 ppm de Ba, 168,70 ppm de Rb, 117,82 ppm de Zr, 73,74 ppm de Cr, 66,37 ppm de Ce, 62,05 ppm de V et 56,40 en As pour les éléments traces les plus concentrés. Ensuite, l'échantillon 519-4 contient 622,48 ppm de Ba, 352,81 ppm de Rb, 157,53 ppm de La, 144,03 ppm de V, 104,57 ppm de Zn, 104,34 ppm de Cr et 44,13 ppm de Ce. Enfin, l'échantillon 519-5 contient 239,83 ppm de Zr, 212,48 ppm de Ba, 200,10 ppm de Rb, 105,44 ppm en Cr, 87,73 ppm de V, 72,21 ppm de Ce, 54,50 ppm de Zn et 47,13 ppm en Ni.

4.2.3 Le socle à proximité de la discordance

Dans les échantillons de micaschistes proche de la discordance avec la couverture sédimentaire, les oxydes majeurs en poids sont SiO_2 , Al_2O_3 et K_2O (Figure 5.5c ; Tableau 5.1).

L'échantillon 516-1 situé à 10cm de la discordance se compose à 73,00 pds% de SiO_2 , 10,00 pds% en Al_2O_3 , 5,39 pds% en K_2O et 4,09 pds% de Fe_2O_3 avec moins de 2 pds% pour les autres oxydes et une PF de 2,34 pds%. L'échantillon 516-2 situé à 1m sous la discordance se compose de 72,34 pds% de SiO_2 , 11,24 pds% en Al_2O_3 , 6,15 pds% en K_2O et 2,47 pds% de Fe_2O_3 avec moins de 2 pds% pour les autres oxydes et une PF à 4,88 pds%. L'échantillon 516-3, à 2m sous la discordance, se compose à 69,78 pds% de SiO_2 , 14,20 pds% en Al_2O_3 , 5,45 pds% en K_2O et 3,01 pds% de Fe_2O_3 avec moins de 2 pds% pour les autres oxydes et une PF de 3,96 pds%.

Les éléments traces détectés dans ces échantillons sont : As, Ba, Cr, Cu, Ga, Rb, Sc, Sr, V, Y, Zr, La, Ce et Nd (Figure 5.5c ; Tableau 5.1). Les concentrations en Ba sont particulièrement élevées (>1000 ppm). L'échantillon 516-1 contient 1004,23 ppm de Ba, 216,91 ppm de Zr, 175,48 ppm de Rb, 155,81 ppm en As, 61,48 ppm Cr, 54,54 ppm de V, 48,27 ppm de Sb, 46,89 ppm de Sr et 40,35 ppm de Ce. L'échantillon 516-2 contient 1005,58 ppm de Ba, 208,76 ppm de Zr, 201,09 ppm de Rb, 101,99 ppm de Sr, 79,82 ppm Cr, 63,26 ppm d'As, 61,00 ppm de Pb, 48,81 ppm de V et 42,06 ppm de Ce. L'échantillon 516-3 contient 2095,46 ppm de Ba, 374,33 ppm de Sr, 262,90 ppm de Zr, 211,99 ppm de Rb, 180,29 ppm de Cr, 104,76 ppm de Ce, 97,17 ppm de V, 54,41 ppm de Zr, 50,54 ppm de Nd, 48,54 ppm de Cu et 46,79 ppm de La.

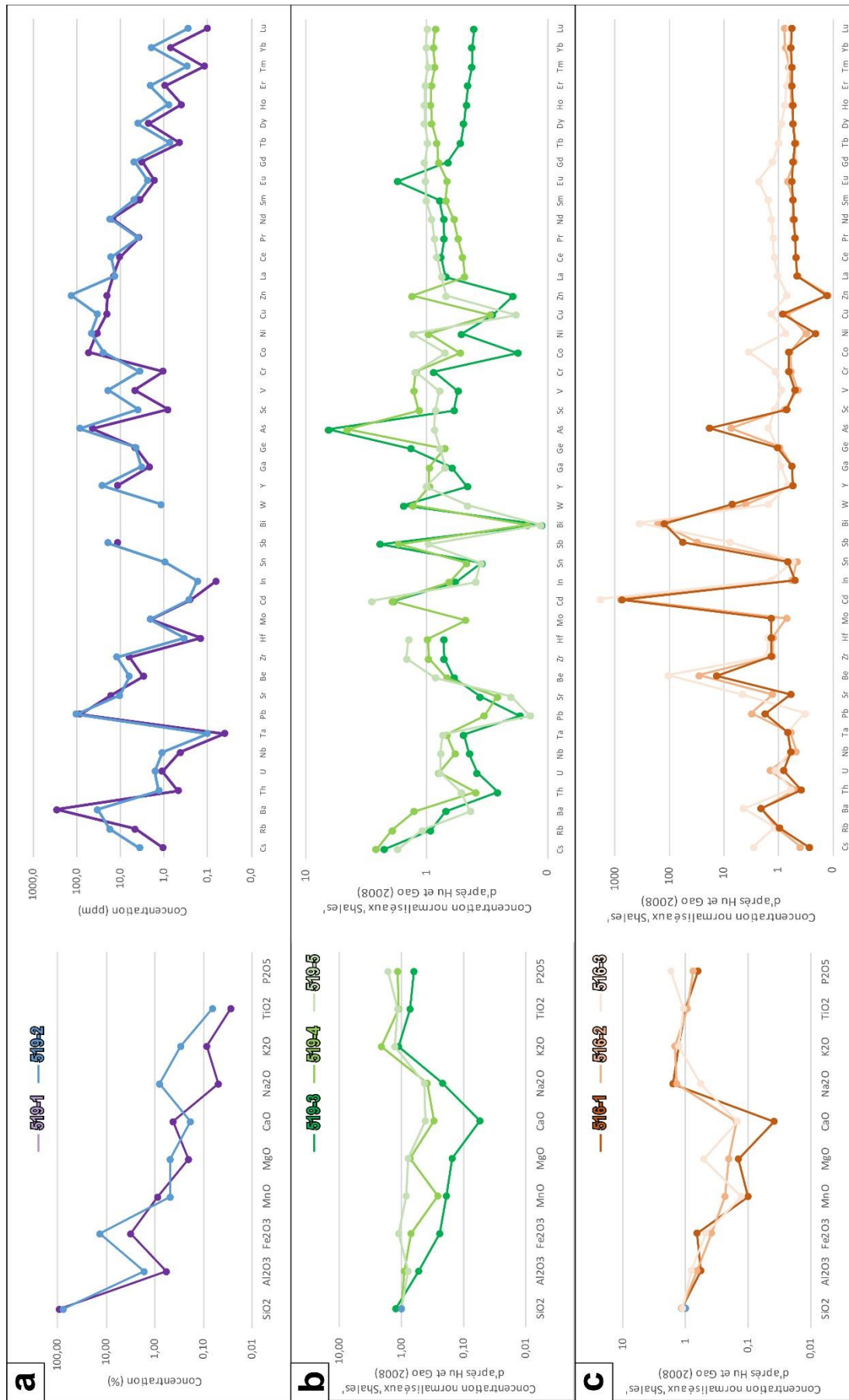


Figure 5.5 : Concentrations des éléments majeurs et traces des roches de la couverture (a) et du socle normalisé à proximité de la faille (b) et de la discordance (c).

Chapitre 5

Echantillon	519-1		519-2		519-3		519-4		519-5		516-1		516-2		516-3	
	Sédiments à ≈1m de la faille		Sédiments à ≈2m de la faille		Micaschiste à ≈50cm de la faille		Micaschiste à ≈1m de la faille		Micaschiste à ≈2m de la faille		Micaschiste à ≈10cm de la discordance		Micaschiste à ≈1m de la discordance		Micaschiste à ≈2m de la discordance	
SiO ₂ (%)	92,37	76,21	79,99	63,31	64,54	73,00	72,34	69,78								
Al ₂ O ₃	0,58	1,70	9,19	15,61	13,74	10,00	11,24	14,20								
Fe ₂ O ₃	3,19	13,87	1,55	4,42	7,05	4,09	2,47	3,01								
MnO	0,88	0,49	0,03	0,04	0,13	0,02	0,04	0,02								
MgO	0,21	0,48	0,37	1,75	1,88	0,34	0,48	1,22								
CaO	0,42	0,18	0,04	0,23	0,32	0,03	0,12	0,12								
Na ₂ O	0,05	0,80	0,14	0,24	0,27	1,00	0,84	0,35								
K ₂ O	0,09	0,30	4,70	8,76	5,36	5,39	6,15	5,45								
TiO ₂	0,03	0,07	0,55	0,83	0,85	0,76	0,69	0,79								
P ₂ O ₅	<L.D.D.	<L.D.D.	0,10	0,18	0,26	0,10	0,12	0,27								
PF	1,85	5,48	2,34	3,75	4,46	5,34	4,88	3,96								
Total	99,66	99,57	98,89	99,11	98,84	100,06	99,36	99,16								
As (ppm)	44,48	85,41	56,40	39,07	7,39	155,81	63,26	12,86								
Ba	294,92	33,31	342,57	622,48	212,48	1004,23	1005,58	2095,46								
Be	3,00	6,26	2,11	2,40	2,99	1,31	1,42	2,72								
Bi	<L.D.D.	<L.D.D.	0,06	0,07	0,06	0,17	0,27	0,31								
Cd	0,25	0,27	0,10	0,11	0,16	0,04	0,07	0,07								
Co	5,63	8,49	2,76	8,26	10,98	1,35	3,72	7,26								
Cr	53,69	24,79	73,74	104,34	105,44	61,48	79,82	180,29								
Cs	1,05	3,66	23,87	27,49	18,30	2,83	4,13	29,79								
Cu	20,98	33,48	10,35	10,75	6,61	29,88	25,00	48,54								
Ga	2,13	3,31	13,50	20,77	15,30	12,21	12,01	19,61								
Ge	4,55	4,48	3,16	1,65	1,80	2,43	2,16	2,40								
Hf	0,14	0,34	3,36	4,57	6,57	6,12	5,74	7,02								
In	0,06	0,17	0,05	0,05	0,03	0,04	0,05	0,11								
Mo	2,02	2,08	<L.D.D.	0,58	<L.D.D.	1,64	0,85	<L.D.D.								
Nb	0,43	1,12	7,42	9,77	12,80	9,85	7,85	9,86								
Ni	34,23	47,10	18,52	34,73	47,13	7,29	11,12	25,62								
Pb	84,28	103,36	3,29	6,49	2,71	34,02	61,00	6,28								
Rb	4,66	17,61	168,70	352,81	200,10	175,48	201,09	211,99								
Sb	11,66	19,61	2,08	1,46	0,83	48,27	26,51	6,49								
Sc	0,82	3,98	9,05	17,65	12,89	10,54	11,42	17,79								
Sn	<L.D.D.	0,94	1,47	1,97	1,51	2,82	1,94	2,24								
Sr	16,35	10,52	29,07	20,96	16,10	46,89	101,99	374,33								
Ta	0,04	0,10	0,68	0,94	1,02	0,93	0,81	0,93								
Th	0,47	1,32	4,66	7,08	9,37	6,79	8,43	10,45								
U	1,12	1,63	1,36	2,80	2,76	2,81	5,03	4,09								
V	4,69	19,24	62,05	144,03	87,73	54,54	48,81	97,17								
W	<L.D.D.	1,15	4,03	3,36	1,18	18,15	10,23	3,95								
Y	11,69	25,78	14,49	29,94	31,68	16,83	17,24	20,90								
Zn	20,29	136,55	15,22	104,57	54,50	10,06	9,53	54,41								
Zr	6,18	12,16	117,82	157,53	239,83	216,91	208,76	262,90								
La	14,45	13,45	31,88	22,22	34,68	20,97	20,06	46,79								
Ce	10,53	16,46	66,37	44,13	72,21	40,35	42,06	104,76								
Pr	3,72	3,99	7,38	5,70	8,92	4,99	5,05	12,91								
Nd	15,41	17,43	27,63	22,81	34,78	19,44	20,77	50,54								
Sm	3,53	4,95	5,57	4,95	7,18	3,87	3,79	10,91								
Eu	1,65	2,34	2,25	0,87	1,32	0,73	0,87	2,92								
Gd	3,25	4,89	3,99	4,76	6,18	3,16	3,04	7,47								
Tb	0,44	0,73	0,50	0,79	0,94	0,47	0,45	0,94								
Dy	2,23	4,10	2,70	4,97	5,70	2,89	2,87	4,77								
Ho	0,40	0,80	0,53	1,03	1,16	0,61	0,63	0,84								
Er	0,95	2,07	1,41	2,82	3,16	1,72	1,84	2,16								
Tm	0,12	0,30	0,21	0,43	0,48	0,27	0,32	0,31								
Yb	0,71	1,93	1,32	2,77	3,16	1,84	2,29	1,96								
Lu	0,10	0,29	0,20	0,41	0,48	0,27	0,37	0,29								

Tableau 5.1 : Résultats des analyses roches totales.

5. Interprétation et discussion

5.1 Le lessivage du socle

5.1.1 L'altération du socle sous la discordance

Les échantillons de micaschistes prélevés à l'Anse de Saint-Nicolas à proximité de la discordance ont des compositions semblables en éléments majeurs (Figure 5.5c ; Tableau 5.1). Les fortes concentrations en Ba peuvent attester de la présence de cristaux de barytine dans le socle. Ce minéral étant absent du micaschiste le plus sain, cela peut signifier la présence de cristaux de barytine néoformés par un fluide qui a pu circuler à plus de 2m sous la discordance. Il s'agit vraisemblablement des saumures de bassin circulant le long de la discordance identifiées dans le Chapitre 3.

Dans le diagramme de Grant entre l'échantillon 516-1 et 516-3 (Figure 5.6), beaucoup d'éléments sont lessivés. Il s'agit du Sr, du Cr, du Ce, du V, du Cu, du Nd, du La, du Zn, du Ni, du Cs, du Pr, du Sm, du Co et de l'Eu.

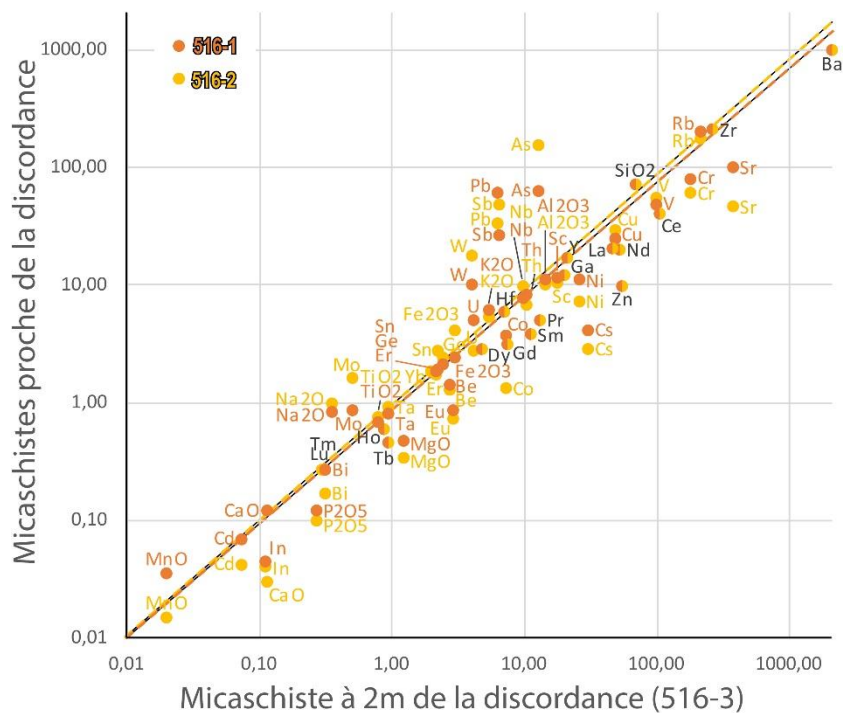


Figure 5.6 : Diagramme de Grant entre l'échantillons de socle le plus éloigné de la discordance avec les échantillons proches de la discordance (échelle log).

Le lessivage du Sr du socle indique la source en Sr radiogénique enregistrée dans le $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des barytines (Brt4) du socle et de la couverture (Chapitre 3). De même, l'Eu apporté par le fluide riche en silice drainé par la faille normale (section précédente 4.2.1) est ici lessivé. Les saumures, en circulant le long de la discordance ont pu altérer le socle et transférer les éléments depuis le socle vers les minéralisations du littoral vendéen. L'interaction saumure-socle est déjà identifié comme une source

d'éléments avec la complexation du chlore des saumures favorisant le transport de ces éléments comme le Pb (Cathelineau et al., 2011 ; Yardley, 2005). Ce résultat démontre le pouvoir d'altération de la saumure sur les roches du socle, ici le micaschiste.

Dans le diagramme des Terres rares normalisées aux chondrites (Figure 5.7), l'allure des courbes des trois échantillons de socle montrent l'enrichissement des Terres rares légères par rapport aux lourdes. La circulation des fluides peut en être une cause (Rollinson et Pease, 2021) ou la minéralogie d'origine. Cette tendance est plus prononcée dans l'échantillon le plus loin de la discordance (516-3). Cette observation contre-intuitive de prime abord, témoigne d'un autre enregistrement, certainement un héritage (métamorphisme varisque ?). L'anomalie négative en Eu est enregistrée seulement dans les échantillons les plus proche de la discordance (516-1 et 516-2), ce qui peut confirmer la signature d'un fluide.

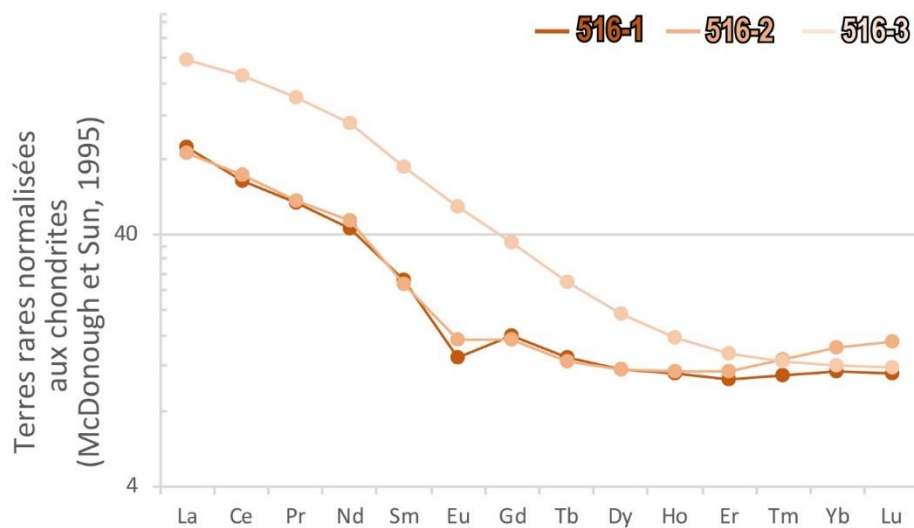
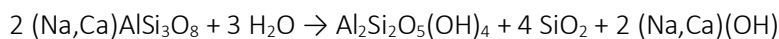


Figure 5.7 : Concentrations des Terres rares des échantillons du socle, proche de la discordance, normalisés aux chondrites (échelle log).

L'anomalie négative en Eu (Figure 5.7), son lessivage (Figure 5.6) et l'apparition de phases argileuses identifiée au microscope (Figure 5.4h-i) en s'approchant de la discordance attestent de l'altération par les saumures du plagioclase séricitisé par un processus d'argilisation. L'argilisation, comme par exemple la kaolinisation du plagioclase peut s'écrire tel que :



Cette réaction produit à la fois des argiles (la kaolinite dans cette équation), du SiO₂ et met en solution le Na⁺ et le Ca²⁺ ainsi que les éléments s'y substituant (Ba²⁺, Sr²⁺, Pb²⁺). Dans le cas de la Vendée, les saumures ont pu permettre le transfert du SiO₂ et de cations depuis la discordance jusqu'à la couverture (silicification). L'altération de la biotite constatée sur le terrain, dans les micaschistes sous la discordance, peut aussi être une autre source d'éléments, comme par exemple pour le F et le Zn (Boiron

et al., 2010 ; Walter et al., 2019). L'augmentation de la concentration en As, Sb et Pb, éléments chalcophiles, peut attester de la présence de sulfures formés avec l'altération du plagioclase par les saumures (Figure 5.6).

Ces informations préliminaires démontrent que la discordance est une zone de fortes interactions entre la saumure et le micaschiste. Les résultats confirment le lessivage du socle par la saumure le long de la discordance et donc que le socle fournit une grande variété d'éléments qui se retrouve dans les minéralisations de la couverture.

5.1.2 L'altération du socle à proximité de la faille

Les échantillons de micaschistes prélevés au sud-est de la Mine des Sards, les plus éloignés de la zone de la faille normale (519-4 & 519-5) ont des compositions très proches en éléments majeurs (Figure 5.5b ; Tableau 5.1). Dans le diagramme de Grant entre l'échantillon 519-4 et 519-5 (Figure 5.8), il n'y a pas de lessivage remarquable en éléments, contrairement aux échantillons de l'Anse de Saint-Nicolas sous la discordance. Cependant, il y a un apport notable en Ba, Rb, V, Zn, As, Cu, K, Pb, W, et Sb.

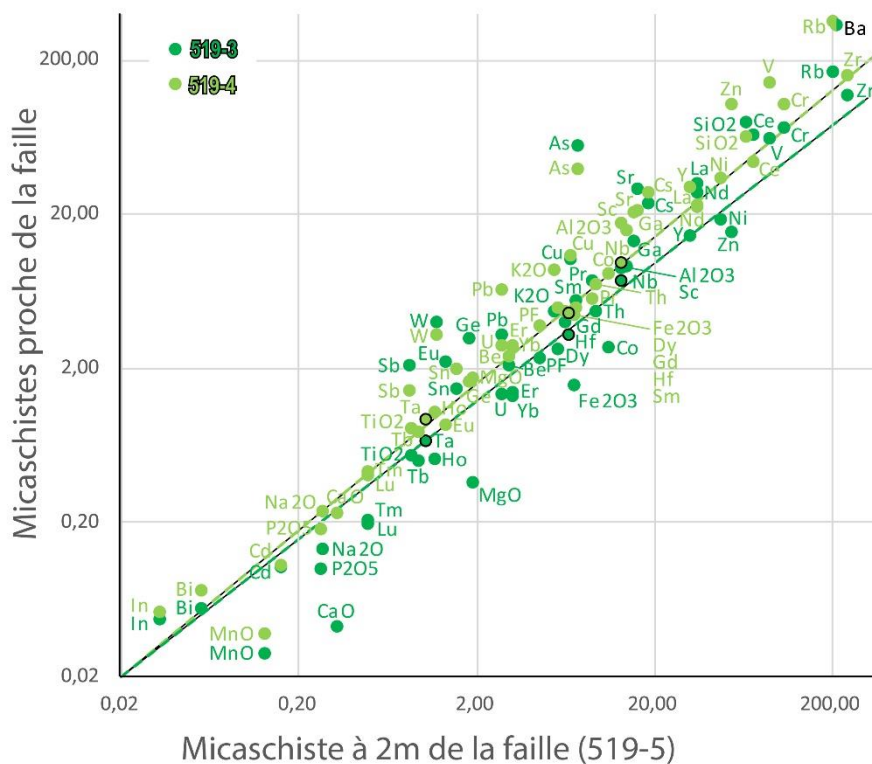


Figure 5.8 : Diagramme de Grant entre l'échantillon de socle le plus éloigné de la faille avec les échantillons proches de la faille (échelle log).

Dans le diagramme des Terres rares normalisées aux chondrites (Figure 5.9), l'allure des courbes de ces deux échantillons de micaschiste montrent l'enrichissement des Terres rares légères par rapport aux lourdes qui signe la circulation de fluides. L'anomalie négative en Eu est enregistrée dans les deux

échantillons (519-4 et 519-5). Cela peut témoigner de l'altération du plagioclase séricité par son argilisation comme dans le micaschiste sous la discordance de l'Anse de Saint-Nicolas. Cependant, l'altération du micaschiste le long de la faille est moindre, comme le lessivage semble peut effectif comparé avec les échantillons sous la discordance.

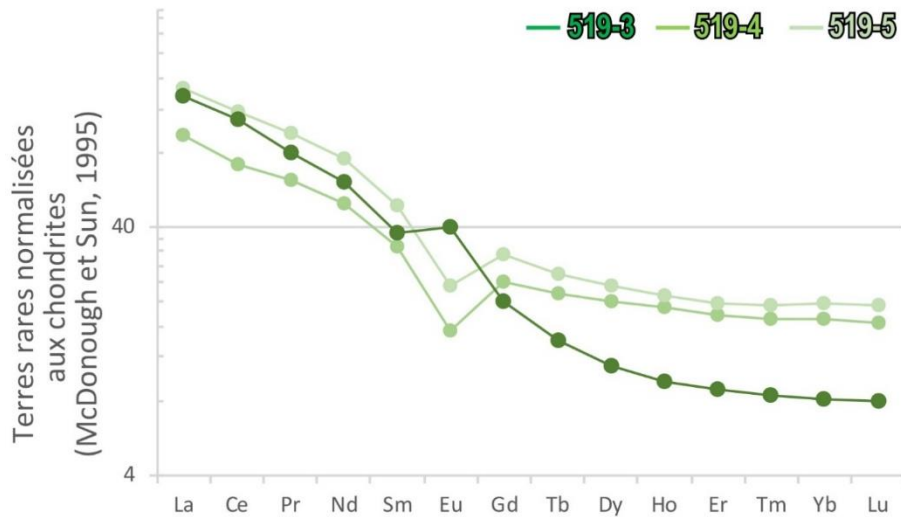


Figure 5.9 : Concentrations des Terres rares des échantillons de socle proche de la faille normalisés aux chondrites (échelle log).

5.2 Le fluide drainé par la faille

5.2.1 La silicification de la couverture

La première information notable des observations pétrologiques et des analyses de roches totales sur les échantillons prélevés au sud-est de la Mine des Sards (519-1 et 519-2) est que les deux échantillons sont tous deux silicifiés (Figure 5.3, 5.4, 5.5a ; Tableau 5.1). La silicification (i.e. concentration de Qz2) est plus forte à 92,37% dans l'échantillon à 1m de la faille (519-1) par rapport à l'échantillon à 2m (519-2) à 76,21%. Le fluide riche en silice drainé par la faille apporte dans la couverture du Pb à plus de 2 m de la faille jusqu'à 103,36ppm (519-2).

Le diagramme de Grant entre les deux échantillons de la couverture sédimentaire (Figure 5.10) montre le transfert d'éléments selon la distance avec la faille. Parmi les éléments lessivés dans l'échantillon sédimentaire à 1m de la faille par rapport à celui à 2m, il y a le Fe et le Na et comme éléments traces le Zn, le Rb, le V, le Sc, le Cs. Le lessivage en Fe_2O_3 par le fluide silicificateur correspond à la disparition des sphérules d'oxydes de fer en s'approchant de la faille (Figure 5.4a-b-c). Inversement, les principaux éléments apportés par le fluide silicificateur sont le Si, le Ca, le Mn, le Ba, le Cr, le Sr et dans une moindre mesure l'Eu.

Ce fluide a apporté avec lui des éléments tels que le Ba et le Sr qui sont présent dans la barytine (Sr^{2+} se substituant au Ba^{2+}). Une fois les roches sédimentaires silicifiées, le fluide a continué de circuler dans

les fractures avec les remplissages de quartz (Qz3 et Qz5 ; voir Chapitre 3) correspondant respectivement aux stades 1 et 2, suivies des stades 3, 4 et 5 de la paragenèse.

Les Terres rares normalisées aux chondrites (Figure 5.11) montrent un enrichissement en Terres rares légères ($La_{NC}/Lu_{NC} > 1$) qui peut témoigner d'une circulation d'un fluide ou de la minéralogie d'origine. Cette tendance est plus marquée dans l'échantillon 519-1, le plus proche de la faille drainant le fluide silicificateur. L'anomalie négative en Ce, dans les deux échantillons peut correspondre à la signature de la roche sédimentaire initiale. Vu le taux de silicification en s'approchant de la faille, et donc le remplacement de la roche, il apparaît peu probable que la roche est préservé le signal sédimentaire initial. Autrement, cette anomalie peut venir d'une eau de mer (Rollinson et Pease, 2021). Or, les saumures constituantes du fluide silicificateur ont une origine marine car elles dérivent des évaporites de la base du Bassin d'Aquitaine (Chapitre 3). Dans cette configuration, l'anomalie négative en Ce peut témoigner de la circulation du fluide silicificateur. Enfin, l'anomalie positive en Eu de ces échantillons peut attester de l'apport d'Eu par le fluide silicificateur, potentiellement depuis une roche où du plagioclase est altéré comme dans le micaschiste sous la discordance (Figure 5.4.d-g).

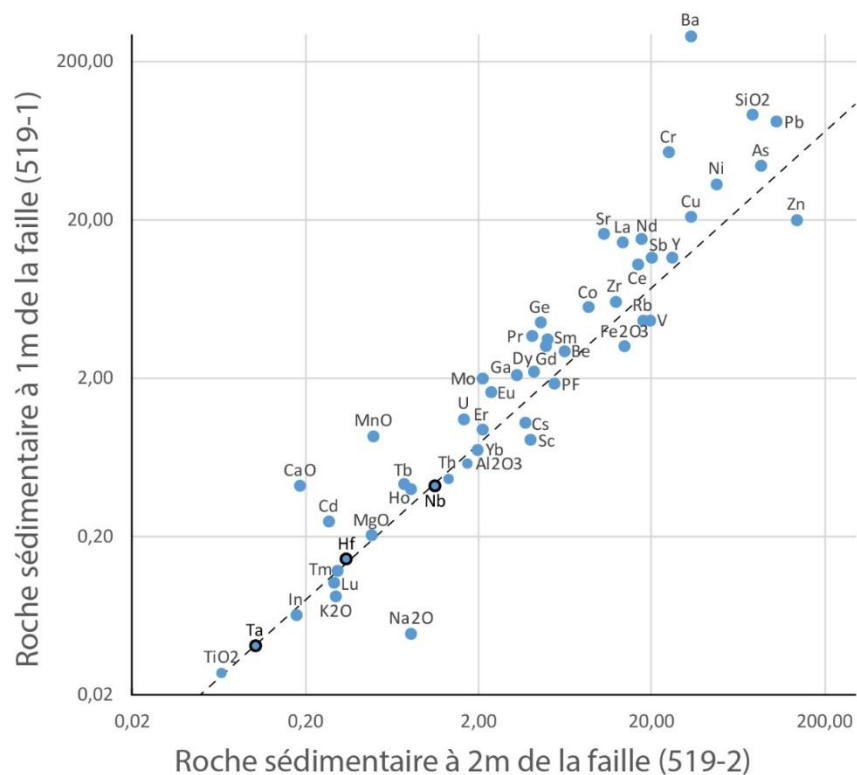


Figure 5.10 : Diagramme de Grant entre les sédiments proches de la faille normale (échelle log).

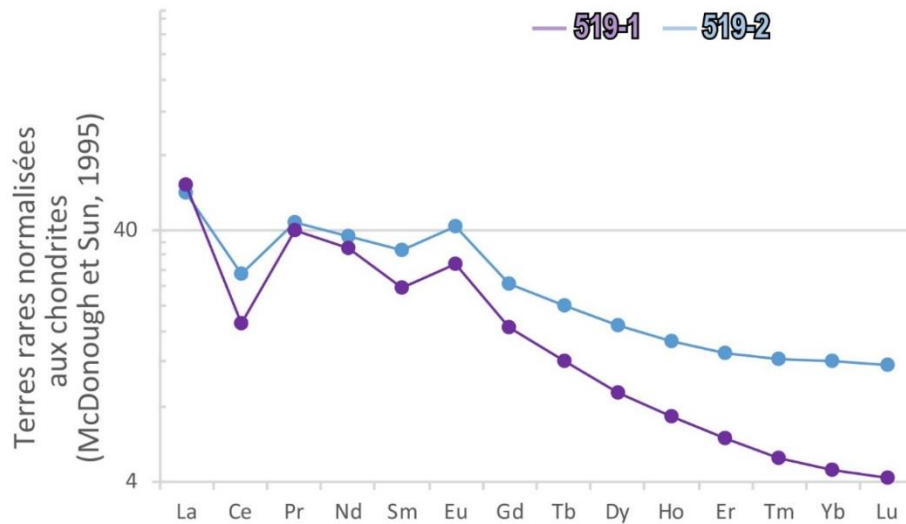


Figure 5.11 : Concentrations des Terres rares des sédiments, proches de la faille, normalisés aux chondrites (échelle log).

Les analyses roches totales des échantillons de la couverture sédimentaire au sud-est de la Mine des Sards, montrent que la couverture sédimentaire est presque entièrement silicifiée à proximité de la faille, par où circule le fluide silicificateur. L'anomalie négative en Ce peut témoigner de la contribution des saumures de bassin dans le fluide silicificateur. Le fluide a apporté, en plus du Si, du Pb, du Ba, du Sr et de l'Eu. L'apport d'Eu et de SiO₂ peut attester de l'altération d'un plagioclase (e.g. la kaolinisation).

5.2.2 La silicification dans le socle

Comme dans la couverture sédimentaire, la concentration en SiO₂ augmente en s'approchant de la faille. Cela s'exprime au microscope par les plages de quartz microcristallins (Qz2 ; Figure 5.4e-f) et dans les analyses roches totales (Figure 5.5b ; Tableau 5.1) avec la concentration en SiO₂ qui s'accroît de 64,54% (519-5) à 79,99% (519-3).

Dans le diagramme de Grant entre l'échantillon 519-3 et 519-5 (Figure 5.8), il y a un lessivage par le fluide silicificateur en Fe, Ni, Zn et Co en s'approchant de la faille. Par contre, il y a un apport par ce même fluide, en Ba, As, Sr et, dans une moindre mesure, en W et Eu.

Dans le même type d'environnement, les études montrent que la meilleure source de Ba (et de Sr) est le feldspath plagioclase et alcalin (Boiron et al., 2010 ; Burisch et al., 2016 ; Fourcade et al., 2002 ; Walter et al., 2019). Le Ba²⁺ se substitue au cation dans le réseau cristallin du feldspath (Heier, 1962 ; Walter et al., 2019). Dans le micaschiste local, l'altération du plagioclase a pu fournir le Ba nécessaire à la précipitation de la barytine.

Le diagramme des Terres rares normalisées aux chondrites (Figure 5.9) montre un enrichissement en Terres rares légères par rapport aux Terres rares lourdes ($La_{NC}/Lu_{NC} > 1$) plus important dans l'échantillon à proximité de la faille (519-3) par rapport au plus loin (519-5). De même, l'anomalie en Eu se distingue selon la proximité avec la faille. Au plus loin de la faille (519-5), l'anomalie en Eu est négative,

contrairement au plus proche (519-3). Les plagioclases sont moins altérés loin de la faille, comme observé dans le micaschiste le plus sain (Figure 5.4d-g), alors qu'ils sont totalement lessivés à proximité. L'apport en Eu (Figure 5.8) et l'anomalie positive en Eu à proximité de la faille démontre un apport externe d'Eu apporté par le fluide silicificateur. Comme dans la couverture, l'Eu trace l'altération du plagioclase.

Au premier plan, les analyses roches totales des micaschistes montrent, comme dans la couverture, l'apport d'élément par le fluide silicificateur drainé par la faille. L'apport dans la couverture et le socle par ce fluide de Ba, de Sr et d'Eu peut témoigner de l'altération du feldspath sur le trajet du fluide. L'enrichissement en Sr en s'approchant de la faille corrobore les valeurs élevées de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des barytines, avec un apport de Sr radiogénique (^{87}Sr) du socle (Chapitre 3).

Au travers de ces résultats, les zones à proximité des failles normales apparaissent plus comme une zone de transfert et d'apport d'éléments, et in fine de dépôts des minéraux, plutôt qu'une source pour les éléments constituant ces minéralisations.

6. Conclusion

Les analyses géochimiques des roches altérées démontrent le transfert d'éléments lors de l'interaction fluide-roche pendant l'hydrothermalisme lié à l'initiation de l'ouverture du Golfe de Gascogne en Vendée. Les résultats d'analyse mettent en évidence l'origine des éléments des minéralisations par l'altération hydrothermale le long de la discordance avec le lessivage en Ba et Sr du socle par les saumures et couplé certainement avec le dépôt de sulfures à Pb, Sb et As (Figure 5.13). Les zones proches des failles focalisent le mélange des autres fluides avec les saumures riches en solutés et donc favorisent la précipitation des minéraux de la paragenèse.

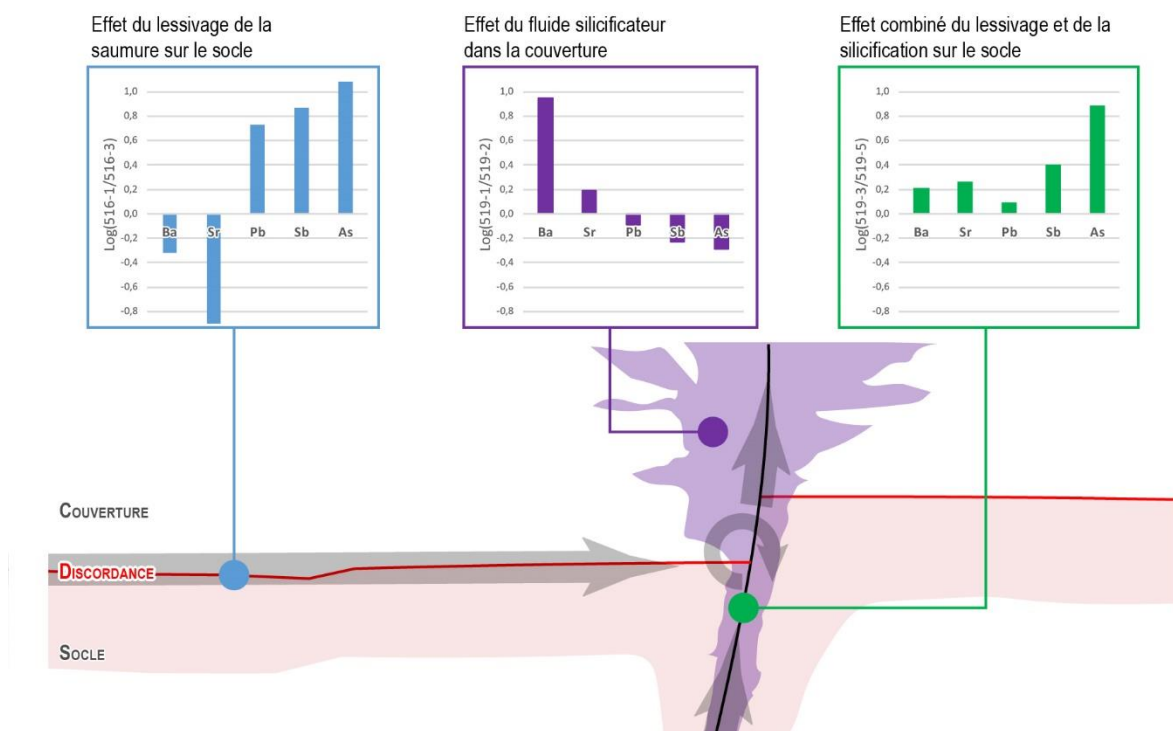


Figure 5.12 : Schéma bilan des transferts d'éléments à proximité de la discordance et des failles normales durant la circulation des fluides. Les diagrammes représentent le log du rapport entre la roche la plus altérée avec la moins altérée. De cette manière, les valeurs positives correspondent aux éléments déposés et les valeurs négatives, à ceux lessivés.

Dans les micaschistes à proximité de la discordance, les résultats montrent que l'altération hydrothermale du plagioclase et, sûrement, de la biotite sont la source des éléments des minéralisations de Vendée. Plusieurs études évoquent un lien entre l'altération hydrothermale des feldspaths et de la biotite comme source des éléments des minéralisations de base de bassin (Boiron et al., 2010 ; Fourcade et al., 2002). Burisch et al. (2016) ont mené une étude expérimentale, sur une gamme de température de 25 à 350°C, du lessivage par de l'eau pure et salée d'échantillons de gneiss, de granite, de grès et des quartz, des feldspaths et des biotites de ces roches. Ces auteurs démontrent que le Pb, le Zn, le Cu et le W peuvent être bien mis en solution par les fluides à partir de l'altération des feldspaths et de la biotite. Par la suite, Walter et al. (2019) ont mené une étude similaire sur la nature des roches du socle et ils

interprètent que la provenance dominante en Pb, Zn et Ba est les paragneiss. L'altération des plagioclases des micaschistes de Vendée a pu, de la même manière que les travaux de Burisch et al. (2016) et Walter et al. (2019), alimenter le système hydrothermal.

Chapitre 6

Les éléments traces du quartz par l'analyse
LA-ICP-MS : traçage de la source des
éléments

1. Introduction

Les éléments traces dans le quartz sont en grande partie le résultat de la substitution du Si^{4+} dans le réseau cristallin (Götze et al., 2004 ; Rottier et Casanova, 2021). Par exemple, un cation tétravalent comme le Ti^{4+} substitue le Si^{4+} ou encore un couple de cations trivalent-monovalent comme $\text{Al}^{3+} + \text{Li}^+$. Il est aussi possible que les éléments traces fassent partie d'inclusions micrométriques solides ou fluides.

L'analyse des éléments traces du quartz a été utilisée pour comprendre les conditions physico-chimiques de cristallisation du quartz (Götze et al., 2004 ; Rusk, 2012), telle que la température de cristallisation avec la concentration en Ti (Huand et Audétat, 2012 ; Wark and Watson, 2006) ou la concentration en Al comme marqueur des conditions de pH (Rusk et al., 2008). Plusieurs classifications des environnements géologiques du quartz ont été proposées suivant les concentrations en éléments traces (Rottier et Casanova, 2021 ; Rusk, 2012 ; Schrön et al., 1988 ; Wang et al., 2021). Ces classifications se basent surtout sur des données de quartz provenant d'environnements géologiques en lien avec le magmatisme.

Les éléments traces du quartz servent au développement des méthodes d'exploration des ressources minérales, en particulier en métaux rares liés au magmatisme (Breiter et al., 2017, 2019 ; Monnier et al., 2018). Le quartz est même considéré comme un minéral indicateur de ressources (Dong et al., 2022), notamment pour les minéralisations en Sb (Monnier et al., 2021) ou en Li (Maneta et Baker, 2019). Il existe peu de données sur les éléments traces du quartz des roches sédimentaires, comme les dépôts de bassin, dit « Mississippi Valley-type » (MVT), où le quartz est présent en quantité mineure (Leach et al. 2010).

La nature des roches, notamment dans le socle joue un rôle important quant à l'apport des éléments composants les minéralisations des bassins par l'interaction avec les fluides minéralisateurs. À l'aide de l'analyse des minéraux du socle des minéralisations de bassin de la Forêt Noire (Allemagne), Walter et al. (2019) a démontré le lien qu'il y a, dans ce district, entre la source des éléments des minéralisations et la nature du socle.

Dans les dépôts hydrothermaux de Vendée, le quartz est ubiquiste, à la fois dans la couverture et dans les différentes lithologies du socle (voir Chapitre 3). Dans le chapitre précédent, il a été attesté de l'altération des micaschistes du socle par la saumure de bassin et de l'importance qu'elle a eu quant à l'apport des éléments des minéralisations. Dans cette étude, nous allons analyser les éléments traces du quartz par LA-ICP-MS, afin de voir si la nature du socle a joué un rôle dans l'apport des éléments aux minéralisations.

2. Contexte géologique

La Vendée est située dans l'ouest de la France, là où le Bassin d'Aquitaine rejoint le Massif armoricain (Figure 6.1a). Le Massif armoricain est un des vestiges de la chaîne varisque de l'ouest de l'Europe. Il s'agit d'un assemblage de roches métamorphiques intrudées par des granitoïdes de la fin de l'orogénèse varisque (Ballèvre et al., 2009). Le littoral vendéen se compose d'orthogneiss migmatitiques, de gneiss et de micaschistes (Figure 6.1a ; Goujou et al., 1994).

Au-dessus de ces roches, les sédiments du Bassin d'Aquitaine témoignent d'un domaine marin intracontinental formé à partir de la transgression jurassique (Biteau et al., 2006) et par l'ouverture du Golfe de Gascogne pendant le Crétacé inférieur (Jammes et al., 2009). Sur la côte de Vendée, les sédiments au-dessus de la discordance avec le socle varisque se constituent de 5 unités sédimentaires : les sédiments hettangiens d'origine détritique (SU1), des bancs de calcaire dolomitique hettangiens-sinémuriens (SU2), de calcaires du Pliensbachien (SU3), de marnes toarciennes-aaléniennes (SU4) et de bancs de calcaires épais du Bajocien-Callovien (SU5 ; pour plus d'informations voir le Chapitre 2 et Goujou et al. (1994)). Les sédiments du Jurassique supérieure ne sont pas préservés.

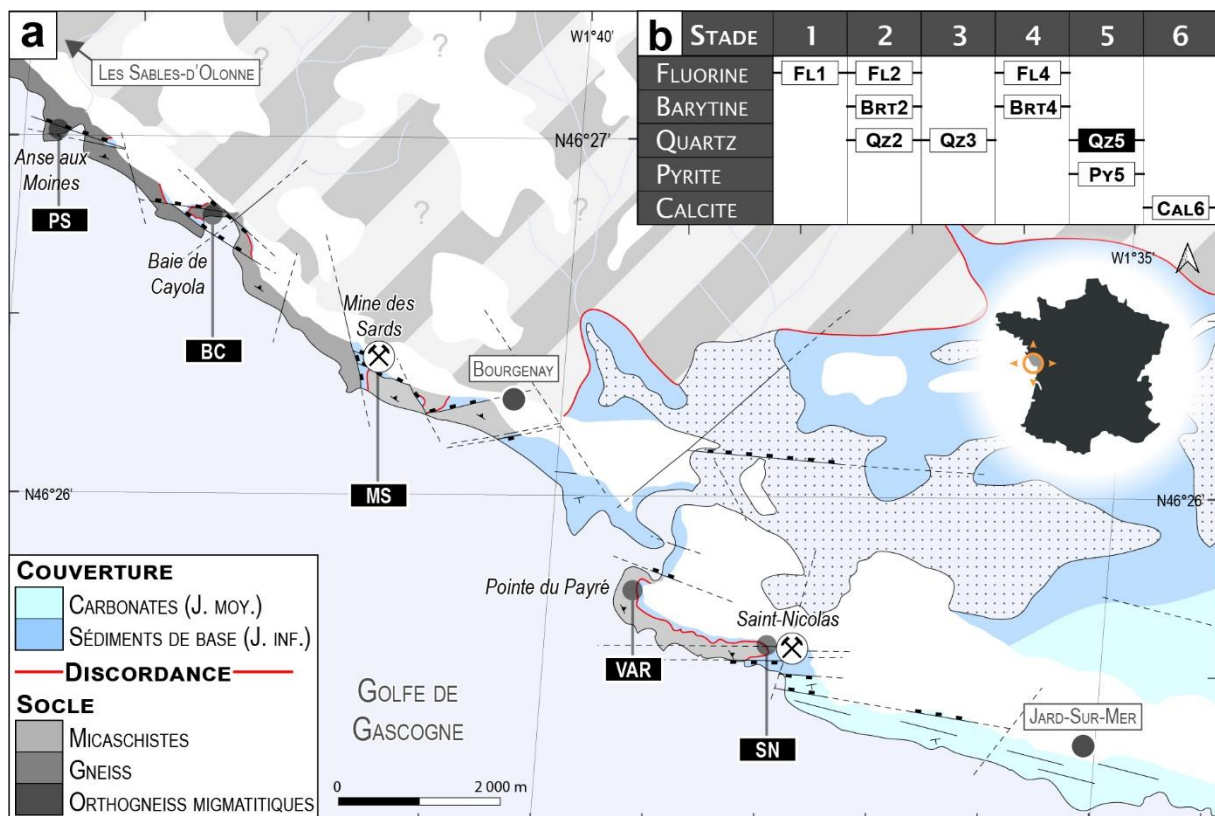


Figure 6.1 : Contexte des échantillons des quartz analysés. (a) Carte géologique simplifiée de la zone d'étude (d'après Ters et Gabilly, 1986) avec les échantillons de quartz analysés reportés (PS, BC, MS, VAR et SN). (b) Paragénèse des minéralisations du littoral vendéen.

Les minéralisations de la côte de Vendée se composent de fluorine, de barytine, de quartz, de pyrite et de calcite (Figure 6.1b) avec la présence de galène argentifère et de sphalérite (Cathelineau et al., 2012 ;

Goujou et al., 1994). Ces minéralisations se présentent sous la forme de remplacement en épigénie dans la couverture (stade 1 & 2) et par le remplissage de karsts et de fractures (stade 3 à 6 ; Figure 6.1b). Au stade 5, le quartz est présent à l'Anse aux Moines, dans la Baie de Cayola, à la Mine des Sardes et à Saint-Nicolas (Figure 6.1 ; voir Chapitre 3). La paragenèse et les données microthermométriques attestent de la succession de saumures de bassin, de fluides du socle et de l'eau de mer dans le système hydrothermal de Vendée (Chapitre 3). Associé avec cet événement minéralisateur, le socle est altéré sous la discordance (Cathelineau et al., 2012 ; Strzeczynski et al., 2020) et la couverture est silicifiée à proximité des failles recoupant la discordance (voir Chapitre 5). La datation U-Pb de la calcite du stade 6 donne un âge à ces minéralisations autour de 145 Ma qui correspond au début du rifting du Golfe de Gascogne, et une réactivation entre 80 et 70 Ma durant l'orogénèse pyrénéen (voir Chapitre 2).

3. Méthode

Les analyses LA-ICP-MS ont été réalisées à l'aide d'un système d'ablation LASER Excimer (193nm Photon Machine) couplé avec un spectromètre de masse à Quadrupole Varian 820-MS au laboratoire du LPG de Nantes (France). Il a été utilisé avec les conditions analytiques suivantes : une fréquence de 8 Hz, une fluence de 7 J.cm⁻², un spot de 85 µm de diamètre et un plasma chaud avec un RF power de 1.4 kW. L'acquisition a duré 60s avec un blanc avant et après de 30s. Le traitement des données a été réalisé avec le logiciel Glitter en utilisant le standard externe NIST SRM 612 (Pearce et al., 1997) pour la calibration.

Les analyses ont porté sur 29 éléments : Li, B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Yb, W, Pb, U comme dans l'étude de Rottier et Casanova (2021). Les moyennes des limites de détection (L.D.D.) sont données pour chacun des éléments analysés dans le Tableau 1.

Elément	Li	B	Na	Mg	Al	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn		
Moy. (ppm)	3,01	15,91	641,24	84,26	79,39	30,65	11,82	81,63	2,80	7,19	328,85	1,20	8,02		
σ (ppm)	0,63	3,49	144,89	16,58	15,43	6,46	3,44	16,53	0,58	1,40	153,77	0,24	1,62		
Ga	Ge	As	Rb	Sr	Sn	Sb	Te	Cs	Ba	La	Ce	Yb	W	Pb	U
0,84	0,61	2,61	3,81	0,21	0,03	0,11	0,14	0,02	0,09	0,01	0,01	0,07	0,08	0,06	0,03
0,17	0,12	0,53	0,76	0,05	0,01	0,02	0,06	0,01	0,02	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02	0,01

Tableau 1 : Limites de détection des analyses LA-ICP-MS dans le quartz de cette étude.

4. Résultats

4.1. Les échantillons de quartz et leurs descriptions pétrologiques

4.1.1 La configuration des échantillons de quartz

Cette étude a pour but de définir le rôle de l'interaction entre les fluides et la nature du socle, notamment à savoir si ce processus est la source des éléments des minéralisations.

Les 10 échantillons de quartz étudiés sont regroupés en 5 groupes correspondant à la nature du socle (i.e. la localisation de prélèvement) et à leurs positions structurales. Il s'agit du groupe PS provenant de l'Anse aux Moines avec le socle composé d'un orthogneiss à migmatites, de BC de la Baie de Cayola avec du gneiss dans le socle, MS de la Mine des Sards, SN de Saint-Nicolas et VAR de la Pointe du Payré avec du micaschiste (Figure 6.1a et Figure 6.2).

Les échantillons provenant des groupes PS, BC, MS, et SN sont des quartz du stade 5 (Qz5) de la paragenèse (Figure 6.1b). Ils sont liés avec l'évènement hydrothermal d'il y a 145 Ma synchrone de l'initiation de l'ouverture du Golfe de Gascogne avec la mise en place de faille normale (Figure 6.2). Le groupe VAR quant à lui correspond à un échantillon provenant d'une lentille de quartz encaissée dans la foliation du socle (Figure 6.2).

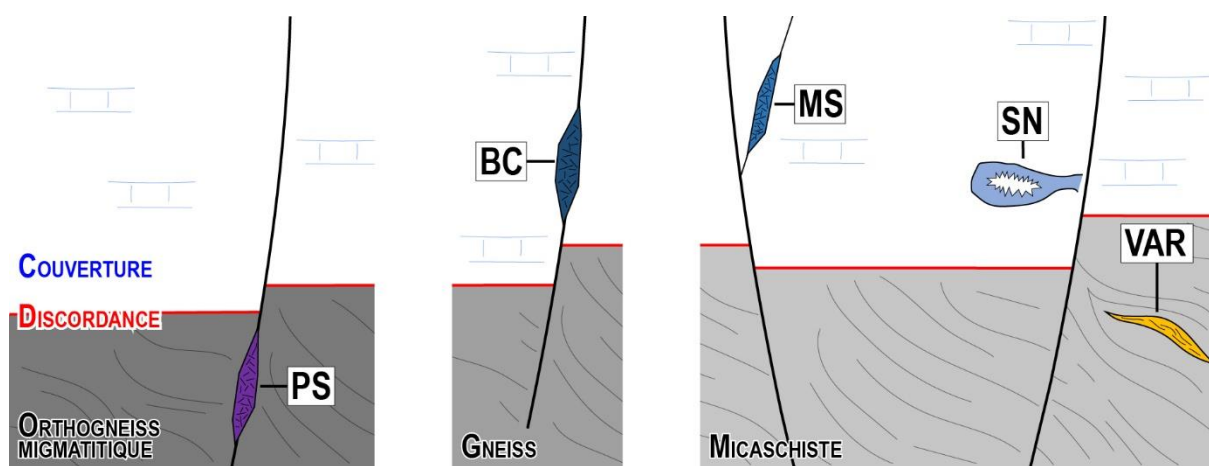


Figure 6.2 : Schéma de la disposition structurale des 5 groupes de quartz. Le groupe PS provient d'un remplissage de quartz dans le socle dans une faille normale recoupant la discordance. Les groupes BC et MS proviennent aussi de zones proches de failles normales mais dans la couverture respectivement au-dessus de gneiss et de micaschistes. SN est un quartz en remplissage de karsts dans la couverture au-dessus de micaschistes. Le groupe VAR est représenté par une lentille de quartz encaissée dans la foliation du micaschiste.

4.1.2 Description pétrologique des groupes d'échantillons de quartz

Le groupe PS provient de la zone du demi-graben de l'Anse aux Moines (Figure 6.1a). L'échantillonnage a été réalisé sur l'estran, dans le prolongement de la faille normale du demi-graben, dans le socle composé d'orthogneiss à migmatites. Là, le socle est recoupé par un ensemble de veines orientée N110 de quartz laiteux à sub-translucide (Figure 6.3a). Des clastes anguleux d'orthogneiss sont présents dans certaines veines (Figure 6.3a), suggérant un remplissage synchrone du quartz avec la fracturation. Au

microscope, les cristaux de quartz sont petits et difficile à observer (Figure 6.1b). Par endroit, ils ont une texture en peigne, dans d'autres presque microcristalline. Dans ce groupe, sont regroupés les échantillons AM2, PS206, PS205, PS201 et PS203.

Le groupe BC provient du graben de la Baie de Cayola, où au milieu, une faille normale avec un faible rejet est remplie de quartz (Figure 6.3c). L'échantillon BC3 représentant ce groupe provient de cette faille et dans lequel se retrouvent des clastes des sédiments hettangiens silicifiés encaissants (Figure 6.3d). Le quartz est laiteux, et les observations au microscope y sont compliquées (Figure 6.3e).

Le groupe MS correspond à des veines de quartz recoupant les sédiments hettangiens silicifiés (Figure 6.3f). Le quartz est translucide jaunâtre sur l'éstran. Au microscope, le quartz présente des cristaux automorphes associés avec un peu de galène (Figure 6.3g) et de la pyrite omniprésente (Figure 6.3h). Ce groupe est représenté par les échantillons MS5 et MS11.

Le groupe SN de Saint-Nicolas est un quartz présent en géode, en remplissage de karsts dans les sédiments hettangiens silicifiés et partiellement épigénisés en barytine (Figure 6.3i). Les cristaux sont translucides avec des traces orangeâtres pouvant correspondre à des résidus d'oxyde de fer. A petite échelle, ce quartz est associé avec de la pyrite comme l'échantillon GA3 (Figure 6.3j), représentant ce groupe.

Le groupe VAR provient d'un exsudat métamorphique d'une veine boudinée dans la foliation du micaschiste d'orientation N20 à la Pointe du Payré (Figure 6.3k). Cette veine de quartz laiteux (échantillon Pt138a) est recoupée par un réseau de fractures orientées N100 et remplie par endroit de barytine (Figure 6.3k). Au microscope, la veine présente une texture « ductile » marqué par un assemblage de quartz et d'inclusions noires dont certaines sont de la pyrite et de l'arsénopyrite (Figure 6.3i).

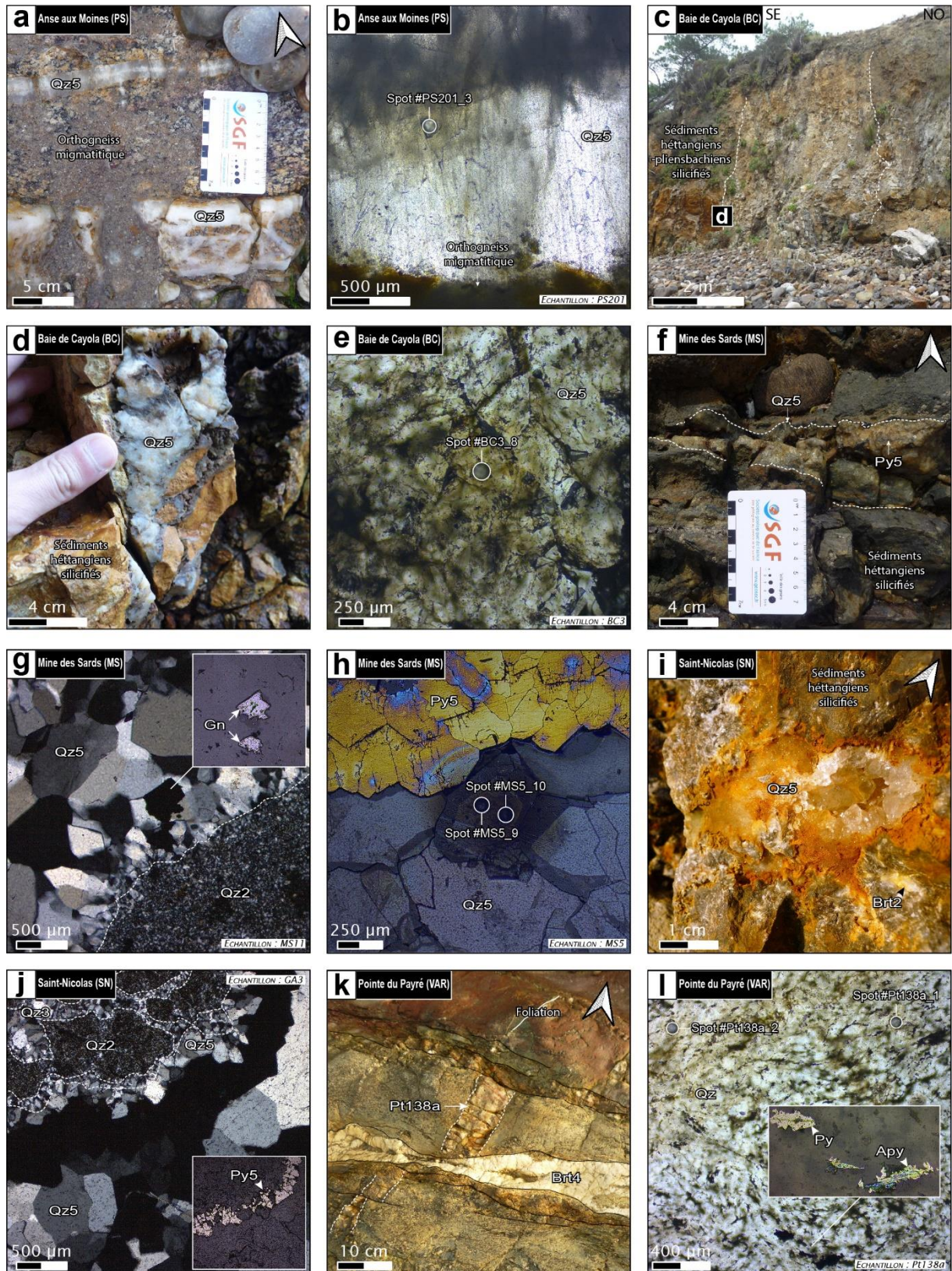


Figure 6.3 : Photos des différents groupes de veines étudiés. (a) Veines de quartz (Qz5) N110 encaissées dans l'orthogneiss migmatitique de l'Anse aux Moines. Dans la veine de quartz laiteux (en bas), des clastes de l'encaissant attestent du remplissage de quartz synchrone de la fracturation. (b) Détail de la veine de l'échantillon PS201 avec une texture radiaire depuis l'éponte (en bas) au cœur de la veine (en haut). (c) Faille normale du graben de Cayola avec un important remplissage de quartz recoupant les sédiments hettangiens-pliersbachiens silicifiés. (d) Détail du remplissage de quartz sur la bordure de la zone faillée de la précédente photo. Le quartz est laiteux avec des clastes de sédiments silicifiés. (e) Détail au microscope de l'échantillon BC3 avec beaucoup de fractures sans orientation préférentielle. (f) Veine de quartz avec un peu de pyrite (Py5) orientée N100 et

recoupant les sédiments silicifiés de l'Hettangien sur l'estran de la Mine des Sards. (g) Détail au microscope en lumière polarisée des cristaux automorphes du quartz des veines comparées avec le quartz microcristallin (Qz2) responsable de la silicification des sédiments. Il est possible de retrouver de la galène (Gn) dans les veines (g ; lumière réfléchie) ainsi que de la pyrite (h ; lumière réfléchie). (i) Géode de quartz encaissée dans les sédiments silicifiés de l'Hettangien à Saint-Nicolas. Les sédiments présentent des patches de barytine (Br2) en épigénie. (j) Géode de quartz au microscope en lumière polarisée avec de la pyrite et encaissé dans les sédiments silicifiés (Qz2). (k) Veine de quartz dans la foliation à la Pointe du Payré. Cette veine de quartz laiteux et recoupé par des fractures N100, dont celle du bas est remplie de barytine (Br4). (i) la veine présente une texture « ductile » marquée par des inclusions noires sigmoïdes. Le quartz est associé avec un peu de pyrite (Py) et d'arsénopyrite (Apy).

4.2. Résultats des analyses LA-ICP-MS des éléments traces du quartz

Les résultats des 110 analyses LA-ICP-MS sur les quartz sont reportés dans la Figure 6.4 et l'ensemble des analyses sont en annexe. Toutes les concentrations en éléments traces du groupe VAR sont plus élevés que la L.D.D. en Al, K, Li, Ca, Ba, Sb, Sr, Rb, Cs et Ga alors que dans les autres groupes la distribution est plus importantes et souvent proche de la L.D.D. (Figure 6.4). Dans l'ensemble des résultats, le Te n'a été détecté dans aucune des analyses de tous les échantillons (concentration sous la L.D.D.). A l'inverse, l'Al est l'élément en plus forte concentration tous les groupes confondus. Une analyse d'un échantillon du groupe PS présente une concentration en Ca de 8672,56 ppm alors que la concentrations en Ca des autres analyses du groupe sont inférieures (Tableau 2). La même distribution des concentrations en Ca se retrouve pour les groupes BC, MS et SN. Une pollution par des micro-inclusions riches en Ca est possible.

Pour s'affranchir des valeurs extrêmes ponctuelles, la médiane a été préférée à la moyenne pour chacun des éléments de chaque groupe. La médiane est la valeur du milieu de chaque population, les valeurs extrêmes n'ont pas d'effet tant qu'elles sont ponctuelles. Les médianes sont reportées avec les valeurs minimales et maximales dans le Tableau 2. Si les valeurs minimales sont inférieures à la limite de détection, leurs valeurs sont mises à 0 ppm.

4.2.1 Résultats des analyses LA-ICP-MS du quartz du stade 5

Dans les groupes PS, BC, MS et SN, de quartz du stade 5 (Figure 6.1), les 100 analyses montrent l'absence (médiane égale à 0) de 13 éléments en plus du Te. Il s'agit des éléments : B, Na, Mg, P, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Yb, W et U. Le La et le Ce sont présents dans des concentrations proches de la L.D.D. (La à 0,03 ppm et Ce à 0,02 ppm dans BC pour des L.D.D. à 0,01 ppm). Le Pb est présent en faible concentration, de 0,21 ppm dans SN, à 2,18 ppm dans MS (L.D.D. à 0,06 ppm), tout comme le Cs de 0,88 ppm dans PS à 0 ppm (<L.D.D.) dans SN (L.D.D. à 0,02 ppm).

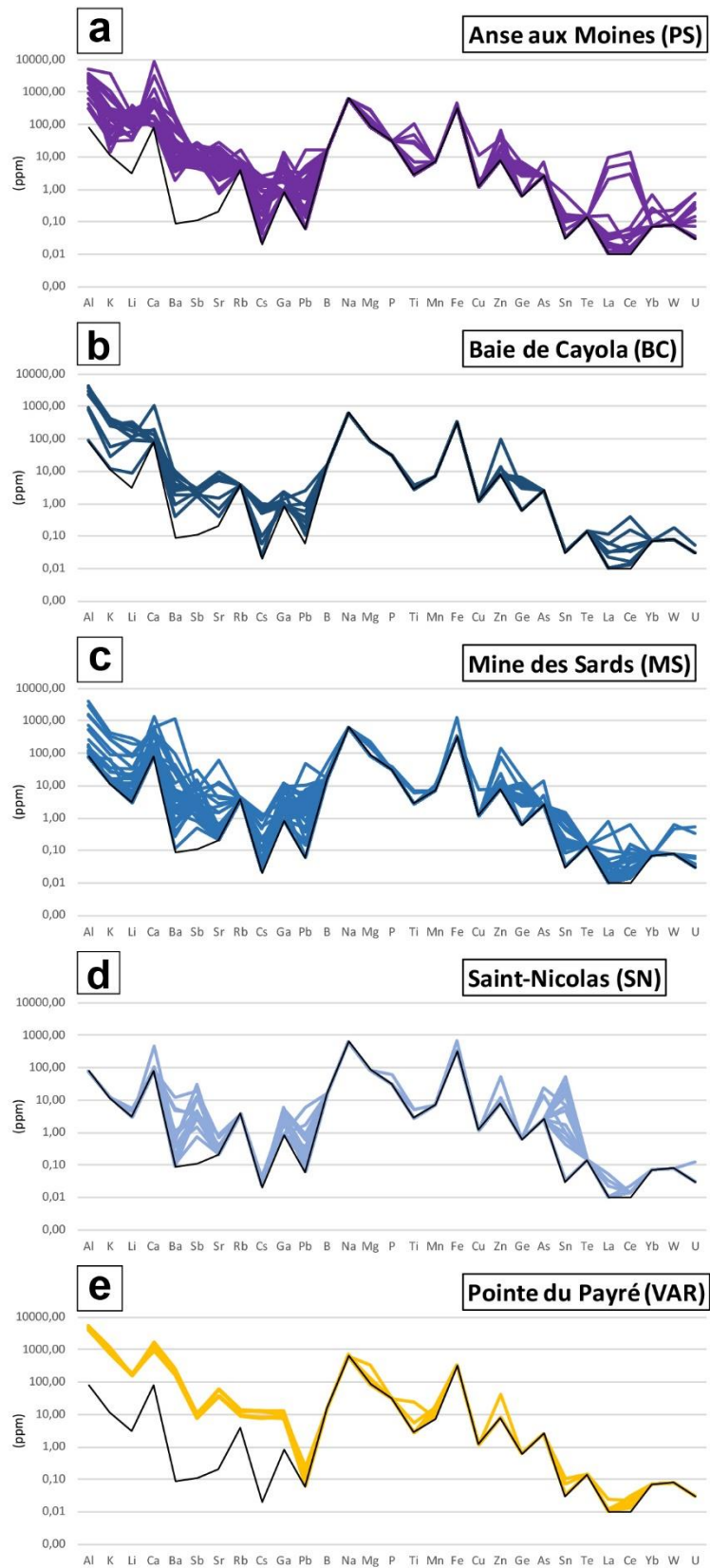


Figure 6.4 : Concentrations des éléments traces de (a) l'Anse aux Moines, (b) la Baie de Cayola, (c) la Mine des Sardis, (d) Saint-Nicolas et (e) de la Pointe du Payré. La courbe noire représente la L.D.D.

Echantillon	PS (n=36)			BC (n=10)			MS (n=37)			SN (n=17)			VAR (n=10)		
	Min	Max	Médiane	Min	Max	Médiane	Min	Max	Médiane	Min	Max	Médiane	Min	Max	Médiane
Li	31,78	381,03	185,36	8,72	346,92	142,11	0,00	296,03	9,52	0,00	5,59	0,00	154,39	186,68	175,87
B	0,00	12,82	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	51,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	735,90	0,00
Mg	0,00	289,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	257,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	335,80	0,00
Al	302,18	5292,79	2572,41	92,03	4332,64	2646,06	0,00	4160,87	0,00	0,00	0,00	0,00	4117,86	5505,33	5121,84
P	0,00	33,95	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	39,65	0,00	0,00	62,34	0,00	0,00	33,84	0,00
K	14,26	3811,91	184,45	0,00	419,60	283,98	0,00	434,06	0,00	0,00	0,00	0,00	713,16	1139,47	886,09
Ca	0,00	8672,56	150,40	0,00	1114,40	0,00	0,00	1406,94	0,00	0,00	465,35	0,00	917,19	1713,12	1278,01
Ti	0,00	108,91	0,00	0,00	3,75	0,00	0,00	7,05	0,00	0,00	5,20	0,00	0,00	23,40	0,00
Mn	0,00	5,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,33	0,00	0,00	5,98	0,00	8,28	17,91	12,68
Fe	0,00	447,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1258,72	0,00	0,00	659,52	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	11,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	68,26	0,00	0,00	97,63	0,00	0,00	144,46	0,00	0,00	53,46	0,00	0,00	41,80	0,00
Ga	0,00	13,87	0,00	0,00	2,30	0,96	0,00	12,43	1,62	0,00	5,93	3,74	7,41	13,33	9,11
Ge	0,00	7,18	0,00	0,00	6,30	3,50	0,00	18,19	2,77	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
As	0,00	6,85	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	14,01	0,00	0,00	24,44	0,00	0,00	0,00	0,00
Rb	0,16	16,34	0,00	0,00	3,55	0,00	0,00	4,33	0,00	0,00	0,25	0,00	8,90	14,44	10,90
Sr	0,71	28,39	8,19	0,40	9,72	6,09	0,00	61,14	0,29	0,00	0,83	0,00	36,77	62,12	47,75
Sn	0,00	0,69	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,05	0,13	0,00	51,51	4,81	0,00	0,11	0,00
Sb	4,34	27,56	9,81	1,69	2,89	2,52	0,50	30,05	3,21	0,71	31,33	4,00	7,63	10,68	9,12
Te	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cs	0,00	2,56	0,88	0,00	1,03	0,61	0,00	1,41	0,03	0,00	0,04	0,00	7,76	13,21	10,17
Ba	1,88	201,48	18,66	0,39	10,55	3,32	0,11	1195,41	3,68	0,00	12,25	0,42	167,07	257,43	211,35
La	0,00	9,86	0,00	0,00	0,12	0,03	0,00	0,78	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,02	0,00
Ce	0,00	13,77	0,00	0,00	0,39	0,02	0,00	0,62	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,03	0,02
Yb	0,00	0,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00
W	0,00	0,23	0,00	0,00	0,18	0,00	0,00	0,65	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	0,00	16,71	0,60	0,11	2,63	0,38	0,00	48,31	2,18	0,00	5,88	0,21	0,00	0,24	0,13
U	0,00	0,76	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,55	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,03	0,00

Tableau 2 : Concentrations des éléments traces dosés dans les différents groupes d'échantillons de quartz. Les concentrations médianes inférieures à la L.D.D. sont reportées comme nulle (0,00 ppm). Pour faciliter la lecture, les cases bleues représentent les valeurs minimales de concentration pour chaque élément, celles en rouge les valeurs maximales. Les cases vertes représentent les concentrations médianes les plus élevées d'un élément pour les quartz du stade 5 (groupes PS, BC, MS et SN). Les cases jaunes correspondent aux concentrations médianes des éléments détectés dans le groupe VAR.

Dans les éléments présents dans les échantillons, 3 tendances se distinguent :

- Une concentration médiane élevée restreinte à un ou deux groupes pour un élément : le Ca est présent seulement dans le groupe PS à 150,40 ppm et le Ge dans BC à 3,50 ppm et MS à 2,77 ppm. Le Sb est le plus concentré dans le groupe PS à 9,81ppm, et entre 2,52 et 4,00 ppm dans les groupes BC, MS et SN.
- Une décroissance de la concentration médiane d'un élément du nord-ouest au sud-est, i.e. de l'Anse aux Moines (PS) à Saint Nicolas (SN) : la concentration médiane de Li décroît de 185,36 à 0 ppm, en Al de 2572,41 à 0 ppm, en K de 184,45 à 0 ppm, en Sr de 8,19 à 0,05 ppm et en Ba de 18,66 à 0,42 ppm.
- Une croissance de la concentration médiane d'un élément de l'Anse aux Moines à Saint Nicolas : la concentration de Ga croît de 0,70 à 3,74 ppm, et Sn de 0 dans PS et BC à 0,13 dans MS à 4,81 ppm dans SN.

4.2.2 Résultats des analyses LA-ICP-MS du quartz hérité

Les 10 analyses dans l'échantillon Pt138a du groupe VAR sont dépourvues de B, Na, P, Ti, Fe, Cu, Zn, Ge, As, Sn, La, Yb, W et U (Tableau 2). Cependant, cet échantillon se distingue des autres avec le plus d'éléments présents et avec une concentration médiane totale en éléments traces la plus élevée (>7500 ppm au total ; Tableau 2 ; Figure 6.4).

Cet échantillon est riche en Li (175,87 ppm), Al (5121,84 ppm), K (886,09 ppm), Ca (1278,01 ppm), Mn (12,68 ppm), Ga (9,11 ppm), Rb (10,90 ppm), Sr (47,75 ppm), Sb (9,12 ppm), Cs (10,17) et Ba (211,35 ppm).

5. Interprétation et discussion

5.1 Géothermomètre *TitaniQ*

L'équation développée par Wark et Watson (2006) connue sous le nom de *TitaniQ* a permis de relier la concentration en Ti dans le quartz avec la température de cristallisation, du fait de l'augmentation de la substitution de Ti^{4+} par Si^{4+} dans le réseau cristallin du quartz avec la température. Huang et Audétat (2012) proposent une re-calibration prenant en compte la pression.

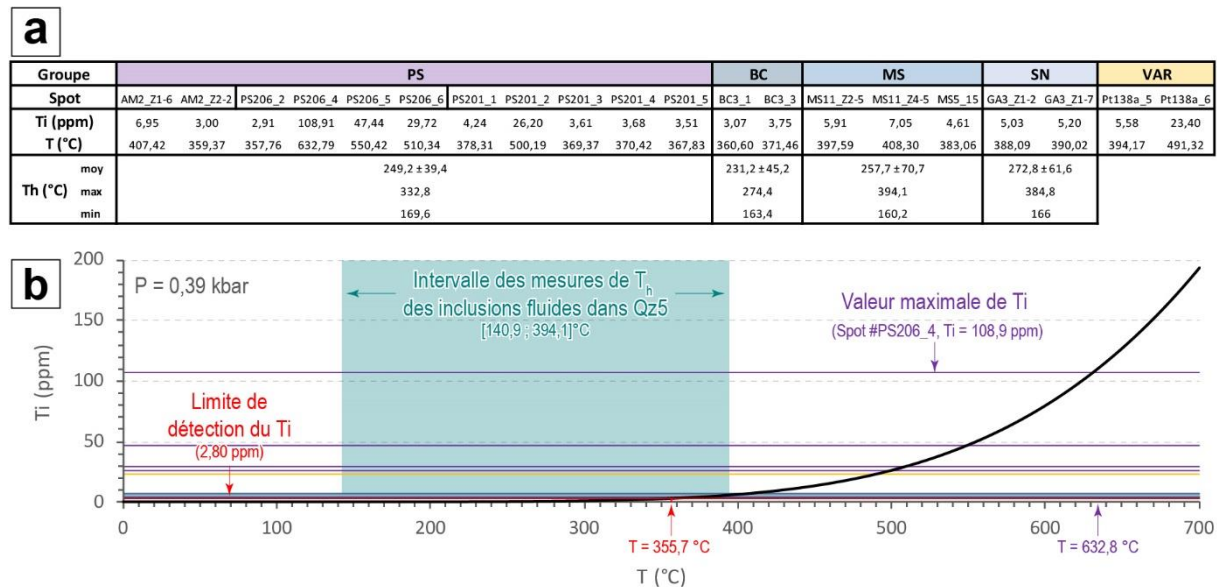


Figure 6.5 : Comparaison des températures calculées à partir des concentrations en Ti avec l'équation de Huang et Audétat (2012) à une pression de 0,39 kbar, avec la température d'homogénéisation (T_h) mesurées dans les inclusions fluides des quartz Qz5 (Chapitre 3). (a) Résultats des analyses pour les spots avec une concentration en Ti supérieure à la L.D.D. (2,80ppm) et les mesures de T_h pour chaque groupe. (b) Diagramme de la concentration en Ti (ppm) en fonction de la température calculée (°C). Les analyses avec une concentration en Ti supérieure à la L.D.D. sont représentées par des droites. La gamme de valeur des T_h des quartz Qz5 (Chapitre 3) est reportée en vert. Pour cette gamme de température, la concentration en Ti attendue avec cette équation serait de l'ordre de 0,08 à 5,5 ppm.

En se basant sur une profondeur de 1,3km proposée par François et al (2020) pour l'enfouissement de la discordance, soit une pression de 0,39 kbar, les températures peuvent être calculées à partir des concentrations en Ti (Figure 6.5). La valeur maximale mesurée de 108,9 ppm au Spot #PS206_4 correspond avec cette équation à une température de 632,79°C. La valeur de limite de détection de 2,80ppm correspond à une température de 355,70°C. Les valeurs médianes de Ti des 5 groupes se situent toutes en-dessous de la L.D.D. ce qui limite l'utilisation de cet outil. Sur l'ensemble des analyses, 69% sont inférieures à la L.D.D. pour le groupe PS, 80% pour BC, 92% pour MS, 88% pour SN et 80% pour VAR (voir annexe). Les analyses dont la concentration est supérieure à la L.D.D. sont reportées Figure 6.5. Elles se distribuent entre 357,79 et 632,79°C pour les quartz Qz5, et entre 394,19 et 491,32°C pour le groupe VAR.

Dans PS, la température calculée avec Ti est comprise entre 357,76 et 632,79°C, pour des températures d'homogénéisation (T_h) entre 169,6 et 332,8°C. Les deux plus fortes concentrations en Ti provenant de l'échantillon PS206 à 108,91 et 47,44 ppm peuvent témoigner d'une pollution, tel que des micro-inclusions de rutile (TiO_2). Pour BC, la température calculée est comprise entre 360,60 et 371,46°C, pour des T_h entre 163,4 et 274,4°C. Dans MS, la température calculée est comprise entre 383,06 et 408,30°C, pour des T_h entre 160,2 et 394,1°C. A SN, la température calculée avec Ti est comprise entre 388,09 et 390,02°C, pour des T_h entre 166,0 et 384,8°C. L'écart entre les intervalles de températures calculées avec Ti avec les T_h maximales est important pour les groupes PS (>25°C) et BC (>85°C) alors que pour MS et SN il est très faible (<5°C). Les températures calculées avec la concentration en Ti sont les plus élevées à PS encaissé dans le socle, par rapport aux autres quartz de BC, MS et SN encaissés dans la couverture sédimentaire. Soit les inclusions fluides avec des T_h de l'ordre des températures calculées avec Ti n'ont pas été analysées, soit les températures calculées avec Ti ne sont pas représentatives de l'ensemble des analyses. En comparaison avec les valeurs des T_h (de 140,9 à 394,1°C ; voir Chapitre 3), la concentration en Ti attendue avec l'équation de Huang et Audétat (2012) est comprise entre 0,08 et 5,5 ppm (avec $P=0,39$ kbar). Dans ces conditions, la L.D.D. de 2,80 ppm n'est pas assez basse pour permettre de mesurer les concentrations de Ti jusqu'à 0,08 ppm. D'autres analyses avec une limite de détection sont nécessaires pour avoir des interprétations plus robustes.

Pour le groupe VAR, la concentration en Ti a été détecté à 5,58 ppm pour le spot #Pt138a_5 et 23,40 ppm pour le spot #Pt138a_6. La température calculée avec TitaniQ est de 394,17°C et 491,32°C respectivement (Figure 6.5). Ces valeurs sont cohérentes avec une mise en place de ce quartz durant l'orogénèse varisque.

5.2 Substitution du silicium

Dans le quartz, un des principaux modes de substitution régissant l'incorporation des éléments traces est la substitution avec l'équilibre des charges dans le réseau cristallin $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{H}^+ / \text{Li}^+ / \text{Na}^+ / \text{K}^+$ (Götze et al., 2004 ; Weil, 1984).

Les concentrations médianes en Al, K et Li sont élevées dans les groupes PS, BC et VAR alors qu'elles sont en dessous de la L.D.D. dans le groupe MS et SN. Les concentrations des groupes PS, BC et VAR sont supérieures aux concentrations des différents types de dépôts présentés par Dong et al. (2022), dont les dépôts MVT (Luo et al., 2020). La concentration en Al en fonction du K et du Li ont été reportées pour chacune des 110 analyses dans la Figure 6.6.

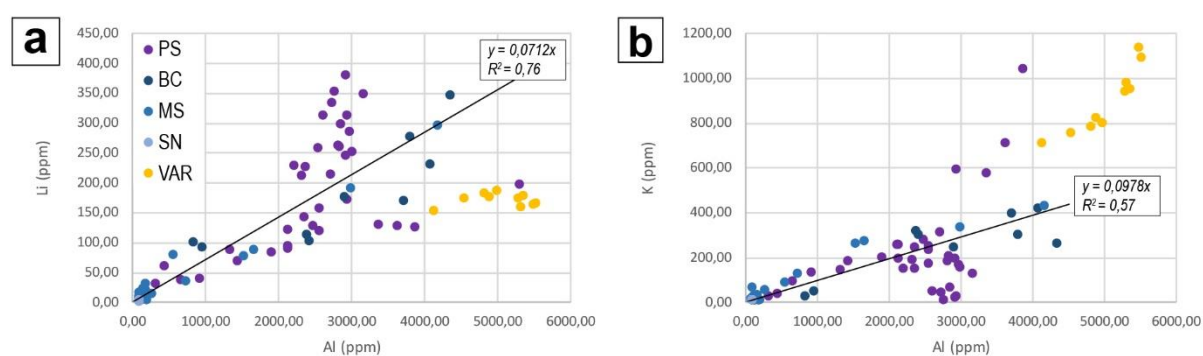


Figure 6.6 : Concentration en Al vs. Li (a), et Al vs. K (b) en ppm des 5 groupes de quartz. Le code couleur est le même que dans la Figure 6.4. La droite de régression linéaire est calculée dans les deux diagrammes avec l'ensemble des analyses des groupes PS, BC, MS et SN. Pour le diagramme Al vs. Li, la droite a pour équation $y = 0,0712x$ et $R^2 = 0,76$. Pour le diagramme Al vs. K, la droite a pour équation $y = 0,0978x$ et $R^2 = 0,57$.

Pour les analyses des groupes PS, BC, MS et SN (i.e. le quartz du stade 5, Qz5), la corrélation linéaire raisonnable entre Al et Li ($R^2=0,76$) et un peu plus faible entre Al et K ($R^2=0,57$) fournissent des indices sur une part de substitution de Si^{4+} par $\text{Al}^{3+} + \text{Li}^+$ et $\text{Al}^{3+} + \text{K}^+$ (Figure 6.6). Dans l'échantillon VAR, la substitution de Si^{4+} semble mieux accommoder par le couple $\text{Al}^{3+} + \text{K}^+$ plutôt que $\text{Al}^{3+} + \text{Li}^+$ (Figure 6.6).

Ce mode de substitution apparaît être un mécanisme important pour l'incorporation de l'Al dans le réseau cristallin du quartz, en particulier dans les groupes PS, BC et VAR. Parmi les mécanismes responsables de la concentration en Al dans le quartz des systèmes hydrothermaux de basses températures, comme dans cette étude, la solubilité en Al influencée par le pH peut avoir joué un rôle important (Götze et Möckel, 2012). Les calculs de Rusk et al. (2008) de la solubilité de l'Al et du pH pour l'interaction entre un granite et un fluide magmatique montrent qu'à 200°C la solubilité augmente fortement pour un pH faible. Comme la concentration en Al est élevée à PS et BC, les fluides présents ont pu y être plus acides qu'à MS et SN. Une différence de proportion des fluides selon les localisations peut avoir plus ou moins tamponné le pH. D'autres analyses en plus des analyses LA-ICP-MS, comme la

cathodoluminescence au microscope électronique à balayage (Rusk, 2012), sont nécessaires pour pouvoir affiner cette interprétation.

5.3 Relation minéralogique et concentration en Ba, Sr et Ga dans le quartz

La barytine (stade 2 et 4 de la paragéne) est absente dans l'Anse aux Moines (échantillon PS), très rare à la Baie de Cayola (BC) et à la Mine des Sardes (MS), alors qu'elle est omniprésente à Saint-Nicolas (SN). Ce minéral a la propriété d'être très peu soluble dans l'eau (Djamali et al., 2016), avec une solubilité maximale inférieure à 0,065 mmol/kg autour de 100°C entre 0,1 et 1,4 kbar. C'est un sulfate de Ba qui peut contenir du Sr par substitution. La précipitation de barytine consomme ces deux éléments à partir du fluide minéralisateur. Dans les analyses LA-ICP-MS la concentration en Ba et Sr des quartz du stade 5 semblent attester ce mécanisme. Au nord, les quartz ont les concentrations les plus élevées de ces deux éléments alors qu'au sud les concentrations sont les plus faibles (Figure 6.2). Là où la barytine est identifiée, la concentration en Ba des quartz est faible ou nulle, et inversement.

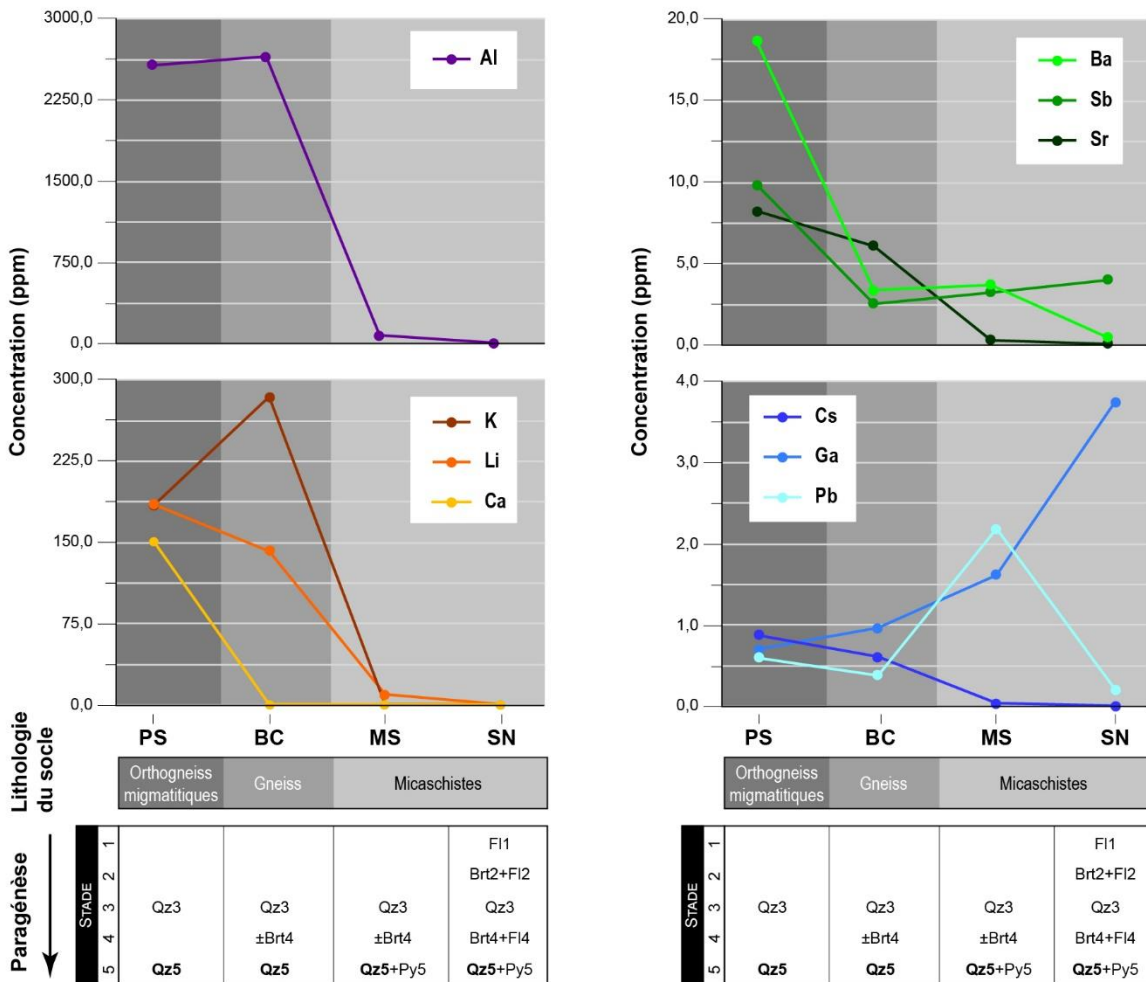


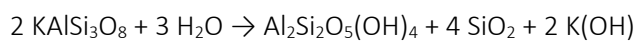
Figure 6.7 : Concentrations médianes des éléments traces détectés par groupes, avec la nature du socle et la paragéne associées.

Enfin, le Ga est le plus concentré à Saint-Nicolas (SN) et décroît jusqu'à l'Anse aux Moines (Figure 6.2). Le Ga est un élément incompatible qui est transporté dans les fluides hydrothermaux sous la forme d'hydroxydes (Wood & Samson, 2006). La concentration de Ga est compatible avec la diversité minéralogique présente dans la paragénoise. Le Ga est le plus concentré à Saint-Nicolas où la paragénoise est la plus complète, à l'inverse de l'Anse aux Moines (Figure 6.2). Au-delà de la nature du socle, la diversité minéralogique et la concentration en Ga peut être un marqueur relatif de la quantité et/ou de la diversité des fluides ayant circulé d'un site à l'autre. Ces paramètres peuvent avoir augmenté avec la quantité d'éléments apportés dans le milieu par les fluides et donc refléter un plus grand flux de fluides. La paragénoise n'étant pas uniforme entre les différentes zones d'échantillonnage (Figure 6.2), elle a joué sur les concentrations des éléments traces du quartz du littoral vendéen.

5.4 La nature du socle et son altération

Pour les éléments détectés ne composant pas directement les minéralisations de la paragénoise, leurs variations de concentration peuvent être comparées avec la lithologie du socle encaissant ou à proximité.

Le groupe PS de l'Anse aux Moines et BC de la Baie de Cayola, proviennent de zones où le socle est un orthogneiss migmatitique et un gneiss respectivement, alors que MS et SN se trouvent dans la couverture à l'aplomb d'un micaschiste (Figure 6.1 et Figure 6.2). Ce changement de nature reflète un changement de minéralogie. Parmi ces différences, le microcline (KAlSi_3O_8) est reconnu seulement dans l'orthogneiss migmatitique à l'Anse aux Moines et dans des filons pegmatitiques dans le gneiss de la Baie de Cayola (Goujou et al., 1994). Or, dans le feldspath potassique, le K est substitué par du Li, Rb, Cs, Pb, Sr et Ba (Heier, 1962 ; Walter et al., 2019). Comme pour le plagioclase des micaschistes du chapitre précédent, ce feldspath s'altère avec la circulation de fluides hydrothermaux. L'altération par hydrolyse du microcline, par exemple par la kaolinisation s'écrit :



Une telle réaction d'altération met en solution le K et les éléments qui le substitue dans le réseau cristallin du feldspath potassique. Cette réaction est donc pourvoyeuse d'argiles, de silice et de cations en solution. Dans les résultats, il semble y avoir une corrélation entre la présence de microcline dans PS et BC et la concentration en K, Li et Cs dans les échantillons de quartz de ces groupes (Figure 6.7). Cette réaction d'altération lors de la circulation des saumures permet d'expliquer les plus fortes concentrations en K, Li et Cs dans les quartz à l'Anse aux Moines et dans la Baie de Cayola.

La plus forte concentration en K et Li de PS et BC par rapport aux données de Dong et al. (2022) et de ses références, peut refléter la grande capacité d'altération des saumures, en particulier dans les environnements des dépôts hydrothermaux des bassins sédimentaires.

5.5 Héritage varisque et remobilisation

En comparaison des données de Monnier et al. (2021) et Rottier et Casanova (2021), la concentration en Sb dans l'ensemble des échantillons du quartz du stade 5 (médianes comprise entre 9,81 ppm dans PS, et 4 ppm dans SN), ainsi que dans le quartz hérité (9,12 ppm dans VAR) sont comparables avec les concentrations provenant de district à Sb de type épithermal et tardi-magmatique. Pour Monnier et al. (2021), le Sb est en concentration importante dans le quartz des environnements porteurs de minéralisations à Sb (>10ppm) telle que la stibine (Sb_2S_3), alors que dans le reste des environnements les concentrations sont faibles (<1 ppm).

Sur le littoral vendéen, aucune minéralisation à Sb n'est répertoriée. Pour autant, de telles minéralisations existent dans l'ensemble du Massif armoricain (Chauris et Marcoux, 1994 ; Pochon et al., 2016), en particulier à 50 km au nord-est de la zone d'étude, dans le district de Rochetréjoux-Les Brouzils (Figure 6.8a). Ces minéralisations résultent du mouvement tardi-varisque du Cisaillement Sud Armoricain (CSA) d'après les travaux de doctorat de Cheval-Garabédian (2019). D'après les données magnétiques interprétées, une structure majeure de grande échelle et d'orientation similaire au CSA passe sous la zone d'étude (Figure 6.8b-c ; Lefort et Poulpiquet, 1990). Cette structure a-t-elle pu jouer un rôle semblable avec la formation de minéralisations à Sb, à la fin de l'histoire varisque ? Vu que la concentration en Sb de VAR est proche de 10 ppm, le seuil d'un environnement porteur de minéralisations à Sb définis par Monnier et al. (2021), il est possible qu'il existe des minéralisations à Sb sur le littoral vendéen. Dans ce cas, la concentration en Sb des échantillons de quartz du stade 5, peut témoigner du remaniement de ces minéralisations à Sb, cohérent avec les analyses roches totales (Chapitre 5), où le Sb est remobilisé durant l'évènement hydrothermal à la transition Jurassique-Crétacé.

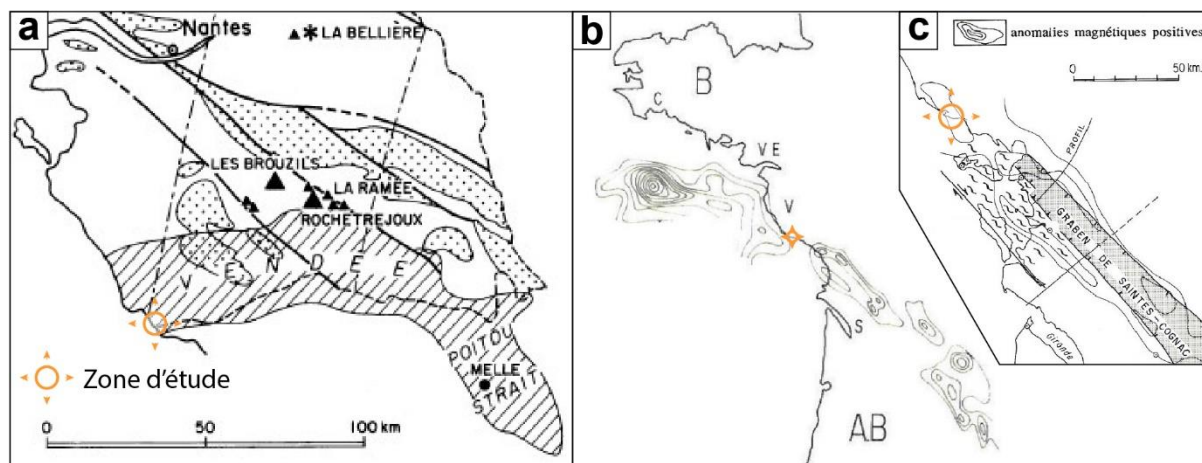


Figure 6.8 : Cartes (a) des minéralisations à Sb du sud du Massif armoricain (Chauris et Marcoux (1994), (b) des données magnétiques de l'anomalie magnétique sud armoricaine (SAMA : South Armorican Magnetic Anomaly) et (c) de leur interprétation structurale sous les sédiments du Bassin d'Aquitaine (Lefort et Poulpiquet, 1990).

6. Conclusion

L'analyse au LA-ICP-MS des éléments traces du quartz a permis de mettre en évidence plusieurs mécanismes. La corrélation Al vs Li & K exprime une part de substitution du Si^{4+} par $\text{Al}^{3+} + \text{Li}^+$ et $\text{Al}^{3+} + \text{K}^+$ dans le réseau cristallin des quartz du système hydrothermal de Vendée. La concentration des éléments des minéraux de la paragenèse varie, selon si ce minéral est associé au quartz ou non, tel que le Ba avec la barytine dans les différentes zones de prélèvement. De même, les concentrations en Sb laissent à penser que des minéralisations dans le socle, tel que de la stibine, ont pu être remobilisées lors de l'extension il y a 145 Ma.

L'utilisation du géothermomètre *TitaniQ* sur les échantillons de Vendée révèle que pour les quartz d'environnements de basses températures, le seuil de détection des mesures en Ti doit être suffisamment bas pour permettre le calcul (inférieur à 0,08 ppm dans le cas de la Vendée). Les températures, qui ont pu être calculées pour les quartz Qz5, pourraient témoigner de l'incursion du fluide profond, du socle vers la couverture. Pour le quartz varisque (VAR), les températures sont cohérentes avec l'histoire de l'orogénèse varisque.

Dans le chapitre précédent (Chapitre 5), il a été déterminé que l'interaction entre la saumure et les micaschistes à la discordance était une source de nombreux éléments du système hydrothermal à la Mine des Sardes et Saint-Nicolas. Ici, les concentrations des éléments traces des quartz, montrent que la même interaction a eu lieu aussi sur l'orthogneiss de l'Anse aux Moines et dans le gneiss de la Baie de Cayola. Si le socle lessivé par la saumure est plus riche en microcline, ici l'orthogneiss et le gneiss, la concentration en Li, Al et K est plus élevée dans le quartz. La variation de concentration en Al peut refléter une hétérogénéité du pH, possiblement tamponné par le mélange des différents fluides.

Chapitre 6

Les saumures altèrent donc toutes les roches du socle de Vendée pour fournir les éléments des minéralisations. Sachant que les saumures ont circulé le long de la discordance depuis les évaporites du Bassin d'Aquitaine jusqu'en Vendée, ce processus a pu se dérouler au-delà de la zone d'étude.

Partie 5

Synthèse générale

Chapitre 7

Synthèse, modèle et perspectives

1. Synthèse des résultats principaux

L'exploration du sous-sol dans l'Union européenne nécessite de comprendre la formation des minéralisations porteuses de ressources. Pour établir un modèle de formation des minéralisations hydrothermales des bassins sédimentaires en Europe de l'Ouest, ce travail s'est porté sur l'étude des minéralisations de Vendée. Au travers des différents chapitres, plusieurs problématiques ont été abordées et dont voici la synthèse.

1.1 Quels drains ont permis aux fluides de circuler ? Dans quel contexte géodynamique ?

L'étude structurale assistée par l'imagerie drone et couplée avec la datation U-Pb sur la calcite (Chapitre 2) a permis de définir 4 étapes tectoniques enregistrées sur le littoral vendéen :

- **(1) & (2) Anté-Mésozoïque (> 250 Ma)** : L'extension E-O dans le socle avec les failles normales témoignant des premières structures cassantes suivant le métamorphisme varisque et ensuite, le cisaillement décrochant dextre avec des failles conjuguées dans le socle compatible avec le Cisaillement Sud Armoricaïn.
- **(3) Transition Jurassique-Crétacé (144.1±26.2 Ma)** : L'extension NNE-SSO exprimée par des failles varisques réactivées dans le socle, et des failles normales sub-verticales néoformées d'orientation ONO-ESE et recoupant la discordance jusqu'au sédiments d'âge jurassique supérieur responsable de la structuration en horsts et en graben du littoral vendéen.
- **(4) Crétacé supérieur (≈70-80 Ma)** : La compression NNE-SSO avec des fractures conjuguées dans la couverture sédimentaire du Jurassique compatible avec l'orogénèse pyrénéenne.

Les failles et les fractures formées lors de l'extension NNE-SSO, autour de 145 Ma, ont un remplissage synchrone des minéralisations de Vendée. La silicification de la couverture se propage per ascensum autour de ces objets depuis la discordance. Les failles ont permis le drainage des fluides et leur circulation autour de la discordance entre le Massif armoricaïn et le Bassin d'Aquitaine. Les travaux de Cathelineau et al. (2012) incluent aussi le drainage depuis le cœur du bassin de saumures circulant latéralement au-dessus de la discordance et en-dessous de la barrière imperméable formée par les marnes du Toarcien.

Les fluides ont donc été drainés à la fois le long de la discordance au travers des sédiments, et aussi par les failles actives il y a 145 Ma, au moment de l'initiation du rift du Golfe de Gascogne.

1.2 Quelle est l'origine des fluides hydrothermaux ?

Les analyses microthermométriques ont porté sur les inclusions fluides primaires de la fluorine, de la barytine et du quartz, provenant de trois étapes différentes de la paragénèse (Chapitre 3). Elles attestent de l'évolution du mélange de trois différents fluides. Il s'agit dans l'ordre **(1) d'une saumure de**

bassin ($T < 150\text{ °C}$; $S > 20\text{ pds. \%NaCl}$), **(2) de fluides chauds provenant du socle** ($T > 300\text{ °C}$; $S < 10\text{ pds. \%NaCl}$) et **(3) d'une eau de mer** ($T < 50\text{ °C}$; $S < 5\text{ pds. \%NaCl}$).

L'analyse isotopique des inclusions fluides (δD - $\delta^{18}O$) et des minéraux ($\delta^{34}S$, $^{87}Sr/^{86}Sr$, $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$) exposée dans les Chapitres 3 et 4 montrent que :

- **Les saumures de bassin** ont une signature $\delta^{34}S$ compatible avec les **évaaporites hettangiennes**. Ces évaporites se trouvent à la **base du Bassin d'Aquitaine** à environ 75 km au sud (Curnelle et Dubois, 1986 ; Mégnien et al., 1980). Les saumures ont dû migrer depuis les évaporites, le long de la discordance sous les marnes imperméables du Toarcien comme proposé par Cathelineau et al. (2012).
- **Les fluides de socles** ont une signature δD - $\delta^{18}O$ semblables aux **paléo-eaux météoriques piégés dans le socle** durant l'**ogénèse varisque** (Dusséaux et al., 2019). Ces eaux peuvent être libérées lors de la mise en place des failles normales ONO-ESE lié au rift du Golfe de Gascogne.
- **L'eau tardive salée** a une composition en $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$ similaire à celle de l'**eau de mer contemporaine de l'activité tectonique**. L'eau de mer a pu s'infiltrer depuis la surface jusqu'à la discordance au travers des failles normales ONO-ESE lié au rift du Golfe de Gascogne.

Ainsi, les données des chapitres 3 et 4 attestent de l'ordre d'incursion des fluides et de leurs origines. Les minéralisations aux abords de la discordance montrent que cette interface est le lieu privilégié au mélange de fluides de sources diverses et donc à la précipitation des minéraux.

1.3 Quelle est l'origine des éléments des minéralisations ?

L'analyse géochimiques des roches altérées (Chapitre 5) suggère un important transfert d'éléments depuis le socle. L'**interaction** entre les **saumures de bassin** et les **micaschistes du socle**, le long de la discordance, est certainement à l'origine de l'altération de minéraux comme le plagioclase (séricitisation) et la biotite. Ces réactions ont ainsi pu libérer du Ba, du Sr, du Pb et du SiO_2 dans les fluides hydrothermaux. Dans le Chapitre 6, l'analyse au LA-ICP-MS du quartz atteste du même processus de **lessivage de gneiss du socle** par les **saumures de bassin**.

L'ensemble de ces informations montrent que **le socle est le réservoir des éléments** se retrouvant libérés lors de l'**altération par les saumures de bassin** le long de la **discordance**. Le mélange avec les autres fluides a permis de déstabiliser ces éléments dissous et de provoquer leur minéralisation.

2. Modèle de formation des minéralisations hydrothermales de Vendée

Dans cette partie un modèle est proposé en respectant l'ensemble des données obtenues dans ce travail et en complément des précédents travaux.

2.1 Circulation et mélange des fluides il y a 145 Ma

Au Jurassique inférieur, le cœur du Bassin d'Aquitaine forme un espace marin restreint avec le dépôt de couches d'évaporites, connues comme « la zone à anhydrite » hettangienne (Biteau et al., 2006 ; Curnelle et Dubois, 1986 ; Mégnien et al., 1980). Il est par la suite, recouvert de marnes au Toarcien, puis enfoui jusqu'au Jurassique supérieur. Cette couche d'évaporites et les eaux qui l'accompagnent sont confinées sous les marnes peu perméables pouvant créer une surpression des fluides. La subsidence provoque ainsi l'expulsion de saumures depuis les évaporites, remontant le long de la discordance (Cathelineau et al., 2012). Sur leur chemin, ces saumures riches en sulfates et en sels interagissent avec les roches du socle avec lesquelles elles ne sont pas à l'équilibre. L'altération du socle par les saumures, comme l'altération des feldspaths en phyllosilicates (séricite et/ou kaolinite) met en solution du Ba, du Sr, du Pb et du SiO₂ (Figure 7.1).

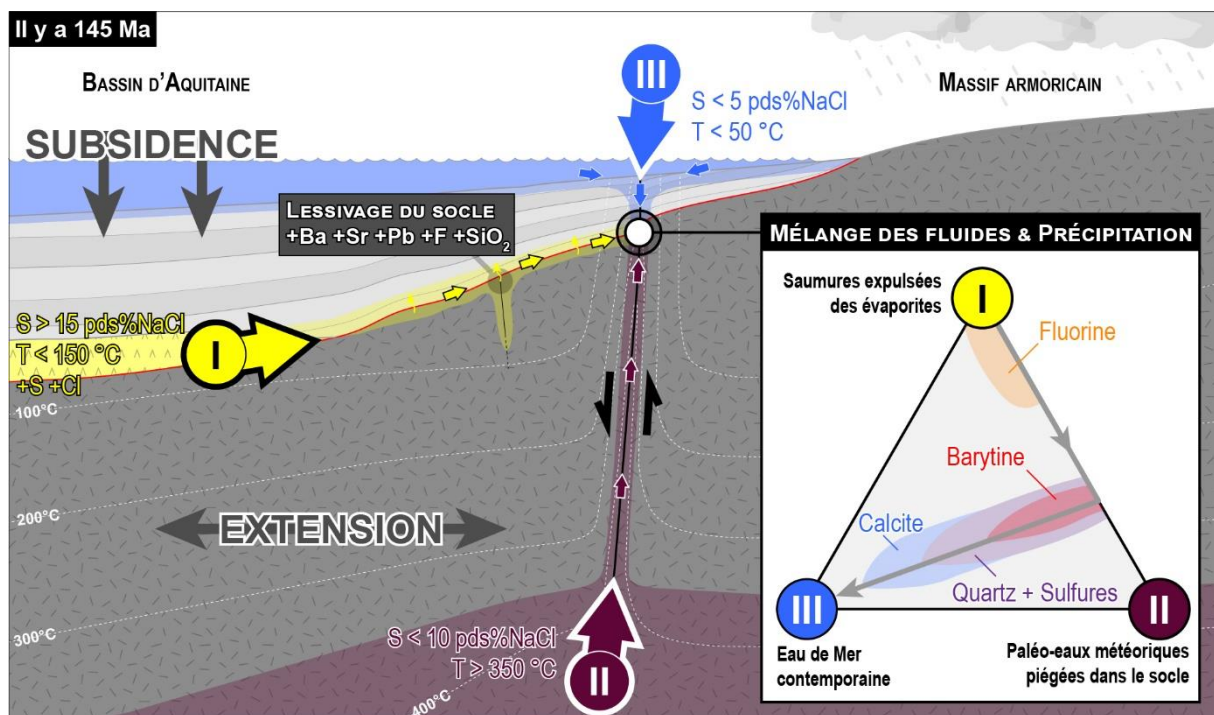


Figure 7.1 : Modèle de formation des minéralisations hydrothermales à la discordance du littoral de Vendée.

Lors de l'extension NNE-SSO du rifting du Golfe de Gascogne il y a 145 Ma, les saumures se mélangent à la discordance avec les paléo-eaux météoriques remontant du socle par les failles, puis avec l'eau de mer s'y infiltrant depuis la surface (Figure 7.1). Dans ce modèle, ce sont les contrastes physico-chimiques des différents fluides qui provoquent la précipitation des minéraux. Les saumures apportent l'essentiel des éléments, les paléo-eaux météoriques et l'eau de mer apportent des contrastes de températures

et de salinité, et certainement de conditions pH et Red/Ox. Les différents stades de mélange s'expriment au travers de la paragenèse : fluorine \geq barytine $>$ quartz + sulfures $>$ calcite (Figure 7.1). Les signatures isotopiques $\delta^{34}\text{S}$ sur la barytine et la pyrite ont montré que la réduction des sulfates en sulfures est le résultat de la TSR, causée par le mélange entre les saumures et les paléo-eaux météoriques chaudes. De la même manière, le $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite signe la fin du système hydrothermal de Vendée avec uniquement de l'eau de mer présente.

L'évolution du rifting du Golfe de Gascogne avec la localisation de la déformation plus au sud, dans le Sillon pyrénéen (Asti et al., 2022), peut avoir mis un terme à la circulation des fluides du socle et de la surface circulant au travers des failles normales alors inactives.

2.2 Temps de résidence des fluides dans le socle

Les paléo-eaux météoriques chaudes (jusqu'à 395 °C ; Chapitre 3) provenant du socle (plus de 9 km avec une température en surface de 25°C et un gradient géothermique de 40 °C/km) ont pu être enfouies selon deux échelles de temps : avec un temps de résidence dans le socle court ou long.

Dans le premier cas, les eaux météoriques s'enfouissent dans le socle et remontent vers la discordance sur la même période de temps par l'effet de la topographie (Munoz et al., 1999). Ce mécanisme est le plus courant dans les modèles de formation des minéralisations hydrothermales des bassins sédimentaires d'Europe de l'Ouest,

Dans le second cas, les eaux météoriques remontent vers la discordance après un long temps de résidence dans le socle (Bons et al., 2014). L'enfouissement des fluides est passif avec l'accumulation de sédiments en surface sur le socle, réservoir de ces fluides. Ensuite, après un temps pouvant dépasser 100 Ma, les fluides sont expulsés vers la surface. La libération des fluides est réalisée au travers d'un épisode tectonique extensif ou d'une rapide exhumation (Bons et Gomez-Rivas, 2020).

En Vendée, au moment de la minéralisation à la transition entre le Jurassique et le Crétacé (145 Ma), aucune activité magmatique n'est connue et le socle est à 60°C (François et al., 2020). Cette température est en deçà de la température des paléo-eaux météoriques chaudes ($T > 200$ °C). Sans reliefs, les eaux météoriques ne peuvent pas s'infiltrer à plus de 2 km dans la croûte (McIntosh et Ferguson, 2021). A l'échelle de l'Europe de l'Ouest, les données sédimentaires attestent de la pénéplanation de la Chaîne varisque au Permien et de l'absence de reliefs depuis le Trias (Bourquin et al., 2011). De fait, dans ces circonstances, le mécanisme d'enfouissement des eaux météoriques en profondeur sur un temps court n'est pas favorable.

Les eaux météoriques doivent avoir été piégées dans le socle sur une période plus longue, avant le dépôt de la couverture sédimentaire mésozoïque et quand les reliefs de la Chaîne varisques étaient encore

présents. C'est le cas jusqu'au Permien à la fin de l'orogénèse varisque (Figure 7.2). De telles eaux météoriques enfouies à plusieurs kilomètres de profondeur dans la croûte ont été mises en évidence dans le Massif armoricain par Dusséaux et al. (2019). Dans cette étude, les auteurs suggèrent la percolation d'eaux météoriques dans la croûte au travers des détachements crustaux, tel que le Cisaillement Sud Armoricain entre 320 et 300 Ma. Durant l'érosion de la Chaîne varisque, ces eaux ont pu être préservées dans le socle. La transgression marine du Jurassique inférieur a permis l'enfouissement du socle sous les sédiments et, au Jurassique moyen-supérieur, l'établissement de la plateforme carbonatée du Bassin d'Aquitain sur 1 à 1,5km une d'épaisseur totale en Vendée (Biteau et al., 2006 ; François et al., 2020). Il y a 145 Ma, le socle n'enregistre pas d'exhumation en Vendée (François et al., 2020), mais plutôt l'extension NNE-SSO (Strzeczynski et al., 2020) de l'initiation du rifting du Golfe de Gascogne. Cet épisode tectonique extensif a dû permettre l'expulsion des eaux météoriques piégées dans le socle, jusqu'à la discordance où elles se sont mélangées avec les autres fluides (Figure 7.2).

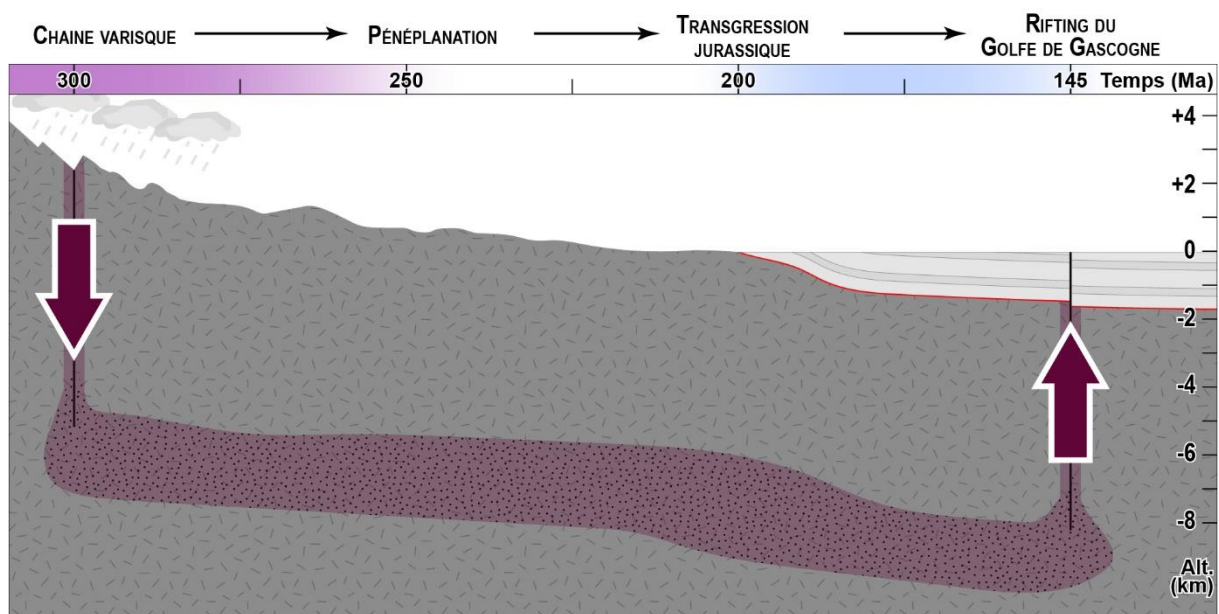


Figure 7.2 : Modèle de circulation d'un fluide dans le socle avec un temps de résidence long.

Ce mécanisme d'enfouissement de fluide de surface avec un temps de résidence long apparaît de plus en plus comme une source de fluide non négligeable, que ce soit pour les systèmes hydrothermaux des bassins sédimentaires (Bons et al., 2014 ; Lenoir, 2022) ou dans les chaînes de montagnes (De Graaf et al., 2019).

3. Perspectives

3.1 Axes d'amélioration

- Réduction de l'incertitude de l'âge des minéralisations de Vendée

Dans le Chapitre 2, la datation des minéralisations par la méthode U-Pb sur la calcite au LA-ICP-MS de $144,1 \pm 26,2$ Ma couvre une large période allant du Bajocien (170,3 Ma) à l'Aptien (117,9 Ma). Afin de restreindre cette incertitude, il est possible de réaliser une datation sur la fluorine par la méthode U-Pb ou Sm-Nd au LA-ICP-MS (Gigoux et al., 2015 ; Lenoir et al., 2021). La fluorine étant plus précoce que la calcite dans la paragenèse, cette datation pourrait donner un deuxième jalon à l'épisode minéralisateur de Vendée.

- Approfondissement des connaissances sur la composition des fluides hydrothermaux

L'analyse des inclusions fluides par la microthermométrie dans le Chapitre 3, renseigne sur une salinité équivalente en NaCl. Or d'autres électrolytes peuvent être présents comme le Br, le Mg, le Ca, le Li ou le K dont Cathelineau et al. (2012) ont pu analyser. Dans ce travail, il serait intéressant de réaliser sur la fluorine, la barytine et le quartz, l'analyse des électrolytes par l'analyse ponctuelle au LA-ICP-MS individuellement sur chaque inclusion fluide, comme présenté par Fusswinkel et al. (2017).

En complément, le même travail sur les inclusions fluides des calcites datées, permettrait de préciser la composition du mélange des fluides à la fin du système hydrothermal.

- Compréhension du déséquilibre isotopiques entre le quartz et ses inclusions fluides

Dans le Chapitre 4, les analyses isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ sur plusieurs échantillons de quartz et $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ sur leurs inclusions fluides montrent un déséquilibre isotopique dont la cause n'est pas encore suffisamment contrainte. Les travaux de Naden et al. (2003) plaident en faveur d'un effet cinétique plutôt qu'une diffusion post-piégeage pour expliquer ce type de déséquilibre. L'analyse isotopique $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ ponctuelle sur plusieurs inclusions fluides de volumes variables pourrait permettre de quantifier l'effet de diffusion post-piégeage, plus important à faible volume. Cependant, les outils d'analyse isotopique actuels n'ont pas la précision suffisante pour une gamme de volume allant de $125 \mu\text{m}^3$ à $125 \cdot 10^3 \mu\text{m}^3$ correspondant respectivement à des inclusions de $5 \times 5 \times 5 \mu\text{m}$ et $50 \times 50 \times 50 \mu\text{m}$ de l'ordre de grandeur des inclusions fluides étudiées en Vendée.

Autrement, l'analyse par cathodoluminescence au MEB du quartz, associée avec l'analyse isotopique $\delta^{18}\text{O}$ ponctuelle sur le quartz et avec le $\delta^{18}\text{O}$ des inclusions fluides pourrait révéler un effet cinétique avec des disparités isotopiques en lien avec la croissance des cristaux de quartz.

- Approfondissement des connaissances sur l'altération du socle par les saumures

Les analyses géochimiques des roches altérées, présentées dans le Chapitre 5, informent sur le transfert des éléments depuis le socle sous la discordance vers les minéralisations. L'analyse géochimique à la microsonde des micas et des feldspaths permettrait d'approfondir les réactions minéralogiques à l'œuvre.

3.2 Exploration d'autres indices Ba-Pb-Zn-Ag-F similaires

Dans une démarche exploratoire, plusieurs zones avec des indices à Ba-Pb-Zn-Ag-F sont semblables au littoral de Vendée. L'analyse pétro-structurale associée avec l'analyse microthermométrique et géochimique des minéraux de ces zones seraient intéressantes à mener pour les comparer avec les résultats obtenus en Vendée. De la sorte, il serait possible d'améliorer le modèle proposé avec les données sur plusieurs zones. C'est le cas notamment dans les secteurs autour de Melle (Deux-Sèvres) et d'Alloue (Charente) sur le Seuil du Poitou où plusieurs indices Pb-Zn-Ba ont été reportés (Figure 7.3).

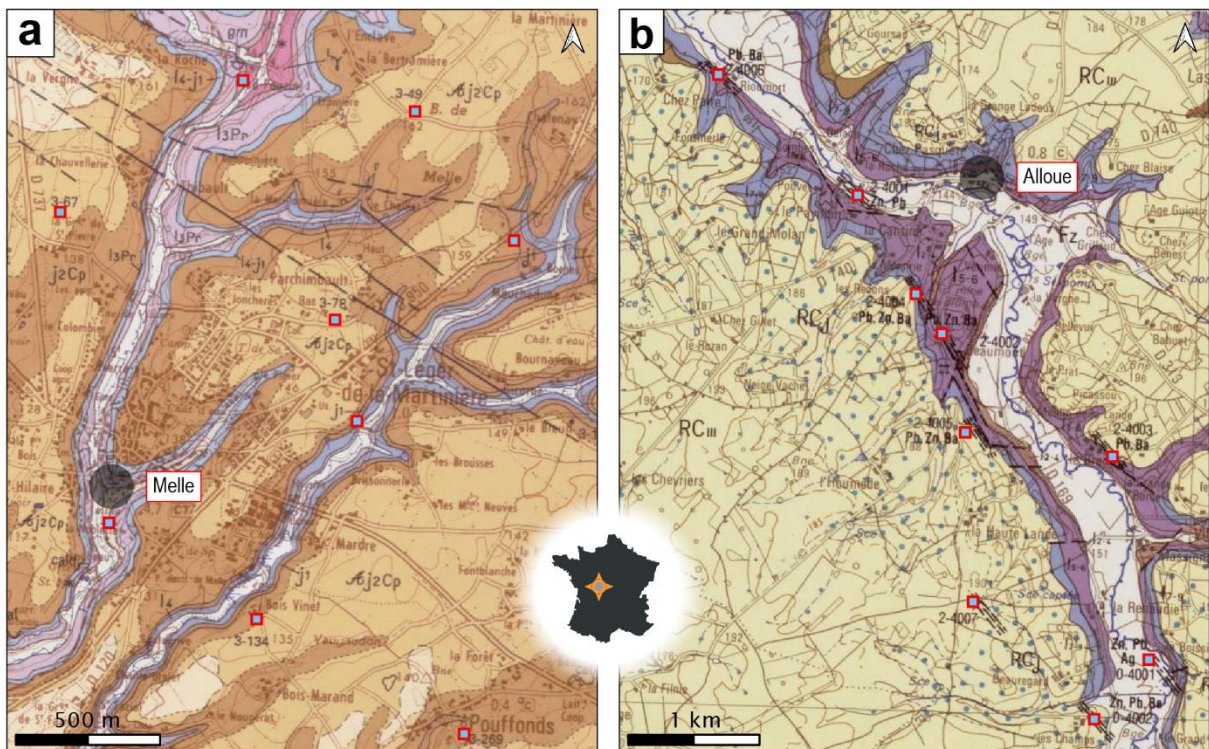


Figure 7.3 : Extraits des cartes géologiques autour de Melle (a) et Alloue (b) d'après Karnay (2004) et Floc'h et al. (1983). Les carrés bleu entourés de rouge représente les indices à Pb-Zn-Ba.

La région de Melle est connue pour ces ressources en galène argentifère exploitées tout particulièrement au Moyen-Âge (Karnay et al., 2004) et qui ont fait l'objet d'une thèse (Coiteux, 1983). Les minéralisations sont stratiformes ou fissurales et elles se localisent au sein des sédiments du Jurassique inférieur anté-toarcién qui se présentent karstifiés et silicifiés comme en Vendée. Il faut relever la présence d'un réseau de failles orientées NO-SE à proximité de ces minéralisations (Figure 7.3). Il s'agit essentiellement de galène avec du quartz, de la sphalérite, de la chalcopryrite, un peu de

Chapitre 7

barytine et rarement de la fluorine. Les estimations évaluent les ressources à 750 kt en Pb et 14 kt en Ag (Karnay et al., 2004).

Ensuite, autour d'Alloué, pas moins de 15 indices sont identifiables (Floc'h et al., 1983). Les minéralisations sont stratiformes et fissurales et se concentrent dans la couverture du Jurassique inférieur, entre la discordance et les couches marneuses du Toarcien sus-jacentes et à moins de 30 m de failles NO-SE (Capdeville et al., 1983). Les minéralisations se composent de sphalérite et de galène avec de la barytine, du quartz et rarement de la fluorine.

Dans les deux secteurs, les minéralisations sont essentiellement considérées comme syn-sédimentaire du Jurassique inférieur (Capdeville et al., 1983 ; Karnay et al., 2004). Etant donné les grandes similitudes géologiques avec les minéralisations de Vendée et en se basant sur de nouvelles données, une révision de leur formation est envisageable.

Bibliographie

A

Agricola, G., 1556. *De Re Metallica*. Hoover HC, Hoover LC (traduction de la première édition latine de 1556). Dovers Publication, New York.

Alabouvette, B., Arthaud, F., Bodeur, Y., Barthes, J.-P., Paloc, H., Aubague, M., 1988. Notice explicative, Carte géol. France (1/50000), feuille Le Vigan (937) 67.

Anderson, E.M., 1951. *The Dynamics of Faulting*. Oliver and Boyd, Edinburgh.

Anderson, G.M., 1975. Precipitation of Mississippi Valley-type ores. *Econ. Geol.* 70, 937–942. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.70.5.937>

Angrand, P., Ford, M., Watts, A.B., 2018. Lateral variations in foreland flexure of a rifted continental margin: The Aquitaine Basin (SW France). *Tectonics* 37, 430–449.

Angrand, P., Mouthereau, F., 2021. Evolution of the Alpine orogenic belts in the Western Mediterranean region as resolved by the kinematics of the Europe-Africa diffuse plate boundary. *Bulletin de la Société Géologique de France* 192, 42. <https://doi.org/10.1051/bsgf/2021031>

Aquilina, L., Boulvais, P., 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. *Miner. Deposita* 46, 959–979. <https://doi.org/10.1007/s00126-011-0360-9>

Arndt, N.T., Fontboté, L., Hedenquist, J.W., Kesler, S.E., Thompson, J.F., Wood, D.G., 2017. Future global mineral resources. *Geochemical perspectives* 6, 1–171.

Asti, R., Saspiturry, N., Angrand, P., 2022. The Mesozoic Iberia-Eurasia diffuse plate boundary: A wide domain of distributed transtensional deformation progressively focusing along the North Pyrenean Zone. *Earth-Science Reviews* 230, 104040.

Augier, R., Choulet, F., Faure, M., Turrillot, P., 2015. A turning-point in the evolution of the Variscan orogen: the ca. 325 Ma regional partial-melting event of the coastal South Armorican domain (South Brittany and Vendée, France). *Bulletin de la Société Géologique de France* 186, 63–91. <https://doi.org/10.2113/gssgfbull.186.2-3.63>

Autran, A., Lefort, J.P., Debeglia, N., Edel, J.B., Vignerresse, J.L., 1994. Gravity and Magnetic Expression of Terranes in France and Their Correlation Beneath Overstep Sequences, in: Chantraine, J., Rolet, J., Santallier, D.S., Piqué, A., Keppie, J.D. (Eds.), *Pre-Mesozoic Geology in France and Related Areas*, IGCP-Project 233. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 49–72. https://doi.org/10.1007/978-3-642-84915-2_2

Bibliographie

B

Baatartsogt, B., Schwinn, G., Wagner, T., Taubald, H., Beitter, T., 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* 7, 123–147.

Babel, M., Schreiber, B.C., 2014. 9.17-Geochemistry of evaporites and evolution of seawater. *Treatise Geochem.* 483–560.

Ballèvre, M., Bosse, V., Dabard, M.-P., Ducassu, C., Fourcade, S., Paquette, J.-L., Peucat, J.-J., Pitra, P., 2013. Histoire Géologique du Massif armoricain : Actualité de la recherche. *Bulletin de la Société Géologique et Minéralogique de Bretagne*, 10-11, 5–96.

Ballèvre, M., Bosse, V., Ducassou, C., Pitra, P., 2009. Palaeozoic history of the Armorican Massif: Models for the tectonic evolution of the suture zones. *Comptes Rendus Geosci., Mécanique de l'orogénie varisque : Une vision moderne de la recherche dans le domaine de l'orogénie* 341, 174–201. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2008.11.009>

Barbarand, J., Lucazeau, F., Pagel, M., Séranne, M., 2001. Burial and exhumation history of the southeastern Massif Central (France) constrained by apatite fission-track thermochronology. *Tectonophysics* 335, 275–290.

Barbarand, J., Préhaud, P., Baudin, F., Missenard, Y., Matray, J.M., François, T., Blaise, T., Pinna-Jamme, R., Gautheron, C., 2020. Where are the limits of Mesozoic intracontinental sedimentary basins of southern France? *Mar. Pet. Geol.* 121, 104589. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2020.104589>

Barbarand, J., Quesnel, F., 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* 608, 1310–1327.

Barré, G., Fillon, C., Ducoux, M., Mouthereau, F., Gaucher, E.C., Calassou, S., 2021. The North Pyrenean Frontal Thrust: structure, timing and late fluid circulation inferred from seismic and thermal-geochemical analyses of well data. *Bull. Soc. Geol. Fr.* 192, 52. <https://doi.org/10.1051/bsgf/2021046>

Bergerat, F., 1987. Stress fields in the European platform at the time of Africa-Eurasia collision. *Tectonics* 6, 99–132.

Biteau, J.-J., Marrec, A.L., Vot, M.L., Masset, J.-M., 2006. The Aquitaine Basin. *Pet. Geosci.* 12, 247–273. <https://doi.org/10.1144/1354-079305-674>

Bibliographie

- Blaise, T., Khoudja, S.A.A., Carpentier, C., Brigaud, B., Missenard, Y., Mangenot, X., Boulvais, P., Landrein, P., Cochard, J., 2022. Far-field brittle deformation record in the eastern Paris Basin (France). *Geol. Mag.* 1–15. <https://doi.org/10.1017/S0016756822000772>
- Blés, J.L., Bonijoly, D., Castaing, C., Gros, Y., 1989. Successive post-Variscan stress fields in the French Massif Central and its borders (Western European plate): comparison with geodynamic data. *Tectonophysics* 169, 79–111. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(89\)90185-6](https://doi.org/10.1016/0040-1951(89)90185-6)
- Blundell, D., Arndt, N., Cobbold, P.R., Heinrich, C., 2005. 9: Processes of tectonism, magmatism and mineralization: Lessons from Europe. *Ore Geology Reviews, Special Issue on Geodynamics and Ore Deposit Evolution in Europe* 27, 333–349.
- Blundell, D.J., Karnkowski, P.H., Alderton, D.H.M., Oszczepalski, S., Kucha, H., 2003. Copper mineralization of the Polish Kupferschiefer: a proposed basement fault-fracture system of fluid flow. *Econ. Geol.* 98, 1487–1495. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.98.7.1487>
- Bodnar, R.J., 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57:3. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90378-A](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90378-A)
- Boiron, M.C., Cathelineau, M., Banks, D.A., Buschaert, S., Fourcade, S., Coulibaly, Y., Michelot, J.L., Boyce, A., 2002. Fluid transfers at a basement/cover interface Part II. Large-scale introduction of chlorine into the basement by Mesozoic basinal brines. *Chem. Geol.* 20.
- Boiron, M.-C., Cathelineau, M., Richard, A., 2010. Fluid flows and metal deposition near basement /cover unconformity: lessons and analogies from Pb–Zn–F–Ba systems for the understanding of Proterozoic U deposits. *Geofluids* 10, 270–292. <https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2010.00289.x>
- Bois, C., Gariel, O., Lefort, J.-P., Rolet, J., Brunet, M.-F., Masse, P., 1997. Geologic contribution of the Bay of Biscay deep seismic survey: a summary of the main scientific results, a discussion of the open questions and suggestions for further investigation. *Mém. Société Géologique Fr.* 1833 171, 193–209.
- Bonhomme, M.G., Baubron, J.-C., Jebrak, M., 1987. Minéralogie, géochimie, terres rares et âge KAR des argiles associées aux minéralisations filoniennes. *Chem. Geol. Isot. Geosci. Sect., Isotopes in the sedimentary cycle* 65, 321–339. [https://doi.org/10.1016/0168-9622\(87\)90012-1](https://doi.org/10.1016/0168-9622(87)90012-1)
- Bons, P.D., 2001. The formation of large quartz veins by rapid ascent of fluids in mobile hydrofractures. *Tectonophysics* 336, 1–17. [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(01\)00090-7](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(01)00090-7)
- Bons, P.D., Elburg, M.A., Gomez-Rivas, E., 2012. A review of the formation of tectonic veins and their microstructures. *J. Struct. Geol.* 43, 33–62.

Bibliographie

- Bons, P.D., Fusswinkel, T., Gomez-Rivas, E., Markl, G., Wagner, T., Walter, B., 2014. Fluid mixing from below in unconformity-related hydrothermal ore deposits. *Geology* 42, 1035–1038. <https://doi.org/10.1130/G35708.1>
- Bons, P.D., Gomez-Rivas, E., 2020. Origin of Meteoric Fluids in Extensional Detachments. *Geofluids* 2020, e7201545. <https://doi.org/10.1155/2020/7201545>
- Bouat, L., Strzeczynski, P., Mourgues, R., Branquet, Y., Cogné, Y., Barré, G., Gardien, V., 2023. Early, far-field and diffuse tectonics records in the North Aquitaine Basin (France). *Bull. Société Géologique Fr.* (submitted).
- Bourquin, S., Bercovici, A., López-Gómez, J., Diez, J.B., Broutin, J., Ronchi, A., Durand, M., Arché, A., Linol, B., Amour, F., 2011. The Permian–Triassic transition and the onset of Mesozoic sedimentation at the northwestern peri-Tethyan domain scale: Palaeogeographic maps and geodynamic implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 299, 265–280. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2010.11.007>
- Boutin, A., de Saint Blanquat, M., Poujol, M., Boulvais, P., de Parseval, P., Rouleau, C., Robert, J.-F., 2016. Succession of Permian and Mesozoic metasomatic events in the eastern Pyrenees with emphasis on the Trimouns talc–chlorite deposit. *Int. J. Earth Sci.* 105, 747–770.
- Bouton, P., 2004. Les grès à meules de Sérigné et de l’Hermenault en Vendée : matériau géologique et exploitation. *Le naturaliste vendéen* 4, 3–14.
- Bouton, P., Branger, P., 2007. Notice explicative, Carte géol. France (1/50000), feuille Coulonges -sur- l’Autize (587). BRGM, Orléans.
- Bradley, D.C., Kidd, W.S.F., 1991. Flexural extension of the upper continental crust in collisional foredeeps. *Geol. Soc. Am. Bull.* 103, 1416–1438.
- Bradley, D.C., Leach, D.L., 2003. Tectonic controls of Mississippi Valley -type lead–zinc mineralization in orogenic forelands. *Miner Deposita* 38, 652–667. <https://doi.org/10.1007/s00126-003-0355-2>
- Breiter, K., Badanina, E., Ďurišová, J., Dosbaba, M., Syritso, L., 2019. Chemistry of quartz –A new insight into the origin of the Orlovka Ta-Li deposit, Eastern Transbaikalia, Russia. *Lithos* 348–349, 105206. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.105206>
- Breiter, K., Ďurišová, J., Dosbaba, M., 2017. Quartz chemistry – A step to understanding magmatic-hydrothermal processes in ore-bearing granites: Cínovec/Zinnwald Sn-W-Li deposit, Central Europe. *Ore Geology Reviews* 90, 25–35. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.10.013>

Bibliographie

BRGM, E.-R., Esso-Rep, S., 1974. Géologie du bassin d'Aquitaine. BRGM, Orléans.

Briand, B., Combémourel, R., Couturié, J.-P., Bérard, P., Vautrelle, C., 1993. Notice explicative, Carte géol. France (1/50000), feuille Le Bleygard (863). BRGM, Orléans.

Briand, B.-G., Couturié, J.-P., Geffroy, J., Gèze, B., 1979. Notice explicative, Carte géol. France (1/50000), feuille Mende (862). BRGM, Orléans.

Brigaud, B., Vincent, B., Pagel, M., Gras, A., Noret, A., Landrein, P., 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* 373, 48–76. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2018.04.011>

Brown, S., Allanic, C., Brigaud, B., Andrieu, S., Mangenot, X., Deloume-Carpentras, Q., Lasseur, E., 2021. Multiple phases of fracturation in Quercy (southwest France) limestones. Dating the stress record in an intraplate setting. Presented at the 27e édition de la Réunion des Sciences de la Terre.

Brunet, M.-F., 1984. Subsidence history of the Aquitaine basin determined from subsidence curves. *Geol. Mag.* 121, 421–428.

Brunet, M.-F., Le Pichon, X., 1982. Subsidence of the Paris basin. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 87, 8547–8560.

B.S.S., n.d., accès le 15 Janvier 2022, <http://www.infoterre.brgm.fr>.

Burbaud-Vergneaud, M., 1987. Fracturation et interactions socle-couverture : le seuil du Poitou. Données géologiques. Données de la télédétection infrarouge thermique. (PhD dissertation). Université de Poitiers.

Burg, J.-P., Alabouvette, B., Astruc, J.G., Lefavrais-Raymond, A., Lereloup, A.F., Vautrelle, C., 1992. Notice explicative, Carte géol. France (1/50000), feuille Rieupeyroux (883). BRGM, Orléans.

Burisch, M., Markl, G., Gutzmer, J., 2022. Breakup with benefits-hydrothermal mineral systems related to the disintegration of a supercontinent. *Earth Planet. Sci. Lett.* 580, 117373.

Burisch, M., Marks, M.A.W., Nowak, M., Markl, G., 2016. The effect of temperature and cataclastic deformation on the composition of upper crustal fluids — An experimental approach. *Chem. Geol.* 433, 24–35. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.03.031>

C

Cagnard, F., Gapais, D., Brun, J.P., Gumiaux, C., Van den Driessche, J., 2004. Late pervasive crustal-scale extension in the south Armorican Hercynian belt (Vendée, France). *J. Struct. Geol.* 26, 435–449. <https://doi.org/10.1016/j.jsg.2003.08.006>

Canals, A., 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. *Chem. Geol.* 104, 269–280. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90156-D](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90156-D)

Capdeville, J.-P., Floc'h, J.-P., Loughon, J., Recoing, M., 1983. Notice explicative, Carte géol. France (1/50000), feuille Confolens (662). BRGM, Orléans.

Carignan, J., Hild, P., Mevelle, G., Morel, J., Yeghicheyan, D., 2001. Routine Analyses of Trace Elements in Geological Samples using Flow Injection and Low Pressure On-Line Liquid Chromatography Coupled to ICP-MS: A Study of Geochemical Reference Materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. *Geostandards Newsletter* 25, 187–198. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2001.tb00595.x>

Cathelineau, M., Boiron, M.-C., Fourcade, S., Ruffet, G., Clauer, N., Belcourt, O., Coulibaly, Y., Banks, D.A., 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. *Chem. Geol.* 322–323, 99–120. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.06.008>

Cathelineau, M., Boiron, M.-C., Tuduri, J., 2011. Fluides et genèse des concentrations minérales. *Géosciences* 13, 56.

Chantraine, J., Autran, A., Cavelier, C., 2003. Carte géologique de la France à 1/1 000 000, 6e édition BRGM, Orléans.

Chauris, L., Marcoux, E., 1994. Metallogeny of the Armorican Massif, in: Chantraine, J., Rolet, J., Santallier, D.S., Piqué, A., Keppie, J.D. (Eds.), *Pre-Mesozoic Geology in France and Related Areas*, IGCP-Project 233. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 243–264. https://doi.org/10.1007/978-3-642-84915-2_23

Cheilletz, A., Gasquet, D., Filali, F., Archibald, D.A., Nespolo, M., 2010. A late Triassic $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age for the El Hammam high-REE fluorite deposit (Morocco): mineralization related to the Central Atlantic Magmatic Province? *Miner. Deposita* 45, 323–329.

Cheval-Garabédian, F., 2019. Les minéralisations à Sb et Au tardi-varisques : vers un modèle génétique unifié? Exemples du Massif armoricain et du Massif Central (Thèse). Université d'Orléans.

Chew, D.M., Petrus, J.A., Kamber, B.S., 2014. U–Pb LA-ICPMS dating using accessory mineral standards with variable common Pb. *Chem. Geol.* 363, 185–199. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.11.006>

Bibliographie

- Clark, C., Hand, M., Faure, K., Mumm, A.S., 2006. Up-temperature flow of surface-derived fluids in the mid-crust: the role of pre-orogenic burial of hydrated fault rocks. *Journal of Metamorphic Geology* 24, 367–387. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2006.00643.x>
- Clayton, R.N., 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* 27, 43–52. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(63\)90071-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(63)90071-1)
- Clerc, C., Lagabrielle, Y., Labaume, P., Ringenbach, J.-C., Vauchez, A., Nalpas, T., Bousquet, R., Ballard, J.-F., Lahfid, A., Fourcade, S., 2016. Basement–Cover decoupling and progressive exhumation of metamorphic sediments at hot rifted margin. Insights from the Northeastern Pyrenean analog. *Tectonophysics* 686, 82–97.
- Clerc, C., Lagabrielle, Y., Neumaier, M., Reynaud, J.-Y., de Saint Blanquat, M., 2012. Exhumation of subcontinental mantle rocks: evidence from ultramafic-bearing clastic deposits nearby the Lherz peridotite body, French Pyrenees. *Bull. Soc. Geol. Fr.* 183, 443–459.
- Cloetingh, S., Burov, E., 2011. Lithospheric folding and sedimentary basin evolution: a review and analysis of formation mechanisms. *Basin Res.* 23, 257–290.
- Coltat, R., Branquet, Y., Gautier, P., Campos Rodriguez, H., Poujol, M., Pelleter, E., McClenaghan, S., Manatschal, G., Boulvais, P. 2019. Unravelling the root zone of ultramafic-hosted black smokers-like hydrothermalism from an Alpine analog. *Terra Nova* 31, 549-561.
- Coiteux, S., 1983. Le métallotecte de Melle (Deux-Sèvres), contexte sédimentaire et minéralisations (Thèse). Université de Poitiers.
- Constantin, J., Vergély, P., Cabrera, J., 2002. Tectonic evolution and related fracturing in the Causses Basin (Aveyron, France): the Tournemire area example. *Bull. Société Géologique Fr.* 173, 229–243. <https://doi.org/10.2113/173.3.229>
- Cooper, M., 1992. The analysis of fracture systems in subsurface thrust structures from the Foothills of the Canadian Rockies, in: *Thrust Tectonics*. Springer, pp. 391–405.
- Corbella, M., Ayora, C., Cardellach, E., 2004. Hydrothermal mixing, carbonate dissolution and sulfide precipitation in Mississippi Valley-type deposits. *Miner. Deposita* 39, 344–357. <https://doi.org/10.1007/s00126-004-0412-5>
- Corbella, M., Ayora, C., Cardellach, E., Soler, A., 2006. Reactive transport modeling and hydrothermal karst genesis: The example of the Rocabrana barite deposit (Eastern Pyrenees). *Chem. Geol.* 233, 113–125. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.022>

Bibliographie

Corre, B., Boulvais, P., Boiron, M.-C., Lagabrielle, Y., Marasi, L., Clerc, C., 2018. Fluid circulations in response to mantle exhumation at the passive margin setting in the north Pyrenean zone, France. *Mineralogy and Petrology* 112, 647–670.

Crockford, P.W., Kunzmann, M., Bekker, A., Hayles, J., Bao, H., Halverson, G.P., Peng, Y., Bui, T.H., Cox, G.M., Gibson, T.M., Wörendle, S., Rainbird, R., Lepland, A., Swanson-Hysell, N.L., Master, S., Sreenivas, B., Kuznetsov, A., Krupenik, V., Wing, B.A., 2019. Claypool continued: Extending the isotopic record of sedimentary sulfate. *Chem. Geol.* 513, 200–225. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.02.030>

Culot, A., 2022. Le sous-sol, le grand oublié de la transition énergétique ? CNRS Le Journal, publié le 12/09/2022.

Curnelle, R., Dubois, P., 1986. Evolution mesozoïque des grands bassins sédimentaires français; bassins de Paris, d'Aquitaine et du Sud-Est. *Bull. Société Géologique Fr.* II, 529–546. <https://doi.org/10.2113/gssgfbull.II.4.529>

D

Daubrée, G.A., 1878. Recherches expérimentales sur les cassures qui traversent l'écorce terrestre, particulièrement celles qui sont connues sous les noms de joints et de failles. *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, 86, 283–289.

De Graaf, S., Lüders, V., Banks, D.A., Sośnicka, M., Reijmer, J.J.G., Kaden, H., Vonhof, H.B., 2020. Fluid evolution and ore deposition in the Harz Mountains revisited: isotope and crush-leach analyses of fluid inclusions. *Miner Deposita* 55, 47–62. <https://doi.org/10.1007/s00126-019-00880-w>

De Graaf, S., Nooitgedacht, C.W., Le Goff, J., Van Der Lubbe, J.H., Vonhof, H.B., Reijmer, J.J., 2019. Fluid-flow evolution in the Albanide fold-thrust belt: Insights from hydrogen and oxygen isotope ratios of fluid inclusions. *AAPG Bulletin* 103, 2421–2445.

De Ruig, M.J., 1990. Fold trends and stress deviation in the Alicante fold belt, southeastern Spain. *Tectonophysics* 184, 393–403.

DeFelipe, I., Pedreira, D., Pulgar, J.A., Iriarte, E., Mendia, M., 2017. Mantle exhumation and metamorphism in the Basque-Cantabrian Basin (NS Spain): Stable and clumped isotope analysis in carbonates and comparison with ophicalcites in the North-Pyrenean Zone (Urduch and Lherz). *Geochem. Geophys. Geosystems* 18, 631–652.

Dennis, J.G., 1967. *International tectonic dictionary*: Tulsa, Oklahoma. Am Assoc Pet. Geol. Mem 7, 196.

Dhifaoui, R., Strzeczynski, P., Mourgues, R., Rigane, A., Gourmelen, C., Peigné, D., 2021. Accommodation of compression and lateral extension in a continental crust: Analogical modeling of the Central Atlas

Bibliographie

(eastern Algeria, Tunisia) and Pelagian sea. *Tectonophysics* 817, 229052. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2021.229052>.

Dielforder, A., Frasca, G., Brune, S., Ford, M., 2019. Formation of the Iberian-European convergent plate boundary fault and its effect on intraplate deformation in Central Europe. *Geochem. Geophys. Geosystems* 20, 2395–2417.

Djamali, E., Chapman, W.G., Cox, K.R., 2016. A systematic investigation of the thermodynamic properties of aqueous barium sulfate up to high temperatures and high pressures. *J. Chem. Eng. Data* 61, 3585–3594.

Doglioni, C., 1995. Geological remarks on the relationships between extension and convergent geodynamic settings. *Tectonophysics* 252, 253–267.

Dong, J., Jia, L.-B., Song, M., Xu, S.-T., Yuan, M.-W., Li, C.-L., Yang, Y.-J., 2022. Trace element signature of hydrothermal quartz: a potential tracer for ore genesis. *Arab J Geosci* 15, 1768. <https://doi.org/10.1007/s12517-022-11070-w>

Driesner, T., Heinrich, C.A., 2007. The system H₂O–NaCl. Part I: Correlation formulae for phase relations in temperature–pressure–composition space from 0 to 1000°C, 0 to 5000bar, and 0 to 1 XNaCl. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 4880–4901. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.01.033>

Ducoux, M., Masini, E., Tugend, J., Gómez-Romeu, J., Calassou, S., 2021. Basement-decoupled hyperextension rifting: The tectono-stratigraphic record of the salt-rich Pyrenean necking zone (Arzacq Basin, SW France). *GSA Bull.* 134, 941–964. <https://doi.org/10.1130/B35974.1>

Duperret, A., Vandycke, S., Mortimore, R.N., Genter, A., 2012. How plate tectonics is recorded in chalk deposits along the eastern English Channel in Normandy (France) and Sussex (UK). *Tectonophysics* 581, 163–181.

Dusséaux, C., Gébelin, A., Boulvais, P., Gardien, V., Grimes, S., Mulch, A., 2019. Meteoric fluid-rock interaction in Variscan shear zones. *Terra Nova* 31, 366–372. <https://doi.org/10.1111/ter.12392>

Dusséaux, C., Gébelin, A., Boulvais, P., Ruffet, G., Poujol, M., Cogné, N., Branquet, Y., Mottram, C., Barou, F., Mulch, A., 2022. Timing and duration of meteoric water infiltration in the Quiberon detachment zone (Armorican Massif, Variscan belt, France). *J. Struct. Geol.* 156, 104546. <https://doi.org/10.1016/j.jsg.2022.104546>

Bibliographie

E

Eilu, P., Groves, D.I., 2001. Primary alteration and geochemical dispersion haloes of Archaean orogenic gold deposits in the Yilgarn Craton: the pre-weathering scenario. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 1, 183–200. <https://doi.org/10.1144/geochem.1.3.183>

Eldridge, D.L., Guo, W., Farquhar, J., 2016. Theoretical estimates of equilibrium sulfur isotope effects in aqueous sulfur systems: Highlighting the role of isomers in the sulfite and sulfoxylate systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 195, 171–200. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.09.021>

Essarraj, S., Boiron, M.-C., Cathelineau, M., Peiffert, C., 2021. Evaporitic brines and copper-sulphide ore genesis at Jbel Haïmer (Central Jebilet, Morocco). *Ore Geology Reviews* 129, 103920. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103920>

Evans, D., Graham, C., Armour, A., Bathurst, P., 2003. *The Millenium Atlas: petroleum geology of the central and northern North Sea*. London: The Geological Society of London.

F

Faure, M., Lardeaux, J.-M., Ledru, P., 2009. A review of the pre-Permian geology of the Variscan French Massif Central. *Comptes Rendus Geosci., Mécanique de l'orogénie varisque : Une vision moderne de la recherche dans le domaine de l'orogénie* 341, 202–213. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2008.12.001>

Fauré, P., Bohain, P., 2017. Les ammonites du Pliensbachien inférieur de la Vendée méridionale, France: étude taxonomique implications stratigraphiques et paléogéographiques, *Strata*. Strata Dédale éditions, Gaillac Lyon.

Floc'h, J.-P., Capdeville, J.-P., Loughon, J., Recoing, M., 1983. Carte géol. France (1/50000), feuille Confolens (662). BRGM, Orléans.

Fontes, J.Ch., Matray, J.M., 1993. Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France: 1. Brines associated with Triassic salts. *Chem. Geol.* 109, 149–175. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90068-T](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90068-T)

Ford, M., Masini, E., Vergés, J., Pik, R., Ternois, S., Léger, J., Dielforder, A., Frasca, G., Groot, A., Vinciguerra, C., Bernard, T., Angrand, P., Crémades, A., Manatschal, G., Chevrot, S., Jolivet, L., Mouthereau, F., Thinon, I., Calassou, S., 2022. Evolution of a low convergence collisional orogen: a review of Pyrenean orogenesis. *Bulletin de la Société Géologique de France* 193, 19. <https://doi.org/10.1051/bsgf/2022018>

Bibliographie

Fourcade, S., Michelot, J.L., Buschaert, S., Cathelineau, M., Freiburger, R., Coulibaly, Y., Aranyosy, J.F., 2002. Fluid transfers at the basement/cover interface Part I. Subsurface recycling of trace carbonate from granitoid basement rocks (France). *Chem. Geol.* 21.

François, T., Barbarand, J., Wyns, R., 2020. Lower Cretaceous inversion of the European Variscan basement: record from the Vendée and Limousin (France). *Int. J. Earth Sci.* 109, 1837–1852. <https://doi.org/10.1007/s00531-020-01875-z>

Frizon de Lamotte, D., Saint Bezar, B., Bracène, R., Mercier, E., 2000. The two main steps of the Atlas building and geodynamics of the western Mediterranean. *Tectonics* 19, 740–761.

Fusswinkel, T., Wagner, T., Wälle, M., Wenzel, T., Heinrich, C.A., Markl, G., 2013. Fluid mixing forms basement-hosted Pb-Zn deposits: Insight from metal and halogen geochemistry of individual fluid inclusions. *Geology* 41, 679–682. <https://doi.org/10.1130/G34092.1>

G

Galbrun, B., Baudin, F., Bassoullet, J.-P., Depeche, F., Emmanuel, L., Lachkar, G., Renard, M., Riveline, J., Gabilly, J., Hantzpergue, P., 1994. Stratigraphie intégrée du Toarcien stratotypique (coupes de Thouars et Airvault, Deux-Sèvres, France). *Geobios* 27, 575–595.

Gapais, D., Brun, J.-P., Gumiaux, C., Cagnard, F., Ruffet, G., Le Carlier De Veslud, C., 2015. Extensional tectonics in the Hercynian Armorican belt (France). An overview. *Bull. Soc. Geol. Fr.* 186, 117–129.

Garven, G., 1985. The role of regional fluid flow in the genesis of the Pine Point Deposit, Western Canada sedimentary basin. *Economic Geology* 80, 307–324. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.80.2.307>

Garven, G., Appold, M.S., Toptygina, V.I., Hazlett, T.J., 1999. Hydrogeologic modeling of the genesis of carbonate-hosted lead-zinc ores. *Hydrogeology Journal* 7, 108–126. <https://doi.org/10.1007/s100400050183>

Garven, G., Bull, S.W., Large, R.R., 2001. Hydrothermal fluid flow models of stratiform ore genesis in the McArthur Basin, Northern Territory, Australia. *Geofluids* 1, 289–311. <https://doi.org/10.1046/j.1468-8123.2001.00021.x>

Gerbault, M., Burov, E.B., Poliakov, A.N., Daignières, M., 1999. Do faults trigger folding in the lithosphere? *Geophys. Res. Lett.* 26, 271–274.

Gigoux, M., 2015. Origine des minéralisations stratiformes de fluorine de la bordure sud-est du bassin de Paris (PhD dissertation). Université Paris Sud - Paris XI.

Bibliographie

Gigoux, M., Brigaud, B., Pagel, M., Delpech, G., Guerrot, C., Augé, T., 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 Geol. Rev.* 72, 940–962. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.09.013>

Gigoux, M., Delpech, G., Guerrot, C., Pagel, M., Augé, T., Négrel, P., 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. *Miner. Deposita* 50, 455–463. <https://doi.org/10.1007/s00126-015-0592-1>

Goldstein, T., Aizenshtat, Z., 2007. Thermochemical sulfate reduction a review. *J. Therm. Anal. Calorim.* 42, 241–290. <https://doi.org/10.1007/bf02547004>

Gorczyk, W., Hobbs, B., Gessner, K., Gerya, T., 2013. Intracratonic geodynamics. *Gondwana Res.* 24, 838–848.

Götze, J., Möckel, R., 2012. *Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics*, Springer Geology. Springer, Berlin. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-22161-3>

Götze, J., Plötze, M., Graupner, T., Hallbauer, D.K., Bray, C.J., 2004. Trace element incorporation into quartz: A combined study by ICP-MS, electron spin resonance, cathodoluminescence, capillary ion analysis, and gas chromatography 1 Associate editor: U. W. Reimold. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 3741–3759. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.01.003>

Goujou, J.C., Debrand-Passard, S., Hantzpergue, P., Lebreton, P., 1994. Notice explicative, Carte géol. France (1/50000), feuille Les Sables d'Olonne-Longeville (584). BRGM, Orléans.

Granier, B., Cougnon, M., Bucur, I., Prieur, A., 2015. Redécouverte de la Tersella incompleta J. Morellet in J. Morellet & Ters, 1952. *Arch. Sci.* 68, 163–172

Grant, J.A., 2005. Isocon analysis: A brief review of the method and applications. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, Element and isotope mobility during water–rock interaction processes* 30, 997–1004. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2004.11.003>

Guillot, P.-L., Floc'h, J.-P. Roger., Ph., Platel, J.-P., Texier, J.-P., Raynal, J.-P., Pouchan, P., Recoing, M., 1979. Notice explicative, Carte géol. France (1/50000), feuille Thiviers (735). BRGM, Orléans.

H

Hancock, P.L., 1985. Brittle microtectonics: principles and practice. *J. Struct. Geol.* 7, 437–457. [https://doi.org/10.1016/0191-8141\(85\)90048-3](https://doi.org/10.1016/0191-8141(85)90048-3)

Bibliographie

Handy, M.R., Schmid, S.M., Bousquet, R., Kissling, E., Bernoulli, D., 2010. Reconciling plate-tectonic reconstructions of Alpine Tethys with the geological–geophysical record of spreading and subduction in the Alps. *Earth-Sci. Rev.* 102, 121–158.

Heier, K.S., 1962. Trace elements in feldspars—a review. *Norsk geol. tidsskr* 42, 415–454.

Heijnen, W., Muchez, P., Banks, D.A., Schneider, J., Kucha, H., Keppens, E., 2003. Carbonate-hosted Zn-Pb deposits in Upper Silesia, Poland: Origin and evolution of mineralizing fluids and constraints on genetic models. *Econ. Geol.* 98, 911–932.

Helgeson, H.C., 1964. Complexing and hydrothermal ore deposition.

Hitzman, M.W., Selley, D., Bull, S., 2010. Formation of sedimentary rock-hosted stratiform copper deposits through Earth history. *Econ. Geol.* 105, 627–639.

Hoefs, J., 2018. *Stable Isotope Geochemistry*, Springer Textbooks in Earth Sciences, Geography and Environment. Springer International Publishing, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-78527-1>

Horita, J., 2005. Saline Waters, in: Aggarwal, P.K., Gat, J.R., Froehlich, K.F.O. (Eds.), *Isotopes in the Water Cycle: Past, Present and Future of a Developing Science*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 271–287. https://doi.org/10.1007/1-4020-3023-1_17

Horstwood, M. S. A., Košler, J., Gehrels, G., Jackson, S. E., McLean, N. M., Paton, C., Pearson, N.J., Sircombe, K., Sylvester, P., Vermeesch, P., Bowring, J.F., Condon, D.J., Schoene, B. (2016). Community-Derived Standards for LA-ICP-MS U-(Th-)Pb Geochronology – Uncertainty Propagation, Age Interpretation and Data Reporting. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40(3), 311-332. doi: 10.1111/j.1751-908X.2016.00379.x

Huang, R., Audétat, A., 2012. The titanium-in-quartz (TitaniQ) thermobarometer: A critical examination and re-calibration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 84, 75–89. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.01.009>

Huerta, A.D., Harry, D.L., 2007. The transition from diffuse to focused extension: Modeled evolution of the West Antarctic Rift system. *Earth Planet. Sci. Lett.* 255, 133–147.

Hutchison, W., Finch, A.A., Boyce, A.J., 2020. The sulfur isotope evolution of magmatic-hydrothermal fluids: Insights into ore-forming processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 288, 176–198.

Huyghe, D., Mouthereau, F., Emmanuel, L., 2012. Oxygen isotopes of marine mollusc shells record Eocene elevation change in the Pyrenees. *Earth Planet. Sci. Lett.* 345–348, 131–141. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.06.035>

Bibliographie

I

Iglesias, M., Brun, J.-P., 1976. Signification des variations et anomalies de la déformation dans un segment de la chaîne hercynienne (les séries cristallophylliennes de la Vendée littorale, Massif armoricain). *Bull. Société Géologique Fr.* 7, 1443–1452.

Incerpi, N., Manatschal, G., Martire, L., Bernasconi, S.M., Gerdes, A., Bertok, C., 2020. Characteristics and timing of hydrothermal fluid circulation in the fossil Pyrenean hyperextended rift system: new constraints from the Chaînons Béarnais (W Pyrenees). *Int. J. Earth Sci.* 109, 1071–1093.

Infoterre, accès le 10 Juin 2023, <http://www.infoterre.brgm.fr>.

Ingebritsen, S.E., Appold, M.S., 2012. The physical hydrogeology of ore deposits. *Economic Geology* 107, 559–584.

Issautier, B., Lasseur, E., Saspiturry, N., Angrand, P., Andrieu, S., Serrano, O., 2022. Onset of Iberian-European plate convergence: Late Cretaceous flexural response of a hot lithosphere (Aquitaine Basin, France). *Tectonophysics* 843, 229504.

Issautier, B., Saspiturry, N., Serrano, O., 2020. Role of structural inheritance and salt tectonics in the formation of pseudosymmetric continental rifts on the european margin of the hyperextended Mauléon basin (Early Cretaceous Arzacq and Tartas Basins). *Mar. Pet. Geol.* 118, 104395. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2020.104395>

J

Jammes, S., Manatschal, G., Lavier, L., Masini, E., 2009. Tectonosedimentary evolution related to extreme crustal thinning ahead of a propagating ocean: Example of the western Pyrenees. *Tectonics* 28.

Jébrak, M., Marcoux, E., 2008. *Géologie des ressources minérales*. Ministère des ressources naturelles et de la faune, Québec.

Jefferson, C.W., Thomas, D.J., Gandhi, S.S., Ramaekers, P., Delaney, G., Brisbin, D., Cutts, C., Portella, P., Olson, R.A., 2007. Unconformity-associated uranium deposits of the Athabasca Basin, Saskatchewan and Alberta. *Bull.-Geol. Surv. Can.* 588, 23.

Jiráková, H., Huneau, F., Celle-Jeanton, H., Hrkal, Z., Le Coustumer, P., 2009. Palaeorecharge conditions of the deep aquifers of the Northern Aquitaine region (France). *Journal of Hydrology* 368, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.01.017>

Jolivet, L., Baudin, T., Calassou, S., Chevrot, S., Ford, M., Issautier, B., Lasseur, E., Masini, E., Manatschal, G., Mouthereau, F., 2021. Geodynamic evolution of a wide plate boundary in the Western Mediterranean, near-field versus far-field interactions. *BSGF-Earth Sci. Bull.* 192, 48.

Bibliographie

K

Kampschulte, A., Strauss, H., 2004. The sulfur isotopic evolution of Phanerozoic seawater based on the analysis of structurally substituted sulfate in carbonates. *Chem. Geol., Applications of Stable Isotope Techniques to Geological and Environmental Problems* 204, 255–286. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.11.013>

Karnay, G., 2004. Carte géol. France (1/50000), feuille Melle (636). BRGM, Orléans.

Karnay, G., Tereygeol, F., Charnet, F., Chèvremont, P., Thiéblement, D., Becq-Giraudon, J.-F., Lemordant, Y., Soyer, C., Branger, P., 2004. Notice explicative, Carte géol. France (1/50000), feuille Melle (636). BRGM, Orléans.

Kesler, S.E., 2005. Ore-Forming Fluids. *Elements* 1, 13–18. <https://doi.org/10.2113/gselements.1.1.13>

Knox-Robinson, C.M., Wyborn, L.A.I., 1997. Towards a holistic exploration strategy: Using Geographic Information Systems as a tool to enhance exploration. *Australian Journal of Earth Sciences* 44, 453–463. <https://doi.org/10.1080/08120099708728326>

Koepnick, R.B., Denison, R.E., Burke, W.H., Hetherington, E.A., Dahl, D.A., 1990. Construction of the Triassic and Jurassic portion of the Phanerozoic curve of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. *Chem. Geol. Isot. Geosci. Sect.* 80, 327–349.

Kyle, J.R., Li, N., 2002. Jinding: A Giant Tertiary Sandstone-Hosted Zn-Pb Deposit, Yunnan, China. *SEG Discov.* 1–16. <https://doi.org/10.5382/SEGnews.2002-50.fea>

L

Lacombe, O., 2012. Do fault slip data inversions actually yield “paleostresses” that can be compared with contemporary stresses? A critical discussion. *Comptes Rendus Geosci.* 344, 159–173.

Lacombe, O., 2010. Calcite twins, a tool for tectonic studies in thrust belts and stable orogenic forelands. *Oil Gas Sci. Technol. Revue d'IFP Energ. Nouv.* 65, 809–838.

Lacombe, O., Angelier, J., Laurent, Ph., Bergerat, F., Tournéret, Ch., 1990. Joint analyses of calcite twins and fault slips as a key for deciphering polyphase tectonics: Burgundy as a case study. *Tectonophysics, Paleomagnetic Constraints on Crustal Motions* 182, 279–300. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(90\)90168-8](https://doi.org/10.1016/0040-1951(90)90168-8)

Lacombe, O., Mouthereau, F., 1999. Qu'est-ce que le front des orogènes? L'exemple de l'orogène pyrénéen. *Comptes Rendus Académie Sci.-Ser. IIA-Earth Planet. Sci.* 329, 889–896.

Bibliographie

Lacombe, O., Obert, D., 2000. Héritage structural et déformation de couverture: plissement et fracturation tertiaires dans l'Ouest du bassin de Paris. *Comptes Rendus Académie Sci. -Ser. IIA-Earth Planet. Sci.* 330, 793–798.

Lagabrielle, Y., Asti, R., Duretz, T., Clerc, C., Fourcade, S., Teixell, A., Labaume, P., Corre, B., Saspiturry, N., 2020. A review of cretaceous smooth-slopes extensional basins along the Iberia-Eurasia plate boundary: How pre-rift salt controls the modes of continental rifting and mantle exhumation. *Earth -Sci. Rev.* 201, 103071.

Lagabrielle, Y., Bodinier, J.-L., 2008. Submarine reworking of exhumed subcontinental mantle rocks: field evidence from the Lherz peridotites, French Pyrenees. *Terra Nova* 20, 11–21.

Lagabrielle, Y., Labaume, P., de Saint Blanquat, M., 2010. Mantle exhumation, crustal denudation, and gravity tectonics during Cretaceous rifting in the Pyrenean realm (SW Europe): Insights from the geological setting of the lherzolite bodies. *Tectonics* 29.

Langhi, L., Ciftci, N.B., Borel, G.D., 2011. Impact of lithospheric flexure on the evolution of shallow faults in the Timor foreland system. *Mar. Geol.* 284, 40–54.

Large, R.R., McGoldrick, P.J., 1998. Lithogeochemical halos and geochemical vectors to stratiform sediment hosted Zn–Pb–Ag deposits, 1. Lady Loretta Deposit, Queensland. *Journal of Geochemical Exploration* 63, 37–56. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(98\)00013-2](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(98)00013-2)

Launay, L. (1913). *Traité de métallogénie - Gîtes minéraux et métallifères : gisements, recherche, production des minéraux utiles et minerais, description des principales mines*. Librairie polytechnique Béranger, Paris.

Laurent, D., Lopez, M., Chauvet, A., Sauvage, A.C., Buatier, M., Spangenberg, J.E., 2017. Sedimentary fluids/fault interaction during syn-rift burial of the Lodève Permian Basin (Hérault, France): An example of seismic-valve mechanism in active extensional faults. *Mar. Pet. Geol.* 88, 303–328. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.08.021>

Laurent, D., Lopez, M., Combes, P.-J., Guerrot, C., Spangenberg, J.E., Gaucher, E.C., 2020. Synsedimentary to early diagenetic rejuvenation of barite-sulfides ore deposits: Example of the Triassic intrakarstic mineralization in the Lodève basin (France). *Mar. Pet. Geol.* 119, 104464. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2020.104464>

Lawrence, S.R., Cornford, C., 1995. Basin geofluids. *Basin Res.* 7, 1–7. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2117.1995.tb00090.x>

Bibliographie

Le Corre, C., Auvray, B., Ballèvre, M., Robardet, M., 1991. Le Massif armoricain/The Armorican Massif. *Sci. Géologiques Bull. Mém.* 44, 31–103.

Le Hébel, F.L., Fourcade, S., Boiron, M.-C., Cathelineau, M., Capdevila, R., Gapais, D., 2007. Fluid history during deep burial and exhumation of oil-bearing volcanics, Hercynian Belt of southern Brittany, France. *Am. J. Sci.* 307, 1096–1125. <https://doi.org/10.2475/09.2007.03>

Leach, D., Macquar, J.-C., Lagneau, V., Leventhal, J., Emsbo, P., Premo, W., 2006. Precipitation of lead–zinc ores in the Mississippi Valley-type deposit at Trèves, Cévennes region of southern France. *Geofluids* 6, 24–44. <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., Walters, S., 2005. Sediment-hosted lead-zinc deposits: A global perspective 561–608. <https://doi.org/10.5382/AV100.18>

Leach, D.L., Taylor, R.D., Fey, D.L., Diehl, S.F., Saltus, R.W., 2010. A deposit model for Mississippi Valley-type lead-zinc ores. Chapter A of mineral deposit models for resource assessment. USGS, Washington.

Ledru, P., Lardeaux, J.-M., Santallier, D., Autran, A., Quenardel, J.M., Floc’h, J.P., Lerouge, G., Maillet, N., Marchand, J., Ploquin, A., 1989. Où sont les nappes dans le Massif Central français? *Bull. Société Géologique Fr.* 605–618.

Leffondré, P., Déverchère, J., Medaouri, M., Klingelhofer, F., Graindorge, D., Arab, M., 2021. Ongoing Inversion of a Passive Margin: Spatial Variability of Strain Markers Along the Algerian Margin and Basin (Mediterranean Sea) and Seismotectonic Implications. *Frontiers in Earth Science* 9.

Lefort, J.P., Poulpiquet, J., 1990. Correlations entre les profils de sismique réflexion profonde ECORS-Gascogne et ECORS-Nord de la France au travers de la suture sud armoricaine. *Bulletin de la Société Géologique de France VI*, 321–330. <https://doi.org/10.2113/gssgfbull.VI.2.321>

Legendre, C., Briand, B., Thierry, J., Le Bret, P., Joly, A., Bertin, C., Coint, N., Cotton, J., Guillou, H., 2009. Notice explicative, Carte géol. France (1/50000), feuille Saint-Geniez-d’Olt (861) 192.

Lemoine, M., Bas, T., Arnaud-Vanneau, A., Arnaud, H., Dumont, T., Gidon, M., Bourbon, M., de Graciansky, P.-C., Rudkiewicz, J.-L., Megard-Galli, J., 1986. The continental margin of the Mesozoic Tethys in the Western Alps. *Mar. Pet. Geol.* 3, 179–199.

Lenoir, L., 2022. Interactions fluide-roche à l’origine des gisements à F-Ba à l’interface socle-couverture sédimentaire du sud-est du Bassin de Paris (Thèse). Université Paris-Saclay.

Bibliographie

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

Léost, I., Renac, C., Ramboz, C., Bril, H., 1999. Circulations hydrothermales diachrones et régimes de pression contrastés sur la marge ardechoise de part et d'autre de la faille d'Uzer (forages de Balazuc et Morte Merie); mise en évidence par l'étude des inclusions fluides dans leur contexte pétrostructural. *Bull. Société Géologique Fr.* 170, 379–390.

Lindgren, W., 1933. *Mineral deposits*, 4^{ème} édition. McGraw-Hill, New York.

Loungnon, J., Duthou, J.L., Lasserre, M., 1974. Les gisements plombo-zincifères du seuil du Poitou et de sa bordure limousine. BRGM, Orléans .

Luo, K., Zhou, J.-X., Huang, Z.-L., Caulfield, J., Zhao, J.-X., Feng, Y.-X., Ouyang, H., 2020. New insights into the evolution of Mississippi Valley-Type hydrothermal system: A case study of the Wusihe Pb-Zn deposit, South China, using quartz in-situ trace elements and sulfides in situ S-Pb isotopes. *American Mineralogist* 105, 35–51. <https://doi.org/10.2138/am-2020-7021>

M

Machel, H.G., 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings — old and new insights. *Sediment. Geol.* 140, 143–175. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(00\)00176-7](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(00)00176-7)

Manatschal, G., Lavier, L., Chenin, P., 2015. The role of inheritance in structuring hyperextended rift systems: Some considerations based on observations and numerical modeling. *Gondwana Res.* 27, 140–164. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2014.08.006>

Maneta, V., Baker, D.R., 2019. The potential of lithium in alkali feldspars, quartz, and muscovite as a geochemical indicator in the exploration for lithium-rich granitic pegmatites: A case study from the spodumene-rich Moblan pegmatite, Quebec, Canada. *Journal of Geochemical Exploration* 205, 106336. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.106336>

Mann, N., 2023. Qu'est-ce que le «Critical raw materials act», le plan de l'Union européenne pour sécuriser ses approvisionnements en métaux? *L'Usine Nouvelle*, 13 Mars 2023.

Mathieu, L., 2018. Quantifying Hydrothermal Alteration: A Review of Methods. *Geosciences* 8, 245. <https://doi.org/10.3390/geosciences8070245>

Matte, P., 1986. Tectonics and plate tectonics model for the Variscan belt of Europe. *Tectonophysics* 126, 329–374. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(86\)90237-4](https://doi.org/10.1016/0040-1951(86)90237-4)

Bibliographie

- Matte, P., 2001. The Variscan collage and orogeny (480–290 Ma) and the tectonic definition of the Armorica microplate: a review. *Terra Nova* 13, 122–128. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3121.2001.00327.x>
- McDonough, W.F., Sun, S. -s., 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology, Chemical Evolution of the Mantle* 120, 223–253. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)
- McIntosh, J.C., Ferguson, G., 2021. Deep Meteoric Water Circulation in Earth's Crust. *Geophysical Research Letters* 48, e2020GL090461. <https://doi.org/10.1029/2020GL090461>
- McKenzie, D.P., Parker, R.L., 1967. The North Pacific: an example of tectonics on a sphere. *Nature* 216, 1276–1280.
- McNutt, R.H., Frape, S.K., Fritz, P., Jones, M.G., MacDonald, I.M., 1990. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of Canadian Shield brines and fracture minerals with applications to groundwater mixing, fracture history, and geochronology. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 205–215.
- Mégnyen, C., Mégnyen, F., Debrand-Passard, S., 1980. *Synthèse géologique du bassin de Paris*. BRGM, Orléans.
- Mennessier, G., Collomb, P., 1986. Notice explicative, Carte géol. France (1/50000), feuille St-Beauzély (909). BRGM, Orléans.
- Mercadier, J., Cuney, M., Cathelineau, M., Lacorde, M., 2011. U redox fronts and kaolinisation in basement-hosted unconformity-related U ores of the Athabasca Basin (Canada): late U remobilisation by meteoric fluids. *Miner Deposita* 46, 105–135. <https://doi.org/10.1007/s00126-010-0314-7>
- Missenard, Y., Parizot, O., Barbarand, J., 2017. Age of the Fontainebleau sandstones: a tectonic point of view. *Bull. Soc. Geol. Fr.* 188.
- Monnier, L., Lach, P., Salvi, S., Melleton, J., Bailly, L., Béziat, D., Monnier, Y., Gouy, S., 2018. Quartz trace-element composition by LA-ICP-MS as proxy for granite differentiation, hydrothermal episodes, and related mineralization: The Beauvoir Granite (Echassières district), France. *Lithos* 320–321, 355–377. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.09.024>
- Monnier, L., Salvi, S., Pochon, A., Melleton, J., Béziat, D., Lach, P., Bailly, L., 2021. Antimony in quartz as a vector to mineralization: A statistical approach from five Variscan Sb occurrences (France). *Journal of Geochemical Exploration* 221, 106705. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106705>
- Mourgues, R., 2003. *Suppressions de fluide et décollements. Modélisations analogique et numérique*. Thèse, Université Rennes 1.

Bibliographie

Mouthereau, F., Filleaudeau, P.-Y., Vacherat, A., Pik, R., Lacombe, O., Fellin, M.G., Castelltort, S., Christophoul, F., Masini, E., 2014. Placing limits to shortening evolution in the Pyrenees: Role of margin architecture and implications for the Iberia/Europe convergence. *Tectonics* 33, 2283–2314.

Muchez, P., Heijlen, W., Banks, D., Blundell, D., Boni, M., Grandia, F., 2005. 7: Extensional tectonics and the timing and formation of basin-hosted deposits in Europe. *Ore Geol. Rev., Special Issue on Geodynamics and Ore Deposit Evolution in Europe* 27, 241–267. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2005.07.013>

Munoz, M., Baron, S., Boucher, A., Béziat, D., Salvi, S., 2016. Mesozoic vein-type Pb–Zn mineralization in the Pyrenees: Lead isotopic and fluid inclusion evidence from the Les Argentières and Lacore deposits. *Comptes Rendus Geosci.* 348, 322–332.

Munoz, M., Boyce, A.J., Courjault-Rade, P., Fallick, A.E., Tollon, F., 1994. Multi-stage fluid incursion in the Palaeozoic basement-hosted Saint-Salvy ore deposit (NW Montagne Noire, southern France). *Appl. Geochem.* 9, 609–626.

Munoz, M., Boyce, A.J., Courjault-Rade, P., Fallick, A., Tollon, F., 1997. Le filon (Zn, F) de Peyrebrune (SW Massif Central, France): caractérisation géochimique des fluides au cours du Mésozoïque à la bordure orientale du bassin d'Aquitaine. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* 324, 899–906. [https://doi.org/10.1016/S1251-8050\(97\)82503-7](https://doi.org/10.1016/S1251-8050(97)82503-7)

Munoz, M., Boyce, A.J., Courjault-Rade, P., Fallick, A.E., 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. *Appl. Geochem.* 14, 447–458.

Munoz, M., Premo, W.R., Courjault-Radé, P., 2005. Sm–Nd dating of fluorite from the worldclass Montroc fluorite deposit, southern Massif Central, France. *Miner. Deposita* 39, 970–975. <https://doi.org/10.1007/s00126-004-0453-9>

N

Naden, J., Kiliyas, S.P., Leng, M.J., Cheliotis, I., Shepherd, T.J., 2003. Do fluid inclusions preserve $\delta^{18}\text{O}$ values of hydrothermal fluids in epithermal systems over geological time? Evidence from paleo- and modern geothermal systems, Milos island, Aegean Sea. *Chemical Geology* 197, 143–159. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00289-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00289-9)

Navabpour, P., Malz, A., Kley, J., Siegburg, M., Kasch, N., Ustaszewski, K., 2017. Intraplate brittle deformation and states of paleostress constrained by fault kinematics in the central German platform. *Tectonophysics* 694, 146–163.

Bibliographie

Ni, P., Li, S.-N., Bao, T., Zheng, W.-Y., Wang, G.-G., Xiang, H.-L., Chi, Z., Pan, J.-Y., Huang, B., Ding, J.-Y., Dai, B.-Z., 2018. Mapping of fluid, alteration and soil geochemical anomaly as a guide to regional mineral exploration for the Dehua gold orefield of Fujian Province, SE China. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 19, 74–90. <https://doi.org/10.1144/geochem2017-062>

Niquet, V., 2011. La Chine et l'arme des terres rares. *Revue internationale et stratégique* 84, 105–113. <https://doi.org/10.3917/ris.084.0105>

O

Ohmoto, H., 1986. Stable isotope geochemistry of ore deposits. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 16, 491–559.

Ohmoto, H., Lasaga, A.C., 1982. Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 1727–1745.

Oliver, N.H., McLellan, J.G., Hobbs, B.E., Cleverly, J.S., Ord, A., Feltrin, L., 2006. Numerical models of extensional deformation, heat transfer, and fluid flow across basement-cover interfaces during basin-related mineralization. *Economic Geology* 101, 1–31.

Ono, S., Shanks III, W.C., Rouxel, O.J., Rumble, D., 2007. S-33 constraints on the seawater sulfate contribution in modern seafloor hydrothermal vent sulfides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 1170–1182.

Ortiz, A., Guillocheau, F., Lasseur, E., Briais, J., Robin, C., Serrano, O., Fillon, C., 2020. Sediment routing system and sink preservation during the post-orogenic evolution of a retro-foreland basin: The case example of the North Pyrenean (Aquitaine, Bay of Biscay) Basins. *Mar. Pet. Geol.* 112, 104085. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.104085>

P

Paradis, S., Hannigan, P., Dewing, K., 2007. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits. Mineral deposits of Canada: A synthesis of major deposit-types, district metallogeny, the evolution of geological provinces, and exploration methods: Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division, Special Publication 5, 185–203.

Parizot, O., Missenard, Y., Vergely, P., Haurine, F., Noret, A., Delpech, G., Barbarand, J., Sarda, P., 2020. Tectonic Record of Deformation in Intraplate Domains: Case Study of Far-Field Deformation in the Grands Causses Area, France. *Geofluids* 2020, e7598137. <https://doi.org/10.1155/2020/7598137>

Parrish, R.R., Parrish, C.M., Lasalle, S., 2018. Vein calcite dating reveals Pyrenean orogen as cause of Paleogene deformation in southern England. *J. Geol. Soc.* 175, 425–442.

Bibliographie

Paton, C., Hellstrom, J., Paul, B., Woodhead, J., Hergt, J., 2011. Lolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data. *J. Anal. At. Spectrom.* 26, 2508–2518. <https://doi.org/10.1039/C1JA10172B>

Peacock, D.C.P., Nixon, C.W., Rotevatn, A., Sanderson, D.J., Zuluaga, L.F., 2016. Glossary of fault and other fracture networks. *J. Struct. Geol.* 92, 12–29.

Pearce, N.J.G., Perkins, W.T., Westgate, J.A., Gorton, M.P., Jackson, S.E., Neal, C.R., 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 Newsletter* 21, 115–144. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1997.tb00538.x>

Pochon, A., Gapais, D., Gloaguen, E., Gumiaux, C., Branquet, Y., Cagnard, F., Martelet, G., 2016. Antimony deposits in the Variscan Armorican belt, a link with mafic intrusives? *Terra Nova* 28, 138–145. <https://doi.org/10.1111/ter.12201>

Pollard, D.D., Aydin, A., 1988. Progress in understanding jointing over the past century. *Geol. Soc. Am. Bull.* 100, 1181–1204.

Pouech, J., Amiot, R., Lécuyer, C., Mazin, J.-M., Martineau, F., Fourel, F., 2014. Oxygen isotope composition of vertebrate phosphates from Cherves-de-Cognac (Berriasian, France): Environmental and ecological significance. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 410, 290–299. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2014.05.036>

Pour, B.A., Hashim, M., Marghany, M., 2011. Using spectral mapping techniques on short wave infrared bands of ASTER remote sensing data for alteration mineral mapping in SE Iran. *Int. J. Phys. Sci* 6, 917–929.

Q

Qiao, X., Li, W., Zhang, L., Zhang, F., Zhu, X., Xia, X., 2022. Textural, fluid inclusion, and in-situ oxygen isotope studies of quartz: Constraints on vein formation, disequilibrium fractionation, and gold precipitation at the Bilihe gold deposit, Inner Mongolia, China. *American Mineralogist* 107, 517–531. <https://doi.org/10.2138/am-2021-7823>

Quesnel, B., Boiron, M.-C., Cathelineau, M., Truche, L., Rigaudier, T., Bardoux, G., Agrinier, P., de Saint Blanquat, M., Masini, E., Gaucher, E.C., 2019. Nature and origin of mineralizing fluids in hyperextensional systems: The case of cretaceous Mg metasomatism in the Pyrenees. *Geofluids* 2019.

Bibliographie

R

Raimondo, T., Clark, C., Hand, M., Cliff, J., Anczkiewicz, R., 2013. A simple mechanism for mid-crustal shear zones to record surface-derived fluid signatures. *Geology* 41, 711–714.

Ramboz, C., Charef, A., 1988. Temperature, pressure, burial history, and paleohydrology of the Les Malines, Pb-Zn deposit; reconstruction from aqueous inclusions in barite. *Econ. Geol.* 83, 784–800.

Ridley, J., 1993. The relations between mean rock stress and fluid flow in the crust: With reference to vein- and lode-style gold deposits. *Ore Geology Reviews, Structural Setting and Controls on Mineral Deposits* 8, 23–37. [https://doi.org/10.1016/0169-1368\(93\)90026-U](https://doi.org/10.1016/0169-1368(93)90026-U)

Rhodes, D., Lantos, E.A., Lantos, J.A., Webb, R.J., Owens, D.C., 1984. Pine Point orebodies and their relationship to the stratigraphy, structure, dolomitization, and karstification of the Middle Devonian barrier complex. *Econ. Geol.* 79, 991–1055. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.79.5.991>

Roberts, N.M.W., Holdsworth, R.E., 2022. Timescales of faulting through calcite geochronology: A review. *Journal of Structural Geology* 158, 104578. <https://doi.org/10.1016/j.jsg.2022.104578>

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, *Geochem. Geophys. Geosy.*, 18, 2807–2814, <https://doi.org/10.1002/2016gc006784>

Rocher, M., Lacombe, O., Angelier, J., Defontaine, B., Verdier, F., 2000. Cenozoic folding and faulting in the south Aquitaine Basin (France): insights from combined structural and paleostress analyses. *J. Struct. Geol.* 22, 627–645. [https://doi.org/10.1016/S0191-8141\(99\)00181-9](https://doi.org/10.1016/S0191-8141(99)00181-9)

Roig, J.-Y., Alabouvette, B., Collomb, P., Bogdanoff, S., Guérange-Lozes, J., Genna, A., Couture, J.-P., Monchoux, P., Cizak, R., 2002. Notice explicative, Carte géol. France (1/50000), feuille Decazeville (859). BRGM, Orléans.

Rollinson, H., Pease, V., 2021. Using Trace Element Data, dans *Using Geochemical Data: To Understand Geological Processes*. Cambridge University Press, Cambridge.

Roscher, M., Schneider, J.W., 2006. Permo-Carboniferous climate: Early Pennsylvanian to Late Permian climate development of central Europe in a regional and global context. Geological Society, London, Special Publications 265, 95–136. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2006.265.01.05>

Rottier, B., Casanova, V., 2021. Trace element composition of quartz from porphyry systems: a tracer of the mineralizing fluid evolution. *Miner Deposita* 56, 843–862. <https://doi.org/10.1007/s00126-020-01009-0>

Bibliographie

Roure, F., Choukroune, P., Berastegui, X., Munoz, J.A., Villien, A., Matheron, P., Bareyt, M., Seguret, M., Camara, P., Deramond, J., 1989. ECORS deep seismic data and balanced cross sections: Geometric constraints on the evolution of the Pyrenees. *Tectonics* 8, 41–50.

Roure, F., Swennen, R., Schneider, F., Faure, J.L., Ferket, H., Guilhaumou, N., Osadetz, K., Robion, P., Vandeginste, V., 2005. Incidence and Importance of Tectonics and Natural Fluid Migration on Reservoir Evolution in Foreland Fold-And-Thrust Belts. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* 60, 67–106. <https://doi.org/10.2516/ogst:2005006>

Rusk, B., 2012. Cathodoluminescent Textures and Trace Elements in Hydrothermal Quartz, in: Götze, J., Möckel, R. (Eds.), *Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics*, Springer Geology. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 307–329. https://doi.org/10.1007/978-3-642-22161-3_14

Rusk, B.G., Lowers, H.A., Reed, M.H., 2008. Trace elements in hydrothermal quartz: Relationships to cathodoluminescent textures and insights into vein formation. *Geology* 36, 547–550. <https://doi.org/10.1130/G24580A.1>

S

Sabins, F.F., 1999. Remote sensing for mineral exploration. *Ore Geology Reviews* 14, 157–183. [https://doi.org/10.1016/S0169-1368\(99\)00007-4](https://doi.org/10.1016/S0169-1368(99)00007-4)

Sabouraud, C.H., Macquar, J.-C., Rouvier, H., 1980. Les inclusions fluides, témoins et faux-témoins des conditions de dépôt. Quelques exemples pris dans les minéralisations de Pb, Zn, Ba, F du sud du Massif Central Français. *Miner. Deposita* 15, 211–230.

Salardon, R., Carpentier, C., Bellahsen, N., Pironon, J., France-Lanord, C., 2017. Interactions between tectonics and fluid circulations in an inverted hyper-extended basin: Example of mesozoic carbonate rocks of the western North Pyrenean Zone (Chaînons Béarnais, France). *Marine and Petroleum Geology* 80, 563–586.

Sánchez, V., Cardellach, E., Corbella, M., Vindel, E., Martín-Crespo, T., Boyce, A.J., 2010. 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* 37, 87–100. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2009.12.001>

Sánchez, V., Vindel, E., Martín-Crespo, T., Corbella, M., Cardellach, E., Banks, D., 2009. Sources and composition of fluids associated with fluorite deposits of Asturias (N Spain). *Geofluids* 9, 338–355.

Sanderson, D.J., Nixon, C.W., 2015. The use of topology in fracture network characterization. *J. Struct. Geol.* 72, 55–66. <https://doi.org/10.1016/j.jsg.2015.01.005>

Bibliographie

Schrön, W., Schmädicke, E., Thomas, R., Schmidt, W., 1988. Geochemische Untersuchungen an Pegmatitquarzen. *Zeitschrift für geologische Wissenschaften* 16, 229–244.

Schwinn, G., Wagner, T., Baatarsogt, B., 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* 70, 965–982. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.10.022>

Seal, R.R., II, 2006. Sulfur Isotope Geochemistry of Sulfide Minerals. *Rev. Mineral. Geochem.* 61, 633–677. <https://doi.org/10.2138/rmg.2006.61.12>

Sengar, V.K., Venkatesh, A.S., Champati ray, P.K., Sahoo, P.R., Khan, I., Chattoraj, S.L., 2020. Spaceborne mapping of hydrothermal alteration zones associated with the Mundiawas-Khera copper deposit, Rajasthan, India, using SWIR bands of ASTER: Implications for exploration targeting. *Ore Geology Reviews* 118, 103327. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103327>

Seward, T.M., Williams-Jones, A.E., Migdisov, A.A., 2014. 13.2—The chemistry of metal transport and deposition by ore-forming hydrothermal fluids. *Treatise on geochemistry* 29–57.

Seymour, N.M., Stockli, D.F., Beltrando, M., Smye, A.J., 2016. Tracing the thermal evolution of the Corsican lower crust during Tethyan rifting. *Tectonics* 35, 2439–2466.

Shelton, K.L., Rye, D.M., 1982. Sulfur isotopic compositions of ores from Mines Gaspé, Quebec: an example of sulfate-sulfide isotopic disequilibria in ore-forming fluids with applications to other porphyry-type deposits. *Econ. Geol.* 77, 1688–1709.

Sheppard, S.M.F., 1986. Chapter 6. Characterization and isotopic variations in natural waters. In: *Stables isotopes in high temperature geological processes*. De Gruyter, pp. 165–184. <https://doi.org/10.1515/9781501508936-011>

Simon-Coinçon, R., Thiry, M., Schmitt, J.-M., 1997. Variety and relationships of weathering features along the early Tertiary palaeosurface in the southwestern French Massif Central and the nearby Aquitaine Basin. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 129, 51–79. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(96\)00122-8](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(96)00122-8)

Sizaret, S., 2002. *Genèse du Système Hydrothermal à Fluorine-Barytine-Fer de Chaillac, (Indre, France), (Thèse)*. Université d'Orléans.

Sizaret, S., Marcoux, E., Boyce, A., Jebrak, M., Stevenson, R., 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). *Bull. Soc. Geol. Fr.* 180, 83–94.

Bibliographie

Sizaret, S., Marcoux, E., Jébrak, M., Touray, J.C., 2004. The Rossignol Fluorite Vein, Chaillac, France: Multiphase Hydrothermal Activity and Intravein Sedimentation. *Econ. Geol.* 99, 1107–1122. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.99.6.1107>

Stampfli, G.M., Borel, G.D., 2002. A plate tectonic model for the Paleozoic and Mesozoic constrained by dynamic plate boundaries and restored synthetic oceanic isochrons. *Earth Planet. Sci. Lett.* 196, 17–33.

Staude, S., Bons, P.D., Markl, G., 2009. Hydrothermal vein formation by extension-driven dewatering of the middle crust: An example from SW Germany. *Earth and Planetary Science Letters* 286, 387–395. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.07.012>

Strzeczynski, P., Dominguez, S., Boudiaf, A., Déverchère, J., 2021. Tectonic Inversion and Geomorphic Evolution of the Algerian Margin Since Messinian Times: Insights From New Onshore/Offshore Analog Modeling Experiments. *Tectonics* 40, e2020TC006369. <https://doi.org/10.1029/2020TC006369>

Strzeczynski, P., Lenoir, L., Bessin, P., 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). *Bull. Société Géologique Fr.* 191, 38. <https://doi.org/10.1051/bsgf/2020025>

Sverjensky, D.A., 1981. The origin of a mississippi valley-type deposit in the Viburnum Trend, Southeast Missouri. *Econ. Geol.* 76, 1848–1872. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.76.7.1848>

Sverjensky, D.A., 1986. Genesis of Mississippi Valley-type lead-zinc desposits. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 14, 177–199.

Szymanski, E., Stockli, D.F., Johnson, P.R., Hager, C., 2016. Thermochronometric evidence for diffuse extension and two-phase rifting within the Central Arabian Margin of the Red Sea Rift. *Tectonics* 35, 2863–2895.

T

Tanner, D., Henley, R.W., Mavrogenes, J.A., Holden, P., 2013. Combining in situ isotopic, trace element and textural analyses of quartz from four magmatic-hydrothermal ore deposits. *Contrib Mineral Petrol* 166, 1119–1142. <https://doi.org/10.1007/s00410-013-0912-3>

Tanner, D., Henley, R.W., Mavrogenes, J.A., Holden, P., Mernagh, T.P., 2015. Silica hydrate preserved with $\delta^{18}\text{O}$ -rich quartz in high-temperature hydrothermal quartz in the high sulfidation copper-gold deposit at El Indio, Chile. *Chemical Geology* 391, 90–99.

Tartèse, R., Boulvais, P., Poujol, M., Chevalier, T., Paquette, J.-L., Ireland, T.R., Deloule, E., 2012. Mylonites of the South Armorican Shear Zone: Insights for crustal-scale fluid flow and water–rock

Bibliographie

interaction processes. *Journal of Geodynamics, Geodynamics and Orogenesis* 56–57, 86–107.
<https://doi.org/10.1016/j.jog.2011.05.003>

Tavani, S., Storti, F., Lacombe, O., Corradetti, A., Muñoz, J.A., Mazzoli, S., 2015. A review of deformation pattern templates in foreland basin systems and fold-and-thrust belts: Implications for the state of stress in the frontal regions of thrust wedges. *Earth-Sci. Rev.* 141, 82–104.

Taylor, H.P., 1974. The Application of Oxygen and Hydrogen Isotope Studies to Problems of Hydrothermal Alteration and Ore Deposition. *Economic Geology* 69, 843–883.
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.69.6.843>

Ters, M., Gabilly, J., 1986. Carte géol. France (1/50000), feuille Les Sables d'Olonne-Longeville (584). BRGM, Orléans.

Thiry, M., Quesnel, F., Yans, J., Wyns, R., Vergari, A., Theveniaut, H., Simon-Coinçon, R., Ricordel, C., Moreau, M.-G., Giot, D., Dupuis, C., Bruxelles, L., Barbarand, J., Baele, J.-M., 2006. Continental France and Belgium during the early Cretaceous: paleoweatherings and paleolandforms. *Bulletin de la Société Géologique de France* 177, 155–175. <https://doi.org/10.2113/gssgfbull.177.3.155>

Thomas, G., Permanyer, A., Delfaud, J., Biteau, J.-J., Lagarigue, J.-L., Le Marrec, A., 1996. Geometrie des depots de la formation de Lons (Kimmeridgien, bassin d'Aquitaine); interpretation structurale. *Bulletin de la Societe Geologique de France* 167, 627–636.

Tugend, J., Manatschal, G., Kuszniir, N.J., 2015. Spatial and temporal evolution of hyperextended rift systems: Implication for the nature, kinematics, and timing of the Iberian-European plate boundary. *Geology* 43, 15–18. <https://doi.org/10.1130/G36072.1>

Tugend, J., Manatschal, G., Kuszniir, N.J., Masini, E., Mohn, G., Thinon, I., 2014. Formation and deformation of hyperextended rift systems: Insights from rift domain mapping in the Bay of Biscay-Pyrenees. *Tectonics* 33, 1239–1276.

Turcotte, D.L., Schubert, G., 2002. *Geodynamics*, 2^{ème} édition. Cambridge University Press, Cambridge.
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511807442>

Turner, J.P., Williams, G.A., 2004. Sedimentary basin inversion and intra-plate shortening. *Earth-Sci. Rev.* 65, 277–304.

Turrillot, P., Augier, R., Monié, P., Faure, M., 2011. Late orogenic exhumation of the Variscan high-grade units (South Armorican Domain, western France), combined structural and ⁴⁰Ar/³⁹Ar constraints. *Tectonics* 30. <https://doi.org/10.1029/2010TC002788>

Bibliographie

U

Uzkeda, H., Bulnes, M., Poblet, J., García-Ramos, J.C., Piñuela, L., 2016. Jurassic extension and Cenozoic inversion tectonics in the Asturian Basin, NW Iberian Peninsula: 3D structural model and kinematic evolution. *Journal of Structural Geology* 90, 157–176. <https://doi.org/10.1016/j.jsg.2016.08.003>

V

Valenza, K., Moritz, R., Mouttaqi, A., Fontignie, D., Sharp, Z., 2000. Vein and karst barite deposits in the western Jebilet of Morocco: fluid inclusion and isotope (S, O, Sr) evidence for regional fluid mixing related to Central Atlantic rifting. *Econ. Geol.* 95, 587–606.

Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G.A.F., Diener, A., Ebner, S., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O.G., Strauss, H., 1999. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology* 161, 59–88. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00081-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00081-9)

Vergés, J., Fernández, M., Martínez, A., 2002. The Pyrenean orogen: pre-, syn-, and post-collisional evolution. *J. Virtual Explor.* 8, 55–74.

Vergés, J., Millán, H., Roca, E., Muñoz, J.A., Marzo, M., Cirés, J., Den Bezemer, T., Zoetemeijer, R., Cloetingh, S., 1995. Eastern Pyrenees and related foreland basins: pre-, syn- and post-collisional crustal-scale cross-sections. *Mar. Pet. Geol.* 12, 903–915.

Vermeesch, P., 2018. IsoplotR: A free and open toolbox for geochronology. *Geosci. Front.* 9, 1479–1493. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.04.001>

Virgo, S., Abe, S., Urai, J.L., 2014. The evolution of crack seal vein and fracture networks in an evolving stress field: Insights from Discrete Element Models of fracture sealing. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 119, 8708–8727. <https://doi.org/10.1002/2014JB011520>

W

Walter, B.F., Burisch, M., Fusswinkel, T., Marks, M.A., Steele-MacInnis, M., Wälle, M., Apukhtina, O.B., Markl, G., 2018a. Multi-reservoir fluid mixing processes in rift-related hydrothermal veins, Schwarzwald, SW-Germany. *J. Geochem. Explor.* 186, 158–186.

Walter, B.F., Gerdes, A., Kleinhanns, I.C., Dunkl, I., von Eynatten, H., Kreissl, S., 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* 240, 11–42. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.08.012>

Bibliographie

Walter, B.F., Kortenbruck, P., Scharrer, M., Zeitvogel, C., Wälle, M., Mertz-Kraus, R., Markl, G., 2019. Chemical evolution of ore-forming brines – Basement leaching, metal provenance, and the redox link between barren and ore-bearing hydrothermal veins. A case study from the Schwarzwald mining district in SW-Germany. *Chem. Geol.* 506, 126–148. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.12.038>

Wang, Y., Qiu, K.-F., Müller, A., Hou, Z.-L., Zhu, Z.-H., Yu, H.-C., 2021. Machine Learning Prediction of Quartz Forming-Environments. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 126, e2021JB021925. <https://doi.org/10.1029/2021JB021925>

Wark, D.A., Watson, E.B., 2006. TitaniQ: a titanium-in-quartz geothermometer. *Contrib Mineral Petrol* 152, 743–754. <https://doi.org/10.1007/s00410-006-0132-1>

Wassenaar, L. i., Terzer-Wassmuth, S., Douence, C., Araguas-Araguas, L., Aggarwal, P. k., Coplen, T. b., 2018. Seeking excellence: An evaluation of 235 international laboratories conducting water isotope analyses by isotope-ratio and laser-absorption spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 32, 393–406. <https://doi.org/10.1002/rcm.8052>

Weil, J.A., 1984. A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz. *Phys Chem Minerals* 10, 149–165. <https://doi.org/10.1007/BF00311472>

Wilkinson, J.J., 2001. Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits. *Lithos* 55, 229–272. [https://doi.org/10.1016/S0024-4937\(00\)00047-5](https://doi.org/10.1016/S0024-4937(00)00047-5)

Williams, R., Fagereng, Å., 2022. The Role of Quartz Cementation in the Seismic Cycle: A Critical Review. *Reviews of Geophysics* 60. <https://doi.org/10.1029/2021RG000768>

Wood, S.A., Samson, I.M., 2006. The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium. *Ore Geology Reviews, Special Issue on Electronic Metals* 28, 57–102. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2003.06.002>

Wright, J.V., Haydon, R.C., McConachy, G.W., 1987. Sedimentary model for the giant Broken Hill Pb-Zn deposit, Australia. *Geology* 15, 598–602.

Y

Yardley, B.W.D., 2005. Metal Concentrations in Crustal Fluids and Their Relationship to Ore Formation. *Econ. Geol.* 100, 613–632. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.100.4.613>

Z

Zepf, V., Simmons, J., Reller, A., Ashfield, M., Rennie, C., 2014. *Materials critical to the energy industry*, 2^{ème} édition. BP Publications, Londres.

Bibliographie

Zheng, Y.-F., 1991. Sulphur isotopic fractionation between sulphate and sulphide in hydrothermal ore deposits: Disequilibrium vs equilibrium processes. *Terra Nova* 3, 510–516.

Zheng, Y.-F., 1993. Calculation of oxygen isotope fractionation in hydroxyl-bearing silicates. *Earth and Planetary Science Letters* 120, 247–263. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(93\)90243-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(93)90243-3)

Zheng, Y.-F., 2011. On the theoretical calculations of oxygen isotope fractionation factors for carbonate-water systems. *Geochemical Journal* 45, 341–354. <https://doi.org/10.2343/geochemj.1.0125>

Ziegler, P.A. (1990) *Geological Atlas of Western and Central Europe*. 2nd Edition, Shell Internationale Petroleum Mij. B.V. and Geological Society, London, 239 p.

Ziegler, P.A., Cloetingh, S., van Wees, J.-D., 1995. Dynamics of intra-plate compressional deformation: the Alpine foreland and other examples. *Tectonophysics* 252, 7–59.

Ziegler, P.A., Dèzes, P., 2005. Evolution of the lithosphere in the area of the Rhine Rift System. *Int J Earth Sci (Geol Rundsch)* 94, 594–614. <https://doi.org/10.1007/s00531-005-0474-3>

ANNEXES

Annexe 1 : Article 1 « Early, far-field and diffuse tectonics records in the North Aquitaine Basin (France) »

1. Imagerie par drone

- Baie de Cayola



- Sud-Est Mine des Sards



Annexes

- Anse de Saint-Nicolas ouest



- Anse de Saint-Nicolas est



Annexes

- Four à Chaux



2. Conditions analytiques et protocoles de la datation U-Pb sur calcite

Electronic Material 1. Operating conditions for calcite U-Pb dating

U-Pb apatite analyses	
Laboratory & Sample Preparation	
Laboratory name	GeOHeLiS Analytical Platform, Géosciences Rennes/OSUR, Univ. Rennes
Sample type/mineral	Thin sections / Calcite
Sample preparation	cathodoluminescence
Laser ablation system	
Make, Model & type	ESI NWR193UC, Excimer
Ablation cell	ESI NWR TwoVol2
Laser wavelength	193 nm
Pulse width	< 5 ns
Fluence	6J/cm ²
Repetition rate	10 Hz
Spot size	100 μm round spot
Sampling mode / pattern	Single spot
Carrier gas	100% He, Ar make-up gas and N ₂ (3 ml/mn) combined using in-house smoothing device
Background collection	15 seconds
Ablation duration	40-60 seconds
Wash-out delay	10 seconds
Cell carrier gas flow (He)	0.75 l/min
ICP-MS Instrument	
Make, Model & type	Agilent 7700x, Q-ICP-MS
Sample introduction	Via conventional tubing
RF power	1350W
Sampler, skimmer cones	Ni
Extraction lenses	X type
Make-up gas flow (Ar)	0.80 l/min
Detection system	Single collector secondary electron multiplier
Data acquisition protocol	Time-resolved analysis
Scanning mode	Peak hopping, one point per peak
Detector mode	Pulse counting, dead time correction applied, and analog mode when signal intensity > ~ 10 ⁶ cps
Masses measured	⁴³ Ca, ²⁰⁴ (Hg + Pb), ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb, ²³² Th, ²³⁸ U
Integration time per peak	10-30 ms
Sensitivity / Efficiency	28000 cps/ppm Pb (50 μm, 10Hz)
Dwell time per isotope	5-70 ms depending on the masses
Data Processing	
Calibration strategy	WC-1 calcite used as primary reference material. Different spots on the same material were used as secondary reference material (quality control)
Reference Material info	WC-1 (Roberts et al., 2017)
Data processing package used	lolyte v4 (Paton et al. 2011), VizualAge_UcomPbine (Chew et al. 2014)
Uncertainty propagation	Excess scatter uncertainty on RM is propagated on individual ratio measurement. Systematic uncertainty on RM is propagated to the sample age (Roberts et al., 2017). Propagation used quadratic addition (Horstwood et al., 2016).
Common Pb correction	No common Pb correction was applied
Quality control / Validation	WC-1: TW lower intercept age = 258.3 ± 6.3 Ma (N = 10; MSWD = 0.33)

- **Data acquisition and processing**

U-Pb analyses on calcite were performed at the Plateforme GeOHeLiS, Géosciences Rennes, the University of Rennes using an ESI NWR193UC Excimer laser coupled to an Agilent 7700x, Q-ICP-MS equipped with a dual pumping system to enhance sensitivity. Ablation spot diameters of 100 μm with a repetition rate of 10 Hz and a fluence of 6 J/cm² were used. WC-1 calcite (Roberts et al., 2017) was used as primary reference material. At the moment of analysis our laboratory did not have a secondary reference material and thus different spots on different parts of the WC-1 mount were used as secondary reference material. However, we subsequently get a piece of AUG-B6 (Pagel et al., 2018), and we used it over six different analytical sessions using the same protocol, getting for each session a date in accordance with the accepted value. Data for AUG-B6 are summarised in Fig 1.

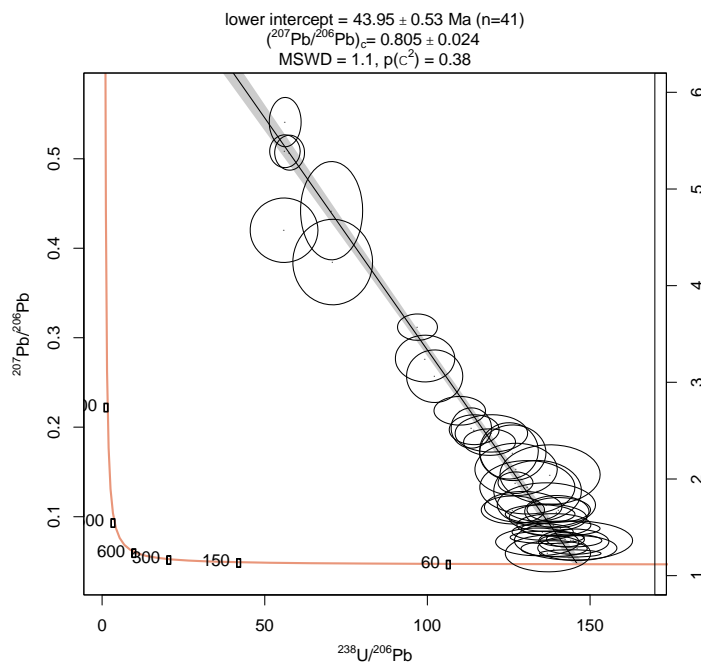


Figure 1: AUG-B6 secondary RM results for the six analytical session in which we used it at the GeOHeLiS platform. Each individual session yielded an age in accordance with the accepted value. Color code refers to the session number

The protocol we use in GeOHeLiS is slightly different than the one mostly used for calcite U-Pb dating. Instead of using a glass to normalise the Pb-Pb ratio we directly use the VizualAge_UComPbine DRS of Chew et al. (2014), implemented in Iolite (Paton et al., 2011) to normalize all the ratios. This DRS allows to correct variable common Pb composition in the primary RM using here the ²⁰⁷Pb. Excess scatter of primary RM is propagated by quadratic addition to measurement uncertainty for individual analyses. Systematic uncertainties, including decay constant, Common Pb composition (4.7%) and U ²³⁸/Pb²⁰⁶

(2.5%) composition of the primary RM are propagated to the age population. As shown in Fig.1 this protocol has proven to yield good dates on secondary reference material.

Chew, D.M., Petrus, J.A., Kamber, B.S., 2014. U–Pb LA–ICPMS dating using accessory mineral standards with variable common Pb. *Chem. Geol.* 363, 185–199. doi:10.1016/j.chemgeo.2013.11.006

Horstwood, M. S. A., Košler, J., Gehrels, G., Jackson, S. E., McLean, N. M., Paton, C., Pearson, N.J., Sircombe, K., Sylvester, P., Vermeesch, P., Bowring, J.F., Condon, D.J., Schoene, B. (2016). Community-Derived Standards for LA-ICP-MS U-(Th-)Pb Geochronology – Uncertainty Propagation, Age Interpretation and Data Reporting. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40(3), 311-332. doi: 10.1111/j.1751-908X.2016.00379.x

Paton, C., Hellstrom, J., Paul, B., Woodhead, J., Hergt, J., 2011. Lolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data. *J. Anal. At. Spectrom.* 26, 2508–2518. doi:10.1039/C1JA10172B

Pagel M., Bonifacie M., Schneider D.A., Gautheron C., Brigaud B., Calmels D., Cros A., Saint-Bezar B., Landrein P., Sutcliffe C., Davis D., Chaduteau C., 2018. Improving paleohydrological and diagenetic reconstructions in calcite veins and breccia of a sedimentary basin by combining $\Delta 47$ temperature, $\delta 18O_{water}$ and U-Pb age. *Chemical Geology*, Volume 481, Pages 1-17, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.12.026>.

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, *Geochem. Geophys. Geosy.*, 18, 2807–2814, <https://doi.org/10.1002/2016gc006784>

3. Données des datations U-Pb sur calcite

GeOHeLiS Platform, Université Rennes 1			Data for Tera-Wasserburg plot					Data for Wetherill plot				
Identifiant	206Pb	Approx. Uppm	238U/206Pb	2se%	207Pb/206Pb	2se%	Rho	207Pb/235U	2se%	206Pb/238U	2se%	Rho
WC_1_Control	8748	3,91	21,16	8,1	0,17215	3,6	0,17	1,12	8,8	0,047	8,1	0,07
WC_1_Control	2653	1,31	19,54	8,4	0,23260	5,0	0,37	1,63	9,2	0,051	8,4	0,17
WC_1_Control	7517	6,40	22,45	8,3	0,13736	6,4	-0,06	0,84	10,6	0,045	8,3	0,42
WC_1_Control	6612	5,58	21,69	8,2	0,14551	6,0	0,31	0,92	9,7	0,046	8,2	-0,03
WC_1_Control	4649	2,56	16,07	9,0	0,31679	5,0	0,29	2,78	10,1	0,062	9,0	0,68
WC_1_Control	10483	7,69	22,37	5,8	0,13467	4,3	-0,24	0,83	7,6	0,045	5,8	0,43
WC_1_Control	8161	8,39	22,03	5,7	0,12378	3,4	0,25	0,77	6,4	0,045	5,7	0,18
WC_1_Control	9333	9,72	22,56	5,8	0,10186	3,1	0,00	0,62	6,5	0,044	5,8	0,44
WC_1_Control	9009	9,21	22,58	5,8	0,10485	3,6	0,14	0,64	6,8	0,044	5,8	0,19
WC_1_Control	9507	6,32	22,20	5,7	0,10893	3,5	0,07	0,68	6,7	0,045	5,7	0,25

GeOHeLiS Platform, Université Rennes 1			Data for Tera-Wasserburg plot					Data for Wetherill plot				
Identifiant	206Pb	Approx. Uppm	238U/206Pb	2se%	207Pb/206Pb	2se%	Rho	207Pb/235U	2se%	206Pb/238U	2se%	Rho
ASN201	8143	0,30	0,91	10,0	0,83812	2,7	0,20	126,14	10,0	1,095	10,0	0,90
ASN201	1787	0,25	3,42	10,4	0,80872	7,3	0,77	31,66	9,2	0,292	10,4	0,21
ASN201	2384	0,23	2,45	9,0	0,80339	5,0	0,41	45,58	9,7	0,409	9,0	0,46
ASN201	4953	0,23	1,15	10,1	0,82896	4,3	0,07	98,85	10,6	0,867	10,1	0,79
ASN201	1926	0,28	3,91	11,2	0,78835	5,3	0,19	27,58	12,1	0,256	11,2	0,82
ASN201	4972	0,01	0,06	12,6	0,84955	3,2	0,05	2008,37	12,9	17,176	12,6	0,97
ASN201	360	0,15	11,29	10,8	0,66065	12,0	0,63	7,46	12,9	0,089	10,8	0,04
ASN201	671	0,26	10,37	11,7	0,64913	6,3	0,46	8,58	13,4	0,096	11,7	0,81
ASN201	678	0,01	0,50	16,6	0,87597	6,7	0,50	231,00	16,5	2,016	16,6	0,98
ASN201	2746	0,27	2,68	10,8	0,79733	3,0	0,36	40,45	10,4	0,374	10,8	0,92
ASN201	4837	0,26	1,16	16,4	0,83314	2,1	0,22	93,10	13,3	0,860	16,4	1,00
ASN201	28229	0,28	0,22	7,6	0,84824	1,0	0,14	537,82	7,6	4,608	7,6	0,99
ASN201	9681	0,24	0,53	6,4	0,83162	1,3	0,28	217,90	6,4	1,898	6,4	0,90
ASN201	10929	0,22	0,47	8,2	0,83360	1,3	0,20	248,81	8,2	2,150	8,2	0,97
ASN201	5234	0,22	0,98	10,2	0,83127	1,9	0,24	115,94	10,2	1,017	10,2	0,99
ASN201	9262	0,19	0,53	7,6	0,84843	1,7	0,18	221,05	7,7	1,890	7,6	0,97
ASN201	2058	0,26	3,26	11,8	0,78895	2,8	0,17	32,71	11,5	0,307	11,8	0,98
ASN201	3419	0,13	1,04	8,7	0,83567	2,5	0,36	108,71	8,0	0,964	8,7	0,96
ASN201	7254	0,27	1,07	8,7	0,81600	1,8	0,21	105,12	8,8	0,935	8,7	0,97
ASN201	1675	0,29	5,32	8,1	0,75613	3,5	0,29	19,40	8,1	0,188	8,1	0,84

GeOHeLiS Platform, Université Rennes 1			Data for Tera-Wasserburg plot					Data for Wetherill plot				
Identifiant	206Pb	Approx. Uppm	238U/206Pb	2se%	207Pb/206Pb	2se%	Rho	207Pb/235U	2se%	206Pb/238U	2se%	Rho
PP5	1692	0,24	6,60	11,3	0,80197	7,0	0,37	16,86	12,3	0,151	11,3	0,74
PP5	2849	0,01	0,07	14,5	0,85438	3,4	0,36	1567,22	13,6	13,834	14,5	0,96
PP5	10871	0,31	1,28	8,7	0,83901	1,7	0,15	90,00	8,8	0,780	8,7	0,90
PP5	15681	0,02	0,07	11,8	0,84676	2,4	0,23	1656,04	11,7	14,214	11,8	0,97
PP5	1500	0,03	0,95	11,2	0,85632	5,2	0,37	122,75	10,9	1,054	11,2	0,86
PP5	2674	0,01	0,15	12,8	0,88113	5,0	0,39	793,71	11,8	6,833	12,8	0,87
PP5	435	0,02	1,81	11,1	0,83182	8,9	0,45	61,04	11,4	0,552	11,1	0,30
PP5	4338	0,03	0,31	9,3	0,85954	2,6	0,32	382,15	9,3	3,224	9,3	0,86
PP5	4395	0,06	0,49	8,9	0,86435	3,3	0,20	244,22	9,5	2,029	8,9	0,80
PP5	4615	0,16	1,27	8,8	0,84592	2,6	0,44	91,49	8,7	0,789	8,8	0,75
PP5	1853	0,46	7,57	7,9	0,76469	4,8	0,36	13,56	7,8	0,132	7,9	0,66
PP5	1180	0,42	11,17	8,0	0,74627	4,8	0,07	9,18	9,5	0,090	8,0	0,75
PP5	876	0,35	12,39	9,2	0,73024	7,9	0,52	7,93	9,4	0,081	9,2	0,44
PP5	1919	0,44	6,45	14,6	0,78411	4,6	0,19	16,82	15,1	0,155	14,6	0,93
PP5	1464	0,51	8,43	18,8	0,77482	4,7	0,08	13,67	20,8	0,119	18,8	0,98
PP5	1144	0,76	18,71	11,4	0,70154	6,2	0,06	5,28	14,1	0,053	11,4	0,85
PP5	6969	0,46	1,83	10,2	0,84757	2,5	0,34	63,61	9,6	0,546	10,2	0,98
PP5	1872	0,16	2,13	10,2	0,84927	4,1	0,15	54,02	10,2	0,469	10,2	0,90
PP5	691	0,88	25,28	12,4	0,64535	7,7	0,38	3,44	13,0	0,040	12,4	0,81
PP5	721	0,64	18,08	8,2	0,69131	7,3	0,47	5,12	9,0	0,055	8,2	0,43

Annexes

GeOHeLiS Platform, Universite Rennes 1			Data for Tera-Wasserburg plot					Data for Wetherill plot				
Identifier	206Pb	Approx. Uppm	238U/206Pb	2se%	207Pb/206Pb	2se%	Rho	207Pb/235U	2se%	206Pb/238U	2se%	Rho
PN201	374	0,05	4,61	9,6	0,81481	9,1	0,68	23,05	10,5	0,217	9,6	0,03
PN201	256	0,04	5,25	12,8	0,82737	13,0	0,76	20,29	13,4	0,191	12,8	0,29
PN201	478	0,07	4,46	11,5	0,75387	12,4	0,77	22,48	12,7	0,224	11,5	0,02
PN201	1235	0,05	1,40	10,3	0,81934	6,1	0,70	79,47	9,6	0,716	10,3	0,47
PN201	878	0,06	2,03	9,6	0,83193	7,3	0,51	55,21	10,6	0,493	9,6	0,34
PN201	452	0,08	5,27	10,9	0,75953	8,8	0,81	18,97	10,1	0,190	10,9	0,27
PN201	1964	0,15	1,85	9,6	0,83039	6,0	0,24	61,68	10,5	0,542	9,6	0,55
PN201	840	0,56	15,95	9,9	0,67551	6,9	0,42	5,79	10,6	0,063	9,9	0,38
PN201	549	0,11	4,48	13,6	0,71817	14,9	0,79	21,18	13,3	0,223	13,6	0,14
PN201	893	0,08	2,19	9,0	0,83185	4,5	0,44	51,32	9,0	0,457	9,0	0,46
PN201	1037	0,51	9,23	9,1	0,72692	8,4	0,72	10,61	8,5	0,108	9,1	0,06
PN201	1058	0,93	16,84	7,2	0,69058	5,8	0,43	5,64	8,2	0,059	7,2	0,35
PN201	1130	0,20	3,54	6,7	0,78644	6,3	0,52	30,39	7,8	0,282	6,7	0,23
PN201	1763	0,44	4,74	8,7	0,76759	4,5	0,52	21,91	8,5	0,211	8,7	0,79
PN201	865	0,23	5,32	9,8	0,75838	7,0	0,58	18,78	9,0	0,188	9,8	0,67
PN201	615	0,23	7,75	9,2	0,70446	11,4	0,74	12,12	9,9	0,129	9,2	0,02
PN201	286	0,08	6,36	9,0	0,76655	11,5	0,69	15,28	10,4	0,157	9,0	0,09
PN201	430	0,14	7,16	10,5	0,75452	10,6	0,82	14,32	9,9	0,140	10,5	-0,07
PN201	276	0,06	4,87	11,4	0,87365	11,2	0,69	23,23	12,1	0,205	11,4	0,39
PN201	2051	0,56	5,89	6,3	0,79856	3,1	0,56	18,36	6,4	0,170	6,3	0,37

Annexe 2 : Chapitre 7 « Les éléments traces du quartz par l'analyse LA-ICP-MS : traçage de la source des éléments »

1. Données des analyses LA-ICP-MS sur le quartz

Localisation Echantillon	Anse aux Moines (PS)																											
	Orthogneiss														PS206													
	AM2														PS205													
Concentration (ppm)	AM2_Z1-1	AM2_Z1-2	AM2_Z1-3	AM2_Z1-4	AM2_Z1-5	AM2_Z1-6	AM2_Z2-1	AM2_Z2-2	AM2_Z2-3	AM2_Z2-4	AM2_Z2-5	PS206_1	PS206_2	PS206_3	PS206_4	PS206_5	PS206_6	PS205_1	PS205_2	PS205_3								
Li	31,78	37,92	69,94	62,06	85,25	39,88	127,87	122,72	158,09	144,31	89,44	354,28	313,80	245,79	126,71	128,41	131,52	261,17	333,92	252,68								
B	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	12,82	12,81	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00								
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00								
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00								
Al	302,18	640,75	1415,43	425,38	1891,63	900,18	2465,12	2116,50	2539,03	2343,35	1313,84	2755,29	2927,02	2904,92	3853,22	3618,96	3354,13	2818,67	2711,58	2985,23								
P	0,00	0,00	0,00	33,95	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	28,77	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00								
K	29,50	94,82	184,70	39,40	206,09	138,26	283,36	199,22	253,03	248,32	150,08	14,26	31,44	195,79	1046,35	712,93	576,14	208,77	46,86	156,28								
Ca	638,55	8672,56	1245,13	3247,35	163,48	354,73	90,43	151,87	75,94	105,26	108,07	0,00	0,00	91,83	508,33	621,28	512,33	639,11	0,00	148,92								
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,95	0,00	3,00	0,00	0,00	0,00	2,22	2,91	0,00	108,91	47,44	29,72	0,00	0,00	0,00								
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,52	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00								
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,41	0,92	1,44	0,00	0,00	0,00								
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	36,32	0,00	0,00	0,00	4,48	4,55	68,26	0,00	11,62								
Zn	22,06	44,33	0,00	17,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00								
Ga	6,52	13,87	6,44	11,35	6,50	6,16	4,35	5,59	3,51	4,02	6,47	0,00	0,00	0,00	3,87	1,55	2,33	0,00	0,00	0,00								
Ge	3,59	6,29	6,04	3,02	7,18	3,26	5,29	5,60	6,75	5,09	4,24	0,00	0,00	0,00	3,68	3,80	4,37	0,00	0,00	0,00								
As	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,76	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00								
Rb	0,42	1,01	1,08	0,65	1,48	0,90	1,85	1,56	1,69	1,74	0,93	0,19	0,16	1,69	8,07	5,28	4,01	1,93	0,70	1,35								
Sr	1,89	17,30	6,75	12,94	5,29	3,29	6,00	4,45	5,21	5,35	2,84	0,93	0,98	13,92	28,39	20,88	18,48	12,88	2,35	11,85								
Sn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,10	0,00	0,14	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00								
Sb	9,21	8,37	6,55	4,59	9,22	7,13	7,03	5,42	5,62	5,23	4,34	7,95	10,40	22,78	11,40	11,68	11,85	21,46	12,69	12,62								
Te	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00								
Cs	0,08	0,16	0,34	0,04	0,47	0,25	0,55	0,42	0,52	0,54	0,26	0,00	0,06	2,00	2,56	2,10	1,75	1,49	0,26	1,56								
Ba	6,71	201,48	31,75	130,56	10,57	34,74	9,38	8,49	7,91	4,93	5,66	3,36	4,47	16,75	159,48	33,77	84,28	23,88	4,87	20,80								
La	0,04	0,03	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,16	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	9,86	4,63	2,00	0,02	0,00	0,01								
Ce	0,06	0,04	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	13,77	6,61	2,90	0,00	0,00	0,00								
Yb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00								
W	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00								
Pb	0,18	1,20	0,91	0,15	0,14	0,06	0,59	0,16	0,04	0,18	0,14	3,41	0,20	0,00	3,15	1,09	1,28	1,99	0,56	1,62								
U	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,72	0,41	0,25	0,00	0,00	0,00								

Localisation	Anse aux Moines (PS)														Baie de Cayola (BC)						
	Orthogneiss														SUZ						
	PS205				PS201				PS203						BC3						
Echantillon	PS205_4	PS205_5	PS205_6	PS201_1	PS201_2	PS201_3	PS201_4	PS201_5	PS201_6	PS203_1	PS203_2	PS203_3	PS203_4	PS203_5	PS203_6	PS203_7	BC3_1	BC3_2	BC3_3	BC3_4	
Concentration (ppm)																					
Li	94,37	91,44	121,42	173,19	197,52	299,34	285,83	348,43	215,84	263,04	381,03	313,53	226,80	213,01	259,85	229,65	103,82	93,10	346,92	114,38	
B	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Mg	123,76	0,00	0,00	149,44	269,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Al	2110,49	2106,88	2543,52	2920,07	5292,79	2840,67	2964,71	3146,17	2704,59	2800,37	2912,56	2601,30	2350,57	2309,72	2535,41	2196,37	2403,36	946,08	4332,64	2368,38	
P	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
K	259,56	258,59	238,55	595,92	3811,91	68,22	167,93	131,81	315,57	184,19	23,98	54,49	152,52	192,49	177,60	153,17	306,28	54,68	265,09	321,86	
Ca	393,09	517,41	488,36	0,00	352,74	0,00	0,00	0,00	165,88	465,02	0,00	0,00	0,00	0,00	90,15	180,90	1114,40	0,00	0,00	189,39	
Ti	2,41	0,00	0,00	4,24	26,20	3,61	3,68	3,51	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,07	0,00	3,75	0,00	
Mn	5,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Fe	0,00	1,41	1,81	302,93	224,55	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Zn	0,00	6,01	0,00	0,00	11,03	0,00	0,00	0,00	19,53	59,71	10,82	11,86	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	97,63	0,00	11,71	
Ga	1,79	1,66	0,51	0,00	1,82	0,00	0,00	0,00	0,89	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,30	0,00	0,00	1,42	
Ge	0,00	2,51	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,33	3,14	6,30	3,06	
As	0,00	2,63	0,00	0,00	0,00	0,00	6,85	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Rb	1,54	1,47	1,65	3,98	16,34	0,50	6,42	1,49	3,37	2,68	0,26	0,47	1,47	1,71	1,56	1,36	2,22	0,55	1,84	2,74	
Sr	11,32	10,39	15,49	8,99	5,49	4,24	14,55	10,03	17,51	14,69	0,71	3,36	7,96	8,41	7,53	8,83	9,72	1,45	4,96	6,91	
Sn	0,06	0,00	0,00	0,00	0,69	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Sb	7,83	6,56	12,44	27,56	15,05	22,40	24,32	24,83	22,99	20,74	14,89	13,06	6,63	6,41	6,45	6,64	2,88	1,91	2,89	2,50	
Te	1,31	1,15	1,52	2,33	1,59	0,49	1,96	1,36	2,51	1,82	0,05	0,38	0,87	0,96	0,92	0,88	0,63	0,10	0,49	0,68	
Cs	20,38	18,32	30,44	9,52	61,60	7,12	19,00	13,30	26,06	15,64	1,88	5,91	19,23	20,08	22,16	20,60	7,56	1,92	3,52	3,91	
Ba	0,01	0,04	0,03	0,02	0,03	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,12	0,02	0,01	0,00	
Ce	0,00	0,03	0,04	0,02	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,39	0,02	0,01	0,00	
Yb	0,00	0,00	0,20	0,00	0,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
W	0,00	0,06	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Pb	0,21	1,59	0,97	0,61	0,74	4,94	2,22	0,00	1,29	4,46	0,48	0,28	16,71	0,15	0,00	0,67	0,11	1,01	0,60	2,63	
U	0,26	0,33	0,76	0,00	0,07	0,15	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	

Localisation Echantillon	Baie de Cayola (BC)										Mine des Sardis (MS)									
	SU2					BC3					SU2					MS11				
	BC3_5	BC3_6	BC3_7	BC3_8	BC3_9	BC3_10	MS11_Z1-1	MS11_Z1-2	MS11_Z1-3	MS11_Z1-4	MS11_Z1-5	MS11_Z2-1	MS11_Z2-2	MS11_Z2-3	MS11_Z2-4	MS11_Z2-5	MS11_Z3-1	MS11_Z3-2	MS11_Z3-3	MS11_Z3-5
Concentration (ppm)	8,72	100,58	232,00	177,59	169,84	277,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	24,46	32,60	81,43	0,00	10,54	0,00	5,44	0,00	10,11
B	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	51,48	0,00	0,00	26,67	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al	92,03	818,66	4069,37	2888,75	3695,64	3789,34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	122,07	156,46	539,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
P	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,00	27,87	419,60	250,98	397,40	302,87	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	34,39	89,47	0,00	0,00	0,00	0,00	18,10	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	128,21	186,63	0,00	0,00	0,00	185,62	0,00	0,00	0,00	468,78	655,36	111,23	0,00	159,80	0,00	157,85	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,91	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	13,53	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,02	9,40	0,00	0,00	24,04	0,00	0,00	0,00
Ga	2,27	0,91	0,00	0,00	1,01	1,09	0,00	0,00	0,76	0,00	0,00	0,00	1,74	1,62	2,03	1,25	0,00	9,15	4,38	7,68
Ge	0,00	0,00	0,00	4,82	0,00	3,86	5,41	0,00	4,95	0,00	4,07	0,00	0,00	3,48	2,77	0,00	0,00	3,21	0,00	2,91
As	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Rb	0,00	0,00	3,55	2,05	3,08	2,28	0,00	0,59	0,00	0,00	0,00	0,00	0,31	0,69	0,38	0,47	0,70	0,32	0,35	0,00
Sr	0,40	0,70	9,30	6,07	9,60	6,10	1,50	0,34	0,16	0,00	0,00	0,10	0,20	0,11	1,52	0,21	0,11	0,36	0,20	0,19
Sn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,45	0,19	1,01	0,50	0,00	0,09	0,11	0,21	1,46	0,00	0,49	0,73	0,85
Sb	1,69	2,35	2,61	1,82	2,53	2,88	1,58	1,67	3,49	3,32	2,10	1,02	2,37	4,54	3,01	2,97	4,04	5,37	15,41	3,79
Te	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cs	0,00	0,06	1,03	0,58	0,86	0,68	0,00	2,48	0,88	0,28	24,97	5,33	0,37	2,18	3,46	0,33	1,73	0,78	0,56	5,09
Ba	0,39	0,91	3,12	6,03	10,55	2,57	0,02	0,00	0,03	0,01	0,03	0,00	0,10	0,01	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
La	0,00	0,06	0,06	0,03	0,05	0,00	0,02	0,04	0,12	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ce	0,00	0,03	0,15	0,04	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Yb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
W	0,00	0,00	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,46	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	0,84	0,37	0,38	0,28	0,18	0,17	7,46	1,86	1,26	0,48	1,45	2,21	3,38	5,70	2,24	0,53	10,36	1,43	0,78	3,62
U	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,55	0,00	0,06	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00

Localisation	Mine des Sards (MS)																											
	SU2														MS5													
	MS11														MS5													
Encastant	MS11_Z4-1														MS5_1													
Echantillon	MS11_Z4-1	MS11_Z4-2	MS11_Z4-3	MS11_Z4-4	MS11_Z4-5	MS11_Z5-1	MS11_Z5-2	MS11_Z5-3	MS11_Z5-4	MS11_Z5-5	MS5_1	MS5_2	MS5_3	MS5_4	MS5_5	MS5_6	MS5_7	MS5_8	MS5_9	MS5_10	MS5_11							
Concentration (ppm)	MS11_Z4-1	MS11_Z4-2	MS11_Z4-3	MS11_Z4-4	MS11_Z4-5	MS11_Z5-1	MS11_Z5-2	MS11_Z5-3	MS11_Z5-4	MS11_Z5-5	MS5_1	MS5_2	MS5_3	MS5_4	MS5_5	MS5_6	MS5_7	MS5_8	MS5_9	MS5_10	MS5_11							
Li	6,47	9,67	4,63	21,93	18,27	9,52	20,07	78,51	12,12	16,77	0,00	4,04	7,06	4,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	296,03	191,45	36,56						
B	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00						
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00						
Mg	215,37	180,58	0,00	0,00	70,84	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	154,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	224,43	0,00	0,00						
Al	170,32	110,80	117,85	159,23	103,98	0,00	170,19	1516,32	94,39	70,62	0,00	0,00	0,00	184,39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4160,87	2975,70	714,02						
P	0,00	0,00	0,00	0,00	39,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00						
K	0,00	0,00	0,00	25,35	28,10	0,00	0,00	264,98	0,00	16,42	16,49	0,00	14,66	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	66,81	434,06	335,95						
Ca	0,00	516,41	0,00	95,44	1406,94	0,00	0,00	454,20	0,00	199,48	0,00	394,51	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	110,70	130,16	172,33						
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	7,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00						
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00						
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1258,72	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00						
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00						
Zn	0,00	10,79	0,00	0,00	13,89	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	144,46	0,00	0,00						
Ga	1,43	2,29	0,00	0,00	3,69	0,00	0,00	1,44	0,64	2,00	0,00	8,06	11,13	2,96	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,58	0,00	3,50						
Ge	0,00	0,00	4,33	0,00	4,06	0,00	0,00	4,46	0,00	2,35	2,75	12,19	8,39	3,35	0,00	0,00	7,88	18,19	0,00	5,01	9,60	0,00						
As	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	14,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00						
Rb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,36	0,00	0,00	1,92	0,00	0,00	0,00	0,00	0,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,88	4,33	3,57	1,44	0,00						
Sr	0,51	0,16	0,46	2,44	0,59	0,20	0,00	4,72	0,11	0,21	0,40	0,29	0,08	0,06	0,13	0,00	0,00	0,49	12,80	11,01	4,13	0,00						
Sn	0,00	0,22	0,00	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,42	0,15	1,36	0,00	0,00	0,00	1,09	0,23	0,00	0,00	0,13	0,00						
Sb	3,59	2,74	2,31	1,59	2,51	1,25	2,21	5,59	2,01	2,08	2,10	3,21	3,27	0,50	0,80	0,80	3,64	14,99	3,67	7,74	30,05	0,00						
Te	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00						
Cs	0,05	0,10	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,53	0,03	0,00	0,03	0,05	0,05	0,00	0,04	0,04	0,00	0,11	1,41	1,17	0,48	0,00						
Ba	44,78	35,41	7,45	5,21	32,57	2,43	4,03	95,13	4,21	6,54	0,77	1,51	0,56	0,11	1,52	0,26	0,26	3,68	7,59	5,25	12,20	0,00						
La	0,04	0,02	0,00	0,78	0,05	0,01	0,00	0,01	0,01	0,04	0,03	0,04	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00						
Ce	0,06	0,02	0,04	0,03	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,03	0,62	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03	0,02	0,00	0,00						
Yb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00						
W	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00						
Pb	7,03	4,30	2,83	3,52	3,79	6,80	2,24	48,31	4,01	2,18	0,18	0,38	1,55	0,00	0,18	0,18	0,00	6,51	0,14	1,33	0,19	0,00						
U	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,04	0,03	0,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00						

Localisation Encalssant Echantillon	Mine des Sards (MS)		Saint-Nicolas (SN)																										
	SUZ	MS5	SUZ																										
	MS5_12	MS5_14	MS5_15	GA3																									
Concentration (ppm)	GA3_Z1-1	GA3_Z1-2	GA3_Z1-3	GA3_Z1-4	GA3_Z1-5	GA3_Z1-6	GA3_Z1-7	GA3_Z1-1	GA3_Z1-2	GA3_Z1-3	GA3_Z1-4	GA3_Z1-5	GA3_Z1-6	GA3_Z1-7	GA3_Z2-1	GA3_Z2-2	GA3_Z2-3	GA3_Z2-4	GA3_Z2-5	GA3_Z2-6	GA3_Z2-7	GA3_Z3-1	GA3_Z3-2	GA3_Z3-3	GA3_Z3-4	GA3_Z3-5	GA3_Z3-6	GA3_Z3-7	
Li	89,83	15,41	99,51	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	257,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al	1652,98	257,44	1267,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
P	0,00	0,00	28,18	0,00	62,34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	275,75	56,63	144,79	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	630,09	0,00	589,53	0,00	108,05	0,00	0,00	69,62	0,00	465,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	4,61	0,00	5,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	10,33	0,00	0,00	0,00	5,98	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	77,64	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ga	12,43	3,70	4,97	4,77	1,67	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ge	6,77	4,17	3,54	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
As	0,00	0,00	4,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Rb	2,36	0,69	1,20	0,24	0,00	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sr	61,14	2,80	17,97	0,05	0,30	0,04	0,68	0,03	0,06	0,07	0,83	0,04	0,09	0,40	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sn	0,00	0,19	3,05	0,00	0,00	0,61	0,91	4,81	1,00	7,12	0,00	0,43	6,57	27,10	1,76	34,17	51,51	18,29	18,79	4,01	0,71	4,67	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sb	7,59	7,90	3,94	31,33	11,62	1,44	18,98	2,71	4,04	13,19	3,81	3,75	3,79	4,31	3,33	4,00	4,01	0,71	4,67	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Te	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cs	0,87	0,20	0,51	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ba	1195,41	2,25	282,88	0,52	0,12	0,42	12,25	0,13	0,37	0,74	0,81	1,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
La	0,00	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ce	0,02	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Yb	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
W	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	4,65	0,82	0,71	0,00	0,21	0,37	0,07	0,13	1,74	5,88	0,69	0,18	0,58	0,92	0,84	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
U	0,07	0,03	0,04	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,03	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Localisation Encaisant Echantillon	Pointe du Payré (VAR)													
	Micaschistes													
	Pt138a													
Concentration (ppm)	Pt138a_1	Pt138a_2	Pt138a_3	Pt138a_4	Pt138a_5	Pt138a_6	Pt138a_7	Pt138a_8	Pt138a_9	Pt138a_10				
Li	178,77	165,79	175,85	161,14	163,70	183,81	154,39	175,88	177,11	186,68				
B	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00				
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	735,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00				
Mg	0,00	0,00	0,00	335,80	116,58	137,37	0,00	0,00	0,00	91,12				
Al	5344,52	5505,33	5274,18	5302,12	5477,84	4810,14	4117,86	4524,78	4868,47	4969,49				
P	33,84	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00				
K	952,80	1092,96	945,90	981,95	1139,47	784,27	713,16	755,46	826,27	801,25				
Ca	1477,37	1713,12	1602,14	1651,01	1685,91	919,26	1016,36	917,19	1078,65	956,00				
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	5,58	23,40	0,00	0,00	0,00	0,00				
Mn	14,55	17,91	16,70	11,08	16,08	8,28	8,89	9,67	10,68	14,27				
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00				
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00				
Zn	0,00	0,00	41,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00				
Ga	9,15	13,33	10,28	10,74	12,78	9,07	7,41	8,87	8,42	7,81				
Ge	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00				
As	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00				
Rb	12,39	14,44	12,67	13,25	14,38	8,96	8,90	9,03	9,41	8,99				
Sr	60,67	62,12	56,89	61,08	61,10	38,37	38,61	36,77	37,67	38,08				
Sn	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00				
Sb	9,62	10,40	10,68	10,36	10,60	8,26	7,64	7,63	8,62	8,43				
Te	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00				
Cs	12,63	13,21	12,03	12,77	12,98	8,16	8,30	7,76	8,00	7,99				
Ba	245,78	254,93	245,39	255,13	257,43	177,31	174,20	167,07	176,00	174,31				
La	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00				
Ce	0,03	0,03	0,02	0,00	0,03	0,02	0,01	0,02	0,00	0,01				
Yb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00				
W	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00				
Pb	0,18	0,13	0,24	0,13	0,18	0,09	0,10	0,13	0,00	0,07				
U	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00				

Titre : Les minéralisations hydrothermales à l'interface socle-couverture de Vendée : Origines et circulation des fluides, marqueurs de la dynamique extensive mésozoïque

Mots clés : Minéralisations à F-Ba-Pb-Zn±Ag, Interface socle-couverture, Circulation de fluides, Interactions fluide-roche, Golfe de Gascogne

Résumé : Ce travail porte sur les mécanismes de formation des minéralisations F-Ba-Pb-Zn±Ag de Vendée (France).

L'étude pétro-structurale assistée par l'imagerie drone sur le littoral vendéen entre Les Sables-d'Olonne et Jard-Sur-Mer démontre que les minéralisations sont formées lors de l'extension NNE-SSO à l'origine de l'ouverture du Golfe de Gascogne, responsable de la structuration en horsts et grabens de la discordance. Les inclusions fluides, leurs isotopes δD - $\delta^{18}O$ et les isotopes $\delta^{34}S$, $87Sr/86Sr$, $\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$ des minéraux attestent de trois fluides : (1) une saumure dérivant des évaporites de base de bassin, (2) des paléo-eaux météoriques provenant du socle et (3) une eau de mer.

L'étude géochimique des roches altérées et des éléments traces du quartz suggère un mécanisme de transfert des éléments par le lessivage du socle par les saumures.

Les résultats permettent d'établir le modèle de formation des minéralisations de Vendée. Une saumure de base de bassin remonte le long de la discordance. Elle altère le socle mobilisant les éléments nécessaires aux minéralisations. L'ouverture du Golfe de Gascogne et la fracturation associée, entraînent une remontée de fluides du socle et un drainage d'eau de mer. Le mélange des trois fluides permet ainsi la précipitation des minéralisations à la rencontre de la discordance et des failles.

Title : Hydrothermal mineralization at the Vendée basement-cover interface: Origins and circulation of fluids, markers of extensive Mesozoic dynamics

Keywords : F-Ba-Pb-Zn±Ag mineralizations, Basement-cover interface, Fluid circulation, Fluid-rock interactions, Bay of Biscay

Abstract : This work focuses on the F-Ba-Pb-Zn±Ag mineralizations in Vendée (France). Petro-structural study assisted by drone imaging along the Vendée coast between Les Sables-d'Olonne and Jard-Sur-Mer demonstrates that the mineralizations are formed during the NNE-SSO extension associated with the opening of the Bay of Biscay, which is responsible for the horst and graben organization of the unconformity. Fluid inclusions, their δD - $\delta^{18}O$ isotopes, and the $\delta^{34}S$, $87Sr/86Sr$, $\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$ isotopes of the minerals confirm the presence of three fluids: (1) brines derived from the buried evaporites in the basin, (2) paleometeoric waters from the basement, and (3) seawater.

The geochemical study of altered rocks and trace elements in quartz suggests a mechanism of element transfer through leaching of the basement by brines.

The results allow for the establishment of the genetic model for the Vendée mineralizations. Brines derived from the buried evaporites in the basin rise along the unconformity. It alters the basement, mobilizing the elements necessary for mineralization. The opening of the Bay of Biscay and the associated fracturing lead to the upwelling of fluids from the basement and the influx of seawater. The mixture of the three fluids allows for the precipitation of mineralizations where the unconformity and faults meet.