*Journée thématique ASF. Diagenèse : avancées récentes et perspectives.*
*Orsay, 4 Juillet 2014 – Livre des résumés, Publication ASF, Paris, n°75, 125 pp*

# Origine et âge des mineralisations de fluorine de la bordure sud-est du Bassin de Paris (Morvan, France)

**Morgane Gigoux[1,2], Benjamin Brigaud[1], Guillaume Delpech[1], Maurice Pagel[1], Catherine Guerrot[2], Thierry Augé[2], Philippe Négrel[2]**
[1] *Université Paris-Sud, UMR CNRS 8148 Géosciences Paris Sud (GEOPS), bât. 504, 91405 Orsay, France*
[2] *BRGM, 3 avenue Claude-Guillemin -BP 36009- 45060 Orléans, France*

**Résumé:** Des minéralisations de fluorine spatialement liées à une discordance sont localisées à la base de la série sédimentaire mésozoïque du Bassin de Paris autour du Morvan cristallin, avec des réserves estimées à environ 6Mt. Les paragenèses de chaque gisement ont été mises en évidence et les observations en cathodoluminescence montrent des motifs caractéristiques pour chaque génération de fluorine (Fl1, Fl2, Fl3) associées à d'autres phases minérales (baryte, sphalérite, pyrite, galène, azurite, malachite, quartz). Les analyses géochimiques des éléments des terres rares (ICP-MS et LA-ICP-MS) ont permis de déterminer un profil « en cloche » caractérisant les cristaux de fluorine de ce type de gisement. Une datation Sm-Nd sur les cristaux de la dernière génération de fluorine Fl3 de Pierre-Perthuis indique un âge de 130±11Ma, soit au cours du Crétacé inférieur. L'étude des inclusions fluides à Pierre-Perthuis (Fl3) indique des températures d'homogénéisation variant entre 80-100°C, tout comme à Courcelles-Frémoy. Des températures différentes et très variables de 90 à 280°C sont enregistrées à Antully. Ces variabilités suggèrent un mélange entre plusieurs fluides. Les isotopes stables de l'oxygène sur les différentes générations de quartz et de baryte associées aux minéralisations de fluorine révèlent la nature météorique des fluides. L'intégration de l'ensemble des données avec l'histoire thermique du bassin de Paris montre qu'un évènement de circulation de fluides chauds et profonds doit être envisagé.

**Mots clefs.** fluorine, paragenèse, terres rares, isotopes, inclusions fluides

## 1 Introduction et contexte géologique

Le fluor fait partie des éléments critiques identifiés par « l'European Union Raw Materials Initiative » avec 21 autres éléments tels que Be, Co, Ga, Ge, In, Mg, Nb, Sb, Ta, W, métaux du groupe du platine et métaux du groupe des terres rares (Pellegrini, 2014). En France, des minéralisations de fluorine spatialement liées à une discordance se développent à la base de la série sédimentaire mésozoïque du Bassin de Paris, autour du Morvan cristallin constituant une des réserves en fluorine les plus importantes du monde, avec une estimation d'environ 6Mt (Soulé de Lafont et Lhégu, 1980, U.S. Geological Survey, 2008 ; Figure 1). Les sédiments mésozoïques transgressent vers l'ouest et reposent en discordance sur les roches plutoniques et métamorphiques du Morvan. L'étude concerne quatre gisements de fluorine développés au sein de grès/conglomérats d'âge anisien/ladinien à Antully, de calcaires d'âge hettangien à sinémurien à Courcelles-Frémoy et dans des dolomies d'âge carnien/norien à Pierre-Perthuis et Marigny-sur-Yonne. Le socle est composé de granites à deux micas ou à biotite, de gneiss ou de rhyolite. L'objectif de cette étude est de mieux contraindre l'origine et l'âge des minéralisations de fluorine du Morvan en combinant plusieurs approches (1) terrain, (2) observations pétrographiques, (3) éléments traces, (4) isotopes radiogéniques et stables et (5) inclusions fluides, dans le but de réaliser un modèle métallogénique.

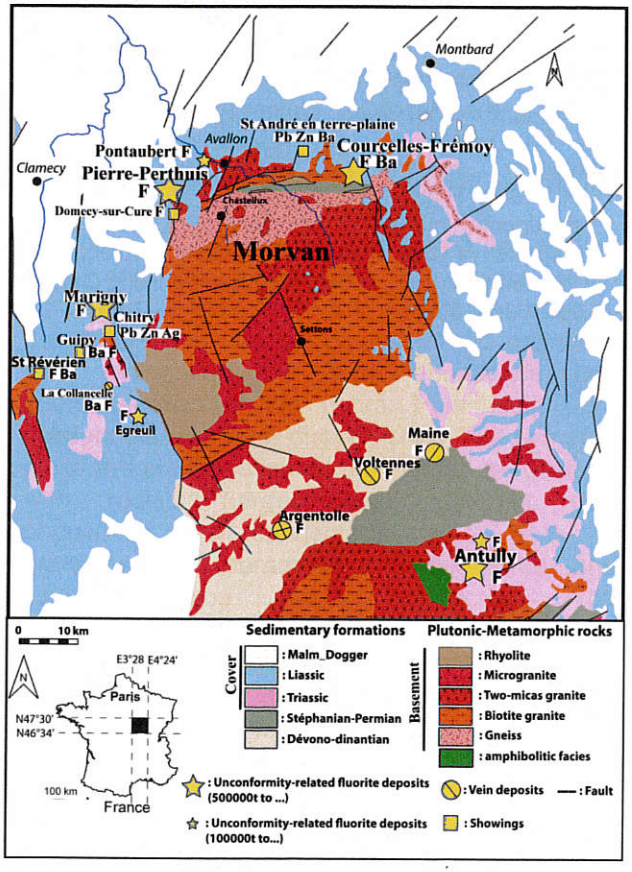


**Figure 1:** carte géologique du Morvan et localisation des gisements de fluorine (modifié d'après Soulé de Lafont et Lhégu, 1980)

## 2 Méthodes

Les échantillons étudiés proviennent d'affleurements (Pierre-Perthuis, Courcelles-Frémoy, Marigny-sur-Yonne, Antully, Chitry-les-Mines), de forages carottés par la société Garrot-Chaillac (Antully), et également de la collection BRGM de fluorine (Jean Lhégu). Des lames polies

ont été observées en microscopie optique, électronique à balayage et en cathodoluminescence. Les cristaux de fluorine ont été analysés par ablation laser couplée à un spectromètre de masse (LA-ICP-MS) afin de déterminer les éléments traces (éléments des Terres Rares-ETR-, Y, Mg, Rb, Ba, Sr, Th et U). Différents cristaux des mêmes échantillons ont également été mis en solution et analysés par ICP-MS. Les analyses isotopiques Sr-Nd-Pb ont été effectuées par Thermal Ionization Mass Specrometry (TIMS) au BRGM pour les quatre gisements (Pierre-Perthuis, Courcelles-Frémoy, Marigny-sur-Yonne, Antully). Les données des isotopes stables de l'oxygène ou du soufre ont été obtenues par analyse au spectromètre de masse ou à la sonde ionique IMS 1270 (CRPG, Nancy). L'étude microthermométrique sur les cristaux de fluorine a été effectuée avec une platine réfrigérante et chauffante (-196°C à 600°C) LINKAM MDS600 à régulation automatisée, montée sur un microscope Leica et équipé d'une caméra Qimaging – QicamFast 1394.

## 3 Résultats

### 3.1 Paragenèses

La comparaison des successions minéralogiques d'un gisement à un autre permet de montrer que toutes les séquences débutent par une phase plus ou moins développée de sulfures (galène, sphalérite et pyrite). A Pierre-Perthuis, la première génération de fluorine Fl1 se présente sous la forme de fluorine violette microcristalline, la deuxième Fl2 sous la forme de petits cristaux cubiques blanchâtres à brunâtres riches en inclusions (environ 500$\mu$m) disséminés au sein de l'encaissant dolomitique. La dernière génération Fl3 cristallise sous la forme de cubes blancs à translucides jaune miel avec parfois la présence d'une bordure violette en fin de cristallisation et qui remplit des géodes pouvant atteindre une dizaine de centimètres de diamètre. Des phases de silicifications plus ou moins intenses sont associées à ces minéralisations de fluorine. La première phase majeure de silicification (quartz microcristallin) se développe après la deuxième génération de fluorine (Fl2). Pour le gisement encaissé dans les grès d'Antully, les premières phases de silicification marquées par des surcroissances de quartz précipitent après la phase précoce de fluorine, qui cristallise au sein de l'espace intergranulaire. Les observations en cathodoluminescence montrent des motifs spécifiques de zonations de teintes variant du bleu foncé à très clair en passant par le violet, et ceci pour chaque génération de fluorine. Ces motifs peuvent être très différents d'un gisement à l'autre comme entre Courcelles-Frémoy et Antully, où les fluorines apparaissent très zonées.

### 3.2 Eléments traces

Les analyses géochimiques en solution et ponctuelles ont permis de caractériser les générations de fluorine en utilisant les éléments traces en relation avec les observations pétrographiques. Les données d'éléments majeurs/traces et terres rares + yttrium (ETR + Y), obtenues sur trois gisements (Pierre-Perthuis, Marigny-sur-Yonne et Antully), montrent des variations importantes des concentrations de U (0,01 à 11ppm), Th (0,01 à 12 ppm), Sr (33 à 283 ppm), Ba (0,4 à 278 ppm) et du rapport U/Th (0,2 à 10,8) au sein des cristaux de fluorine. Concernant les ETR, des différences existent dans les concentrations avec 68 ppm pour la fluorine Fl3 de Pierre-Perthuis contre 215 ppm pour celle de Courcelles-Frémoy. Les spectres ETR montrent tous un profil «en cloche» caractérisant les cristaux de fluorine du Morvan pour les gisements spatialement liés à une discordance.

### 3.3 Isotopie Sr-Nd-Pb et O-S

Les données isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ du strontium varient entre 0,7119 à 0,7152. Les concentrations en Sm et Nd varient de 6 à 19ppm et de 9 à 34ppm respectivement. Les rapports $^{143}Nd/^{144}Nd$ varient de 0.512313 à 0.512518 (Pierre-Perthuis) et les rapports $^{147}Sm/^{144}Nd$ varient de 0.308326 (Antully) à 0.55038 (Pierre-Perthuis). Une isochrone obtenue par la méthode Sm-Nd sur 6 cristaux de fluorine de la dernière génération Fl3 de Pierre-Perthuis indique un âge de 130±11Ma (Figure 2). Les isotopes du plomb analysés sur 4 cristaux de galène, montrent des valeurs très radiogéniques ($^{206}Pb/^{204}Pb$=18.7 à 19.1 ; $^{208}Pb/^{204}Pb$=38.7 à 39). Les données isotopiques du soufre sur ces mêmes galènes montrent des $\delta^{34}S$ très négatifs (-38‰ à -10‰). Les données d'isotopes stables de l'oxygène sur les différentes générations de quartz associées aux minéralisations de fluorine indiquent que des valeurs du $\delta^{18}O$ des ciments de quartz à Antully (20-24‰) sont supérieures à celles de Pierre-Perthuis et de Courcelles-Frémoy (15-21‰). Concernant les minéralisations de baryte, le $\delta^{18}O$ varie entre 6.5‰ à Courcelles-Frémoy et 12.6‰ à Antully.

### 3.4 Microthermométrie

L'étude des inclusions fluides dans la génération tardive de fluorine de Pierre-Perthuis (Fl3) indique des températures variant entre 80-100°C, tout comme à Courcelles-Frémoy. Le gisement d'Antully montre des températures différentes et très variables de 90 à 280°C. Les salinités les plus fortes ont été mesurées à Pierre-Perthuis (12-19% eq. NaCl), plus faibles à Courcelles-Frémoy (1-10% eq. NaCl) et très variables à Antully (1-21% eq.NaCl). Des inclusions

fluides ont été mesurées dans la baryte de Saint-André-en-Terre-Plaine et indiquent des températures d'homogénéisation de 100-120°C.

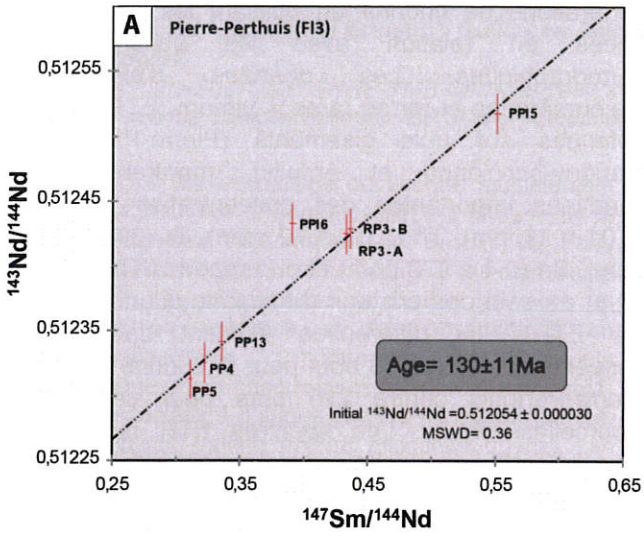


**Figure 2:** isochrone Sm-Nd obtenue sur la dernière génération de fluorine Fl3 du gisement de Pierre-Perthuis. PP16 n'est pas pris en compte dans le calcul de l'âge du fait d'un trop grand nombre d'inclusions solides et fluides dans les cristaux cubiques jaunâtres de cet échantillon.

## 4 Discussion

### 4.1 Nature et origine des fluides minéralisateurs

Les spectres ETR en « cloche » caractérisant les cristaux de fluorine des gisements spatialement liés à une discordance du Morvan sont différents des spectres ETR des calcaires marins ou de l'eau de mer (De Baar et al, 1985). Ils ne montrent aucune anomalie en cérium et/ou d'enrichissement relatif en terres rares lourdes. A Pierre-Perthuis, les spectres ETR des cristaux Fl3 montrent une légère anomalie négative en europium qui pourrait être interprétée comme étant l'héritage de la signature géochimique de l'interaction du fluide avec les encaissants sédimentaires du bassin et/ou les roches plutoniques du socle. Les données isotopiques du strontium ($^{87}Sr/^{86}Sr$= 0,7119 à 0,7152) sont également incompatibles avec une signature d'eau de mer. Les données isotopiques du soufre des galènes montrent des $\delta^{34}S$ très négatifs suggérant un phénomène de sulfato-réduction à l'origine de la minéralisation de ces sulfures, représentant la phase précoce et peu développée de chaque paragenèse. Les isotopes du plomb montrent des valeurs très radiogéniques caractéristiques du Morvan, composé de granites particulièrement thorogéniques. Les analyses isotopiques de l'oxygène sur les quartz associés aux minéralisations de fluorine révèlent la nature météorique des fluides ($\delta^{18}O$ fluide entre -2 et -12‰) en considérant des températures de précipitation assez basses (40-70°C) compte tenu de la présence unique d'inclusions fluides monophasées. Les analyses $\delta^{18}O$ sur les barytes indiquent également un fluide météorique ($\delta^{18}O$ entre -1 à -9‰), en considérant la gamme de températures déduite de l'analyse microthermométrique (100-120°C). Les variabilités observées en températures et salinités dans les inclusions fluides des cristaux de fluorine, particulièrement bien marquées à Antully, laissent supposer à un mélange entre plusieurs fluides. D'après la reconstitution thermique du sud-est du Bassin de Paris, les températures maximales d'enfouissement atteintes sont proches de 70°C pour une profondeur d'environ 1.25km à la fin du Crétacé (Uriarte, 1997 ; Barbarand et al, 2013). Par conséquent, la comparaison entre les données microthermométriques et l'histoire thermique du bassin de Paris montre qu'un évènement de circulation de fluides profonds est nécessaire, et que des apports localisés de fluides chauds (jusqu'à 250°C) sont envisagés. De plus les socles granitiques à deux micas ou à biotite de la région sont, au niveau de la discordance, très altérés et particulièrement riches en biotites très altérées, muscovite et fluorapatite. Les minéraux accessoires du socle peuvent être en effet à l'origine du fluor, mais également du plomb, de l'uranium, du thorium, des ETR et en partie du strontium. Ces éléments seraient lessivés lors du passage des fluides météoriques, plus ou moins salés, circulant à l'interface perméable socle altéré/couverture. Ces fluides rencontreraient dans cette interface des fluides profonds, très chauds et peu salés remontant par des failles de socle.

### 4.3 Age des minéralisations

La datation sur les cristaux de fluorine Fl3 à Pierre-Perthuis indique un âge de 130±11Ma, correspondant au Crétacé Inférieur. Cet âge est différent du modèle syn-sédimentaire d'âge liasique évoqué dans les premières études de ces gisements de type stratiforme dans les sédiments du Lias (Soulé de Lafont et Lhégu, 1980). En effet une analogie avait été proposée entre ces gisements stratiformes encaissés dans le Lias et les gisements filoniens de fluorine du Massif Central (notamment du Morvan : Voltennes et Maine) dont la minéralisation est datée du Lias (170 à 216Ma), par méthode K-Ar réalisée sur des adulaires associées à la fluorine (Joseph et al, 1973 ; Baubron et al., 1980). Cependant il existe de nombreuses études mettant en évidence des évènements fluides minéralisateurs plus tardifs en Europe à la fin du Jurassique, au début du Crétacé et au cours du Paléogène s'appuyant sur des arguments géochronologiques et/ou tectoniques (Marcoux et al., 1990; Marignac and Cuney 1999; Munoz et al., 2005 ; Piqué et al., 2008 ; Cathelineau et al., 2012). Le Crétacé inférieur est caractérisé par des mouvements tectoniques important en Europe, commençant à structurer notamment les contours du bassin de Paris (Guillocheau et al., 2000, Thiry et al.,

2006). Les bordures est et ouest sont soulevées et mises à l'érosion. Ce soulèvement permet la mise en charge d'aquifère dans les dépôts encore très perméables du Jurassique. Ce basculement des séries sédimentaires a pour conséquence de mettre en circulation des fluides et de précipiter des carbonates impactant et cimentant largement les calcaires (Carpentier et al., 2014). Cette période s'avère être primordiale dans l'histoire diagénétique du bassin de Paris.

## 6 Conclusion

Les gisements de fluorine spatialement liés à une discordance autour du Morvan sont de type F-Ba (Pb-Zn) associés à des phénomènes plus ou moins intenses de silicification des encaissants gréseux ou carbonatés. Les données en éléments traces montrent une signature géochimique homogène en ETR avec un spectre ETR en « cloche » caractéristique de ce type de gisement du Morvan. Les fluides minéralisateurs ne sont pas d'origine marine mais météorique et de natures variables. Un mélange entre des fluides salés de températures moyennes (80-100°C) avec des remontées de fluides chauds profonds en déséquilibre thermique avec les encaissants semble être une hypothèse cohérente pour être en accord avec l'histoire thermique du sud-est du Bassin de Paris. De plus l'étude a permis de contraindre l'âge des minéralisations de fluorine Fl3 de Pierre-Perthuis permettant ainsi d'établir un nouveau modèle métallogénique, d'âge Crétacé inférieur, pour les gisements de fluorine du Morvan. Ce nouveau modèle contraste avec l'ancien modèle d'âge Liasique attribué à l'époque à l'ensemble des gisements filoniens du Massif Central et peut avoir des conséquences en termes de nouvelles prospections minières.

## Remerciements

Cette étude est financée par une bourse doctorale BRGM et partiellement supportée par un projet de recherche INSU-CESSUR (Institut National des Sciences de l'Univers Connaissance et Technologie du Sous-Sol pour son exploitation et Usage Durable). Nous remercions la société Garrot-Chaillac pour l'accès aux forages carottés lors de la campagne d'exploration à Antully.

## Réferences

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.

Baubron, JC., Jébrak, M., Joannès, C., Lhégu, J., Touray, JC., Ziserman, A., 1980. Nouvelles datation K/Ar sur des filons à quartz et fluorine du Massif central français. C. R. Acad.Sci. Paris 290, 951-953.

Carpentier, C., Brigaud, B., Blaise, T., Vincent, B., Durlet, C., Boulvais, P., Pagel, M., Hibsch, C., Yven, B., Lach, P., Cathelineau, M., Boiron, M-C.,Landrein, P., Buschaert, S. 2014. Impact of basin burial and exhumation on Jurassic carbonates diagenesis on both sides of a thick clay barrier (Paris Basin, NE France), Marine and Petroleum Geology, 53: 44-70

Cathelineau, M., Boiron, MC., Fourcade, S., Ruffet, G., Clauer, N., Belcourt, O., Coulibaly, Y., Banks, DA., Guillocheau F., 2012. A major Late Jurassic event at the basin/basement unconformity in western France: 40Ar/39Ar and K-Ar dating, fluid chemistry, and related geodynamic context. Chemical geology 322-323, 99-120.

De Baar, HJW., Bacon, MP., Brewer, PG., Bruland, KW., 1985. Rare earth elements in Pacific and Atlantic oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 1943-1959.

Guillocheau, F., Allemand, P., Bourquin, S., Brault, N., Friedenberg, R., Garcia, JP., Gaulier, JM., Gaumet, F., Grosdoy, B., Hanot, F., La Strat, P., Mettraux, M., Nalpas, T., Prijac, C., Rigollet, C., Serrano, O., Grandjean, G., 2000. Meso-Cenozoic geodynamic evolution of the Paris Basin: 3D stratigraphic constraints. Geodynamica Acta 13, 189-246.

Joseph, D., Bellon, H., Derre, C., Touray, JC., 1973. Fluorite veins dated in the 200 million year range at La Petite Verrière and Chavaniac, France. *Economic geology*, 68, n° 5.

Marcoux, E., Pélisson, P., Baubron, JC., Lhégu, J., Touray, JC., 1990. Ages des formations filonniennes à fluorite-barytine-quartz du district de Paulhaguet (Haute-Loire, Massif Central français). CR Acad Sci Paris 311, (II): 829-835.

Marignac, C., Cuney, M., 1999. Ore deposits of the French Massif Central: insight into the metallogenesis of the Variscan collision belt. Mineralium Deposita 34, 472-504.

Munoz, M., Premo, WR., Courjault-Radé, P., 2005. Sm-Nd dating of fluorite from the worlclass Montroc fluorite deposit, southern Massif Central, France. Mineralium Deposita 39, 970-975.

Pellegrini, M., 2014. EU- Latin America dialogue on Raw Materials. European Commission, DG Enterprise and Industry. Lima, Peru, 10-11 March 2014.

Piqué, A., Canals, A., Grandia, F., Banks, DA., 2008. Mesozoic fluorite in NE Spain record regional base metal-rich brine circulation through basin and basements during extensional events. Chemical geology 257, 139-152.

Soulé de Lafont, D., Lhégu, J., (1980). Les gisements stratiformes du Morvan (sud-est du bassin de Paris, France), 26 CGI, Paris7-17/07/1980 BRGM fascicule E2, 40 p.

Thiry, M., Quesnel, F., Yans, J., Wyns, R., Anne, V., Theveniaut, H., Simon-Coincon, R., Ricordel, C., Moreau, M.G., Giot, D., Dupuis, C., Bruxelles, L., Barbarand, J. and Baele, J.M., 2006. Continental France and Belgiumduring the earlyCretaceous: paleoweatherings and paleolandforms. Bulletin de la société géologique de France, 177: 155-175.

Uriarte, JA., 1997. Maturité thermique des sédiments de la bordure sud-est du Bassin de Paris. Terre et Environnement Genève, vol.9, 146 p.