UNIVERSITE DE FRANCHE COMTE

ECOLE DOCTORALE « ENVIRONNEMENTS-SANTE »

Année 2015

THESE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Franche-Comté

Spécialité : Sciences de la Vie et de la Terre

Présentée et soutenue publiquement

Le 02 juin 2015

Par

Vincent TRINCAL

INTERACTIONS FLUIDE-ROCHE, CONDITIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET TRANSFERTS DE MATIERE DANS DES ZONES DE FAILLES EN MILIEUX SEDIMENTAIRES - EXEMPLE DE FAILLES CHEVAUCHANTES PYRENEENNES.

Directrice de thèse : Martine BUATIER

Composition du Jury :

Daniel Beaufort,	Professeur	IC2MP Poitiers	Rapporteur
Fernando Nieto García,	Professeur	Universidad de Granada	Rapporteur
Anne-Marie Boullier,	Dir. de rech. CNRS	ISTerre Grenoble	Examinatrice
Pierre Labaume,	Chargé de rech. CNRS	Géosciences Montpellier	Examinateur
Pierre Lanari,	Assistant de recherche	IGS Bern	Examinateur
Philippe Goncalves,	Maitre de conférences	Chrono-Environnement	Examinateur
Delphine Charpentier,	Maitre de conférences	Chrono-Environnement	Co-directrice
Martine Buatier,	Professeur	Chrono-Environnement	Directrice

Point n'est besoin d'espérer pour entreprendre, ni de réussir pour persévérer

Guillaume d'Orange

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mes encadrantes de thèse, **Martine Buatier** et **Delphine Charpentier**, qui m'ont donné l'opportunité de réaliser ce travail puis soutenu durant ces trois dernières années. Au départ, le lien entre mon master pro de métallogénie et la recherche sur les argiles et les interactions fluide-roche n'était pas évident. Merci d'avoir cru en moi, de m'avoir choisi et accompagné sur ce sujet ! Merci également d'avoir fait preuve de beaucoup de patience et de compréhension, d'avoir su être à l'écoute et m'accorder du temps lorsque je frappais à l'improviste à la porte du bureau. Merci de m'avoir encadré, guidé, enseigné, dirigé de manière efficace, pertinente et agréable.

Je souhaite remercier Daniel Beaufort et Fernando Nieto-Garcia pour leurs rapports sur ce travail, ainsi que les membres du jury Anne-Marie Boullier, Pierre Labaume, Pierre Lanari et Philippe Goncalves. Ma soutenance fut un moment très agréable que je n'oublierai jamais, je vous en remercie.

Cette thèse c'est aussi beaucoup de collaborations scientifiques, je pense entre autres à :

- Brice Lacroix. Malgré tes déménagements aux quatre coins de la planète, tu as su rester accessible, tu m'as fourni de nombreuses données et m'as permis l'accès au laboratoire de Lausanne, mais aussi m'as servi de confident et psychologue tout au long de cette thèse. Merci d'avoir été là Brice, ta vision du scientifique me plait et me motive, j'espère pouvoir encore travailler à toi à l'avenir.
- Pierre Lanari. Tu m'as offert la possibilité de valoriser mes chlorites zonées avec ton logiciel et en m'ouvrant les portes de ton laboratoire à Bern, plus qu'une simple collaboration tu as rendu possible la réalisation d'un gros chapitre de ma thèse et je t'en remercie. En plus de tes compétences en thermodynamiques, j'ai été impressionné par ton implication dans mon projet et par ton humilité. J'ai adoré travailler avec toi et j'espère continuer sur de nouveaux projets. Merci encore.
- Pierre Labaume. En plus d'une semaine très agréable sur le terrain avec vous, j'ai beaucoup aimé nos discussions à de multiples reprises concernant les structures et les microstructures pyrénéennes. Merci pour votre accueil à Montpellier et pour le partage de votre vision structuraliste.
- Manuel Muñoz. Merci beaucoup pour les cinq points µXANES réalisés au Synchrotron, cela peut paraitre peu mais ce fût énormément pour ma thèse.
- Virginie Moutarlier. Un grand merci pour ta sympathie et ta pédagogie à la DRX. Sans toi je n'aurais pas repris goût aux diffractogrammes ni connu l'affinement Rietveld. Merci beaucoup !
- Bernard Grobety. Merci d'avoir fait le déplacement depuis la Suisse pour m'apprendre quelques subtilités de la méthode Rietveld, il m'en reste encore beaucoup à apprendre...
- Didier Convert. Plus qu'un litholamelleur, tu es quelqu'un de vraiment sympa, avec l'accent du coin, avec qui j'ai beaucoup aimé discuter.

- Abdeltif Lahfid. Merci pour l'excellent accueil au BRGM d'Orléans, ainsi que pour les analyses Raman que nous avons réalisées.
- Jean-Pierre Sizun. Merci pour nos discussions autour des densités, porosités mais également des collections de l'université lors du déménagement du laboratoire.

Cette thèse c'est également des heures de discussion avec les collègues et amis, je pense notamment à Nicolas Carry, Jean-Charles Poilvet et Aurélien Vallet qui ont été présents depuis le début et jusqu'au dernier coup de pouce que j'ai eu besoin trois jours avant ma soutenance. Un grand merci à vous trois, vous m'avez été d'une très grande aide.
Nicolas, je te remercie en particulier pour m'avoir permis de ranger une partie des collections de l'université. Trier des fossiles et minéraux m'a fait le plus grand bien et permis de décompresser plus d'une fois.
Je n'oublie pas Henri Leclère, Anne-lise Floch, Pauline Jeanneret, Guilhem Hoareau, Guillaume Meunier, Michaël Rabin, Gwénolé Jouannic, Cybèle Cholet et Remi Magott qui ont partagé mon bureau ou celui d'à côté quelques temps et avec qui j'ai passé de très bons moments.
Je pense aussi à Olivier Fabbri pour ta vision originale du thésard ; Philippe Goncalves, Pierre Trap et Flavien Choulet pour l'animation à midi, et bien d'autres...

Dans cette aventure je souhaite aussi remercier mes amis, notamment Jean-David Moreau, Guillaume Bessière et Romain Jattiot, avec qui j'ai eu le plaisir de faire la fête, mais aussi de travailler sur d'autres projets de recherche qui me tiennent à cœur au sein de l'association paléontologique lozérienne APHPL. Merci à Yann Bureau et Vincent Sallé pour m'avoir accompagné si souvent à la recherche de fluorine dans les anciennes mines du Massif-Central, merci de partager cette passion avec moi.

Enfin, voici l'opportunité de remercier ma famille, mes parents Marie-Hélène et Jean, vous m'avez soutenu tout au long de mes études, et même dissuadés de me lancer dans l'exploration minière quelques mois avant de trouver cette thèse. Un grand merci à vous deux de m'avoir donné l'opportunité d'accomplir ces études.

Pour finir, je souhaite particulièrement remercier Johanna Meyer qui me supporte au quotidien, merci d'être aussi gentille et compréhensive. J'espère avoir désormais plus de temps à te consacrer...

Table des matières

Remerciements 5
Table des matières 3
Liste des figures 7
Liste des tableaux 9

Introduction 11
1. Les failles 11
2. Failles chevauchantes et bassins d'avant pays 15
3. Le prisme orogénique Pyrénéen 19
4. Circulation de fluides dans les chevauchements Pyrénéens 22
5. Transferts de matière 29
6. Problématiques de la thèse 31
7. Choix des affleurements 32
Millaris (Lacroix) : 33
Pic-de-Port-Vieux (Grant) : 35
8. Organisation du manuscrit 39

Chapitre I : Transferts de matière dans la faille de Millaris 41
1. Introduction générale sur la quantification des transferts de matière 41
2. Transferts dans différents systèmes 43
3. Caractérisations minéralogiques et chimiques 46
4. Estimations des transferts de matière et transformations minéralogiques dans la faille de Millaris 48
4.1. Introduction 49
4.2. Geological setting and outcrop description 50
4.3. Methods and sampling 53
4.3.1. Microscopy 53
4.3.2. Electron microprobe analyses 53
4.3.3. X-Ray diffraction (XRD) 54
4.3.4. Bulk rock chemistry 56
4.3.5. Mass, volume and porosity measurements 56
4.4. Results and interpretation 56

4.4.1. Petrography, mineralogy and microstructures 56
4.4.1.1. Host rock 56
4.4.1.2. Fault zone petrography, mineralogy and microstructures 59
4.4.2. Mineral quantification 63
4.4.2.1. Rietveld refinement 63
4.4.2.2. Normative mineralogy 65
4.4.3. Mass transfer calculations 66
4.5. Discussion 71
4.5.1. Transfers in the Millaris fault zone 71
4.5.2. Mineralogical reactions 72
4.5.2.1. Calcite 72
4.5.2.1. Phyllosilicates 73
4.6. Conclusions 75
4.7. Acknowledgments 76
5. Analyse critique et conclusions 77

Chapitre II : Interactions fluide-roche dans le chevauchement du Pic-de-Port-Vieux 79
1. Histoire tectonique du Pic-de-Port-Vieux et structures associées 79
2. Interactions fluide-sédiment et transferts chimiques dans le chevauchement du Pic-de-Port-Vieux 84
Fluid-sediment interactions and chemical transfers in a thrust fault zone: Pic-de-Port-Vieux thrust (Pyrenees, Spain) 84
Abstract 84
2.1. Introduction 85
2.2. Geological setting 87
2.3. Sampling 89
2.4. Methodological procedures 90
2.4.1. Petrographic characterization and minerals quantification 90
2.4.2. Geochemical analyses 91
2.4.3. Thermometry and redox conditions calculation 92
2.5. Results 93
2.5.1. Bulk mineralogical, chemical and isotopic compositions of the footwall 93
2.5.1.1. Petrography 93
2.5.1.2. Mineralogical and chemical compositions 96
2.5.1.3. Raman and isotopic analyses 97

2.5.2. Bulk mineralogical, chemical and redox state hanging-wall compositions 99
2.5.2.1. Petrography 99
2.5.2.2. Chemical and mineralogical compositions 99
2.5.2.3. Iron oxidation state 102
2.5.3. Phyllosilicates chemical composition 104
2.5.3.1. Micas from the matrix 104
2.5.3.2. Chlorites from the matrix 105
2.5.3.3. Chlorites from the faults and veins 109
2.6. Discussion 110
2.6.1. Water-rock interaction and deformation in the dolomitic limestone footwall 110
2.6.2. Fluid-rock interaction and deformation in the Triassic red-beds 111
2.6.2.1. Origin and diagenetic evolution of pelite 111
2.6.2.2. The iron behavior 112
2.6.2.3. Chlorite thermometry 114
2.6.3. Fluid flows in the PPV thrust 114
2.7. Conclusion 116
Acknowledgements 116
3. Conclusions 117

Chapitre III : Chlorites zonées dans le chevauchement du Pic-de-Port-Vieux 119
1. Introduction générale sur les chlorites 119
2. Thermo-barométrie sur chlorites et estimations du XFe^{3+} 123
3. Occurrence de chlorites zonées dans le chevauchement du Pic-de-Port-Vieux 126
3.1. Introduction 127
3.2. Geological background and description of the samples 129
3.3. Methodological procedures 132
3.3.1. Analytical techniques 132
3.3.2. Data processing and thermometry calculation 133
3.4. Results 135
3.4.1 Host rock 135
3.4.2. Chlorite description 136
3.4.3. Chlorite chemistry 139
3.4.4. Temperature map 144
3.5. Discussion 145

3.5.1. Significance of chemical and temperature oscillations registered by PPV thrust chlorite aggregates 145

3.5.2. External and internal factors for chemical zonation 147

3.5.3. Origin of oscillatory zoned chlorite aggregates in the PPV thrust veins 148

3.6. Implications 151

Acknowledgements 152

4. Discussion 153

5. Conclusion 157

Conclusions et perspectives générales 159

Références bibliographiques 163

Annexes 187

1. Eléments traces dans les calcites de Millaris 187

2. Analyses microsonde des chlorites de Millaris 189

3. Analyses microsonde des chlorites du Pic-de-Port-Vieux 190

4. Analyses microsonde des micas du Pic-de-Port-Vieux 198

Liste des figures

Introduction

Figure 0-6 : Coupe d'un prisme de collision continental 16
Figure 0-7 : Exemples de ceintures chevauchantes 17
Figure 0-8 : Modélisation d'une collision continentale 18
Figure 0-12 : Propriétés physiques dans les zones de failles 23
Figure 0-13 : Circulations de fluides dans un prisme d'accrétion 26
Figure 0-9 : Coupe schématique des Pyrénées centrales 21
Figure 0-14 : Schéma structural des Pyrénées et carte structurale de la zone étudiée 32
Figure 0-11 : Circulation de fluides dans les grands chevauchements sud-pyrénéens 22
Figure 0-15 : Panorama du massif du Tobacor 33
Figure 0-17 : Schéma structural du Pic-de-Port-Vieux 37

Chapitre I : Transferts de matière dans la faille de Millaris

Figure I-1 : Comparaison entre une roche déformée et son protolithe 42
Figure I-2 : Abstract de l'article 48
Figure I-3 : Structural map of the Pyrenees with the location of study area 50
Figure I-4 : Geological map and cross-section of the studied area 51
Figure I-5 : Millaris outcrop photography and structural organisation of the fault zone 52
Figure I-6 : Hanging wall and footwall petrography 57
Figure I-7 : X-ray diffractograms obtained on bulk rock samples 58
Figure I-8 : Fault zone microstructure 60
Figure I-9 : Newly-formed chlorite compositions obtained by microprobe analyses 62
Figure I-10 : Rietveld refinement diffractograms of representative hanging wall sample 64
Figure I-11 : Proportions of minerals given by Rietveld refinement 65
Figure I-12 : Correlation of Rietveld refinement and XRF analyses mineral proportions 67
Figure I-13 : Isocon representation for mass balance calculation 69
Figure I-14 : Isocon representation from Rietveld analyses for mass balance calculation 70
Figure I-15 : Mineral mass balance variations between host rock and fault zone samples 71
Figure I-16 : Sketch of deformation from host rock to intensively deformed fault zone 75

Chapitre II : Interactions fluide-roche dans le chevauchement du Pic-de-Port-Vieux (PPV)

Figure II-1 : Modèle schématique illustrant la mise en place du massif du PPV 80
Figure II-2 : Modèle simplifié de la déformation associée au chevauchement du PPV 81
Figure II-3 : Modèle de Riedel 82

Figure II-4 : Différentes générations de failles et veines associées au chevauchement du PPV 83
Figure II-5 : Structural map, geological map and cross section of study area 88
Figure II-6 : Pic-de-Port-Vieux culmination 88
Figure II-7 : Pic-de-Port-Vieux outcrop 90
Figure II-8 : Dolomitic limestone petrography 94
Figure II-9 : Mylonite petrography 95
Figure II-10 : Representative footwall dolomitic limestone and mylonite XRD spectra 96
Figure II-11 : $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ isotopic compositions of dolomitic limestone and mylonite 98
Figure II-12 : Pelites petrography 100
Figure II-13 : Representative hanging-wall red and green pelites XRD spectra 101
Figure II-14 : Mössbauer spectrum from a red pelite sample 103
Figure II-15 : Ternary plots of matrix micas 105
Figure II-16 : Ternary plots of chlorites from matrix 106
Figure II-17 : Chlorite temperatures estimations 106
Figure II-18 : Chlorite XFe^{3+} estimations 108
Figure II-19 : Pelite microscopic pictures 108
Figure II-20 : Ternary plots of newly-formed chlorites 109
Figure II-21 : Sketch of the Pic-de-Port-Vieux thrust 115

Chapitre III : Chlorites zonées dans le chevauchement du Pic-de-Port-Vieux

Figure III-1 : Structure générale des chlorites 120
Figure III-2 : Polytypes de la chlorite 120
Figure III-3 : Compositions des pôles purs de chlorite 124
Figure III-5 : Structural map, geological map and cross section of study area 130
Figure III-6 : Pic-de-Port-Vieux culmination 130
Figure III-7 : Pic-de-Port-Vieux outcrop 131
Figure III-8 : Mineralogy of footwall and hanging-wall 135
Figure III-9 : Mineralogy of hanging-wall veins 137
Figure III-10 : Oscillatory zoning pattern chlorite crystals 138
Figure III-11 : Microprobe X-Ray (WDS) images of FeO, MgO, SiO_2 and Al_2O_3 139
Figure III-12 : µ-XANES measurements 140
Figure III-13 : Zoned chlorites compositions 143
Figure III-14 : Microprobe X-Ray images of Fe^{2+}, Fe^{3+}, X_{Mg} and temperature map 144
Figure III-15 : Relationships between the XFe^{3+} and T in zoned chlorites 146
Figure III-16 : Création d'une carte de températures "composite" 154
Figure III-17 : Quartz provenant de la veine à chlorites zonées 156

Liste des tableaux

Introduction

Chapitre I : Transferts de matière dans la faille de Millaris

Table I-1 : Chemical analyses conducted on Millaris samples by X-ray fluorescence 57
Table I-2 : Microprobe data of chlorite, illite and calcite from Millaris samples 59
Table I-3 : Proportions of minerals given by Topas software Rietveld refinement 61
Table I-4 : Densities and porosities measured using Archimedes method 63
Table I-5 : Mineral formulas used for modal distribution 66

Chapitre II : Interactions fluide-roche dans le chevauchement du Pic-de-Port-Vieux

Table II-1 : Dolomitic limestones and mylonites bulk XRF data 97
Table II-2 : Dolomitic limestones and mylonites Rietveld refinements 97
Table II-3 : Raman spectroscopy of carbonaceous material 98
Table II-4 : Limestone and mylonite $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ isotopic data 98
Table II-5 : Red and green pelites Rietveld refinements 101
Table II-6 : XRF data from red and green pelites 102
Table II-7 : Mössbauer hyperfine parameters 102
Table II-8 : Percentage of Fe^{2+}, Fe^{3+} and XFe^{3+} in the rock samples and in phyllosilicates 104
Table II-9 : Mica representative structural formulas from pelitic samples 105
Table II-10 : Chlorite structural formulas 107

Chapitre III : Chlorites zonées dans le chevauchement du Pic-de-Port-Vieux

Table III-1 : XANES analyses 141
Table III-2 : Chlorite structural formulas 142

Introduction

1. Les failles

Avec plus de 300 000 articles référencés dans ScienceDirect, dont 16 000 publiés en 2015, les failles font partie des objets géologiques les plus étudiés au monde mais qui recèlent encore de nombreux secrets... Alors qu'elles représentent un challenge pour les stratigraphes et les géologues lors de la cartographie de terrain ou lors de l'interprétation de profils sismiques, les failles sont des structures extrêmement intrigantes qui ont fasciné et parfois frustré de nombreux mineurs, géologues structuraux ou encore sédimentologues. Notre connaissance des failles est bien plus grande aujourd'hui qu'il y a quelques dizaine d'années, principalement en raison de leur importance dans l'industrie pétrolière. Toutefois, les failles représentent également un défi sociétal lorsqu'elles sont associées à des projets de stockage de déchets ou à la construction d'ouvrages d'art (ponts, tunnels, etc.) ; mais aussi, pour les plus actives, lorsqu'elles sont intimement liées aux séismes et aux tremblements de terre.

Il existe de nombreuses définitions pour une faille, retenons celle de Mattauer (1973) : une faille est une discontinuité structurale de la croute terrestre localisant une rupture, ou déformation discontinue, avec un déplacement relatif des deux compartiments individualisés. Les failles sont présentes dans de très nombreux environnements géologiques (e.g. soulèvements verticaux, rift, structures salifères et diapirs, collisions continentales ou effondrements gravitaires, etc. Figure 0-1). D'après Anderson (1951), elles accommodent les contraintes tectoniques selon trois modèles principaux. Il s'agit des failles normales (contrainte maximale verticale, extension horizontale), des failles inverses (contrainte maximale horizontale et contrainte minimale verticale, raccourcissement horizontal) et des décrochements (contraintes principales maximales et minimales dans le plan horizontal) (Figure 0-2). Pour les roches ductiles on préfèrera utiliser le terme de « zones de cisaillement », le terme « faille » étant réservé à une déformation en contexte fragile.

Dans la majorité des cas, une faille ne se limite pas à un plan mais possède un volume (Caine et al., 1996). En effet, la surface de glissement (cœur de la faille, ou core zone) est entourée d'un volume de roche déformée (zone d'endommagement ou damage zone) (e.g. Faulkner et al., 2010 ; Figure 0-3). La zone d'endommagement est composée de déformations syncinématiques modérées (plis, fractures, failles satellites de faible rejet, stylolithes et veines) qui ne masquent pas la fabrique originelle de la roche. La roche non déformée est quant à elle appelée « protolithe », encaissant ou « roche hôte » dans la bibliographie des réservoirs géologiques.

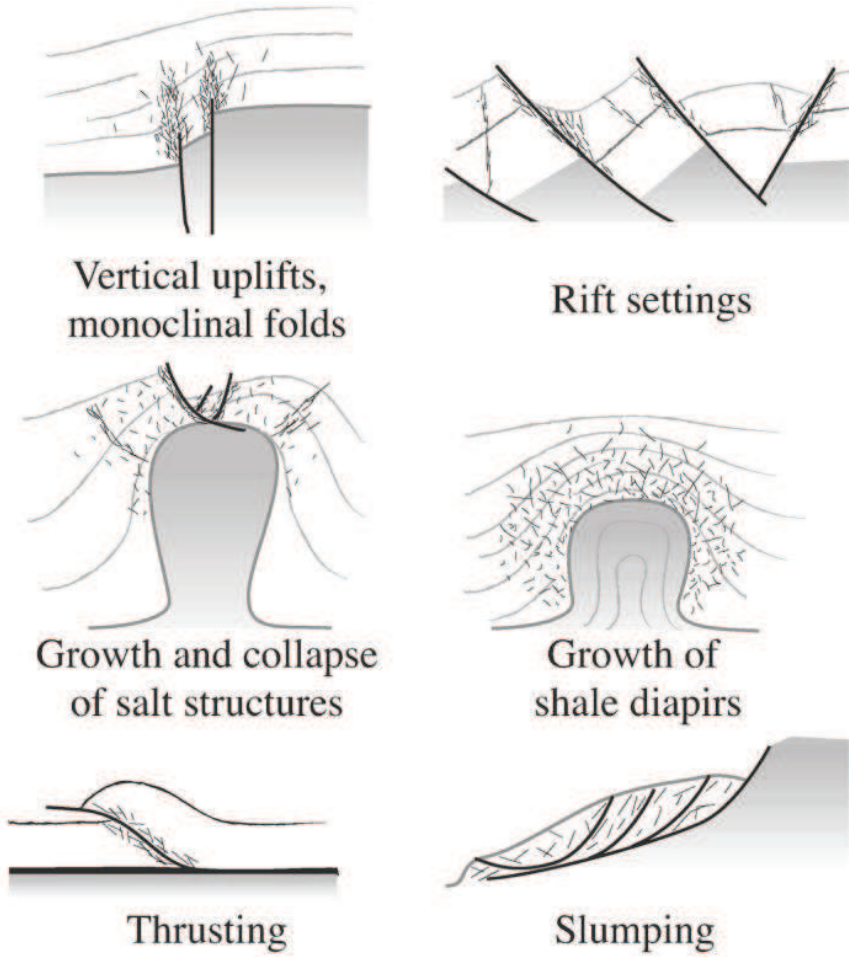


Figure 0-1: Exemples d'environnements géologiques pouvant présenter des failles, d'après Fossen et al. 2007.

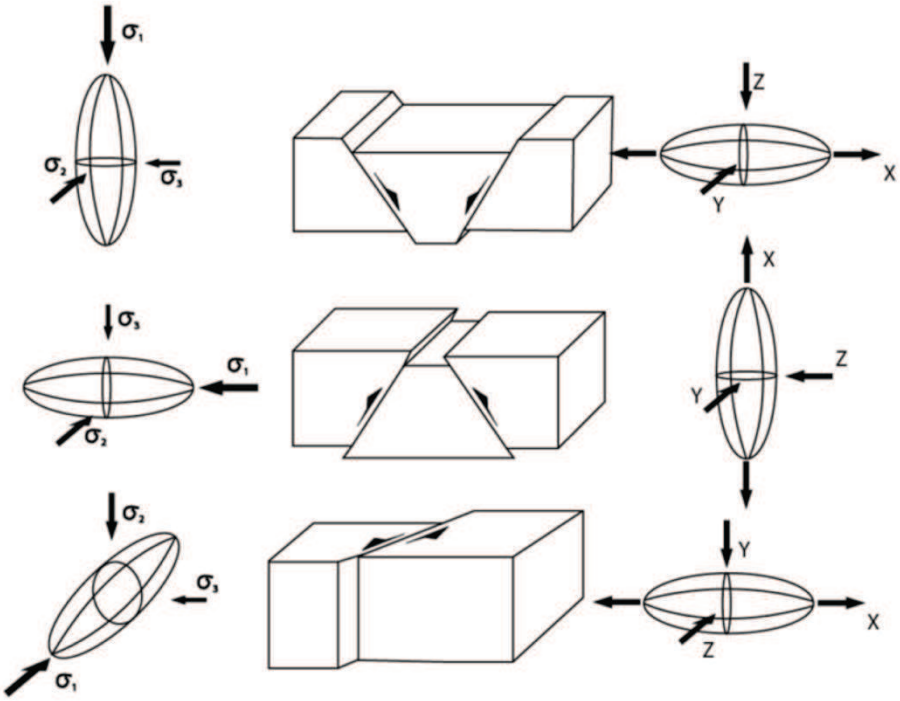


Figure 0-2: Ellipsoïdes de contraintes (à gauche) et de déformation (à droite) pour les trois catégories de failles définies par Anderson : failles normale, inverse et décrochante, d'après Fossen, 2010.

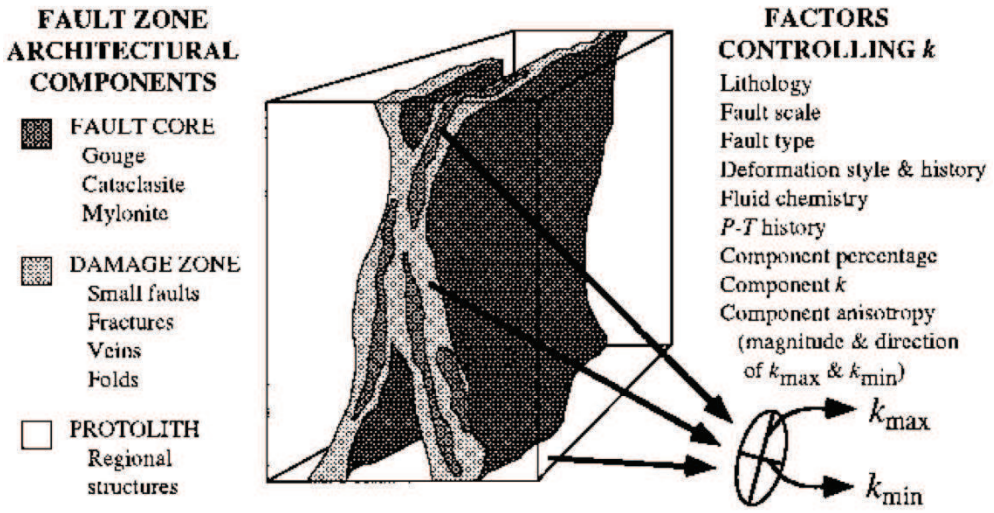


Figure 0-3: Structure d'une zone de faille d'après Caine et al., 1996

Comme le dessine Bob Wallace lors d'une rencontre avec Rick Sibson (Figure 0-4), une faille est donc une zone de déformation complexe. Les failles peuvent être le siège d'interactions fluide-roche et de circulations fluides qui sont reconnues comme les moteurs principaux de la mobilisation et du transport de matière. Du fait de leurs grandes perméabilités, certaines failles sont des zones préférentielles pour les circulations de fluides dans les bassins sédimentaires. D'autres failles en revanche sont moins perméables, elles agiront comme des barrières. Le comportement drain-barrière pouvant varier dans l'espace ou dans le temps, les failles peuvent ainsi contrôler la migration des fluides et modifier les propriétés réservoirs des roches silicoclastiques. Des études récentes portant sur des failles chevauchantes Sud pyrénéennes montrent que le cœur des failles présente des minéralisations avec entre autre des zones enrichies en argiles (e.g. Lacroix et al., 2012). Ces minéraux nouvellement formés sont les témoins des processus d'interactions fluide-roche : réactions minéralogiques et transferts de fluides.

L'étude d'une faille peut être abordée selon différentes approches (structurale, mécanique, minéralogique, géochimique, etc.) en fonction de l'échelle d'observation, des objectifs de l'étude et du niveau de précision requis (Figure 0-5). Dans le cadre de cette thèse, l'objectif a été d'étudier les mécanismes (dissolution, précipitation, recristallisation,...) et les paramètres physico-chimiques (nature du protolithe, assemblages minéralogiques, conditions P-T, nature des fluides,…) qui contrôlent la formation et l'évolution des argiles dans des zones de failles en milieu sédimentaire. Des analyses chimiques, minéralogiques et microstructurales ont été réalisées sur des failles pyrénéennes afin de produire des modèles plus précis sur les interactions fluide-roche et les transferts de matière qui opèrent dans ces zones déformées.

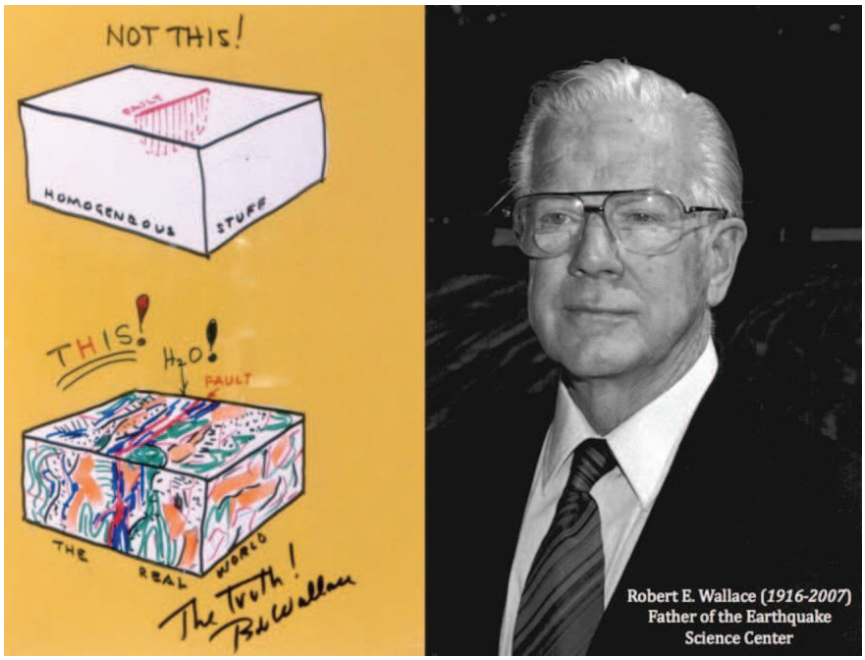


Figure 0-4: Représentation d'une faille selon Rober E. Wallace.

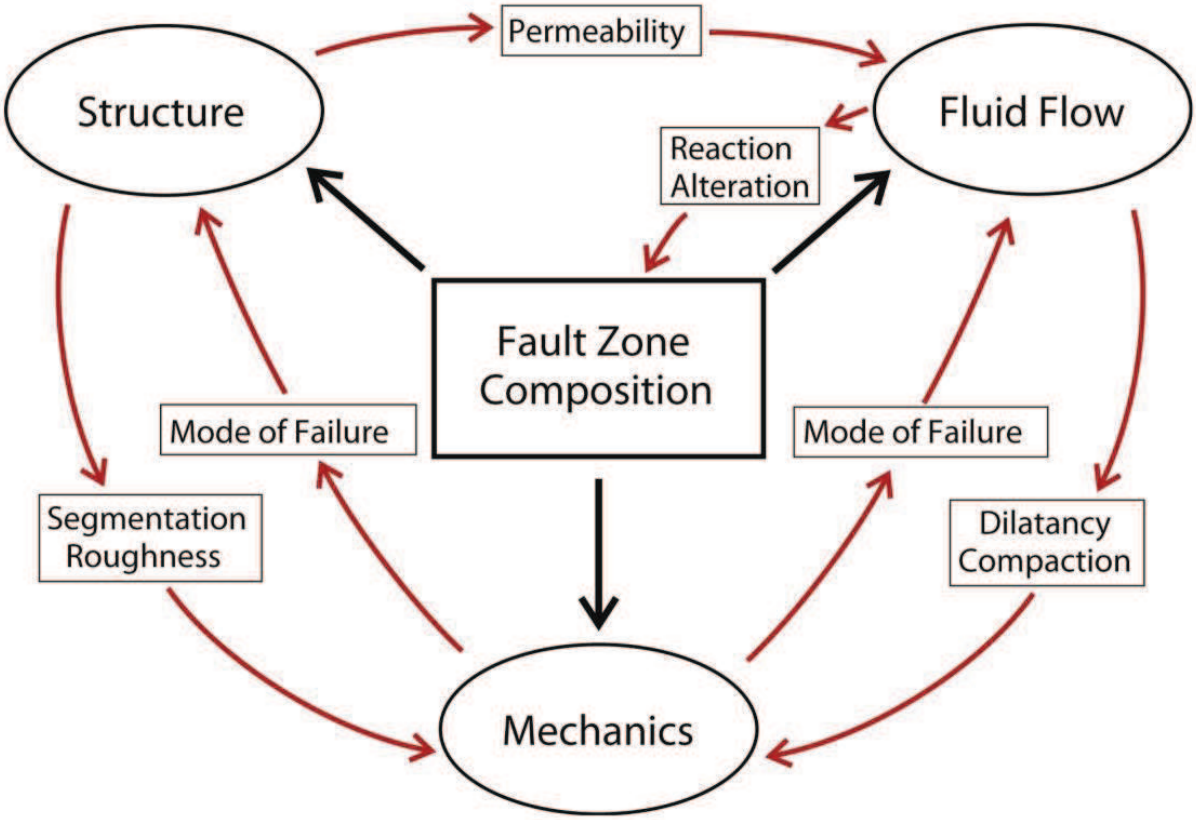


Figure 0-5: Schéma de principe illustrant les relations entre structure, mécanique et circulation de fluides, d'après Faulkner et al., 2010.

2. Failles chevauchantes et bassins d'avant pays

L'objectif de cette thèse est d'appréhender les bilans des transferts de matière au sein de certaines discontinuités majeures affectant des roches sédimentaires, et de mieux cerner la signature de certains paramètres contrôlant l'activité de ces failles (conditions thermiques, nature des fluides, conditions redox notamment) à partir des propriétés cristallochimiques de cristaux néoformés. Malgré une abondante littérature, la quantification des transferts de matière associés aux réactions métamorphiques est toujours débattue dans la communauté scientifique ; aussi bien que l'estimation des paléo-conditions lors d'interactions fluide-roche aux différentes étapes de mise en place des chevauchements. Afin d'alimenter le débat scientifique en cours, nous avons centré notre étude sur la signature minérale du fonctionnement de structures chevauchantes d'un prisme orogénique.

Un prisme orogénique est une chaine de montagne encadrée par deux bassins flexuraux, il est formé par la collision de deux plaques continentales (Figure 0-6). La déformation de la lithosphère dans cette chaîne de montagne peut se faire de manière continue (plis) ou discontinue par des grandes failles chevauchantes (Davy, 1986 ; Dewey et al., 1986 ; Whiteman et al., 1996). Certains chevauchements s'enracinent jusqu'à des profondeurs importantes dans la croûte, parfois même jusqu'au manteau. Cela a été mis en évidence par des profils sismiques (Brewer et al., 1981 ; Hirn et al., 1984 ; Choukroune et al., 1988 ; Choukroune et al., 1989 ; ECORS-CROP Deep Seismic Sounding Group, 1989 ; Nicolas et al., 1990). D'une manière générale, les failles chevauchantes sont profondes au centre du prisme et plus superficielles lorsque l'on s'éloigne vers la ceinture de chevauchements et de plis (*fold-and-thrust-belt*). La mise en place d'un prisme orogénique et de sa ceinture permet l'accumulation de matériel crustal sous forme d'unités tectono-sédimentaires ou nappes (Dalhen et al., 1984), à la manière de la neige devant un bulldozer (Davis et al., 1983). Ces nappes sont limitées par de grandes failles chevauchantes (Figure 0-7) qui se forment généralement le long de niveaux de décollement lithologiques tels que les interfaces manteau/croûte ou croûte inférieure/croûte supérieure (Mattauer, 1983 ; Cook et Varsek, 1994).

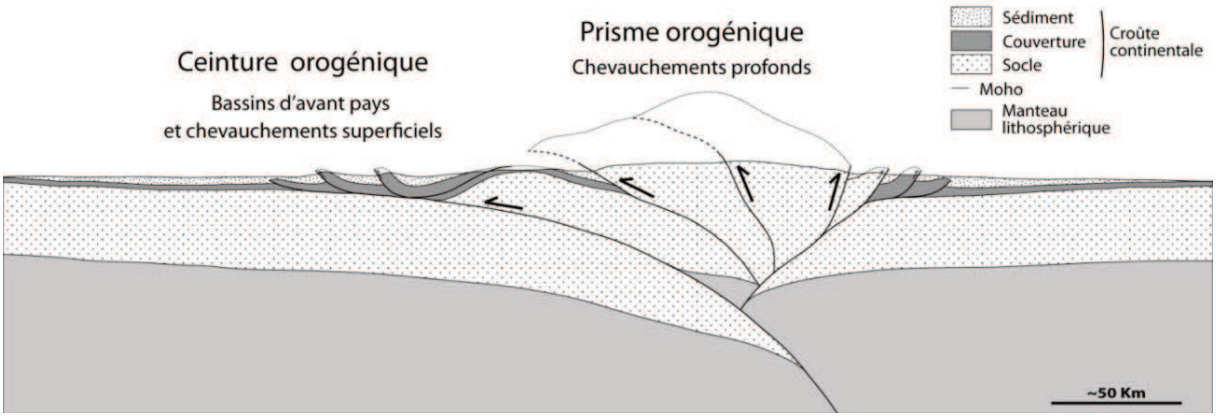


Figure 0-6 : Schéma synthétique d'un prisme de collision continental montrant l'agencement des structures chevauchantes et le développement de bassins associés, modifié d'après Barrier, 2002.

La géométrie d'un prisme d'accrétion est définie suivant le modèle mécanique de Coulomb en fonction de l'orientation des surfaces de décollement ainsi que des propriétés physiques des roches (e.g., Davis et al., 1983 ; Dalhen, 1984 ; Dalhen et al., 1984 ; Mitra & Sussman 1997). Au cours de la compression continentale, le prisme va s'épaissir verticalement jusqu'à atteindre une épaisseur critique. A partir de là, le raccourcissement sera alors accommodé latéralement par migration du front de déformation (i.e. de l'épaississement) vers les zones d'avant-pays non déformées où l'intensité des forces gravitaires est plus faible (Barrier, 2002). On passe donc d'un épaississement vertical à un épaississement latéral auxquels il faut ajouter d'autres facteurs tels que l'érosion et le rebond isostatique.

Les géométries des ceintures chevauchantes sont très variables, mais elles respectent toujours certaines caractéristiques (Chapple, 1978) telles qu'un niveau de décollement basal, une forme triangulaire et une vergence générale des couches vers l'avant pays (Figure 0-7). Les ceintures chevauchantes sont très étudiées dans le monde car elles peuvent être de très bons réservoirs pétroliers.

La formation d'une collision continentale peut être modélisée en laboratoire avec des couches de sables colorées et un système de compression (Figure 0-8). Cette modélisation permet d'observer la formation de chevauchements dans un prisme et d'établir une chronologie relative de ces structures. Les chevauchements les plus proches de la zone axiale apparaissent en premier. Lors de leurs formations, ces chevauchements correspondent à de grandes failles inverses de pendage 30° environ qui se redressent au cours de la compression. Les chevauchements sont conjugués à de très nombreux rétro-chevauchements qui accommodent le raccourcissement en formant des structures en pop-ups (Figure 0-8).

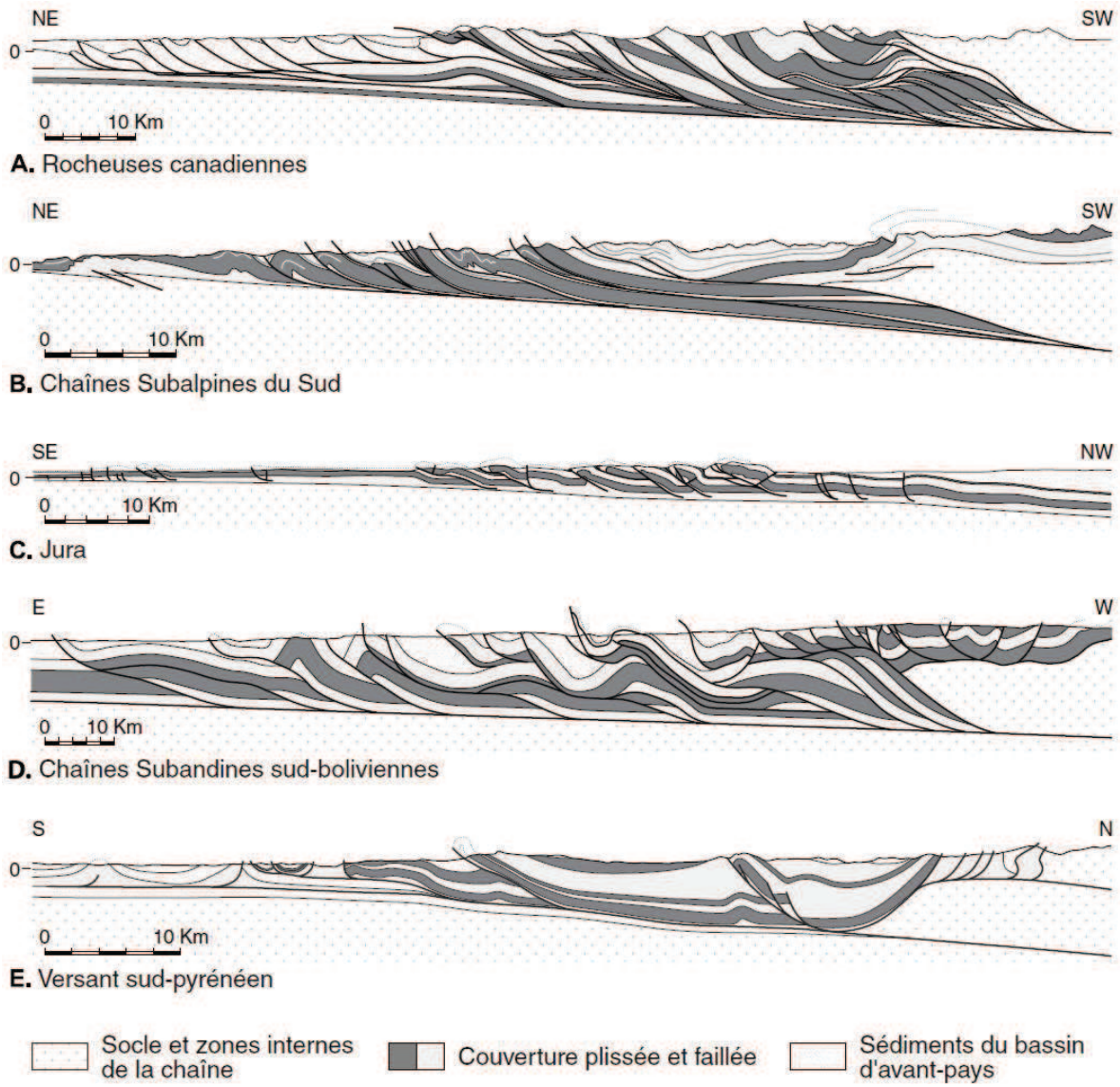


Figure 0-7 : Exemples de ceintures chevauchantes vues en coupes d'après Barrier, 2002. (A) les Rocheuses canadiennes (Price, 1981), (B) les Chaînes subalpines du Sud (Roeder, 1980), (C) le Jura (Sommaruga, 1999), (D) les Chaînes subandines et sud-boliviennes (Dunn et al., 1995 ; Roeder et Chamberlain, 1995), (E) le versant sud-pyrénéen (Vergés, 1999).

De très nombreuses modélisations numériques et analogiques ont été réalisées afin de mieux contraindre les mécanismes de déformations lors des collisions continentales par exemple, et de tester le rôle des différents paramètres (e.g., épaisseur et comportement mécanique/rhéologique des sédiments, inclinaison et coefficient de friction des surfaces de décollement, présence de fluides, existence d'une sédimentation ou d'une érosion syncinématique, etc.) (e.g., Barrier, 2002 ; synthèse bibliographique de Graveleau et al., 2012).

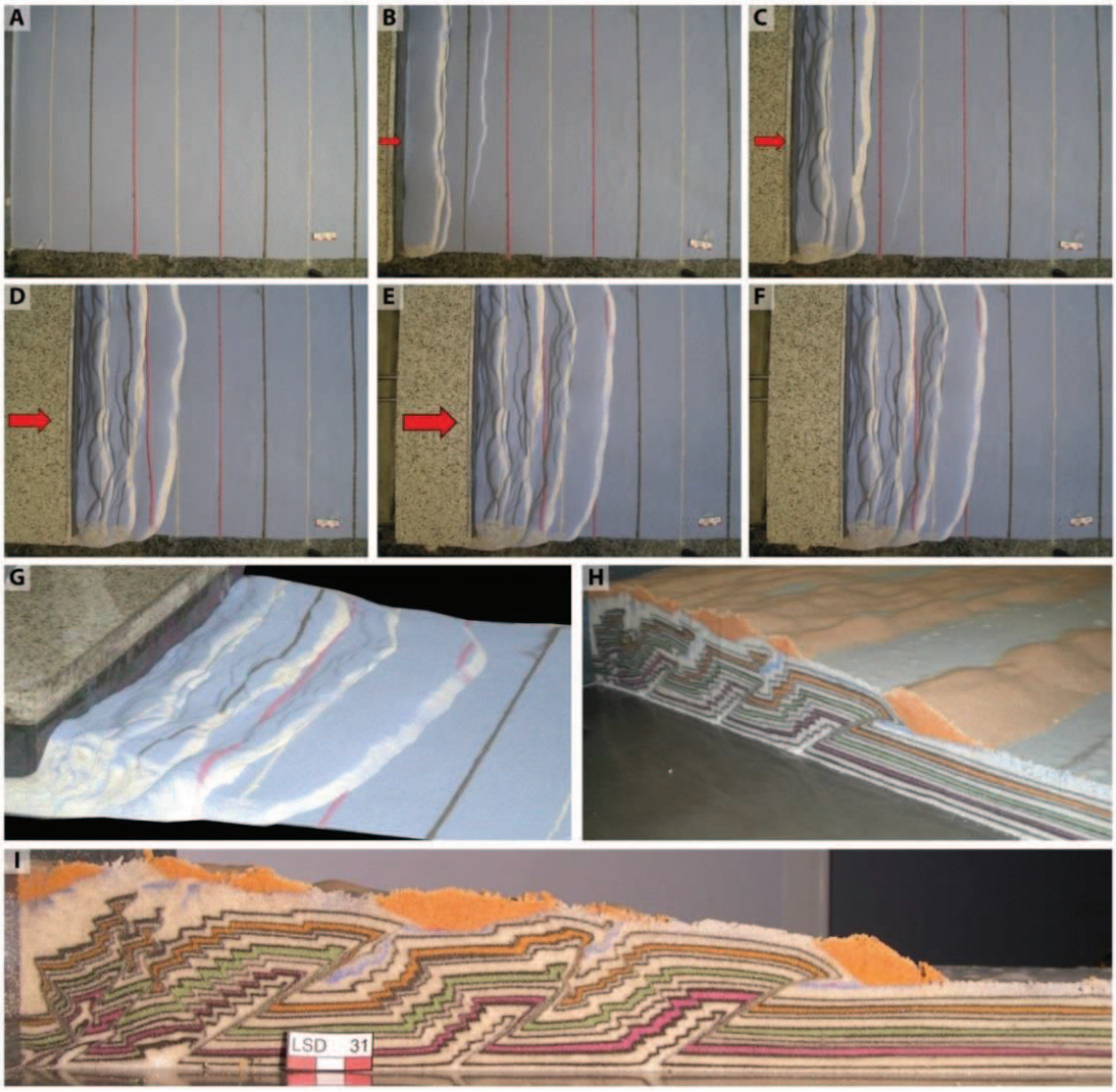


Figure 0-8 : Modélisation d'une collision continentale réalisée au laboratoire GET de Toulouse en 2009.

3. Le prisme orogénique Pyrénéen

Résultant de la collision entre les plaques Ibérique et Européenne, la géométrie de la chaîne pyrénéenne et du prisme orogénique à l'échelle crustale est globalement bien défini mais reste encore débattue. En effet, les interprétations des deux profils géophysiques réalisés lors de la campagne ECORS sont nombreuses (Choukroune et ECORS Team, 1989 ; Roure et al., 1989 ; Mattauer, 1990; Muñoz, 1992 ; Figure 0-9 ; Figure 0-10). Le contexte tectonostratigraphique du prisme orogénique Sud-Pyrénéen et de son bassin d'avant pays ont également été largement étudiés (e.g. Séguret, 1972 ; Mutti et al., 1988 ; Teixell, 1996, 1998 ; Holl et Anastosio, 1993 ; Puigdefabregas, 1975 ; Remacha et Fernandez, 2003 ; Remacha et al., 2005).

Plus précisément, la formation de la chaîne Pyrénéenne résulte d'un décrochement senestre de la plaque Ibérique par rapport à la plaque Européenne lors de l'ouverture de l'océan atlantique à partir du Jurassique (Beaumont et al., 2000 ; Vergés et al., 2002) suivit de la collision N-S de ces deux plaques du Crétacé supérieur au Miocène inférieur (20 Ma) (Muñoz, 1992 ; Teixell, 1998 ; Beaumont et al., 2000). Cette collision intracontinentale, sans cortège ophiolithique pouvant témoigner de la fermeture d'un océan, est à l'origine d'une compression de 80 km dans la partie ouest (Teixell et al., 1998) pouvant atteindre 165 km dans la partie centrale (Beaumont et al., 2000) qui aboutit à la formation d'un éventail dissymétrique à double vergence (en « pop-up ») dans la zone axiale (Figure 0-9 ; Séguret, 1972 ; Sinclair et al., 2005 ; Teixell, 1998). Une troisième phase tectonique intervient au Miocène inférieur, il s'agit d'une phase d'extension post-orogénique qui affecte la partie est de la chaîne lors de l'ouverture du bassin océanique provençal. Au nord de la zone axiale les structures à vergence nord sont formées de plis serrés et d'écailles paléozoïques, alors qu'au sud de la zone axiale les structures sont à vergence sud et les plis sont peu serrés et moins redressés.

Cinq unités structurales ont été définies grâce aux données sismiques et de terrain (Figure 0-9 ; Figure 0-10) :

- Le bassin de l'Ebre est un bassin d'avant pays plissés à vergence sud, constitué par une épaisse série de molasses de l'Oligo-miocène atteignant 5 km d'épaisseur (Puigdefàbregas et al., 1992 ; Millàn Garrido et al., 2006). Ces sédiments, plus épais dans la partie nord que dans la partie sud du bassin, sont affectés par des structures parallèles au chevauchement Sud-Pyrénéen (Millàn Garrido et al., 2006).

- La zone Sud-Pyrénéenne (ZSP) est caractérisée par la formation de grandes nappes de couverture à vergence sud enracinées dans le socle au niveau de la zone Axiale et décollées au niveau des roches évaporitiques du Trias. Ces nappes sont composées de sédiments mésozoïques à éocène

déformés par de nombreux plis et failles chevauchantes. De l'ouest vers l'est on retrouve dans la ZSP les bassins de Jaca, Ainsa et de Ripoll, ils sont affectés par la déformation (e.g. formation de chevauchements) durant l'orogénèse Pyrénéenne.

- La zone Axiale est composée de roches paléozoïques déformées pendant la phase Hercynienne qui enregistrent un métamorphisme du faciès schistes verts (Bons, 1988). Durant l'épisode Alpin on assiste à la formation d'une culmination anticlinale par un empilement de nappes tectoniques à vergence sud (Muñoz et al., 1986 ; Muñoz, 1992). Deux grands chevauchements affleurent dans cette zone, il s'agit des chevauchements des Eaux chaudes et de Gavarnie. Deux autres chevauchements sont présents en profondeur dans les roches du socle, il s'agit des chevauchements de Bielsa et de Guarga. Ces deux derniers affleurent dans les roches de couvertures au niveau de la Zone Sud-Pyrénéenne (Figure 0-11). Une chronologie de la mise en place des nappes par les chevauchements a été réalisée, il s'agit (du plus ancien au nord au plus récent au sud) des chevauchements des Eaux chaudes, de Gavarnie, de Bielsa et de Guarga. Ils ont été datés à partir des relations tectono-sédimentaires (e.g., Puigdefàbregas, 1975 ; Labaume, 1985 ; Montes, 1992 ; Holl and Anastasio, 1993) ou plus récemment par thermochronologie ou par datation des argiles syncinématiques (e.g., Jolivet et al., 2007 ; Metcalf et al., 2009 ; Meresse, 2010 ; Rahl et al., 2011). La ZSP chevauche le bassin de l'Ebre via le chevauchement Frontal Sud-Pyrénéen dans les Sierras Marginales (Séguret, 1972 ; Vergés et Muñoz, 1990).

- La zone Nord-Pyrénéenne (ZNP) est composée d'une importante épaisseur de terrains sédimentaires jurassiques à crétacés atteignant parfois 5000 mètres d'épaisseur, intercalés d'écailles paléozoïques telles que le massif de l'Agly. Cette zone est séparée de la zone Axiale par la faille nord-pyrénéenne (FNP). Autour de cette faille, la ZNP est fortement déformée par une schistosité syntectonique au Crétacé et un métamorphisme HT-BP (e.g., Choukroune, 1976 ; Souquet et al., 1977 ; Goldberg, 1987). De nombreuses failles normales réactivées en chevauchements à vergence nord sont présentes tout au long de la chaîne Pyrénéenne.

- Le bassin Aquitain est un bassin d'avant pays plissé à vergence nord, constitué de terrains sédimentaires mésozoïques et éocènes. Ces sédiments sont recouverts par une épaisse série molassique miocène et pliocène issue de l'érosion de la chaîne pyrénéenne (Séguret, 1972 ; Biteau et al., 2006). La ZNP chevauche ce bassin au sud.

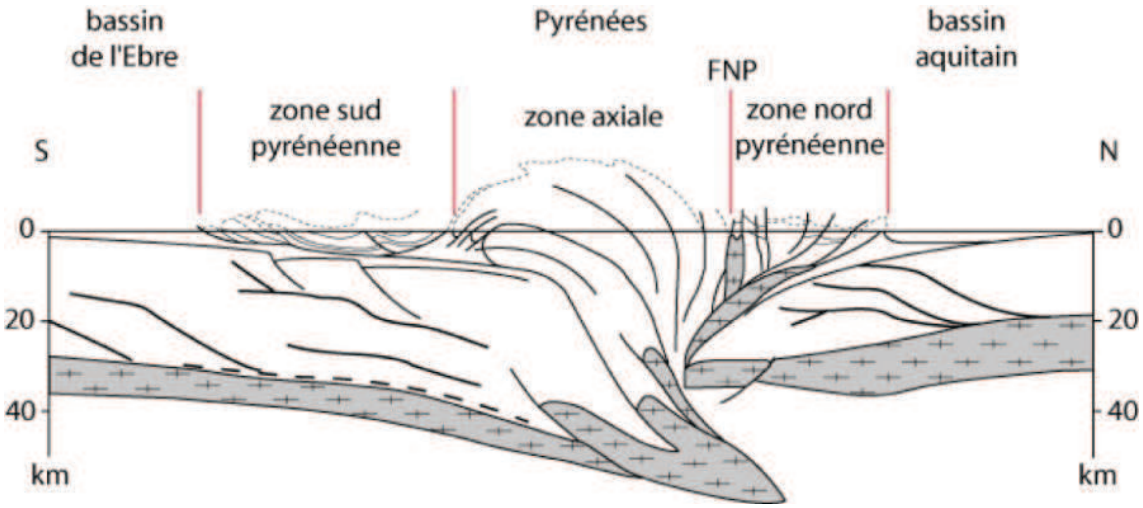


Figure 0-9 : Coupe schématique des Pyrénées centrales interprétée d'après le profil sismique ECORS, modifiée d'après Choukroune et al., 1990b.

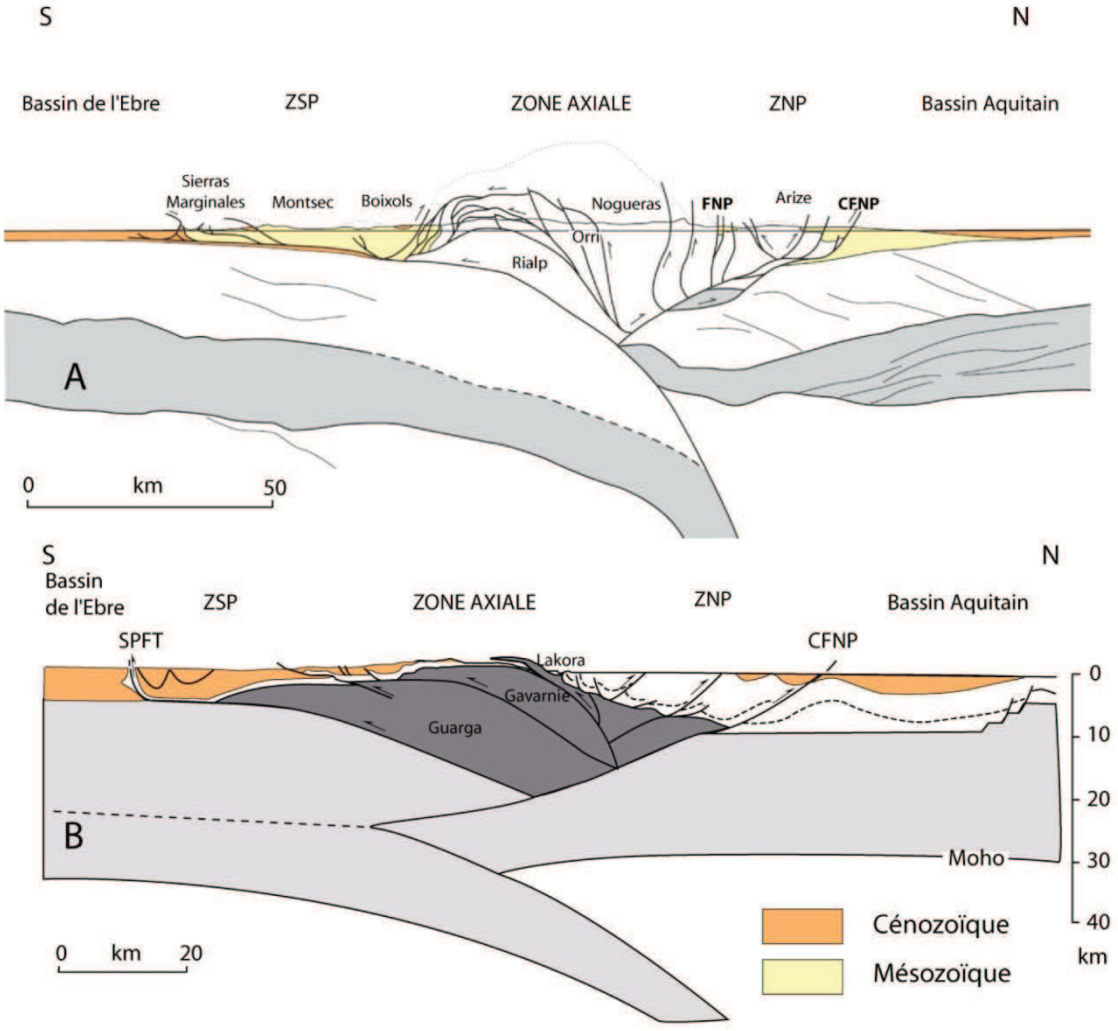


Figure 0-10: Coupes schématiques des Pyrénées centrales interprétée d'après le profil sismique ECORS, d'après Muñoz, 1992 (A) et Teixell, 1998 (B).

4. Circulation de fluides dans les chevauchements Pyrénéens

Dans la ceinture orogénique Pyrénéenne et particulièrement dans le bassin d'avant pays au sud de la zone Axiale, plusieurs fluides aux signatures isotopiques différentes interagissent avec les roches le long de chevauchements majeurs (e.g., Caja et al., 2006 ; Lacroix et al., 2014). McCaig et al., (2000b) suggèrent une histoire complexe impliquant plusieurs phases de migration et des échelles de transferts importantes. Dans ce bassin sud-pyrénéen, les chevauchements servent de drains pour les fluides provenant des sédiments environnants expulsés durant la diagénèse ou le métamorphisme, mais également de drains pour les fluides profonds métamorphiques ou ceux météoritiques de surface (Travé et al., 1997 ; 2007). Dans l'étude réalisée sur l'anticlinal El Guix (sud-est du bassin de l'Ebre), Travé et al., (2000) suggèrent une évolution de la source et la disponibilité des fluides au cours de la déformation. Récemment, Lacroix et al., (2014) ont comparé plusieurs chevauchements localisés à différents niveaux structuraux (Figure 0-11) afin de contraindre les paléo-flux de fluides à travers le bassin de Jaca (sud-ouest du prisme Pyrénéen). Ces auteurs présentent un modèle schématique le long d'un transect N-S (Figure 0-11) impliquant la circulation de trois fluides principaux : une eau météorique, une eau de formation et une eau métamorphique.

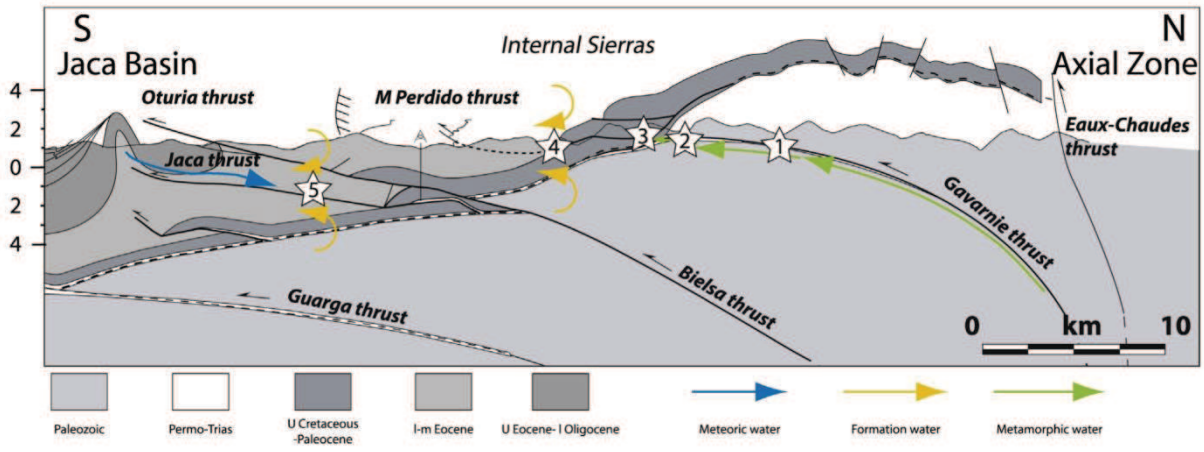


Figure 0-11 : Modèle conceptuel représentant les différentes circulations de fluides dans les grands chevauchements sud-pyrénéens, d'après Lacroix et al., 2014. Notons le changement de la source du fluide du nord au sud. 1: chevauchement du Pic-de-Port-Vieux (McCaig et al., 1995); 2: chevauchement du Plan de Larri (McCaig et al., 1995); 3: chevauchement de Pineta (Rye and Bradbury, 1988); 4: chevauchement du Mont Perdu (Lacroix et al., 2011); 5: chevauchement de Jaca (Lacroix et al., 2014).

La circulation de fluides dans une roche sédimentaire dépend de ses propriétés pétrophysiques et de la présence de discontinuités qui peuvent servir de drains ou de barrières (e.g., Ramsey et Onasch, 1999 ; Conti et al., 2001 ; McCaig et al., 2000b ; Lacroix et al., 2011). En effet, les hétérogénéités dans les grès continentaux sont présentes à différentes échelles, depuis le micromètre jusqu'à la centaine de mètres. Elles sont fréquemment associées à des variations sédimentaires, diagénétiques ou encore structurales avec la présence de fractures et de failles par exemple (De Ros,

1998 ; Schulz-Roiahn et al., 1998 ; Henares et al., 2014). Dans un prisme d'accrétion la circulation de fluides est principalement contrôlée par la fracturation tectonique induite lors de la mise en place des nappes ainsi que par la perméabilité des roches de la série stratigraphique traversée (Fisher et Hounslow, 1990 ; Yamano et al., 1992 ; Ienaga et al., 2006). La perméabilité d'une zone de faille dépend de la géométrie des fractures, de la quantité d'argile et des interactions fluide-roche ayant modifiées la minéralogie ; elle varie dans l'espace mais aussi au cours du temps (Nelson, 2001 ; Hirono et al., 2003 ; Agosta, 2008 ; Bussolotto et al., 2007 ; Benédicto et al., 2008 ; Faulkner et al., 2010). Les zones de failles sont lithologiquement hétérogènes, anisotropes et discontinues. Ce sont des zones complexes composées d'un ou plusieurs cœurs bordés d'une zone fracturée dite zone d'endommagement potentiellement très perméable (Figure 0-12). Les migrations les plus efficaces s'effectuent parallèlement au cœur de la faille, la majorité du fluide étant drainé le long de quelques fractures seulement (Faulkner et al., 2010).

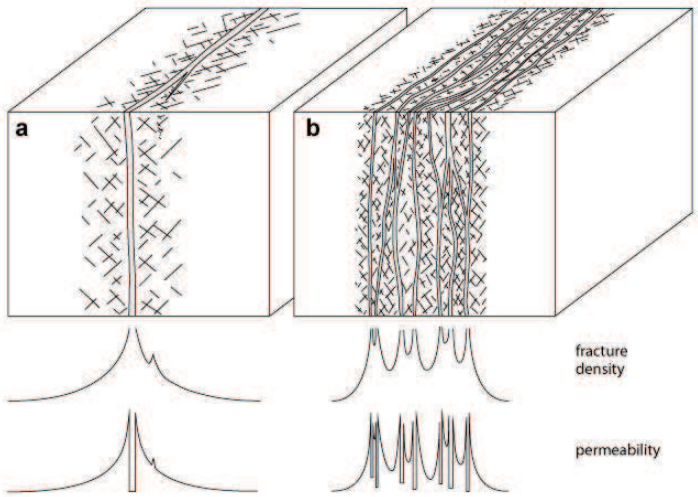


Figure 0-12: Propriétés physiques (densité de fractures et perméabilité) dans les zones de failles (zone d'endommagement et cœur de la faille) avec un seul cœur (a) ou avec plusieurs cœurs (b), modifiée d'après Faulkner et al., 2010.

Il existe plusieurs catégories de fluides qui migrent dans la chaîne plissée et dans ses bassins d'avant pays (Roure et al., 2005 ; Rygel et al., 2006). Dans sa thèse, Beaudoin (2012) résume les six sources principales de fluides : il s'agit des fluides superficiels d'origines météorique (Burkhard et Kerrich, 1990 ; Cathelineau et al., 1999 ; Vandeginste et al., 2012) ou marine ; des fluides plus profonds hydrothermaux (Oliver, 1986 ; Oing et Montjouy, 1992 ; Al-Aasm et al., 2002) ou métamorphiques (McCaig, 1988 ; Oliver et al., 1993 ; Nesbitt et Muehlenbachs, 1995 ; Cartwright et Buick, 1999 ; Boiron et al., 2002 ; Fourcade et al., 2002) ou encore des fluides qui proviennent du bassin et qui sont mobilisés localement ou transformés en saumures lors de migrations (Dietrich et al., 1983 ; Fischer et al., 2009 ; Wiltschko et al., 2009 ; Dewever et al., 2013 ; Evans et Fisher, 2012). Dans la plupart des cas il y a un mélange entre des fluides profonds et superficiels (Machel et Cavell,

1999 ; Evans, 2010 ; Beaudoin, 2012 ; Bons et al., 2012 ; Evans et al., 2012) et des alternances entre des périodes où le système est ouvert aux fluides extérieurs ou fermé (Machel et Cavell, 1999 ; Travé et al., 2007 ; Fischer et al., 2009 ; Dewever et al., 2013 ; Beaudoin, 2012 ; Evans et al., 2012).

Plusieurs outils sont à notre disposition pour caractériser l'origine des fluides : les isotopes stables de l'oxygène et du carbone, les inclusions fluides et la géochimie élémentaire par exemple (Beaudoin, 2012). Ces outils permettent de reconstruire les circulations de fluides et d'estimer l'ampleur de ces flux à l'échelle des bassins (i.e., Dietrich et al., 1983 ; McCaig, 1988 ; Oing et Mountjoy, 1992 ; Bjørlykke, 1993 ; McCaig et al., 1995, 2000b ; Oliver et Bons, 2001 ; Badertscher et al., 2002 ; Evans and Fischer, 2012 ; Ferket et al., 2003 ; Fitz-Diaz et al., 2011 ; Huang et al., 2012 ; Lacroix et al., 2011, 2014 ; Travé et al., 2000, 2007 ; Vandeginste et al., 2012). C'est notamment le cas dans l'article publié par Roure et al., (2005) où les auteurs montrent la consistance des fluides impliqués dans les bassins d'avant pays, comprenant des fluides superficiels (eaux météoriques ou marines), des fluides du bassin (locaux ou saumures) et des fluides profonds (hydrothermaux dérivés de fluides de surfaces ou de réactions métamorphiques), tout en soulignant que les migrations de ces fluides sont influencées par l'évolution structurale et microstructurale des bassins. L'étude des inclusions fluides permet également de prédire les conditions de pression et température du fluide lors de son piégeage, il s'agit de la micro-thermométrie (e.g., Goldstein et Reynolds, 1994 ; Sharp et Kirschner, 1994).

Les isotopes stables de l'oxygène et du carbone sont principalement mesurés sur les quartz et calcites pour obtenir des informations sur la température de formation des veines ou la salinité du fluide (e.g. McCrea, 1950 ; Sharp et Kirschner, 1994) ou encore comme traceur de sources de fluides minéralisateurs (e.g., Oliver et al., 1993 ; Abart et al., 2002 ; Rygel et al., 2006). En estimant la température avec un géothermomètre indépendant, par exemple sur la chlorite (e.g. Vidal et al., 2005, 2006) ou sur la matière carbonée (Beyssac et al., 2002 ; Lahfid et al., 2010), il est possible de calculer la composition isotopique du fluide et ainsi de la comparer avec les sources possibles : métamorphiques, hydrothermales, marines, météoriques ou un mixte de plusieurs (Figure 0-13 ; McCaig, 1988 ; Shemesh et al., 1992 ; Douglas et al., 2003 ; Lacroix et al., 2011, 2014). En couplant les valeurs du $\delta^{18}O$ (i.e., $\delta^{18}O = (((^{18}O/^{16}O)_{échantillon} / (^{18}O/^{16}O)_{standard}) - 1)*1000$ ‰) de deux minéraux cogénétiques (quartz-chlorite par exemple) on peut estimer les températures du fluide minéralisateur par fractionnement isotopique (Kirschner et al., 1995 ; Chacko et al., 1991 ; Lacroix and Vennemann, 2015). Certains isotopes « non conventionnels » permettent de tracer l'origine des fluides et les interactions avec les roches lors de la circulation, c'est notamment le cas du strontium présent dans les carbonates (McCaig et al., 1995 ; Rhodes et al., 2002). Des études sont également réalisées avec les isotopes du soufre (e.g., Yoo et al., 2010), du couple samarium-néodyme (Peng et al., 2003 ; Barker et al., 2009), etc.

Les inclusions fluides sont de petites quantités de fluides contenant parfois des hydrocarbures piégées dans des hétérogénéités cristallographiques des minéraux au cours de leurs croissances (cas des inclusions primaires) ou lors de cicatrisation de fractures (inclusions secondaires) (Roedder, 1962, 1963, 1972 ; Roedder et Bodnar, 1980 ; Roedder et Ribbe, 1984). Lors de l'exhumation de la roche, la température des inclusions fluides va diminuer alors que la pression et le volume restent normalement constants, cela se traduit par un changement de phases du fluide. En changeant la température de l'échantillon avec une platine chauffante et réfrigérante il est alors possible de revenir aux conditions initiales de température de piégeage et de contraindre la chimie du fluide (e.g., Yoo et al., 2010). La température d'homogénéisation correspond à la disparition de la phase vapeur dans l'inclusion lorsque la température de piégeage est atteinte. La température de fusion de la glace correspond à la fonte du dernier glaçon, elle est reliée à la salinité du fluide (Bodnar et Vityk, 1994). La microthermométrie sur inclusions fluides se fait principalement dans le quartz (ou parfois la calcite) car c'est un minéral limpide, abondant, emprisonnant souvent de grosses inclusions généralement peu déformées (Goldstein et Reynolds, 1994). Le développement de la spectroscopie RAMAN permet de mesurer la salinité des inclusions fluides mais également de mesurer la chimie du fluide et des phases gazeuses dissoutes (Dubessy et al., 2002 ; Bakker, 2004 ; Baumgartner et Bakker, 2009; Tarantola et Caumon, 2015). Cette méthode est particulièrement utile lorsque les volumes des inclusions fluides sont modifiés et qu'il n'est plus possible d'estimer les températures de piégeages ce qui est souvent le cas dans la calcite. Pour caractériser la chimie des fluides deux autres méthodes peuvent être utilisées. La première consiste à broyer des cristaux et analyser le fluide libéré (Banks et al., 1991 ; Banks et Yardley, 1992). Cependant, cette méthode directe (« *crush leach analysis* ») ne permet pas de distinguer avec précision différentes générations d'inclusions dans un même cristal. En revanche, avec un spectromètre de masse à ablation laser (LA-ICP-MS) il est possible d'analyser une inclusion fluide *in situ* et d'en déterminer sa composition chimique et isotopique (e.g., Audetat et al., 1998 ; Allan et al., 2005).

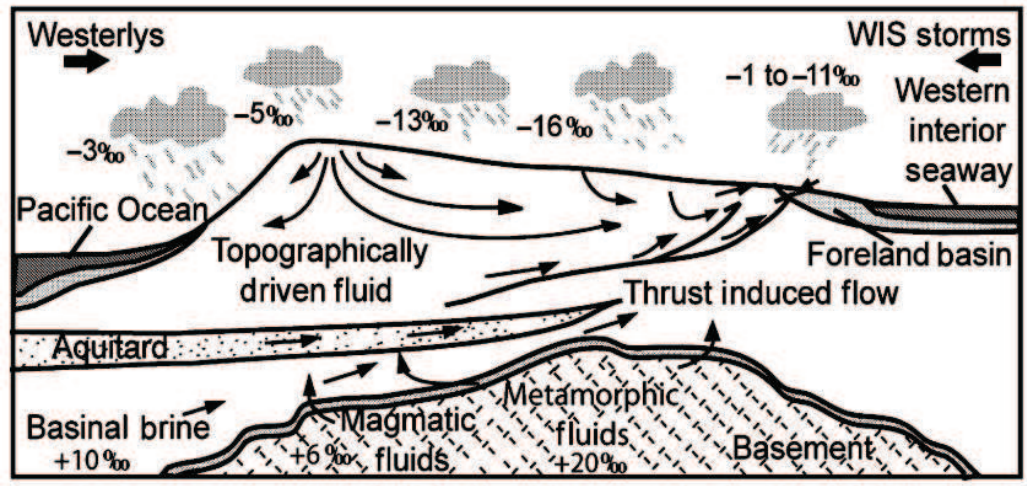


Figure 0-13 : Circulations de fluides dans un prisme d'accrétion : sources, compositions en $\delta^{18}O$, trajets et mécanismes de circulations, d'après Rygel et al., (2009).

Les failles chevauchantes générées lors de la déformation permettrent également le transport de chaleur par advection (e.g., Roure et Sassi, 1995). Si la perméabilité des zones de failles est suffisante pour que les fluides circulent à des vitesses supérieures au $mm.an^{-1}$, alors cela peut entrainer une anomalie thermique positive ou négative (Bredehoeft et Papadopulos, 1965). La migration de fluides dans les failles peut se faire aussi bien *per descensum* que *per ascensum* (Agosta, 2008 ; Baietto et al., 2008), on peut donc trouver dans les prismes d'accrétion des fluides « chauds » et d'autres « froids ». Les études réalisées dans le prisme de Nankaï situé au sud-est du Japon suggèrent des remontées de fluides profonds dans la zone de décollement à des vitesses de circulation de l'ordre de 500 $m.an^{-1}$, ce qui localement affecte le gradient géothermique (Yamano et al., 1992 ; Bourlange et al., 2003 ; Teichert et al., 2005). C'est également le cas dans le prisme des Barbades situé au large des Petites Antilles où le gradient géothermique atteint plus de 100°C/km entre la surface et la zone de décollement (Fisher et Hounslow, 1990).

L'estimation des pressions et températures de formation de la paragénèse d'une roche ou la détermination du gradient géothermique dans un bassin sont des enjeux majeurs en géologie, notamment pour les pétroliers. En effet, contraindre les conditions P-T d'un système permet de préciser l'histoire géodynamique d'une région d'une part, mais également de modéliser des transformations minéralogiques permettant par exemple la genèse d'hydrocarbures (e.g., Ernst, 1988 ; Rolland et al., 2012). De nombreux géo-thermo-baromètres ont donc été développés ces dernières décennies afin d'estimer les conditions de pressions et températures dans les environnements géologiques variés, par exemple là où la microthermométrie sur inclusions fluides et le fractionnement isotopique n'étaient pas applicables ou trop imprécis. Deux approches sont utilisées : la géothermobarométrie conventionnelle et la géothermobarométrie par pseudosection (modélisation directe).

La géothermobarométrie conventionnelle consiste en l'utilisation de géothermomètres simples d'utilisation, basés sur des relations de phases sur des larges gammes P-T. La chimie d'un minéral dépend de la composition chimique du système et des conditions P-T de cristallisation. Cette approche nécessite donc une calibration de chaque géothermomètre avec des données expérimentales et doit être utilisée avec des minéraux spécifiques dans des environnements déterminés. Il y a donc des risques d'erreurs importants (minéraux hors équilibre, diffusion trop importante, mauvaise calibration, etc.). Avec le développement des méthodes analytiques (e.g., cartographie chimiques, datations in situ, etc.) et l'augmentation du nombre de données expérimentales (e.g., µXANES) les nouveaux géothermomètres conventionnels deviennent de plus en plus précis, mais il faut rester vigilant car ils ne sont pas applicables dans tous les environnements géologiques. Ces méthodes permettent par

exemple de trouver le pic de métamorphisme d'une roche ainsi que les trajets P-T, et donc de discuter du contexte tectonique ou encore de déterminer les conditions P-T d'un fluide minéralisateur. Les phyllosilicates qui cristallisent dans les plans de failles peuvent être utilisés pour déterminer les conditions P-T du fluide minéralisateur, et donc pour évaluer le gradient géothermique du secteur. De nombreux géothermobaromètres sont basés sur la chimie des phyllosilicates (e.g. Cathelineau et Nieva, 1985 ; Inoue et al., 2009 ; Dubacq et al., 2010).

La géothermobarométrie par pseudosection ou modélisation directe qui « *consiste à calculer, par minimisation de l'énergie libre de Gibbs (G), l'assemblage à l'équilibre stable (proportion et composition de chaque phase) pour toutes pressions et températures et pour une composition chimique du système donnée. L'estimation des conditions P-T se fait en recherchant la gamme de conditions P-T qui vérifie au mieux les compositions chimiques (et éventuellement modales) prédites et observées*. » (Goncalves, 2014). Cette approche est plus récente que la géothermométrie conventionnelle (e.g. Connolly, 2005), elle a nécessité le développement de bases thermodynamiques inter-cohérentes, de modèles d'activité-composition pour la plupart des phases silicatées connues, ainsi que de programmes informatiques (logiciels de calcul et de construction). La thermobarométrie par pseudosection présente des avantages par rapport à celle conventionnelle, cependant elle a aussi ses limites. Il faut par exemple que la roche soit homogène et sans fractures minéralisées qui sont alors hors équilibre. D'une manière générale l'approche par pseudosection est difficilement applicables pour des roches sédimentaires non métamorphisées et parait même inappropriée pour des roches fracturées ayant subi des transferts de matière. Cependant, certains modèles d'activités peuvent être utilisés comme thermobaromètres, c'est par exemple le cas dans le système quartz-chlorite-eau où il est possible d'estimer des températures de cristallisation en fonction de la chimie des chlorites (Vidal et al., 2005 ; 2006).

La présence de fluides dans un milieu fracturé va avoir un rôle prépondérant puisque leur accumulation va aider à la fracturation (e.g., Hubbert et Rubey, 1959 ; Ramsay, 1968) ce qui augmente la perméabilité de la zone et peut permettre de mobiliser les fluides locaux. En plus d'agir sur les processus de déformation, les fluides peuvent également intervenir de manière significative dans les réactions minéralogiques diagénétiques à métamorphiques (e.g., Engelder, 1984 ; Travé et al., 1997, 1998 ; McCaig et al., 2000b ; Wibberley et Shimamoto, 2003 ; Evans et Fischer, 2012). Les interactions fluide-roche dépendent de nombreux paramètres tels que la composition des roches et du fluide, les surfaces spécifiques (rapport solide/solution), les conditions de pression et température ou encore des conditions d'oxydo-réduction. Ces dernières jouent un rôle important dans les réactions chimiques, en particulier dans les contextes de gisements d'uranium où les conditions redox constituent le principal facteur contrôlant le dépôt de la minéralisation (e.g., Hoeve et Quirt, 1987 ; Cross et al., 1991 ; Lichtner and Waber, 1992 ; MacKenzie et al., 1992 ; Rigault, 2010). De

nombreuses études ont été réalisées dans ces contextes, en particulier autour de grandes failles où des fluides réducteurs du socle peuvent rencontrer d'autres fluides plus oxydants du bassin, ce qui peut alors générer des fronts redox et des minéralisations uranifères de type discordance (e.g., Raffensperger et Garven, 1995 ; Hoeve et Sibbald, 1978 ; Beaufort et al., 2005 ; Pagel et al., 2005 ; Cuney, 2009). Cependant, à l'exception de ces contextes uranifères, les conditions d'oxydo-réduction dans des zones de failles restent que très peu étudiées (Yamaguchi et al., 2011). Pourtant les variations des conditions redox liées à la circulation de fluides vont favoriser les interactions fluide-roche et les transferts de matière, elles peuvent être responsables de la formation de nouveaux gisements d'intérêt économique, notamment des gisements de fer ou de manganèse (e.g., Garven et al., 1993 ; Holland, 2002 ; Jébrak et al., 2008 ; Vandeginste et al., 2012 ; Spinks et al., 2014). Parmi les minéralisations syncinématiques on retrouve des minéraux argileux (phyllosilicates) qui enregistrent des interactions fluide-roche. C'est notamment le cas de la chlorite qui intègre du fer dans son réseau cristallin, sous deux états d'oxydation Fe^{2+} et Fe^{3+} (e.g., Bailey, 1988a). La chlorite enregistre donc potentiellement des variations de l'état redox du système lors de sa cristallisation (e.g., Beaufort et al., 1992, 2005). La caractérisation des fluides (P, T, X, redox, etc.), de leurs migrations et des interactions avec les roches traversées a un impact majeur dans de nombreux domaines (géothermie, prospection uranifère, stockage de déchets radioactifs ou de CO_2 par exemple) ; c'est donc un enjeu de recherche majeur en géologie notamment pour tout ce qui concerne les propriétés de transport dans les roches réservoir.

5. Transferts de matière

Les mécanismes de déformation dans la croûte supérieure sont multiples : processus physiques (glissement des grains les uns sur les autres, déformation élastique et plastique, fracturation), physico-chimiques (dissolution-cristallisation sous contrainte) ou chimiques (dissolution de certains minéraux, néoformation d'autres minéraux, cimentation avec apport de matière) (Renard, 1997). L'augmentation de la contrainte accroît localent la solubilité des minéraux (Sorby, 1864 ; Gibbs, 1878) et est à l'origine des mécanismes de dissolution-cristallisation par exemple. Par analogie, un poids déposé sur un glaçon aura tendance à s'enfoncer dans la glace car l'accroissement de la contrainte locale sous le poids augmente la capacité de la glace à fondre. Associés à des circulations de fluides, les mécanismes de déformation peuvent générer des modifications pétrologiques et rhéologiques importantes, mais aussi entrainer des transferts de matière.

Parmi les transferts de matière, celui des hydrocarbures dans les prismes orogéniques et les bassins d'avant pays intéresse particulièrement les géologues (e.g., Lamerson, 1982 ; Warner, 1982 ; Carnevali, 1988 ; Roure et Sassi, 1995 ; Macgregor, 1996 ; Tavani et al., 2015 et références dedans). En effet, les bassins d'avant pays sont des zones préférentielles pour la formation de gisements pétroliers, ce sont souvent des roches mères et des roches réservoirs de bonnes qualités. Environ 60 % des réservoirs pétroliers se situent dans des roches gréseuses (Bjørlykke and Jahren, 2012 ; Henares et al., 2014). La matière organique présente dans les sédiments accrétés peut se retrouver enfouie sous plusieurs kilomètres de dépôts par l'activité tectonique : mise en place des nappes, érosion et sédimentation. Lorsqu'elle atteint des températures et pressions suffisamment importantes (fenêtre à huile à 3-4 km de profondeur ou celle à gaz à 4-6 km), la matière organique se transforme en hydrocarbures (Biju-Duval, 1999 ; Vilasi et al., 2009). Ces hydrocarbures vont pouvoir migrer dans les zones de décollement ou au travers des roches poreuses pour être piégés dans des anticlinaux par exemple (Nemcok et al., 2005 ; Vilasi et al., 2009). A l'échelle du bassin, le gradient géothermique est controlé principalement par les taux d'érosion et de sédimentation qui sont généralement plus rapides que le rééquilibrage thermique (Royden, 1993 ; Roure et Sassi, 1995 ; Husson et Moretti, 2002 ; Nemcok et al., 2005).

Des transferts de matière peuvent également être générés par diffusion d'éléments mis en solution lors de la diagénèse ou du métamorphisme d'une roche, par dissolution-recristallisation de certains minéraux tels que les minéraux argileux. L'illitisation des roches détritiques est une des réactions les plus importantes qui se produit au cours de la diagénèse (Hillier, 2003). La transformation de la smectite en illite débute à partir de 70°C (Hower et al., 1976 ; Środoń, 2003), elle n'est pas stœchiométrique et libère généralement du magnésium et du fer dans le fluide. Ces éléments peuvent alors migrer (i.e. transfert de matière) ou peuvent précipiter sous forme de chlorite par

exemple (Ahn and Peacor, 1985). Les réactions minéralogiques non stœchiométriques associées à la diagénèse ou au métamorphisme sont nombreuses dans les grès. L'altération de la biotite produit généralement de la chlorite, ainsi que fréquemment de l'illite/muscovite ou de la kaolinite (e.g., Morad et Aldahan, 1986 ; Morad, 1990 ; Jiang and Pearcor, 1994 ; Tarantola et al., 2009). La kaolinite peut être ensuite chloritisée en présence de fluide riche en fer (Burton et al., 1987), elle peut également être illitisée (Bjorkum and Gjelsvik, 1988; Lanson, 2002; Perri et al., 2013) ou encore transformée en pyrophyllite (DiLeo et al., 2000). L'albitisation des plagioclases et des feldspaths potassiques est bien documentée dans les grès (e.g., Land and Milliken, 1981; Saigal et al., 1988; Morad et al., 1990; Perrez and Boles, 2005), elle est souvent associée à l'altération de la biotite (e.g., Eberl, 1993; Que and Allen, 1996). Les feldspaths peuvent également être transformés en phyllosilicates (e.g., Purvis, 1994 ; Wibberley, 1999; Gueydan et al., 2003; Morad, 2003; Perri et al., 2013). Toutes ces réactions minéralogiques ne sont pas stœchiométriques, elles libèrent ou captent des éléments chimiques dans le fluide et vont donc générer des transferts de matière.

Les transferts de matière peuvent avoir des conséquences rhéologiques et tectoniques importantes. Le transfert de certains éléments chimiques (e.g., magnésium, fer) peut permettre la précipitation de phyllosilicates dans la porosité d'une roche. Cela va modifier sa perméabilité (e.g., Bjorlykke, 1983 ; Klimentos et McCann, 1990) et va donc avoir des conséquences importantes sur la circulation des fluides. Les argiles peuvent également cristalliser le long de failles chevauchantes (e.g., Buatier et al., 1997 ; Lacroix et al., 2012) modifiant ainsi leurs propriétés mécaniques (e.g., Numelin et al., 2007 ; Carpenter et al., 2011 ; Lacroix et al., 2013). En effet, la présence d'argiles diminue le coefficient de friction interne de 0,6-0,7 à 0,2-0,4 (Byerlee, 1978), ce qui peut conduire à la réactivation de certaines failles en contexte défavorable par exemple (Collettini et al., 2009 ; DiToro et al., 2011 ; Holdsworth et al., 2011).

6. Problématiques de la thèse

Les chevauchements sont des objets géologiques favorables à l'étude des interactions fluide-roche. En effet, dans ces structures tectoniques les interactions fluide-roche relient la déformations fragile et/ou ductile avec les réactions métamorphiques, la migrations de fluides ou encore avec la conduction de chaleur (e.g., Oing et Mountjoy, 1992 ; Roure et al., 2005 ; Katz et al., 2006 ; Lacombe et al., 2014 ; Beaudoin et al., 2015). Les interactions entre roches, fluides et déformations se produisent dans des environnements géologiques très variés, elles peuvent être nombreuses et complexes. En fonction des surfaces spécifiques (rapport fluide/roche) et des paramètres physicochimiques des fluides et des roches, les interactions fluide-roche seront plus ou moins importantes (e.g., Bons et al., 2012 ; Evans et Fischer, 2012). Dans un contexte d'évolution géodynamique, un des chalenges principal est de reconstruire l'évolution des différents paramètres : pression (P), volume (V), température (T) et composition chimique (X) au cours du temps (t), par exemple lors des différentes étapes de mise en place d'un chevauchement (Roure et al., 2010).

Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes intéressés aux processus associés aux interactions fluide-roche dans des zones de failles en milieux sédimentaires, dans des contextes métamorphiques de faible grade (250°C à 400°C environ) afin de répondre aux questions suivantes :

- Comment quantifier les transferts de matière associés aux processus de déformation d'une roche sédimentaire argileuse dans une zone de faille ?

- Les circulations de fluides dans des failles peuvent modifier la minéralogie des roches encaissantes et engendrer des changements de l'état d'oxydation du fer dans les minéraux. De telles modifications impliquent des interactions fluide-roche qui peuvent être associées à des transferts de matière. **A partir de l'étude de minéralisations syncinématiques impliquant des phyllosilicates, peut-on déterminer la signature minérale des paléoconditions thermiques et redox des fluides ?**

- Certains phyllosilicates peuvent être de bons marqueurs thermo-barométriques, notamment les chlorites et les muscovites. L'étude de ces minéraux permet donc de préciser l'histoire et le fonctionnement de systèmes géologiques tels que les grands chevauchements. Dans de rares cas, les phyllosilicates présentent des zonations chimiques qui suggèrent une histoire géologique plus complexe. **Quelles informations thermométriques nous apportent les chlorites à zonations oscillatoires échantillonées le long du chevauchement du Pic-de-Port-Vieux, dans les Pyrénées ? Comment interpréter ces cristallisations exceptionnelles en termes d'histoire géologique ?**

7. Choix des affleurements

Pour cette thèse nous nous sommes focalisés sur deux failles pyrénéennes aux protolithes différents. Il s'agit de la faille de Millaris associée au chevauchement du Mont-Perdu et du chevauchement du Pic-de-Port-Vieux associé à celui de Gavarnie (Figure 0-14). Le contexte tectonique de ces deux sites a été bien contraint par plusieurs auteurs (e.g., conditions PT, nature des fluides). Tout cela nous permet d'appréhender les interactions fluide-roche associées aux processus de déformation dans ces deux sites en maitrisant un maximum de paramètres.

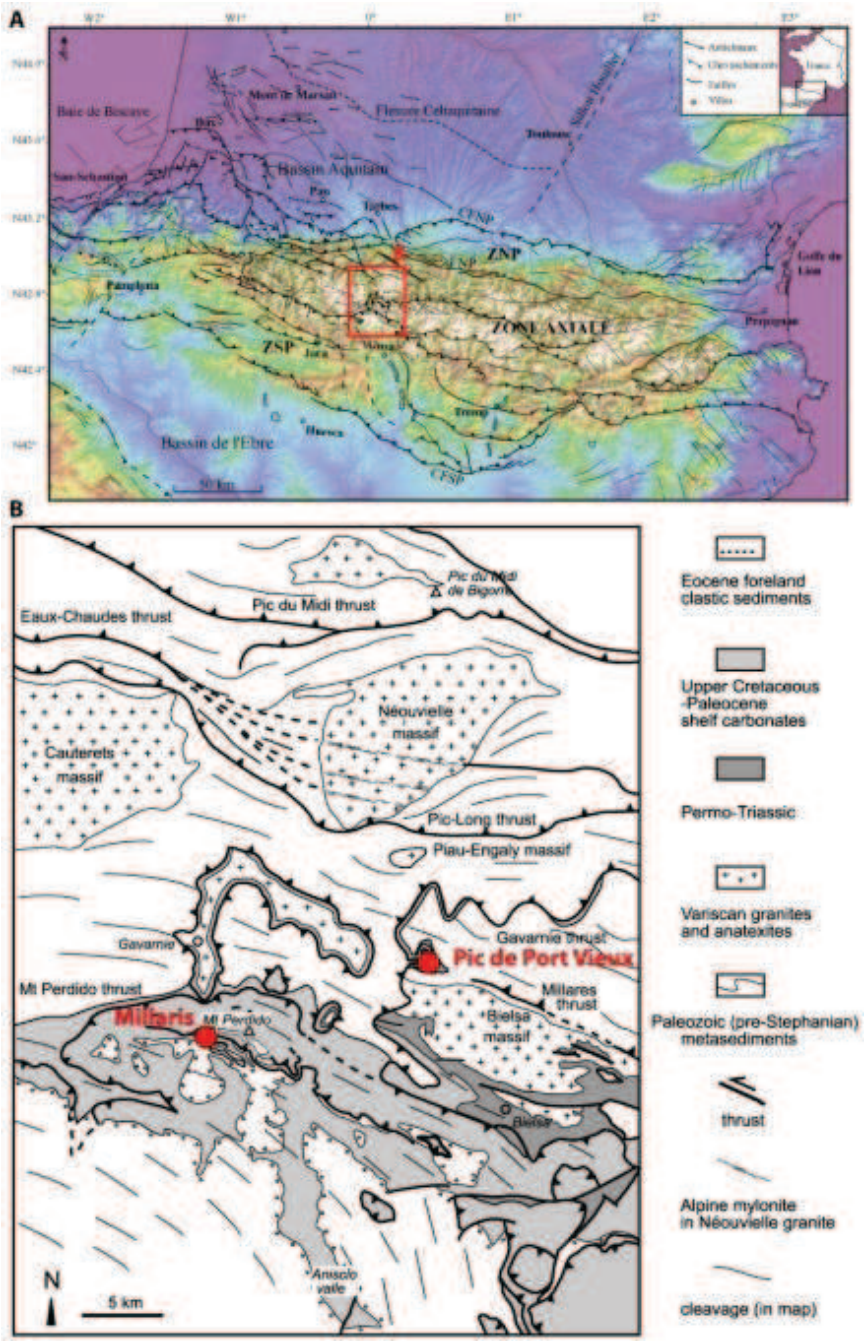


Figure 0-14 : A. Schéma structural des Pyrénées superposé au MNT (tirée de Meresse, 2010). B. Carte structurale de la zone étudiée avec localisation des deux affleurements étudiés (modifiée d'après Jolivet et al., 2007).

Millaris (Lacroix) :

Le premier site étudié dans cette thèse est la faille de Millaris (Figure 0-15). Cette faille est située au nord de la zone Sud-Pyrénéenne, à proximité du Mont Perdu (*Monte Perdido*) (Figure 0-14). Décrite pour la première fois par Lacroix (2010) et Lacroix et al., (2011), la faille de Millaris correspond à un décollement local au sein des marnes paléocènes de Millaris dans l'unité tectono-sédimentaire du Mont Perdu. Sa formation serait associée à la mise en place du chevauchement du Mont Perdu et due à une différence de longueurs d'ondes des plis lors de la déformation de la plateforme carbonatée et des turbidites sus-jacentes (Figure 0-15 ; Lacroix et al., 2011). La zone faillée est composée de marnes sur environ 10 mètres de puissance, ces roches sont intensément déformées et présentent des structures de type CC'S surlignées par de nombreuses veines de calcite + quartz (Figure 0-16). La zone de faille est bordée par deux surfaces cisaillantes majeures soulignées par deux épaisses veines de calcite + quartz. Au toit et au mur de la faille, l'encaissant est composé lui aussi de marnes, mais celles-ci sont moins sombres et moins déformées, elles sont uniquement affectées par la foliation régionale enregistrée par une orientation préférentielle des argiles. L'asymétrie des structures CS et les stries des veines permettent de déterminer un déplacement général en direction du sud sud-est (Lacroix et al., 2011).

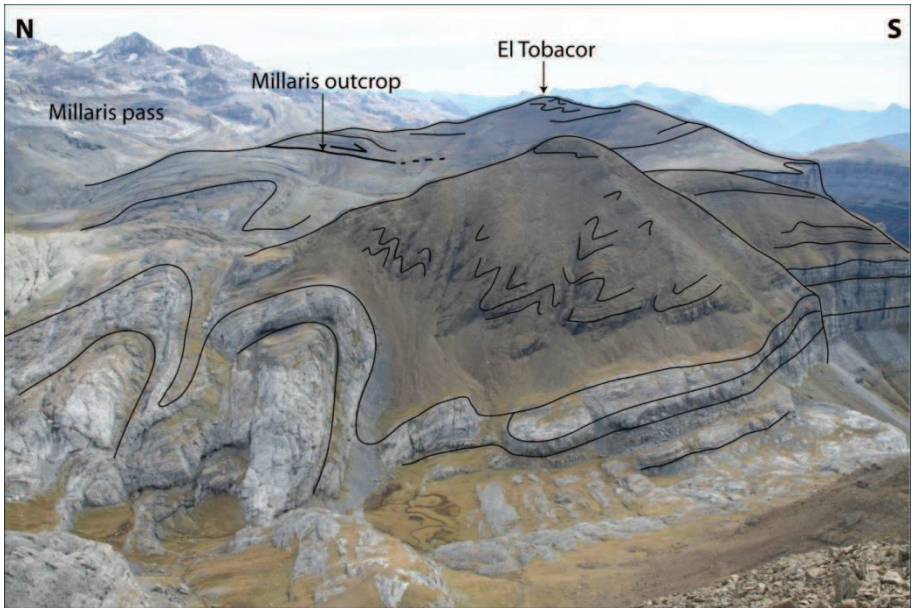


Figure 0-15 : Panorama du massif du Tobacor sur lequel la faille de Millaris est localisée, figure modifiée d'après Lacroix, 2010. Notons la disharmonie des plis entre les faciès de plate-forme au bas de la photo et les turbidites au sommet.

Lacroix et al., (2011) ont réalisé des études pétrologiques, microstructurales, géochimiques et micro-thermométriques afin de déterminer les mécanismes et les conditions P-T de déformation dans cette zone de faille, mais également pour caractériser l'influence des fluides et leurs natures. Ces

auteurs ont révélé une déformation asismique en plusieurs étapes, dominée par des transferts de matière ainsi que des interactions fluide-roche à l'origine de la formation de phyllosilicates (e.g., mécanismes de dissolution-cristallisation). Les analyses isotopiques de l'oxygène sur les calcites dans les veines syncinématiques révèlent la présence de fluides de formation probablement locaux. Le système hydrologique est vraisemblablement clos, ce qui implique une absence de flux majeurs le long de la zone de faille. Les estimations micro-thermométriques réalisées sur les inclusions fluides des calcites et quartz révèlent des températures de 200-250°C, ce qui correspond à une profondeur d'enfouissement de 6 km environ selon le gradient géothermique estimé à 34°C/km (Lacroix et al., 2011).

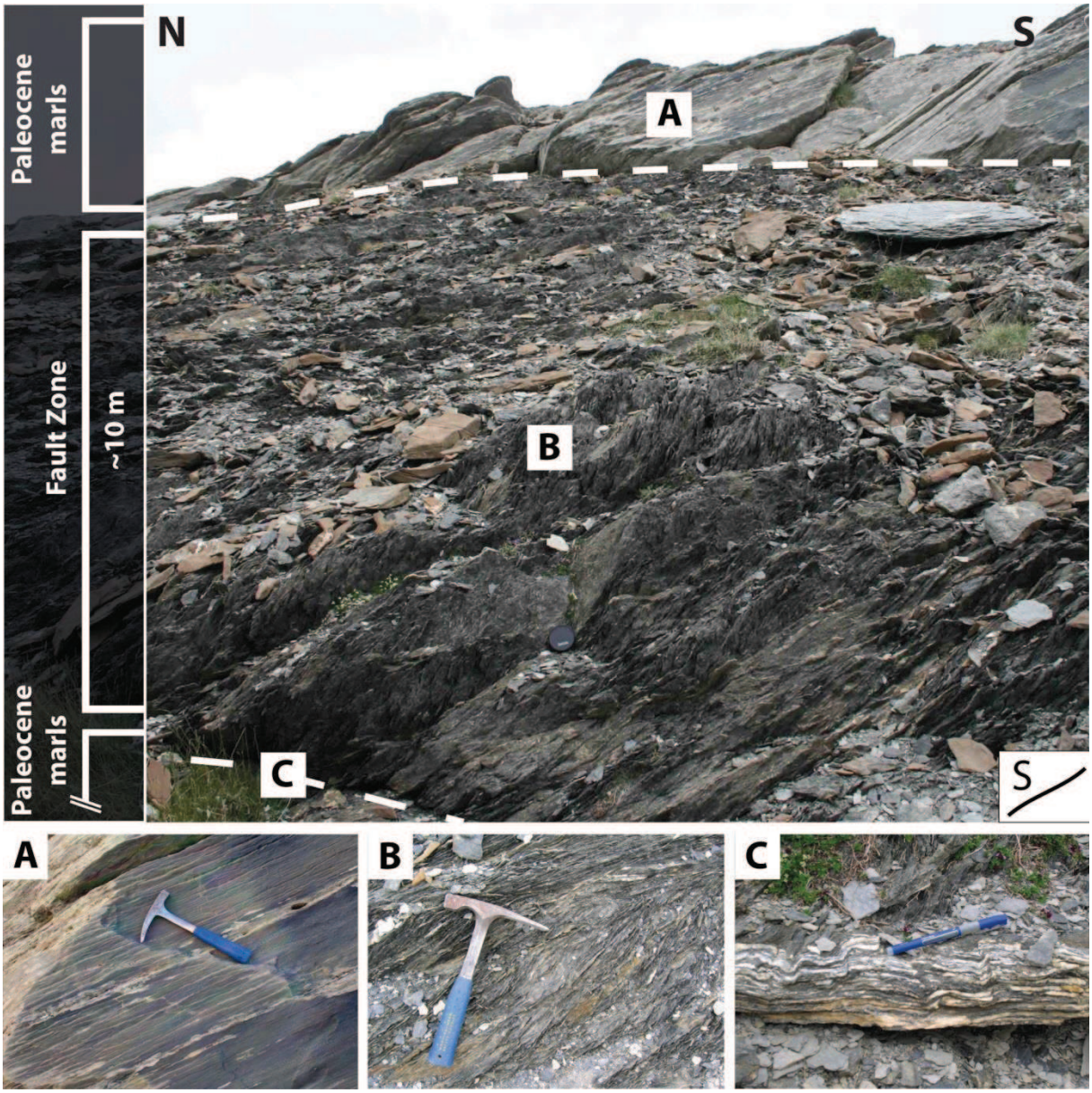


Figure 0-16: Zone de faille de Millaris. (A) Protolithe formé de marnes uniquement affectées par la foliation régionale, (B) cœur de la faille formé de marnes intensément déformées, (C) surface cisaillante séparant la zone de faille et le protolithe, formée de veines de calcite+quartz.

Pic-de-Port-Vieux (Grant) :

Le deuxième affleurement étudié est le chevauchement du Pic-de-Port-Vieux (PPV), situé à la frontière entre la France et l'Espagne, au sud de la zone Axiale, au nord-ouest du massif granitique de Bielsa sur la commune d'Aragnouet (Figure 0-14). Largement décrit dans la thèse de Grant (1989), ce chevauchement semble associé (bien que certainement postérieur) à la mise en place d'un des accidents majeurs de l'orogénèse Pyrénéenne : le chevauchement de Gavarnie. Au Pic-de-Port-Vieux, et plus généralement dans le cirque de Barroude, il est facile d'observer plusieurs lithologies organisées stratigraphiquement par les chevauchements du PPV et de Gavarnie. Le socle hercynien est constitué de roches cristallines métamorphisées (foliation entre psammites migmatisées et schistes à quartz et biotites (Grant, 1990)). Il est localement intrudé par des granodiorites hercyniennes. Ce socle a subit une importante altération pour donner une roche contenant quartz-pyrophyllite-phengite (Grant, 1989). La couverture sédimentaire débute au Trias par des conglomérats de contact témoignant du démantèlement de la chaîne hercynienne, puis par des grès rouges lités continentaux. Les calcaires crétacés reposant sur les grès démontrent une transgression marine. Le chevauchement du Pic-de-Port-Vieux crée une discordance entre les calcaires crétacés et une écaille de grès triasiques. Celui de Gavarnie est quant à lui de plus grande amplitude : il fait discorder des ampélites noires graphiteuses et pyriteuses siluriennes sur les calcaires crétacés. L'action de ces deux chevauchements a généré un important réseau de déformation et fractures minéralisées témoignant d'interactions fluide-roche.

Le chevauchement du Pic-de-Port-Vieux a fait l'objet de plusieurs publications. A travers une étude structurale détaillée, Grant (1990) décrit la mise en place du massif du Port-Vieux et replace les contraintes mesurées sur les failles et les fractures dans un cadre géodynamique régional. Il décompose la formation du massif en plusieurs épisodes de déformation par fluage ou fracturation, épisodes associés à des variations de pression des fluides. Deux ans plus tard, Grant (1992) publie une étude structurale extrêmement détaillée centrée sur la nappe chevauchante du Pic-de-Port-Vieux et des structures associées à sa mise en place. Ce travail structural nous servira de référence pour localiser nos échantillons (Figure 0-17). Grant (1992) décrit ainsi plusieurs types de failles (Figure 0-17B) et de veines (Figure 0-17C) qu'il replace dans une histoire géodynamique complexe. La description et la chronologie de ces structures sont résumées dans la partie II.

Grant et al., (1990), Banks et al., (1991) et McCaig et al., (1995) ont étudié les inclusions fluides des veines à quartz-calcite du Pic-de-Port-Vieux dans le but de caractériser les circulations de fluides. A partir d'études géochimiques, isotopiques et micro-thermométriques, ces auteurs montrent la présence de plusieurs fluides au sein du massif et établissent un modèle de leurs circulations. Ces résultats sont ensuite repris et complétés par McCaig et al., (2000b), nous les avons confrontés à nos résultats dans la suite de cette thèse.

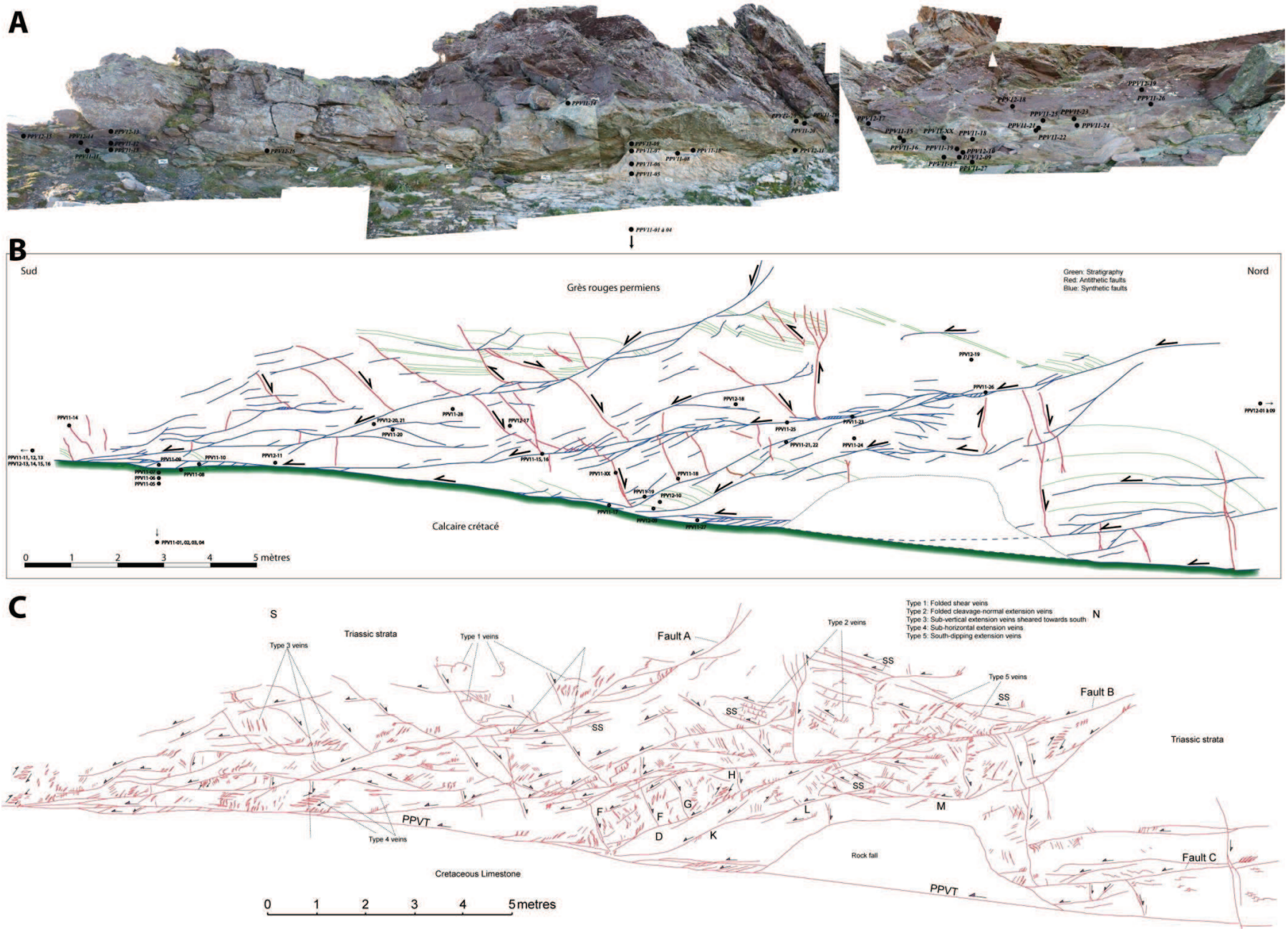


Figure 0-17 : Schéma structural du Pic-de-Port-Vieux, A affleurement et localisation des échantillons ; B : Failles principales et localisation des échantillons ; C : Veines principales. Modifiée d'après Grant (1989 ; 1992).

8. Organisation du manuscrit

Le **Chapitre I** est consacré principalement à la quantification des transferts de matière dans la faille de Millaris associée au chevauchement du Mont Perdu. Cette faille, étudiée par Lacroix et al., (2011), montre un cœur de phyllonite recoupé par des veines de calcite et de quartz dans un encaissant de marnes homogènes suggérant des processus de déformation essentiellement par pression-solution mais aussi impliquant des recristallisations de minéraux argileux (Buatier et al., 2012). Cet objet est donc tout à fait favorable à l'établissement de bilan de matière en supposant que l'état initial de la roche déformée est bien représenté par les marnes du toit et du mur de la faille. Cette étude est présentée sous la forme d'un article scientifique (publiée dans la revue *Marine and Petroleum Geology*). Il est basé sur une étude pétrographique quantitative qui a été menée selon deux approches complémentaires : l'affinement Rietveld et la composition modale. Ces deux méthodes indépendantes utilisent la diffraction des rayons X ou l'analyse chimique, elles permettent une estimation des phases argileuses dans les échantillons du cœur et du protolithe, estimation qui serait difficile par des méthodes optiques plus conventionnelles. Cette quantification permet ensuite une estimation des transferts de matière associés à la déformation et aux interactions eau-roche au cœur de la faille.

Dans le **Chapitre II**, nous nous sommes intéressés à la faille du Pic-de-Port-Vieux associée au chevauchement de Gavarnie structuralement situé sous la nappe du Mont Perdu et qui s'enracine profondément dans le socle. Les études réalisées sur le chevauchement du Pic-de-Port-Vieux montrent des circulations de fluides importantes au niveau du contact entre deux lithologies différentes. Il nous a donc paru intéressant d'étudier les interactions fluide-roche et les mécanismes de déformation associés à ce chevauchement. Nous présentons une synthèse des travaux structuraux réalisés sur cet affleurement par Grant (1992) dans une première partie. Dans une seconde partie rédigée sous forme d'article scientifique (à soumettre pour la revue *Contributions to Mineralogy and Petrology*), nous avons couplé plusieurs méthodes pétrographiques et géochimiques afin d'étudier les interactions fluide-roche et les mécanismes de déformation associés à l'activité de cette faille chevauchante. Ces deux roches présentant une hétérogénéité sédimentologique ou diagénétique, il n'a pas été possible de quantifier les transferts de matière en utilisant la méthode décrite dans le chapitre I. Cependant, une estimation qualitative a pu être déterminée le long de deux transects, l'un dans les pélites au toit, l'autre dans les calcaires au mur de la faille. Le fer semble avoir un rôle important dans les pélites. Nous avons donc accentué notre étude sur la détermination des conditions redox dans ces roches, à la fois dans la zone saine et dans la zone déformée, mais aussi dans les minéralisations syncinématiques. Cela nous a permis de préciser la nature du fluide et les interactions fluide-roche associées.

Le **Chapitre III** se focalise sur l'étude de chlorites présentes dans les veines syncinématiques du chevauchement du Pic-de-Port-Vieux. Après une introduction générale sur ces phyllosilicates nous nous intéressons à leurs utilisations thermométriques. En effet, la chimie des chlorites dépends des conditions de cristallisations (roche encaissante, température, conditions redox du fluide, etc.) et de nombreuses calibrations thermométriques ont été proposées depuis une trentaine d'années. Le rôle de la valence du fer sur certains thermomètres est discuté dans ce chapitre. Dans une partie rédigée sous forme d'article scientifique (en révision pour la revue *American Mineralogist*), nous nous sommes intéressés à un habitus particulier des chlorites présentant des zonations oscillatoires. Après avoir caractérisé chimiquement ces zonations par cartographie à la microsonde, nous avons déterminé le mécanisme géologique à l'origine de ces variations chimiques et avons discuté de sa pertinence dans le contexte géologique défini précédemment.

Chapitre I : Transferts de matière dans la faille de Millaris

1. Introduction générale sur la quantification des transferts de matière

Lorsqu'on parle de transferts de matière, il faut définir la source (roche), les éléments qui migrent, le mode de transport et le lieu d'accumulation. La présence de fluide va permettre la mise en solution d'éléments chimiques lors d'interactions avec les minéraux (dissolutions, cristallisations, réactions métamorphiques, métasomatisme, etc.). Ces éléments chimiques vont pouvoir migrer de quelques centimètres dans le fluide par diffusion, mais pour avoir un transport conséquent il faut une circulation du fluide. Les circulations de fluides peuvent être générées par des procédés d'advection et de dispersion hydrodynamique (e.g., Etheridge et al., 1984 ; Bear, 2013). Elles peuvent transporter des éléments chimiques sur plusieurs kilomètres avant de les précipiter et éventuellement former un gisement exploitable. Pour précipiter les éléments chimiques d'un fluide il faut modifier ses conditions de saturation/solubilité. Pour cela on peut faire varier la température, la pression, le pH, l'état redox, etc. Il existe de nombreux processus intervenant à toutes les étapes des transferts de matière qui entrainent des transformations minéralogiques, géochimiques, volumétriques et/ou massiques des roches.

La quantification des modifications minéralogiques et chimiques tenant compte des changements de volume de la roche lors des processus d'interaction fluide-roche est appelée bilan de matière. Plusieurs méthodes ont été développées à partir des travaux de Gresens (1967), notamment des approches graphiques (Grant, 1986 ; Potdevin and Marquer, 1987) ou statistique (Baumgartner and Olsen, 1995) qui permettent une lecture des données plus facile. Selon Gresens (1967), pour connaitre les gains et pertes lors de réactions d'altérations métasomatiques par exemple, il est nécessaire de connaitre les variations de compositions (obtenues par analyses chimiques) mais aussi de volumes du système. La relation entre composition chimique et volume permet de comparer deux roches, l'une transformée l'autre saine, sans avoir recours aux formules structurales des minéraux ni aux équations d'altération. Afin d'effectuer correctement un bilan de matière il faut respecter plusieurs conditions. La première étape consiste à s'assurer que les transferts de matière sont produits par l'épisode géologique étudié et donc contemporains de celui-ci et non issus d'une altération supergène tardive par exemple. Ensuite, il faut s'assurer que la roche qualifiée de protolithe correspond bien à l'état initial de la roche altérée avant sa transformation.

Lors de transferts de matière tous les éléments chimiques n'ont pas le même comportement. Certains sont dits mobiles, d'autres immobiles. Pour réaliser un calcul de bilan de matière, il faut définir au moins un élément immobile qui servira de référence. Il permettra ainsi de définir quels sont les autres éléments immobiles, mais surtout de quantifier les variations chimiques des éléments mobiles. La détermination d'un élément immobile de référence est cruciale pour l'estimation des transferts. Dans la Figure I-1 trois scénarios sont évoqués pour expliquer la transformation du protolithe. L'élément A peut-être immobile (cas 1), mobile (départ du système) (cas 2) ou être transformé en B (cas 3). Seule la prise en compte des variations de volume permet réellement de déterminer la mobilité de tel ou tel élément. En effet, les gains et pertes de matières, induits par des dissolutions, précipitations ainsi que des recristallisations dans la roche déformée, sont à l'origine de changements de volumes et/ou de densités. Les densités des roches sont donc intégrées dans l'équation de Gresens afin de quantifier correctement les transferts de matière.

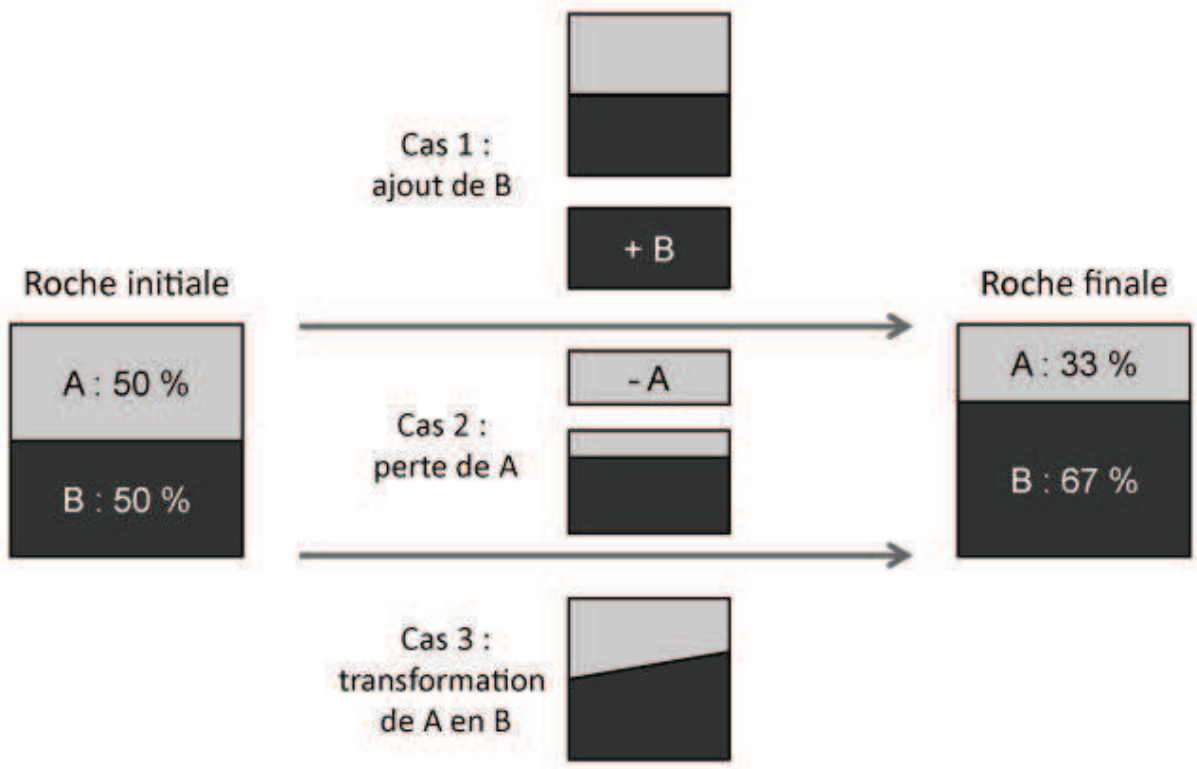


Figure I-1 : Comparaison entre une roche déformée et son protolithe impliquant trois mécanismes possibles. Cas 1 : le minéral A est « immobile » et il y a néoformation du minéral B. Cas 2 : le minéral B est « immobile » et il y a dissolution du minéral A. Cas 3 : transformation du minéral A en minéral B.

2. Transferts dans différents systèmes

Les transferts de matière peuvent avoir lieu dans différents contextes impliquant les fluides, par exemple lors de la diagénèse ou du métamorphisme régional, lors du métamorphisme de contact ou encore le long des failles et dans des zones de cisaillement. Ils sont associés à des flux de fluides à plus ou moins grande échelle induisant éventuellement un métasomatisme de la roche (e.g., Ague, 1994 ; Etheridge et al., 1983).

Les transferts associés au métamorphisme régional ont été étudiés par de nombreux auteurs dans différents contextes géologiques (e.g., Potdevin and Marquer, 1987). Dans les formations pélitiques, par exemple le cas de « Littleton Formation » aux Etats-Unis, Ague (1991) a montré une variation importante du volume des roches lors du métamorphisme depuis le faciès schiste vert à celui amphibolites. En considérant les éléments Al et Ti immobiles en raison de leurs faibles solubilités dans ces conditions, l'auteur montre une diminution du volume de la roche d'environ 30 %. Cette réduction est principalement liée à un départ de la silice, mais aussi du Ca, Na et K dans une moindre proportion. Avec cette étude, Ague (1991) réfute l'hypothèse de processus isochimiques lors de métamorphisme prograde jusqu'alors admise dans les formations pélitiques (cf. Argue, 1994). Dès lors, la diagénèse et le métamorphisme régional seront considérés comme des systèmes ouverts où les circulations de fluides génèrent des gains et/ou des pertes d'éléments mobiles. Ces gains ou pertes modifient donc les concentrations relatives des autres éléments, notamment ceux immobiles (e.g., l'aluminium).

Dans les bassins sédimentaires carbonatés, le métamorphisme régional peut se traduire, par exemple, par la libération des volatils, généralement du CO_2 (Ague, 2000 ; 2003). La circulation de fluides dans ces roches au cours de l'augmentation du métamorphisme permet également des transferts de matière avec des pertes ou gains en K, Na, Rb, Sr et Ba principalement (Ferry, 1983a ; 1994 ; Ague and Haren, 1996). La mobilité de Si, Fe et Mg est parfois observée lors du métasomatisme de roches carbonatées, elle peut conduire à la formation de zone calc-silicatées (Vidale, 1969 ; Thompson, 1975 ; Tracy et al., 1983). Les transferts de matière associés au métamorphisme régional se traduisent le plus souvent par une réduction du volume de la roche ; cela peut avoir des répercussions importantes sur les propriétés réservoirs de celle-ci, par exemple sur la porosité et perméabilité des roches silicatées ou carbonatées (e.g., Potedevin and Hassouta, 1997 ; Bjørlykke and Jahren, 2012).

Durand et al., (2006) ont étudié les transferts lors du métamorphisme de contact associé à l'intrusion de magma silicaté dans des roches carbonatées (massif de Quérigut, Pyrénées). Ils ont mis en évidence d'importants transferts chimiques au niveau de skarns en bordure de septa métacarbonatées emprisonnées dans des roches intrusives silicatées à la suite d'un épisode de

métamorphisme de contact. D'importants départs en CO_2 et CaO ont été quantifiés dans un système fermé aux arrivées extérieures. Une perte atteignant 80 % du volume initial de la roche a été mesurée au niveau du contact entre ces deux roches à géochimie contrastée, et démontre que les variations de volumes sont à prendre en compte lors d'études sur les transferts de matière.

Les transferts de matière peuvent également être proportionnels à l'intensité de la déformation (e.g., Potdevin and Marquer, 1987). L'approche quantitative de type Grant (1986) prend en compte ce paramètre, en étudiant par exemple l'évolution minéralogique d'une roche le long d'un gradient de déformation. De nombreux exemples existent dans la littérature pour illustrer cette relation, par exemple entre flancs et charnières de plis ou dans des zones de cisaillement (e.g., Potdevin and Marquer, 1987 ; Grant, 2005). Afin d'identifier les mécanismes à l'origine des transferts de matière lors de la déformation, il est nécessaire d'utiliser des méthodes analytiques complémentaires telles que des mesures de géochimie, porosité, perméabilité et densité en complément des observations microscopiques (MEB).

La présence de fluides dans les failles est à l'origine de nombreux changements minéralogiques, avec notamment des phénomènes de pression-dissolution associés à la déformation fragile (e.g., Richard et Sizin, 2011) ou encore la néoformation de phyllosilicates (e.g., Buatier et al., 1997; Lacroix et al., 2011 ; 2012). La circulation de fluides hydrothermaux peut également induire des transferts de matière à grande échelle (Grant, 1986 ; 2005). Située dans les Pyrénées, le décollement de Millaris affecte l'unité des marnes de Millaris. Son origine serait liée à une disharmonie entre les plis dans les calcaires sous-jacents avec ceux dans les turbidites sus-jacentes ; ce décollement pourrait être connecté à de petits chevauchements affectant les calcaires plus au nord (Lacroix, 2010). La roche encaissante de la faille est homogène au toit et au mur, elle est composée de marnes légèrement foliées d'orientation N108°E (Lacroix et al., 2011 ; 2012). La foliation régionale se retrouve également dans le cœur de la faille, elle est de même orientation que dans la roche encaissante ce qui suggère des contraintes tectoniques identiques. La zone de faille, d'une épaisseur de 10 mètres environ, est bordée par deux surfaces cisaillantes majeures minéralisées en calcite. Le cœur de la faille est composée d'une roche pélitique noirâtre, très déformée, dans laquelle des structures de type CC'S sont définies par une schistosité pénétrative et des surfaces cisaillantes surlignées par des veines de quartz-calcite. Les structures observées ont permis de définir un déplacement vers le S-SW de très faible amplitude (quelques mètres à décamètres) (Lacroix, 2010). Dans les roches encaissantes on ne retrouve pas (ou peu) de cisaillements ce qui suggère une localisation de la déformation dans la zone de faille uniquement. La roche du cœur de la faille semble donc similaire à celle du toit et du mur avant la déformation et ses réactions minéralogiques associées, on a donc une roche déformée et son protolithe. Les variations de couleur entre le cœur de la faille et le protolithe ainsi que les nombreuses veines à quartz-calcite suggèrent des réactions minéralogiques et des transferts de matière. Les analyses

isotopiques du $\delta^{18}O$ et du $\delta^{13}C$ ne montrent pas de différences significatives entre les échantillons du protolithe et ceux de la zone déformée (Lacroix et al., 2011), cela suggère que les transferts de matière ont été générés sans apport de fluides extérieurs, grâce à des fluides interstitiels ou de formation uniquement. La caractérisation pétrologique couplée à des calculs de transferts de matière entre les échantillons de la zone déformée et ceux du protolithe permettra de préciser les variations minéralogiques associées à la déformation et donc mieux contraindre les interactions fluide-roche syncinématiques en condition de faible métamorphisme dans des roches sédimentaires argileuses. Les méthodes utilisées dans cette thèse seront transposables sur d'autres affleurements.

3. Caractérisations minéralogiques et chimiques

La caractérisation de l'état de référence de la roche non déformée (protolithe) est primordiale pour pouvoir la comparer avec celle déformée et ainsi quantifier les transferts de matière liés à la déformation. Contrairement à une roche magmatique isotrope et homogène, une roche sédimentaire est souvent hétérogène. Pour définir son état de référence il faut définir sa composition minéralogique et chimique moyenne, à laquelle il faut inclure l'estimation de son hétérogénéité en analysant plusieurs échantillons. L'altération ou la déformation d'une roche peut également conduire à la formation d'hétérogénéités. Afin de quantifier correctement les transformations chimiques et minéralogiques et les transferts de matière associés, il est important de comparer plusieurs échantillons prélevés, par exemple, le long d'un gradient de déformation.

La faille de Millaris se situe dans des marnes, légèrement affectées par une foliation régionale (Lacroix et al., 2011). Le toit et le mur de la faille sont similaires et homogènes, ce qui permet de les considérer comme un protolithe du cœur de la faille plus déformé. La localisation de la déformation au cœur de la faille est accompagnée d'interactions fluide-roche et de transferts de matière qu'il est possible de quantifier selon l'approche de Grant (1986). La mesure de la densité des échantillons permet également d'estimer les variations de masse et de volume entre protolithe et cœur de la faille.

Toutefois, la quantification des minéraux présents dans les marnes à partir d'observations microsopiques est difficile en raison de la petite taille des minéraux (e.g., Prêt et al., 2010). Aussi, deux approches indépendantes et complémentaires ont été utilisées pour quantifier les proportions chimiques et minérales des marnes de Millaris.

La première approche, dite analyse normative, est basée sur l'établissement de la composition minéralogique (modale) d'une roche. En couplant la composition chimique de la roche avec celle de chacun des minéraux la constituant, modulo la densité, il est alors possible de calculer la proportion de ces minéraux (composition normative) et réciproquement. En effet, la composition chimique globale de la roche en un élément donné correspond à la teneur de cet élément dans les minéraux constitutifs de la roche, pondérée par les proportions de ce minéral dans l'échantillon. La caractérisation chimique globale de la roche est effectuée par fluorescence X (XRF) sur pastilles fondues (cf. Beckhoff et al., 2007). Ces analyses peuvent permettre la quantification des éléments majeurs ou les éléments traces et sont communément utilisées pour l'étude des transferts de matière (e.g., Ague, 1991 ; synthèse de Grant, 2005 ; Durand et al., 2009). La composition chimique de chaque minéral peut ensuite être estimée pour les minéraux ayant une composition chimique simple, par exemple la calcite $CaCO_3$; ou alors mesurée à la microsonde électronique pour les minéraux plus complexes tels que les phyllosilicates par exemple.

La deuxième approche, nommée affinement Rietveld, a été développée par Rietveld (1969) et reste aujourd'hui encore peu utilisée pour les roches sédimentaires argileuses (e.g., Buatier et al.,

2012a ; Taylforth et al., 2014). Cette méthode est basée sur la comparaison entre un spectre de diffraction aux rayons X (diffractogramme DRX) obtenu sur une poudre de roche avec un diffractogramme théorique généré par un logiciel tel que Topas (e.g., Cheary et Coelho, 1992 ; Neumann et al., 2011 ; Titschack et al., 2011) ou Siroquant (e.g., Koukouzas et al., 2009). En ajustant les paramètres cristallographiques du modèle jusqu'à ce que les deux diffractogrammes soient similaires, on peut quantifier les phases minérales cristallisées et bien ordonnées d'une roche ainsi que déterminer la précision des estimations (cf. § 4). De nombreuses propriétés chimiques et structurales des minéraux peuvent être affinées (substitutions chimiques, tailles de grains, anisotropies, paramètres de mailles, etc.), pour cela on utilise des fiches de références que l'on modifie éventuellement (e.g., Schepers et Milsh, 2012).

4. Estimations des transferts de matière et transformations minéralogiques dans la faille de Millaris

Comme nous l'avons vu précédemment, la faille de Millaris est liée à la mise en place de la nappe du Mont Perdu, elle consiste en une phyllonite intensément foliée de 10 mètres de puissance qui se développe au sein des marnes de Millaris. La zone déformée (cœur de la faille) peut être comparée à son protolithe (toit et mur de la faille) car celui-ci est très homogène et non affecté par des altérations supergènes. Les quantifications chimiques, minéralogiques et volumétriques ont permis d'estimer les transferts de matière liés aux processus de déformation le long de cette faille en utilisant la méthode de Grant (1986) basée sur l'équation de Gresens (1967). Pour cela nous avons eu recourt aux calculs des compositions modales ainsi qu'à l'affinement Rietveld car ces lithologies sont trop riches en argiles pour utiliser les méthodes classiques. Les résultats sont présentés sous la forme d'un article scientifique (Figure I-2).

Contents lists available at ScienceDirect

Marine and Petroleum Geology

Marine and Petroleum Geology 55 (2014) 160–175

journal homepage: www.elsevier.com/locate/marpetgeo



Quantification of mass transfers and mineralogical transformations in a thrust fault (Monte Perdido thrust unit, southern Pyrenees, Spain)

Vincent Trincal [a,*], Delphine Charpentier [a], Martine D. Buatier [a], Bernard Grobety [b], Brice Lacroix [c], Pierre Labaume [d], Jean-Pierre Sizun [a]

[a] Chrono-Environnement, UMR 6249, Université de Franche-Comté, 16 rte de Gray, 25000 Besançon, France
[b] Department of Geosciences, University of Fribourg, CH-1700 Fribourg, Switzerland
[c] Institut de Minéralogie et Géochimie, UNIL-Dorigny Bâtiment Anthropole, CH-1015 Lausanne, Switzerland
[d] Géosciences Montpellier, UMR 5243, Université Montpellier 2, 34095 Montpellier, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 24 July 2013
Received in revised form
20 December 2013
Accepted 21 December 2013
Available online 31 December 2013

Keywords:
Thrust fault
Mass transfer
Rietveld refinement
Calcite veins
Chlorite
Illite

ABSTRACT

In fold-and-thrust belts, shortening is mainly accommodated by thrust faults which are preferential zones for recrystallisation and mass transfer. This study focuses on a detachment fault related to the emplacement of the Monte Perdido thrust unit in the southern Pyrenees. The studied fault zone consists of a 10 m thick intensively foliated phyllonite developed within the Millaris marls, of Eocene age. The lithological homogeneity of the hanging wall and footwall allows us to compare the Millaris marls outside the fault zone with the highly deformed marls located in the fault zone and to quantify the chemical, mineralogical and volumetric changes related to deformation processes along the fault.

The Millaris marls are composed of detrital quartz, illite, chlorite, minor albite and pyrite, in a micritic calcite matrix. In the fault zone, the cleavage planes are marked by clay minerals and calcite ± chlorite veins attest to fluid–mineral interactions during deformation.

The mineral proportions in all samples from both the fault zone and Millaris marls have been quantified by two methods: (1) X-ray diffraction and Rietveld refinement, and (2) bulk chemical analyses as well as microprobe analyses to calculate modal composition. The excellent agreement between the results of these two methods allows us to estimate mineralogical variations using a modification of the Gresens' equation. During fault activation, up to 45 wt% of calcite was lost while the amounts of quartz and chlorite remained unchanged. Illite content remained constant to slightly enriched. The mineralogical variations were coupled with a significant volume loss (up to 45%) mostly due to the dissolution of micritic calcite grains. Deformation was accompanied by pressure solution and phyllosilicates recrystallisation. These processes accommodated slip along the fault. They required fluids as catalyst, but they did not necessitate major chemical transfers.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Figure I-2 : Abstract de l'article « Quantification of mass transfers and mineralogical transformations in a thrust fault (Monte Perdido thrust unit, southern Pyrenees, Spain) »

4.1. Introduction

In fold-and-thrust belts, major thrust faults have a strong impact on fluid flow and vice versa (e. g. McCaig et al., 2000b). Fluid-rock interactions and fault activation might be responsible for chemical and mineralogical modifications in the fault zone. These modifications might have major impact on fault sealing potential but also on fault weakening (e.g. Byerlee, 1978; Carpenter et al., 2011; Gratier et al., 2013; Numelin et al., 2007). Quantifying mass transfers associated with deformation and fluid-rock interactions in faults affecting sedimentary rock is a difficult challenge because sedimentary rocks have generally heterogeneous composition and mineralogical quantification is hard because of the small size of the minerals.

In the Monte Perdido thrust fault, the mechanisms and the conditions of deformation have been well constrained in previous studies by Lacroix et al., (2011, 2012). These authors combined structural, geochemical and fluid inclusion analyses to determine the PT conditions of deformation and origin of the fluids in fault zones related to the emplacement of the Monte Perdido thrust unit (SW-Central Pyrenees). They showed that deformation in fault zones led to the development of a pervasive pressure solution cleavage as well as the formation of calcite-quartz shear and extension veins. The oxygen isotope analyses of syntectonic calcite and quartz veins combined with fluid inclusion microthermometry allowed the determination of the P-T conditions of deformation, i.e. ~208°C/570 bar for the main shearing stage and ~240°C/650 bar for the late shearing stage of the fault zones. Moreover, Lacroix et al., (2012) demonstrated through stable isotope analyses on carbonate veins that pressure solution with local mass transfer of calcite seem to be the major mechanism of this aseismic deformation. The pressure solution deformation mechanism might cause concentration of insoluble clay minerals and mechanical weakening within the fault zone (Lacroix et al., 2013). In the same fault zones, Buatier et al., (2012) demonstrated that clay minerals did not only act as passive insoluble mineralogical phases but that phyllosilicates dissolution and precipitation occurred during deformation in the most deformed sediments.

The aim of the present study is (1) to quantify the mass transfers during deformation and mineralogical reactions in a fault zone related to the emplacement of the Monte Perdido thrust unit and (2) to characterise the mineralogical reactions due to fluid-rock interactions in this fault zone. Mineralogical reactions have been deduced from electron microscopy and X-ray diffraction analyses, and quantified by Rietveld refinement. Mass transfers have been studied by bulk rock chemical analyses coupled with chemical point analyses and then quantified using mass balance calculation. Previous studies (e.g. Buatier et al., 2012; Lacroix et al., 2012, 2013) were realised on three selected outcrops, two outcrops corresponding to the Monte Perdido sole thrust with footwall and hanging wall of different lithologies (the Torla thrust) and the third one is a detachment fault inside the thrust unit

(the Millaris fault). The latter fault was chosen for the present study because the similar marl lithology of the footwall and hanging wall is compatible with the assumption that the initial states of the sediments on both sides of the fault zone before deformation were identical.

4.2. Geological setting and outcrop description

The Pyrenean belt is a doubly-vergent orogenic wedge formed during the collision of the Iberian and European plates from the Late Cretaceous to the early Miocene (e.g. Muñoz, 1992; Roure et al., 1989; Teixell, 1998). The south-vergent thrust system comprises imbricated basement thrusts, which form the anticlinal stack of the Axial Zone and pass southwards to detachment levels below the cover thrust units of the South-Pyrenean Zone (Figure I-3).

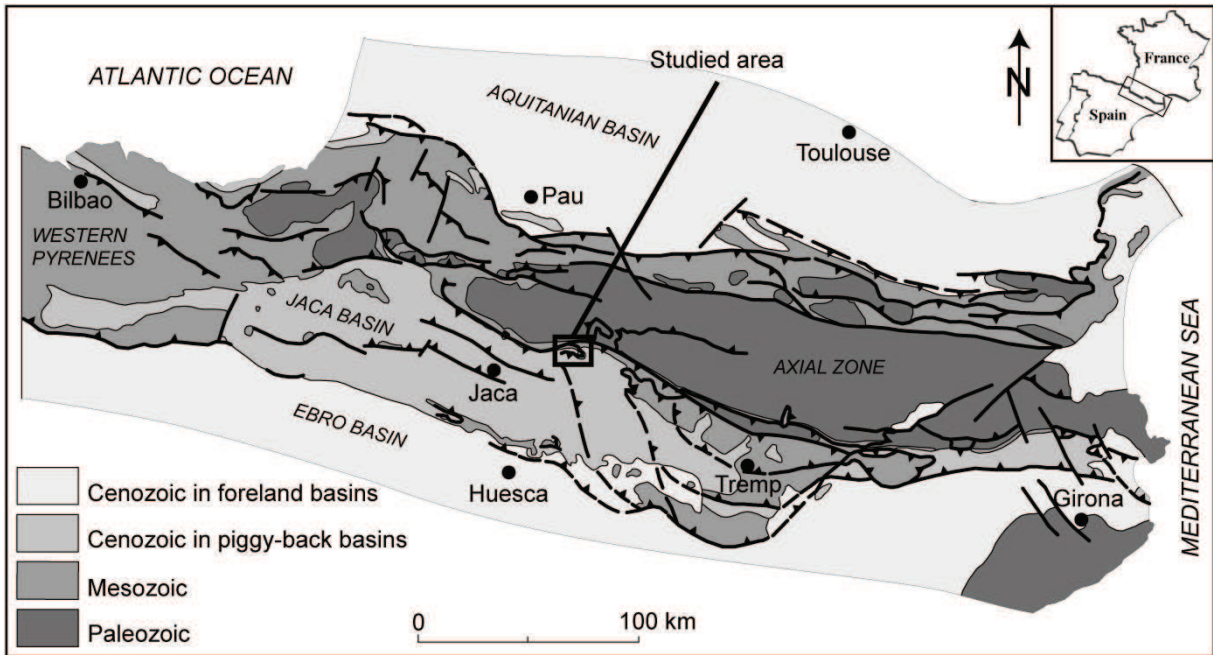


Figure I-3 : Structural map of the Pyrenees with the location of study area (modified from Teixell, 2000).

The studied area is located in the South-Pyrenean Zone, in the northern part of the Jaca Basin (Figure I-3). Above the Triassic detachment level, the stratigraphy of the northern Jaca Basin comprises Cenomanian to Santonian platform limestones overlain by the syn-orogenic succession with, from bottom to top, Campanian to early Eocene (lower Ypresian) platform carbonates (divided in (i) Campanian-Maastrichtian sandy limestones and sandstones and (ii) Paleocene to lowermost Ypresian dolomites and limestones), lower Ypresian marls (the Millaris marls), the Ypresian-Lutetian turbidites of the Hecho Group and Bartonian to lower Oligocene coastal and continental deposits (e.g. Teixell, 1996) (Figure I-4). In the east, outer shelf carbonates are intercalated between the Millaris

marls and turbidites. At the northern edge of the Jaca basin, the Triassic evaporites are absent and the Upper Cretaceous limestones rest directly on the Paleozoic basement of the Axial Zone.

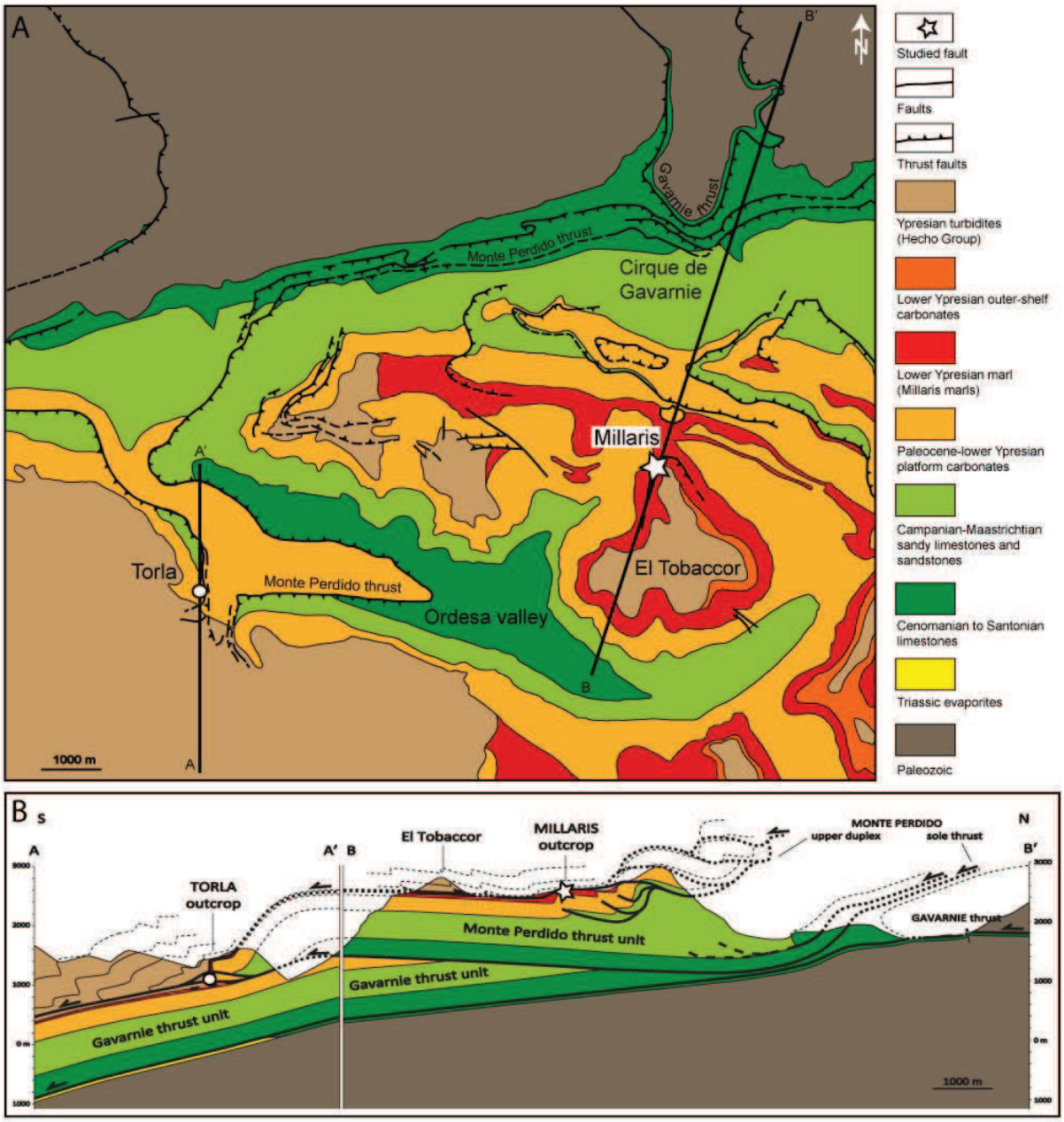


Figure I-4 : (A) Geological map of the studied area simplified from the Bajaruelo and Broto 1:50,000 scale IGME maps. (B) Structural cross-section of the Monte Perdido massif (location: lines in A). The studied outcrop (Millaris) is located by the white star with 42°40'10''N in latitude and 0°0'59''W in longitude. Coordinates are 42°37'25.38''N-0°6'31.71''O for A; 42°4'07.92''N-0°6'22.57''O for A0; 42°44'7.21''N-0°1'17.08''E for B and 42°36'49.23''N-0°2'33.13''O for B0 .

The two major thrust units in the vicinity of the study area are the Monte Perdido and Gavarnie thrusts units with about 6 km and 10 km displacement respectively (Séguret et al., 1972; Teixell, 1996) (Figure I-4). To the north, the Monte Perdido sole thrust is a detachment located in the lower part of the Upper Cretaceous limestones. Southwards, the sole thrust cuts across the carbonate

succession to reach an upper detachment in the early Eocene Millaris marls. Inside the Monte Perdido unit, an upper duplex system is located between a sole detachment in the upper part of the Campanian-Maastrichian sandstone (Grès du Marboré Formation) and a roof detachment in the Millaris marls. To the north, the Monte Perdido thrust unit is folded by the hanging wall culmination of the underlying Gavarnie basement thrust, which passes southwards to the Triassic detachment level. Both the Monte Perdido and Gavarnie units are affected by a regional pressure-solution cleavage formed during their emplacement (Labaume et al., 1985; Oliva-Urcia et al., 2009; Séguret, 1972; Teixell, 1996). Both units are tilted southwards by the hanging wall culmination of another underlying basement thrust (Mutti et al., 1988). The Monte Perdido thrusting is dated to the mid-late Lutetian to end Bartonian (~46-38 Ma). The Gavarnie thrusting is dated to the Priabonian to Rupelian by stratigraphy (Teixell, 1996) and to Maastrichian-Priabonian by Ar-Ar isotopic dating on authigenic illite/muscovite (Rahl et al., 2011).

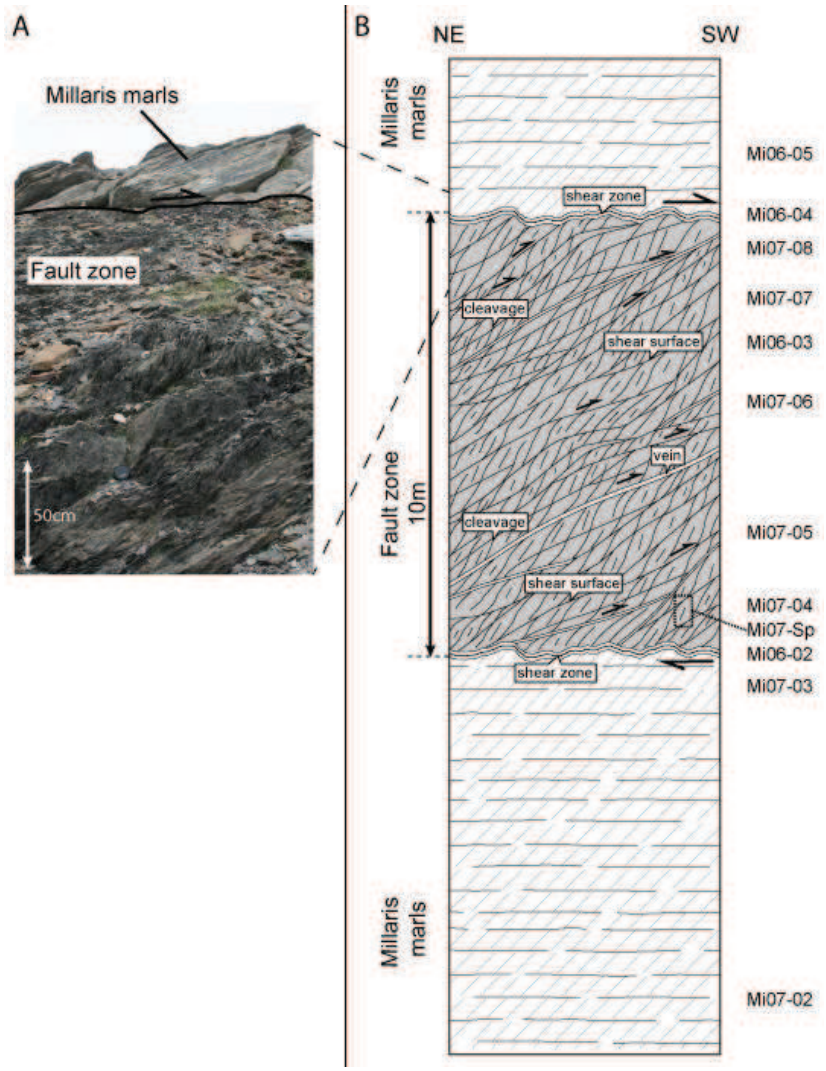


Figure I-5 : (A) Millaris outcrop photography with lower Ypresian Millaris marls hanging wall and fault zone. Note the difference in colour and cleavage intensity between the fault zone and hanging wall (comments in the text). (B) Schematic diagram of the structural organisation of the studied fault zone outcrop, modified from Lacroix et al., (2011).

The studied fault zone (the Millaris fault) is located in the lower Ypresian Millaris marls, which are sub-horizontal along the studied outcrop. The fault zone is a 10 m thick shear zone sub-parallel to bedding bounded by major shear surfaces (Figure I-5). Outside the fault zone, the Millaris marls are affected by a north-dipping regional cleavage. Inside the fault zone, the fault-rock is intensely deformed and darker than the host marls, featuring a well-developed, closely-spaced S-C type microstructures with north-dipping cleavage surfaces attesting top-to-the-south displacement (Figure I-5B). Calcite-quartz shear veins are common along the shear surfaces but we have not been able to estimate their volume. Centimetre thick shear veins deformed by late folding and microfaults related to the cleavage development underline the boundaries of the fault zone. The deformation structures and microstructures in the Millaris fault zone have been described in detail by Lacroix et al., (2011).

This fault zone probably corresponds to the roof detachment of the upper duplex inside the Monte Perdido thrust unit (Figure I-4), implying a kilometric extension and several hundred of metres displacement. However, field observation showed that the lateral extension of the fault zone is limited to a few hundred metres, suggesting it may correspond only to a branch of the detachment, having accommodated only a limited displacement.

4.3. Methods and sampling

For the present study, sampling was conducted along a vertical transect through the fault zone (Figure I-5B). Three samples from host rock (hanging wall and footwall) were collected up to 10 m outside of the fault zone. Nine samples (including one divided into seven sub-samples) were collected in the fault zone and at the interface between the fault zone and the host marls. Sampling was focused on the highly deformed matrix, avoiding the macroscopic calcite veins.

4.3.1. Microscopy

Petrographic characteristics of the 12 samples were studied by optical microscopy on standard polished thin sections. Microstructures and mineral assemblages were analysed at the University of Franche-Comté (Besançon) with a JEOL JSM5600 scanning electron microscope coupled with a FONDIS energy dispersive analyser (EDS). Images were obtained with backscattered electrons at 20 kV.

4.3.2. Electron microprobe analyses

The chemical composition of calcite and phyllosilicates from the host rock and the fault zone were determined on carbon coated thin sections using a CAMECA model SX100 electron microprobe

equipped with five wave dispersive spectrometers at the University of Montpellier. For phyllosilicates, the microprobe was operated at 20 kV, with a beam current of 10 nA and a beam diameter of 3 µm. Standard deviations for all elements are better than 1 %. The standards for used for silicate analyses were albite (Na), Al_2O_3 (Al), Fe_2O_3 (Fe), forsterite (Mg), orthoclase (K), TiO_2 (Ti) and wollastonite (Si, Ca) (for the choice of standards see Merlet and Bodinier, 1990). In 7 thin sections, 35 analyses were obtained on phyllosilicates large enough for individual crystal analyses. The trace element contents (Fe, Mg, Mn, Sr) of selected carbonates from veins were analysed using the same microprobe and same conditions, but with a beam diameter of 9 µm. The standards used were wollastonite (Ca), Fe_2O_3 (Fe), forsterite (Mg), rhodochrosite (Mn) and celestine (Sr). 75 analyses of calcite veins were performed.

4.3.3. X-Ray diffraction (XRD)

For bulk XRD analyses, samples were grinded either by hand in an agate mortar or with a mechanical crusher. No significant differences in the results were observed between the two grinding modes. XRD analyses were recorded on 26 selected powders. Large enough samples were split up in order to duplicate the analyses. The sample Mi07-sp is composed of 7 sub-samples taken a few centimetres apart from each other across a highly deformed marl section bounded by two secondary shear zones. The 26 powders were analysed at the University of Franche-Comté (Besançon) using a Bruker D8 Advance diffractometer system using Cu-Kα radiation equipped with a fast LynxEye linear detector. The diffractometer was operated at 40 kV and 40 mA; scans were run from 5° to 120°2θ, with a step interval of 0.02°2θ and a goniometry speed of 1 s per step.

The identification of all minerals was performed using Bruker-AXS's DiffracPlus EVA software and the ICDD Powder Diffraction File 2008 database (The International Centre for Diffraction Data). Mineral quantification was made by Rietveld refinement (Rietveld, 1969) using the fundamental parameters (FP) approach (Cheary and Coelho, 1992) of the DIFFRACplus TOPAS software, version 4.2 (2009, Bruker AXS). The Rietveld method consists in minimising the difference between a diffractogram calculated for a given starting model and the experimental diffractogram. Minimisation is done by simultaneously adjusting instrumental and sample parameters by a non-linear multivariable least square procedure. Zero shift and sample displacement were the two instrumental parameter refined. In the FP approach the influence on intensity of other instrumental factors, such as diffraction aperture sizes, are calculated from first principles. The following sample parameters were refined: unit cell parameters, isotropic temperature factors, weight fractions of the phases present, coherent single scattering domain sizes and preferred orientation parameters (March Dollase model).

Background intensities were fitted by a fifth order polynomial. The weight fraction of phase i, W_i, in a mixture of N phases is obtained from the scale parameter s_j (Hill and Howard, 1987):

$$\boldsymbol{W_i = (S_i\,(Z_i M_i V_i))\,/\left(\sum_{j=1}^{N} S_j (Z_j M_j V_j)\right)} \qquad \textbf{(I. 1)}$$

with Z_i the number of formula units in the unit cell, M_i and V_i the mass respectively the unit cell volume of phase i. The scale factor s normalises measured intensities (arbitrary units, i.e. x-ray counts) into electron (structure factor) units. Crystal structure data for albite, calcite, chlorite, muscovite and quartz were taken from the ICDD PDF and Bruker Structure Database. The polytypes of the two phyllosilicates were selected according to characteristic peaks (i.e. Moore and Reynolds, 1997). Considering the very small deviations from ideal stoichiometry, calcite, quartz, albite and muscovite reference data were used without modification. The site occupancies of the chlorite reference structure were adjusted according to microprobe analyses.

Weighted residuals of the whole pattern (Rwp) and the goodness of fit (GOF) were taken as fit criteria (Toby, 2006). Rwp and GOF values for the present refinements range from 4.84 % to 6.26 % and from 2.17 % to 2.71 % respectively. Estimated standard deviations (e.s.d.) given in Rietveld programs take only into account errors due to counting statistics but not systematic errors. They are indicating the precision but not the accuracy of the data. Only if the model is completely correct, which implies that any systematic error in the data must be appropriately described, least-squares error estimates are reliable indicators of accuracy (Post and Bish, 1989; Young, 1993). Preferred orientation and microabsorption are the main sources for systematic errors, which affect intensities and, therefore, the phase quantification. However, phyllosilicates have refined March-Dollase coefficients indicating a weak preferred orientation for these phases. Moreover, for diffraction experiments made with CuKα radiation, microabsorption affects mainly iron containing phases. The Fe concentration in the chlorite phase, the most iron rich phase in the samples, is too low for microabsorption to have a significant impact. Previously published quantification of known mineral mixtures by Rietveld refinements have shown that the true concentration was within or very close to the estimated standard deviations of the refined concentrations (Liang and Hawthorne, 1994; Post and Bish, 1989). A conservative, though empirical approach (Taylor and Hinczak, 2003), is to multiply the e.s.d. values with the goodness of fit, a procedure applied to the results obtained in this study. Iterations were performed until the refinement converged. Convergence was achieved when all the parameter shifts Δxi calculated in three consecutive cycles satisfy the condition \Δxi \ < aσ1 where a is a user-defined value and σ1 is the e.s.d. of the parameter i. In our study, the a value was set to 0.001.

4.3.4. Bulk rock chemistry

Major elements analyses of 3 host rock samples and of 5 deformed marls were carried out by X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) at the Centre d'Analyse Minérale (CAM) from the University of Lausanne. Bulk rock analyses were performed using a Philips PW2400 spectrometer equipped with a rhodium anode. Measurements were performed on melted tablets 4 cm in diameter, requiring 10 to 15 grams of powdered rock. The detection limits are approximately 0.01 %. These analyses were conducted during the thesis of Lacroix (Lacroix, 2011).

4.3.5. Mass, volume and porosity measurements

Water porosimetry measurements were performed on samples using the Archimedes' method to quantify their total porosity and their bulk density (Monicard, 1975; Zinsner and Pellerin, 2007). The samples were dried at 60 °C until they reached a stable mass (md). They were then degassed during 24 h in an airtight enclosure before being progressively saturated, adding degassed and distilled water under a dynamic vacuum to the bottom of the samples. The total porosity (Φ) is given by the expression $\Phi = [(m_1-m_d) / (m_1-m_2)]\times100$, where m_1 is the mass of the sample fully saturated with a degassed and distilled water in vacuum, whereas m_2 is the mass of the same sample immersed in water (hydrostatic underwater weighing). The bulk density (ρ) is given by the expression $\rho = m_1 / (m_1-m_2)$. Density is accurate to ±0.005 and porosity to ±0.05 %.

4.4. Results and interpretation

4.4.1. Petrography, mineralogy and microstructures

4.4.1.1. Host rock

The hanging wall and the footwall are composed of homogenous Millaris marls with a regular, semi-penetrative north-dipping cleavage oblique to bedding (Figure I-6A). The fine-grained matrix consists of detrital quartz, calcite and detrital clay grains with a size from 5 to 20 µm, and contains millimetric pyrite aggregates as well as bioclasts (Figure I-6A-C). The cleavage corresponds to discrete pressure solution surfaces (microstylolites) with a spacing of approximately 10 µm. The bioclasts form rigid objects disturbing the distribution and orientation of these pressure solution surfaces (Figure I-6B). Phyllosilicates are preferentially oriented (Figure I-6D) being often reoriented sub-parallel to the pressure solution surfaces (Figure I-6C).

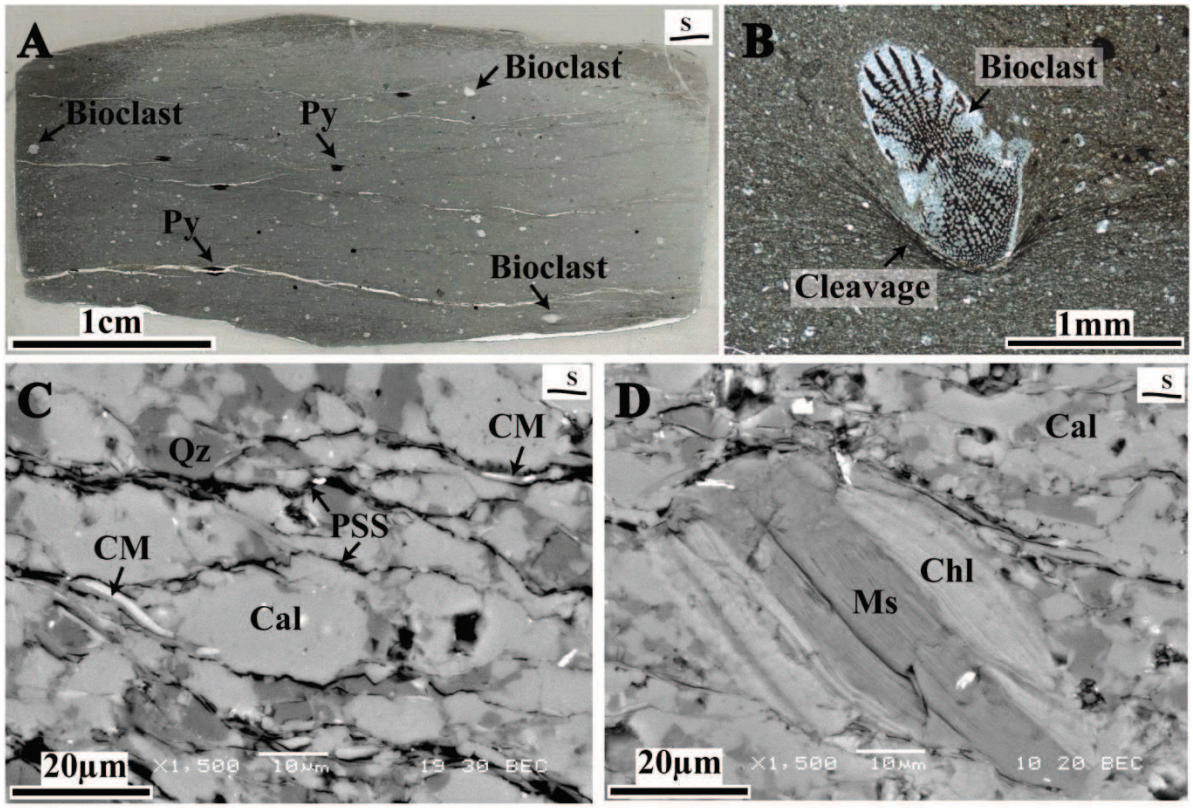


Figure I-6 : Hanging wall and footwall petrography. (A) Scanned image of Mi07-02II thin section showing matrix homogeneity and presence of cleavage. (B) Bioclast in homogenous matrix with development of pressure solution cleavage: SEM image from sample Mi07-02II. (C) Detrital quartz and calcite grains with detrital clay minerals of the matrix. Note the discrete pressure solution surfaces corresponding to the regional cleavage: SEM image from sample Mi07-02. (D) Chlorite-muscovite stack: SEM image from sample Mi07-02. Key: Cal: calcite; Chl: chlorite; CM: clay minerals; Ms: muscovite; PSS: pressure solution surface; Py: pyrite; Qz: quartz; S: cleavage.

XRD analyses of the host rock confirm the abundance of quartz and calcite as well as the presence of chlorite and muscovite (Figure I-7A). Bulk XRD patterns suggest that albite is present in small quantity.

	Host rock				Fault zone				
	Mi-06-05	Mi-07-02	Mi-07-03	Mean	Mi-07-04	Mi-07-05	Mi-07-06	Mi-07-07	Mi-07-08
SiO_2	26.25	29.68	27.36	27.76	38.85	35.19	52.14	41.45	45.49
TiO_2	0.34	0.36	0.35	0.35	0.43	0.42	0.58	0.46	0.65
Al_2O_3	8.54	8.67	8.46	8.56	12.03	11.23	15.85	12.54	17.56
Fe_2O_3	2.84	2.80	3.24	2.96	4.16	3.61	4.03	3.94	5.31
MnO	0.07	0.05	0.07	0.06	0.05	0.05	0.03	0.05	0.04
MgO	1.48	1.63	1.48	1.53	1.72	1.58	1.73	1.64	2.16
CaO	31.06	28.88	30.25	30.06	19.90	23.07	9.39	18.44	13.25
Na_2O	0.30	0.32	0.27	0.30	0.21	0.56	0.49	0.20	0.45
K_2O	1.61	1.66	1.60	1.62	2.38	2.01	3.35	2.49	3.61
P_2O_5	0.07	0.07	0.07	0.07	0.06	0.07	0.09	0.07	0.10
LOI	26.80	25.17	26.11	26.03	19.28	21.44	11.63	18.09	10.53
SO_2	0.02	0.02	0.02	0.02	0.07	0.05	0.05	0.05	0.05
$\sum$	99.38	99.31	99.28	99.32	99.14	99.28	99.36	99.42	99.2

Table I-1 : Chemical analyses in oxides weight percentages conducted on Millaris samples by X-ray fluorescence.

Host rock samples Mi06-05, Mi07-02 and Mi07-03 (Table I-1) have very similar chemical compositions with a mean composition of CaO = 30.1 wt-%; SiO2 = 27.8 wt-%; volatiles (LOI) = 26.2 wt-%; Al_2O_3 = 8.3 wt-%; Fe_2O_3 = 2.8 wt-%; MgO = 1.7 wt-% and K_2O = 1.6 wt-%. TiO_2, MnO, Na_2O, P_2O_5 and SO_2 represent less than 1 wt-%.

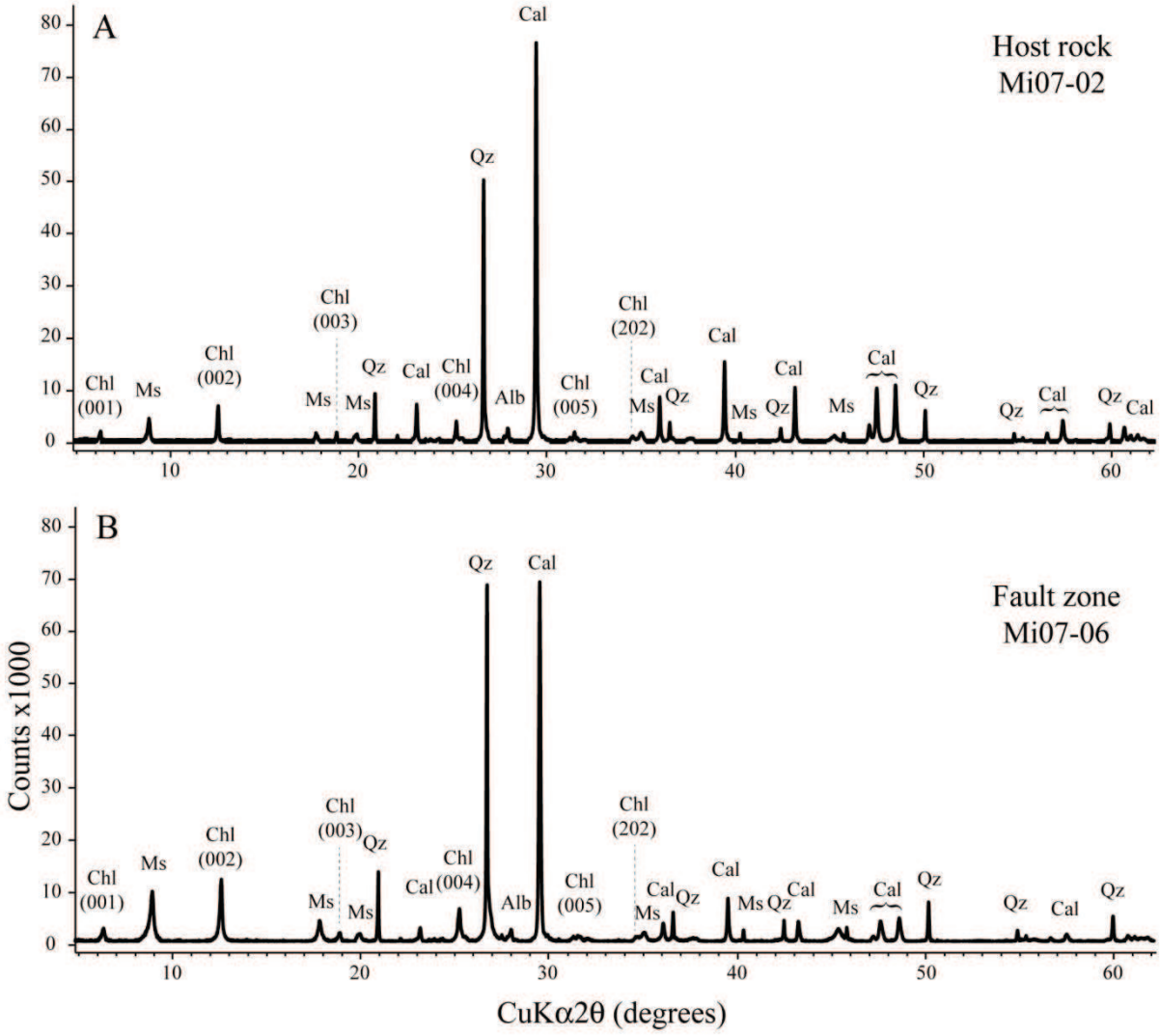


Figure I-7 : X-ray diffractograms obtained on bulk rock samples. Typical examples of X-ray diffractogram in host rock Mi07-02 sample (A) and in fault zone Mi07-06 sample (B). Key: Alb: albite; Cal: calcite; Chl: chlorite; Ms: muscovite; Qz: quartz.

The chemical composition of detrital muscovite was obtained from microprobe analyses. Results are homogeneous (Table I-2).

A	Muscovite ($n = 3$)	σ	Chlorite ($n = 31$)	σ
SiO_2	47.1	0.2	25.82	0.9
TiO_2	0.38	0.2	0.02	<0.1
Al_2O_3	34.9	0.9	23.15	0.6
FeO	1.63	0.6	26.98	0.9
MgO	1.14	0.3	11.01	0.5
CaO	0.21	<0.1	0.27	0.1
Na_2O	0.87	0.2	0.02	<0.1
K_2O	10.3	0.6	0.05	0.1
$\sum$	96.5	0.7	87.32	1.1
Oxygen	11		14	
Si	3.1	<0.1	2.75	0.1
Al^{IV}	0.9	<0.1	1.25	0.1
Al^{VI}	1.81	0.1	1.63	0.1
Fe^{2+}	0.09	<0.1	2.4	0.1
Mg	0.11	<0.1	1.74	0.1
Σoct	2.01		5.77	
Ca	0.01	<0.1	0.03	<0.1
Na	0.11	<0.1	0	<0.1
K	0.86	0.1	0.01	<0.1
Σint	0.98			
X_{Mg}	0.56	0.1	0.42	0.1

B	Calcite ($n = 70$)	σ
FeO	0.73	0.21
MnO	0.11	0.03
MgO	0.32	0.01
SrO	0.05	0.06
CaO	53.74	0.68
$\sum$	54.98	0.5
Oxygen	3	
Fe	0.01	<0.1
Mg	0.008	<0.1
Mn	0.002	<0.1
Sr	bdl	<0.1
Ca	0.968	0.01

Table I-2 : Microprobe data of synkinematic newly-formed chlorite, detrital muscovite and calcite vein from Millaris samples. Median compositions from number n analyses were calculated. X_{Mg}: Mg/(Fe + Mg) amount; σ: standard deviation.

4.4.1.2. Fault zone petrography, mineralogy and microstructures

The fault zone comprises 10 m thick intensely deformed marls featuring a well-developed S-C fabric (Figure I-8). Calcite-quartz shear veins are common along the shear surfaces from up to centimetre-thick tabular bodies to microscopic shear veins, and extension veins cut the cleavage (Figure I-8A). The biggest veins were avoided during sampling to focus the analyses on the clay rich matrix. The latter is darker than the host rock marl and presents an intense, closely-spaced cleavage marked by clay minerals (Figure I-8B). Calcite is only present as veins or veinlets (Figure I-8C). Shear veins filled by chlorite are preferentially located at the proximity of calcite veins (Figure I-8C, D) and newly-formed chlorites are often associated with micas. The preferred orientation of chlorite particles

and their location along shear veins suggest that they precipitated contemporaneously to the shear movement (Figure I-8D). Locally, in samples taken at the fault-host rock boundary, small newly-formed chlorite laths can be found around partially dissolved framboïdal shape pyrites (Figure I-8E).

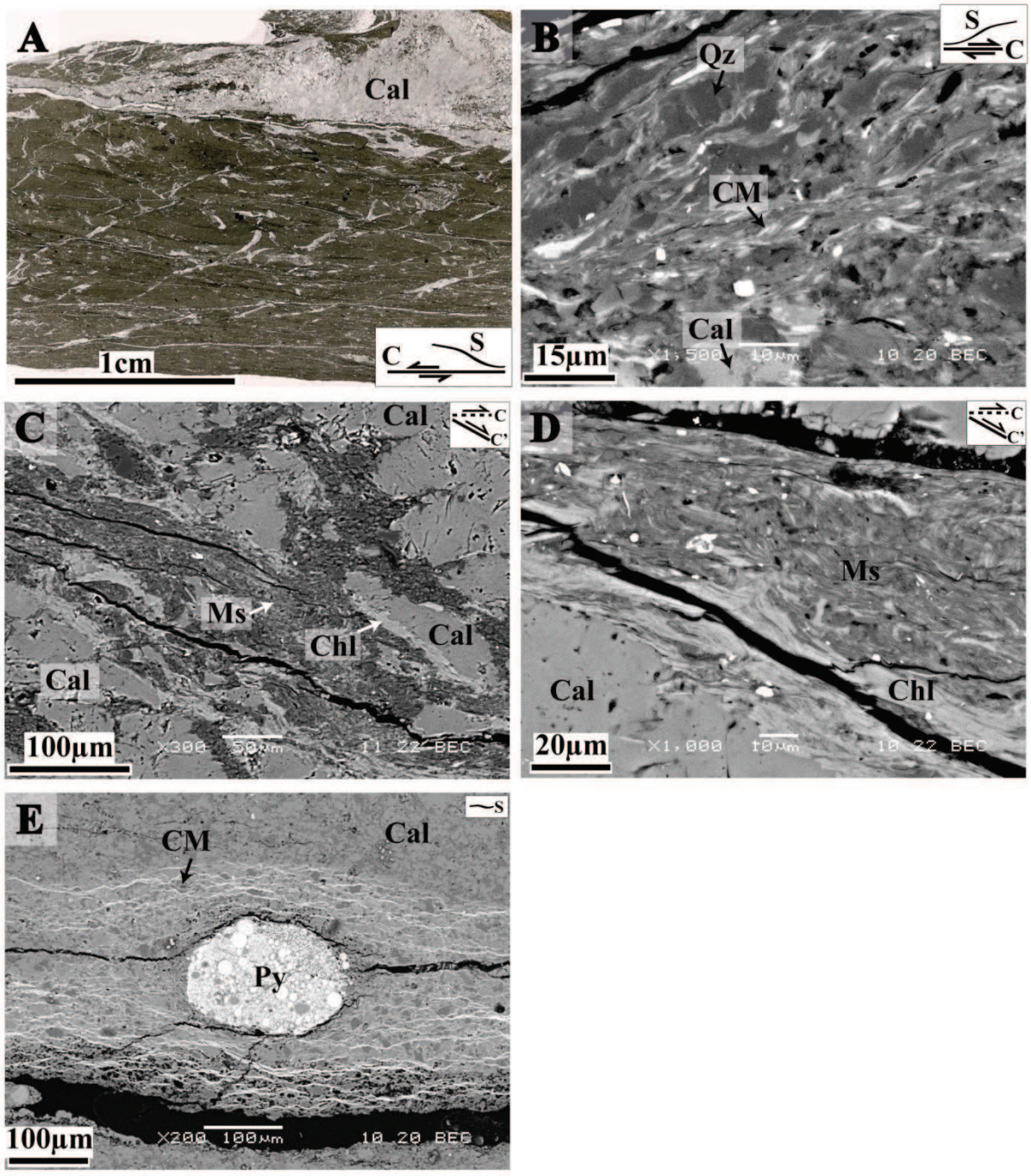


Figure I-8: Fault zone microstructure. (A) Scanned image of Mi07-06II thin section: general view of the heterogeneous fault rock comprising argillaceous foliated matrix and shear and extension calcite veins; note the S-C fabric with S: cleavage surfaces and C: shear surfaces. (B) SEM images from fault zone Mi07-05 sample: quartz-argillaceous matrix having an intense S-C fabric corresponding to a closely-spaced cleavage underlain by clay minerals. (C) SEM image from Mi07-04 sample: calcite veins with development of chlorite in contact with matrix. (D) SEM images from Mi07-04II sample: idem as (C), detail view. (E) SEM images from Mi07-05 sample located at the fault-host rock boundary: framboïdal pyrite with development of clay minerals. Key: Cal: calcite; Chl: chlorite; CM: clay minerals; Ms: muscovite; Py: pyrite; Qz: quartz.

XRD data (one example in Figure I-7B) confirm that samples from the fault zone and host rock have similar mineralogical assemblages, but in varying proportions. The relative proportion of calcite in the fault zone matrix is generally smaller than in the host rock samples. However, bulk chemistry of fault zone samples (Table I-1) display strong variations, particularly in CaO which varies between 9 to 23 wt-%. The latter result can be explained by the occurrence of microscopic calcite veins in the studied samples. According to microprobe analyses, calcite veins display homogeneous composition and have a total Mg + Fe + Mn + Sr content less than about 2 mol%. The median structural formula obtained from 75 analyses is given in Table I-2. The low-Mg content points to a Mg-depleted marine basin water, i.e. diagenetically evolved seawater instead of unmodified seawater as precipitation environment (Bole et al., 1994).

The chlorite X-ray diffraction intensity (I) ratio [I(002)+I(004)]/[I(001)+I(003)] (Table I-3) indicates a higher iron content in chlorites from the fault zone compared to chlorites from the host rocks (Brindley and Brown, 1980). These data suggest that two different chlorites occur in the studied samples: detrital chlorite, which is present in the host rock, and newly-formed synkinematic iron rich chlorite, which occurs in the fault zone.

Sample	Albite	Calcite	Chlorite	Muscovite	Quartz	Rwp	GOF	[*I*(002)+*I*(004)]/[*I*(001)+*I*(003)]
Host rock								
Mi-06-05	3.15 ± 0.15	55.65 ± 0.37	7.71 ± 0.25	18.91 ± 0.45	14.6 ± 0.16	5.97	2.43	3.00
Mi-06-05B	3.46 ± 0.15	59.26 ± 0.49	7.73 ± 0.29	14.7 ± 0.62	14.85 ± 0.18	5.70	2.36	3.24
Mi-07-03	3.03 ± 0.13	57.98 ± 0.35	6.75 ± 0.22	16.93 ± 0.42	15.32 ± 0.15	5.77	2.32	2.65
Mi-07-03B	3.33 ± 0.13	57.17 ± 0.39	7.74 ± 0.25	15.82 ± 0.49	15.94 ± 0.16	5.16	2.18	2.58
Mi-07-02	3.46 ± 0.15	51.81 ± 0.34	7.84 ± 0.24	18.08 ± 0.45	18.81 ± 0.17	5.72	2.30	2.64
Mi-07-02B	3.06 ± 0.15	55.93 ± 0.46	7.45 ± 0.27	15.59 ± 0.6	17.96 ± 0.2	5.59	2.32	2.43
Fault zone								
Mi-06-04	4.04 ± 0.17	27.74 ± 0.29	7.64 ± 0.27	38.93 ± 0.52	21.66 ± 0.24	5.79	2.64	3.49
Mi-07-08	2.73 ± 0.19	40.26 ± 0.46	8.24 ± 0.34	30.04 ± 0.68	18.72 ± 0.26	6.26	2.71	4.55
Mi-07-08B	3.72 ± 0.16	25.5 ± 0.25	11.07 ± 0.3	40.25 ± 0.45	19.47 ± 0.2	4.84	2.36	3.24
Mi-07-07	5.24 ± 0.16	26.77 ± 0.27	7.66 ± 0.27	33.86 ± 0.5	26.46 ± 0.25	5.44	2.48	3.35
Mi-07-07B	2.08 ± 0.14	36.38 ± 0.34	9.63 ± 0.32	26.58 ± 0.57	25.33 ± 0.25	4.86	2.17	2.39
Mi-06-03	3.65 ± 0.16	26.88 ± 0.27	11.41 ± 0.3	29.14 ± 0.55	28.99 ± 0.27	4.92	2.26	3.87
Mi-07-06	3.81 ± 0.15	20.56 ± 0.22	7.63 ± 0.27	39.35 ± 0.45	28.66 ± 0.25	5.13	2.36	4.10
Mi07-06B	3.97 ± 0.15	17.04 ± 0.21	9.51 ± 0.31	38.66 ± 0.49	31.05 ± 0.29	5.09	2.45	4.79
Mi-07-05	4.08 ± 0.17	42.49 ± 0.44	7.78 ± 0.29	28.53 ± 0.66	17.12 ± 0.22	5.51	2.38	3.66
Mi-07-05B	5.35 ± 0.14	48.14 ± 0.37	8.01 ± 0.28	19.73 ± 0.52	18.77 ± 0.18	5.02	2.24	3.94
Mi-07-04	1.74 ± 0.14	25.4 ± 0.26	8.83 ± 0.29	38.9 ± 0.5	25.13 ± 0.25	5.13	2.35	4.21
Mi-07-04B	1.97 ± 0.16	37.59 ± 0.39	9.97 ± 0.35	27.59 ± 0.63	22.88 ± 0.26	5.52	2.55	3.77
Mi-07-sp1	2.64 ± 0.15	39.46 ± 0.38	9.24 ± 0.33	24.62 ± 0.61	24.05 ± 0.25	5.32	2.24	4.58
Mi-07-sp2	2.72 ± 0.16	31.18 ± 0.3	11.5 ± 0.3	36.57 ± 0.51	18.02 ± 0.21	5.02	2.27	4.15
Mi-07-sp3	3.87 ± 0.18	17.87 ± 0.25	12.28 ± 0.35	40.48 ± 0.55	25.51 ± 0.29	5.06	2.29	4.52
Mi-07-sp4	2.49 ± 0.16	33.09 ± 0.37	10.27 ± 0.34	33.96 ± 0.64	20.19 ± 0.25	5.41	2.38	4.63
Mi-07-sp5	3.17 ± 0.16	41.29 ± 0.39	9.86 ± 0.32	23.86 ± 0.61	21.83 ± 0.32	5.51	2.46	3.64
Mi-07-sp6	5.43 ± 0.15	46.39 ± 0.4	7.84 ± 0.29	21.16 ± 0.59	19.18 ± 0.2	5.23	2.25	3.19
Mi-07-sp7	3.41 ± 0.17	24.79 ± 0.28	9.2 ± 0.32	43.11 ± 0.53	19.48 ± 0.24	5.40	2.48	3.82
Mi-06-02	0 ± 0.13	36.37 ± 0.32	6.86 ± 0.23	27.42 ± 0.52	29.35 ± 0.27	6.26	2.62	3.10

Table I-3 : Proportions of minerals given by Topas software Rietveld refinement from XRD analyses. GOF: goodness of fit in percent. Rwp: weighted residual percent. Standard deviation was given by Topas software and needs to be multiplied by GOF to have a real approximation (see 3.3. X-ray diffraction section).

Newly-formed chlorites identified by microscopy (optical and SEM) along shear veins were analysed by microprobe. They have intermediate chemical compositions between sudoite, amesite and 14 Ångstrom daphnite/clinochlore end members (Figure I-9A). The octahedral site is mainly constituted by R^{2+} cations (Fe^{2+} + Mg^{2+}), iron prevailing (Figure I-9B). Si content varies from 2.68 to 2.95 a.p.f.u., Al^{IV} from 1.05 to 1.32, Al^{VI} from 1.55 to 1.87, Mg from 1.58 to 1.87 and Fe from 2.09 to 2.47 a.p.f.u.. The data dispersion is small and does not show Tschermak, dioctahedral-trioctahedral or Fe-Mg substitution. The median formula that can be calculated from 31 analyses (Annexe 1) is presented in Table I-2.

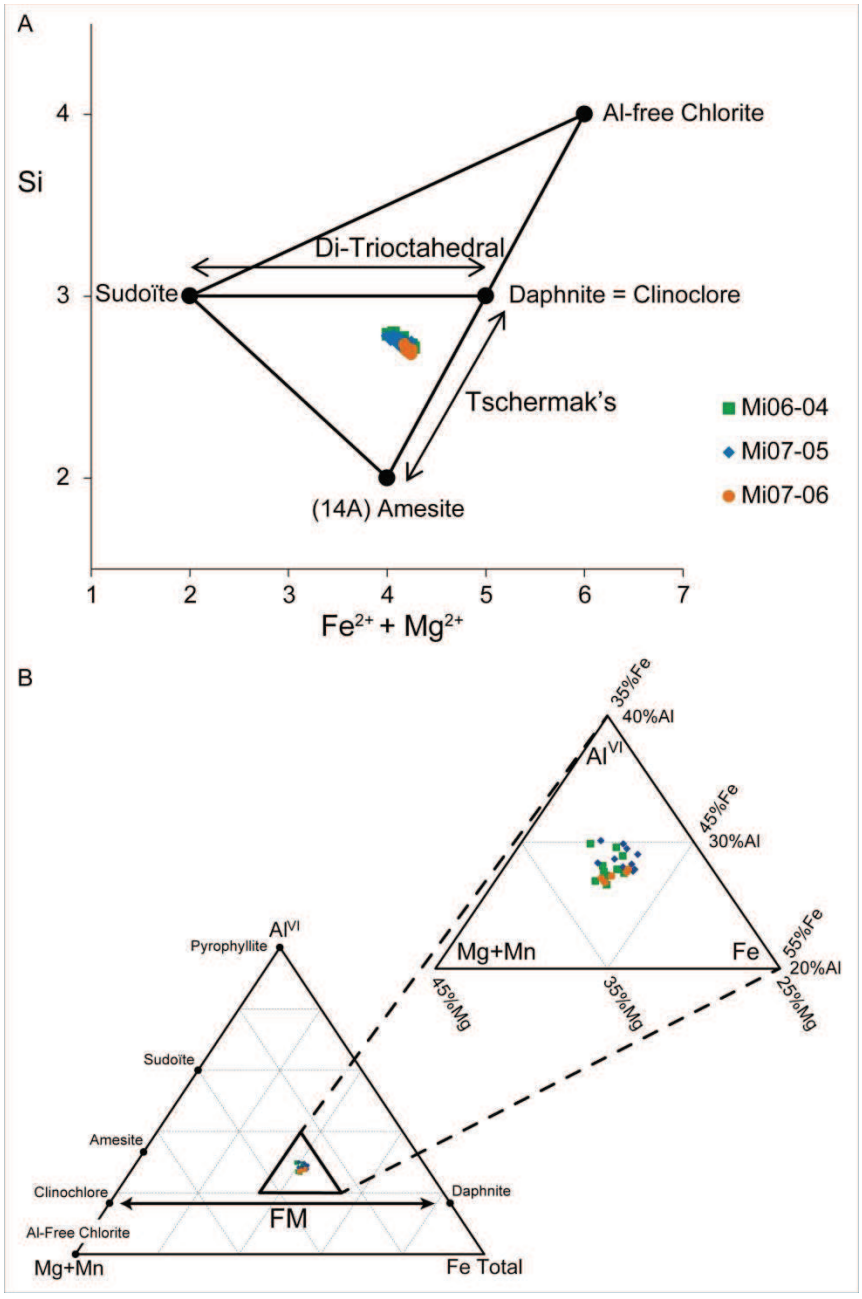


Figure I-9 : Newly-formed chlorite compositions obtained by microprobe analyses (31 analyses were performed). (A) Si-(Fe^{2+} + Mg^{2+}) representation highlighting di/trioctahedral substitution and Tschermak substitution; chlorite endmembers have been reported. (B) Al^{VI}-Fe-Mg diagram presenting the octahedral composition and specially the iron-magnesium substitution.

Porosity has been calculated from mass and volume measurements on several samples (Table I-4). The host rock porosity is 4.84 % while it is higher in the fault zone and varies from 5.68 to 8.26 %. Porosity in the fault zone is linked to cleavage. It might vary depending on the number of micro-veins, the intensity of cleavage and/or the heterogeneity of shear. We can suppose that the increase in porosity is linked to the decrease of calcite content in the fault zone, through to the development of microstructures like stylolites (Raynaud and Carrio-Schaffhauser, 1992) during fault deformation.

Sample	m_d (g)	m_1 (g)	m_2 (g)	Bulk density ρ	Total porosity Φ (%)	
Mi07-03	196.84	125.05	200.46	2.610	4.84	Host rock
Mi07-04	223.13	142.28	229.17	2.567	7.04	Fault zone
Mi07-05	115.53	73.60	119.25	2.530	8.26	Fault zone
Mi07-06	34.90	22.23	35.66	2.594	6.11	Fault zone
Mi07-07	83.52	53.26	85.30	2.605	5.68	Fault zone

Table I-4: Densities and porosities measured using Archimedes method. Key: m_d: mass of the dry sample; m_1: mass of the sample fully saturated with a degassed and distilled water in vacuum; m_2: mass of the same sample immersed in water (hydrostatic underwater weighing).

4.4.2. Mineral quantification

4.4.2.1. Rietveld refinement

The minerals present in the Millaris samples were determined by coupling two independent methods: XRD and microprobe data. Rietveld refinement has been performed with the Topas software on each bulk rock diffractogram in order to quantify the mineral proportions for hanging wall, footwall and fault zone samples. Calcite, quartz, $2M_1$ muscovite, chlorite IIb (with Mg/(Mg+Fe) amount adjusted to 0.42 to fit the microprobe data) and albite have been chosen (Figure I-10). These analyses confirm the abundance of quartz, calcite and phyllosilicates.

The different host rock samples display very homogenous compositions. For example, in host rock Mi07-03B sample, calcite is the dominant mineral with about 57 wt-%, quartz represents 16 %, the phyllosilicates assemblage (23 % tot.) is composed of 7 % chlorite and 16 % $2M_1$ muscovite, albite represents 3 % (Table I-3, Figure I-11). The mineral contents of the fault zone samples, however, are very variable (Table I-3, Figure I-11). The heterogeneity is particularly visible on the 7 sub-samples labelled Mi07-Sp which were collected at regular intervals of few centimetres along a small transect within the fault zone (Figure I-5B) and show calcite content varying between 20 to 45 wt-%. The mineralogical heterogeneity can be explained by the presence of randomly distributed microscopic calcite veinlets in the deformed samples and/or by the presence of domains more affected by calcite pressure-solution than the adjacent domains. During sampling, centimetric veins were avoided but microscopic veins can be present in some samples. Considering all samples from the fault-zone,

calcite varies from 17 to 48 wt-%, quartz from 17 to 31 wt-%, muscovite from 20 to 43 wt-%, chlorite from 7 to 12 wt-%. Albite is always less than 5 wt-%. The dispersion of data reflects the heterogeneity of the mineralogical composition of the fault rock that can be related to different degrees of deformation. For this reason, the mass balance calculation (Section 4.4.3) considered each fault zone sample separately.

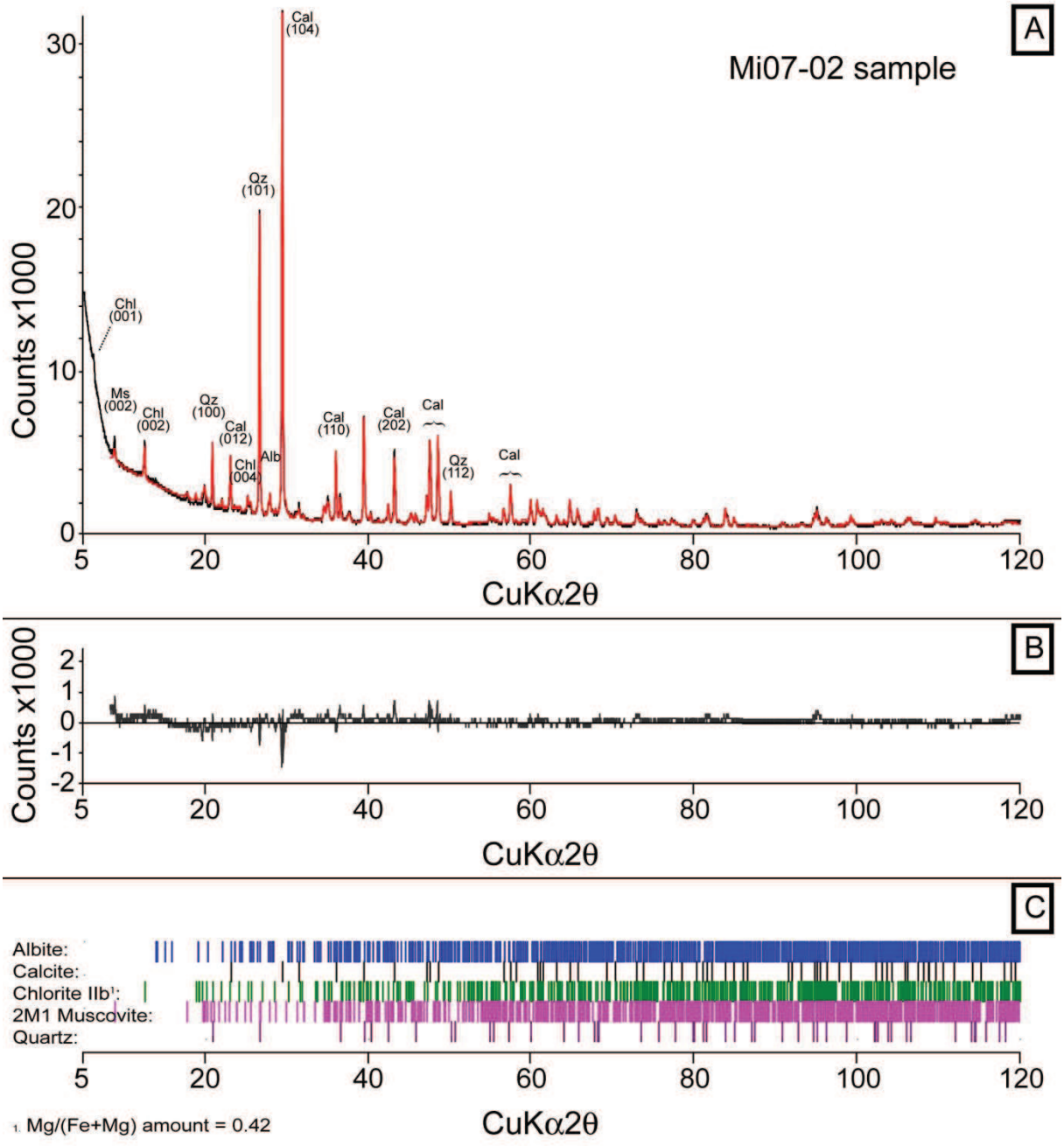


Figure I-10 : Rietveld refinement diffractograms of representative hanging wall bulk powered sample. (A) Observed and Topas software calculated XRD traces from host rock sample Mi07-02. (B) Difference between observed and calculated XRD diffractograms (in A). (C) Minerals XRD peak indexation used for Rietveld refinement.

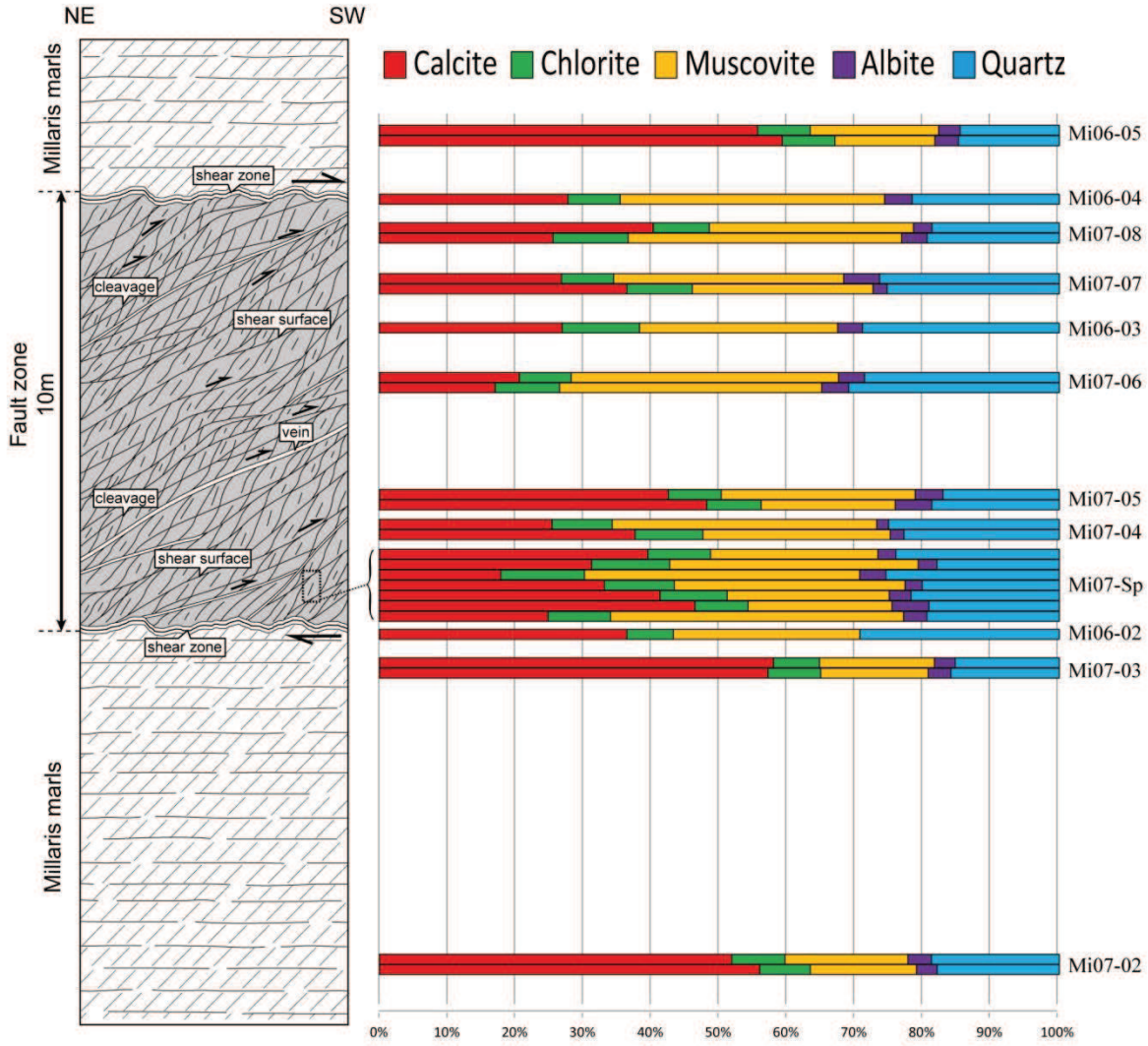


Figure I-11 : Proportions of minerals given by Rietveld refinement from XRD bulk powered rocks analyses. Results are in weight percent and located in the structural diagram. Eight samples have duplicates: a second powder made on another area of the collected block. Both powders were analysed separately, which allows us to estimate centimetre-scale heterogeneity together with the method error. Mi07-Sp sub-samples were collected next to each other to estimate decimetre-scale heterogeneity.

4.4.2.2. Normative mineralogy

In sedimentary petrology, rock characterisation by normative mineralogical composition is not common. There have been only a few attempts using this procedure (Rosen et al., 2004 and references therein). A normative mineral assemblage can be calculated when the bulk chemical composition, the minerals present, that should produce the given chemical composition, and their chemical composition are known. In our case, the bulk chemical compositions were obtained by XRF data, the minerals were identified by XRD and the chemical composition of individual mineral phases (calcite, chlorite and muscovite) were calculated from microprobe analyses including density of each mineral phase (see results above). The mineral structural formulas used are reported in Table I-5A.

A	
Albite	$Na\,[AlSi_3O_8]$
Apatite	$Ca_5\,(PO_4)_3\,(OH)$
Calcite	$(Ca_{0.968}Fe_{0.010}Mg_{0.008}Mn_{0.002})\,CO_3$
Chlorite	$(Al_{1.63}Fe_{2.40}Mg_{1.74})\,(Ca_{0.03}K_{0.01})\,[Si_{2.75}Al_{1.25}O_{10}]\,(OH)_8$
Quartz	SiO_2
Muscovite	$(Al_{1.83}Fe_{0.09}Mg_{0.11})\,[Si_{3.10}Al_{0.88}Ti_{0.02}O_{10}]\,(K_{0.86}Na_{0.11}Ca_{0.01})\,(OH)_2$
Pyrite	FeS_2
Rutile	TiO_2

B	Host rock				Fault zone				
	Mi-06-05	Mi-07-02	Mi-07-03	Mean	Mi-07-04	Mi-07-05	Mi-07-06	Mi-07-07	Mi-07-08
Apatite	0.15	0.15	0.15	0.15	0.13	0.15	0.19	0.15	0.21
Rutile	0.28	0.30	0.29	0.29	0.34	0.34	0.45	0.36	0.51
Pyrite	0.02	0.02	0.02	0.02	0.07	0.05	0.05	0.05	0.05
Albite	1.31	1.44	1.06	1.27	0.00	3.20	1.59	0.00	1.05
Muscovite	16.54	17.05	16.43	16.67	24.45	20.65	34.41	25.58	37.08
Calcite	56.37	52.40	54.89	54.55	36.04	41.81	16.81	33.36	23.81
Quartz	16.12	19.25	17.15	17.51	24.06	22.44	32.72	26.19	23.87
Chlorite	9.00	9.19	9.47	9.22	12.58	11.59	12.42	12.37	16.02

Table I-5: Mineral formulas used for modal distribution (A) and proportions in weight percentages obtained by this calculation (B).

Calculated mineral proportions are presented in Table I-5B. Host rock compositions are homogenous with an average composition of 55 wt-% of calcite, 18 wt-% of quartz, 17 wt-% of muscovite, 9 wt-% of chlorite and 1 wt-% of albite. Apatite, rutile and pyrite together represent less than 1 wt-% of the total weight. In the fault zone, calculated mineralogical compositions are more variable: 17 to 42 wt-% of calcite, 22 to 33 wt-% of quartz, 21 to 37 wt-% of muscovite, 12 to 16 wt-% of chlorite, less than 3 wt-% of albite and less than 1 wt-% of rutile, apatite and pyrite.

To compare results obtained by two independent methods, normative and Rietveld calculations, a linear regression through the data points was calculated (Figure I-12). $R^2 = 0.94$ shows that the results obtained by the two methods are close. We use, therefore, the Rietveld quantification results for the rest of the study.

4.4.3. Mass transfer calculations

Macro and microscopic observations indicate that the fault zone is well defined, bounded by two major shear surfaces (Figure I-5). The host rock is only affected by regional cleavage, much less intense than cleavage in the fault rock (e.g. compare Figure I-6C with Figure I-8B) and we assume that the mass transfer occurred only inside the fault zone. Therefore, assuming that both the host and fault rocks derive from a common protolith, we compare host rock and fault zone sample analyses in order to quantify the mass transfer and volume change related to deformation and fluid rock interaction induced by fault activation.

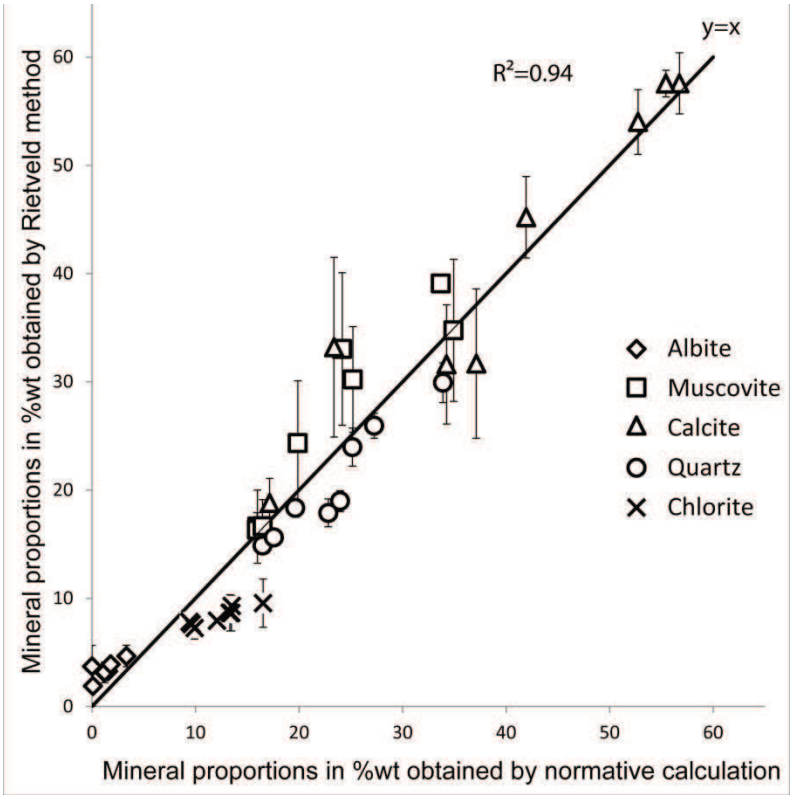


Figure I-12: Correlation of mineral proportions in weight percentage given by Rietveld refinement and normative calculation. The chemical approximation is related to the accuracy of the XRF measurements, i.e. 0.1%. In contrast, the error range of the Rietveld refinement is higher. It corresponds to the value of the standard deviation given by the Topas software that is multiplied by the GOF (goodness of fit) refinement value. The black line equation is y = x.

Mass balance calculations have been performed to quantify chemical mass transfers occurring during reactions in the fault zone. The mass balance calculation approach is based on Gresens' equation (Gresens, 1967):

$$\Delta C_i = \left(\frac{M^{FZ}}{M^P}\right) * C_i^{FZ} - C_i^P \qquad (\mathbf{I.2})$$

where C_i: concentration of element i; M: mass, with M=Vρ, V: volume and ρ: density. "P" refers to the protolith and "FZ" to the fault zone samples so M^P and M^{FZ} are masses before and after deformation. Masses and volumes have been measured for five samples: one from the host rock and four from the fault zone (Table I-4). Densities and porosities have been calculated from these mass and volume measurements.

Among the different possible approaches (e.g. Baumgartner and Olsen, 1995; Grant (1986); Potdevin and Marquer, 1987), we used the Isocon method from Grant (1986), as it is best adapted to

our study case, i.e. to compare the initial state before deformation (by faulting episode) represented by host rock samples with fault zone samples and to discuss the mobility of chemical elements and the scale of mass transfers by fluids. Grant (1986) proposed to use an isocon diagram to facilitate the reading of the mass balance equation. In order to do this, the Gresens equation was rearranged into a linear relationship between the concentration of an element in a fault zone sample and the concentration of the same element in a protolith sample.

$$C_i^{FZ} = \left(\frac{M^P}{M^{FZ}}\right) * (C_i^P - \Delta C_i) \qquad (\mathbf{I.3})$$

For immobile elements, which show no gain or loss of mass ($\Delta Ci = 0$), the equation becomes:

$$C_i^{FZ} = \left(\frac{M^P}{M^{FZ}}\right) * C_i^P \qquad (\mathbf{I.4})$$

This equation characterises the "isocon". Immobile elements such as aluminium are used to define the isocon e.g. the ratio (M^P/M^{FZ}). The isocon is represented by a straight line with slope (M^P/M^{FZ}) in the diagram. The element concentrations of a fault zone samples (C_i^A) are then plotted against element concentrations of the protolith samples (C_i^0). Chemical elements, which plot below the isocon, left the system whereas chemical elements, which plot above the isocon, entered into the system.

Chemical compositions (s. Table I-1) of each fault zone sample are reported as a function of the calculated mean host rock chemical composition. Figure I-13 illustrates results obtained from samples Mi07-06 and Mi07-05, which are thought to represent the most deformed and less deformed fault zone samples, respectively.

For each sample the dotted line in the diagram corresponds to the isocon based on the aluminium concentrations including the origin. For all fault zone sample (Mi07-05, Mi07-06 as well as the others), Ti, Si, K, Na in addition to Al are immobile. Ca as well as the volatiles (mass obtained from loss of ignition and mainly corresponding to CO_2) are highly depleted, the depletion being extreme in sample Mi07-06. Mg is also slightly depleted in both samples. Iron is depleted only in a few samples.

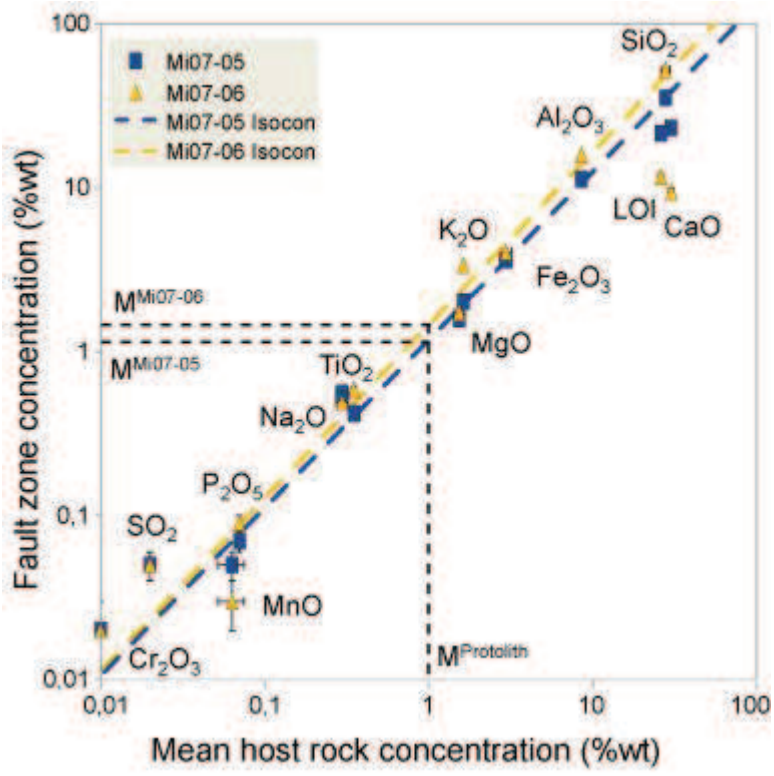


Figure I-13: Isocon Grant (1986) representation for mass balance calculation. Samples Mi07-05 and Mi07-06 are considered as the less and the most deformed fault zone samples, respectively. The Isocon lines were drawn considering aluminium as immobile. LOI (loss on ignition): volatiles.

The change in volume can be calculated for each sample, using the density values and the (M^{FZ}/M^{P}) ratio corresponding to the isocon:

$$\Delta V = \left(\frac{V^{FZ}}{V^{P}}\right) = \left(\frac{M^{FZ}}{M^{P}}\right) * (\rho^{FZ}\rho^{P}) \qquad (\mathbf{I.5})$$

with ρ: measured rock density (see Table I-4).

According to equation (I.5), we estimated that sample Mi07-06 suffered a volume loss of 46 % ±1 % mostly due to a loss of CaO (25 wt-% ±1 %) and CO_2 (20 wt-% ±1 %). Uncertainties were calculated by integrating the chemical heterogeneity of the protolith, the analytical error was not taken into account because negligible relative to the heterogeneity. The loss in CaO (12.5 wt-% ±1 %) and CO_2 (10 wt-% ±1 %) in sample Mi07-05 correspond to a volume loss of 21 % ±1 %.

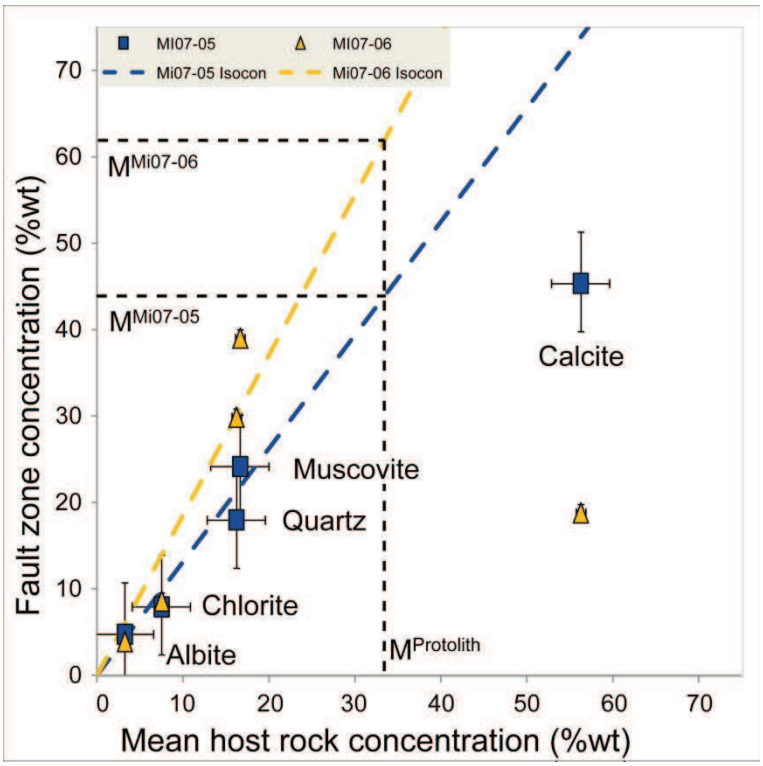


*Figure I-14: Isocon Grant (1986) representation from Rietveld analyses for mass balance calculation. The Isocon lines come from chemical data in Figure I-13. As in Figure I-13, samples Mi07-05 and Mi07-06 are considered as the less and the most deformed fault zone samples, respectively. For these two samples, two different powders from the same block were analysed and only the average of the two analyses is figured. It allows estimating the heterogeneity within the same rock sample, at the centimetre scale. The analytical error (Rietveld standard deviation * GOF) was also included in the error margins. For the host rock, an average was calculated from the three samples used (six powders analysed) as an error bar including analytical error on Rietveld refinement. Thus, for each point in this figure, the error bar is the heterogeneity of each sample added to the analytical error, hence to a maximum dispersion.*

In order to quantify the behaviour of mineralogical phases during deformation, we plotted the mineralogical concentrations of the same samples, Mi07-05 and Mi07-06 obtained from Rietveld refinement in an isocon diagram (Figure I-14). The dotted line on this diagram corresponds to the isocon calculated from the mass ratio (M^{FZ}/M^{P}) determined in Figure I-13. An important depletion in calcite and a slight increase in the amount of muscovite can be noticed. The concentrations of the other minerals are stable. These variations are highlighted in Figure I-15. One can see a significant loss of calcite for all samples, from 22 to 47 wt-%, a gain of muscovite (up to 7 wt-%) and a small loss of chlorite (1 to 3 wt-%). Quartz is immobile for all samples except for sample Mi07-08. Albite concentration is very low, mass variations are of the same order as the uncertainty of the measurements; it is therefore not possible to affirm any mass variation trend for albite.

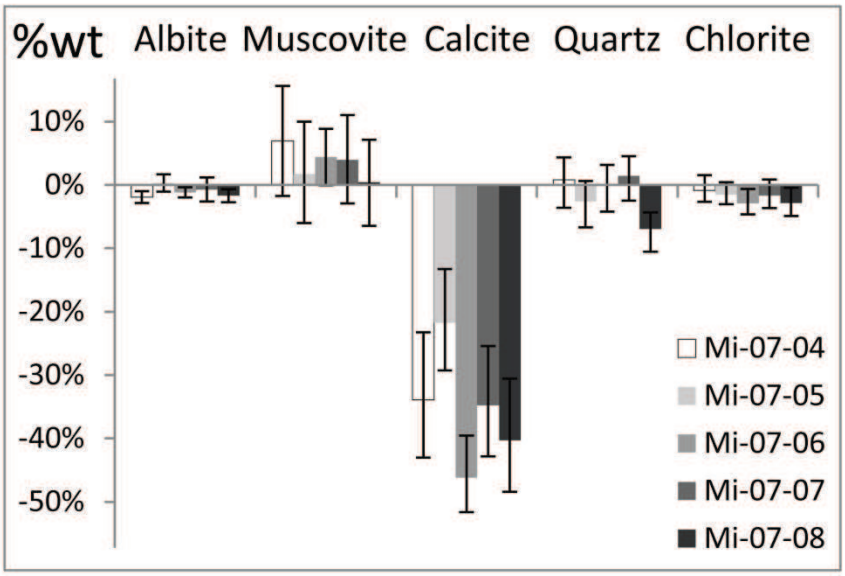


Figure I-15: Mineral mass balance variations in weight percentages between host rock and fault zone samples calculated from Gresens' equation (1967).

4.5. Discussion

4.5.1. Transfers in the Millaris fault zone

During fault activity, modifications of the chemistry and the mineralogy may occur in the core zone. They can be related to fluid circulations with fluid-rock interactions. Therefore, a quantitative approach of the mass transfer related to deformation can be useful to track the origin of chemical and mineralogical modifications.

Based on Gresens works (Gresens, 1967), Grant (1986), Potdevin and Marquer (1987) and Baumgartner and Olsen (1995) developed mass balance calculation approaches. This method has been applied to a wide range of geological processes (see examples in Grant, 2005). In the case of fault zones, changes between fault zones and less deformed wall rocks were interpreted either as (1) volume loss within the fault zone: as outlined by numerous authors (e.g. Demény et al., 1997; Dickin, 1988; Lonka et al., 1998; O'Hara, 1988), fault zones commonly show increasing contents of relatively immobile elements suggesting a volume loss that can be explained as the result of depletion of other more soluble elements during deformation, (2) volume gain during deformation: this case corresponds to a high activity of metamorphic fluids which change the rates of chemical and mechanical processes (e.g. Hippertt, 1998; Selverstone et al., 1991), (3) isochoric (constant volume) deformation: in this case, the activity of internal fluids may cause mineral reactions but no change in bulk volume nor chemistry (e.g. Steyrer and Sturm, 2002). However, most examples given so far in the literature are

related to deformation of magmatic and metamorphic rocks. In sedimentary environments, the heterogeneity of the host rock is often strong limiting the possibility of quantification.

In the present study, we consider the Millaris fault zone to be an ideal area to study mass transfer through a fault in a sedimentary context: the fault affects homogeneous marls, present in the footwall and in the hanging wall with very constant proportions of the main minerals, quartz, calcite and phyllosilicates (chlorite and muscovite). We therefore compare the host marls and the fault zone to quantify mass transfer related to deformation (by faulting episode), assuming that most of the transfers occur in the fault zone.

According to mass balance calculations, the present study reveals that most elements were immobile during deformation along the fault zone, with the exception of calcium and volatiles, which display significant loss during deformation. This result confirms our observations in thin sections: micritic calcite is present in the matrix of the marls whereas it is rare in the highly deformed sediments of the fault zone. These data show that the volume reduction (estimated between 20 to 45%) was mainly accommodated by transfer of calcite from the matrix to the veins. However, at the fault zone scale, we can imagine the deformation as isochoric as calcite precipitated in calcite veins inside or at the boundaries of the fault zone. Those results would be in agreement with Lacroix et al.'s (2011) oxygen and carbon isotope data for calcite, which suggest strong fluid sediment interaction associated to deformation, with fluid chemistry buffered by host sediments without large scale fluid flow.

4.5.2. Mineralogical reactions

Quantifying the mineral content in sedimentary rocks is difficult because of the small size and the large variety of minerals. Two independent methods were used here, Rietveld refinement, and bulk chemical analyses coupled with microprobe analyses. The very good correlation between results obtained by both methods allows us to be confident about the mineral proportions estimates and to use the data to infer possible mineral reactions as calcite dissolution and phyllosilicates recrystallisations.

4.5.2.1. Calcite

The application of the isocon calculations to the mineralogical compositions obtained by Rietveld analyses confirms the major removal of calcite from the sediment matrix. On the other hand, cm-thick calcite veins are present at the boundaries of the fault zone and calcite veinlets are numerous inside the highly deformed sediments. These observations suggest that pressure solution is the major mechanism of deformation responsible for the departure of calcite from the matrix and its precipitation

in extension and shear veins. This is in agreement with the result from the isocon calculation that calcium is highly mobile, whereas other elements are immobile such as silicon, iron and titanium (assuming aluminium as immobile for calculations). This is also consistent with the study of Lacroix et al., (2011) where they showed that the isotopic composition of the protolith calcite was similar to those of the veins.

4.5.2.1. Phyllosilicates

Phyllosilicates are generally considered as insoluble and with a passive behaviour during deformation under diagenesis to low-grade metamorphism conditions (Renard et al., 1997). However, in the present case, SEM investigation show that newly formed chlorite fills shear veins, often associated with micas, suggesting that they precipitated contemporaneously to the shear movement in addition to the pressure solution mechanism. Moreover, newly formed chlorites were also found around partially dissolved pyrite grains in sediments located at the host rock-fault zone boundary (s. Figure I-8E). Recrystallisation of clay minerals in the Monte Perdido thrust fault zone was observed by Buatier et al., (2012) on the Torla outcrop (Figure I-4). Scanning Electron Microscope and Transmission Electron Microscopy images of highly deformed samples from the Torla fault zone illustrate mineralogical segregation with chlorite preferentially located along shear veins and muscovite covering cleavage surfaces (Buatier et al., 2012). SEM images of the Millaris fault zone show also chlorite veins and well developed cleavage planes, but the S-C structures and the mineral segregation (calcite veins but also newly-formed chlorite and muscovite) are less developed than in the Torla fault zone. Therefore, the microstructures of the Monte Perdido (Torla) fault zone suggest a stronger accumulation of deformation than in the Millaris fault zone (Lacroix et al., 2011, Buatier et al., 2012).

The newly-formed chlorites in the fault zone are iron-rich chlorites, close to the 14 Ångstrom daphnite end-member. Unfortunately, detrital chlorite particles from the host rock are too small to be analysed by microprobe. Nevertheless, the ratio [I(002)+I(004)]/[I(001)+I(003)] calculated from peak heights measured in the XRD spectra (Table I-3) is lower in protolith than in fault zone samples. These data suggest that newly-formed chlorites have higher Fe content than the detrital ones (Brindley and Brown, 1980).

As shown by many authors, in diagenesis to low grade metamorphism context the chemical composition of chlorite depends on bulk-rock composition, temperature, and pressure (e.g. de Caritat et al., 1993 and references therein; Zane et al., 1998). Oxygen fugacity variations might also yield to various chlorite Fe:Mg ratio for bulk-rock, temperature and pressure constant. Fe chlorite formation

probably needs a lower oxygen fugacity condition than Mg chlorite (de Caritat et al., 1993), even if the precipitation of iron-rich chlorites implies a still reductive environment (Dideriksen et al., 2007).
From these observations, we can assume that newly-formed chlorites incorporated iron. A source of iron could be the alteration of pyrite. Iron-oxide is the most common product of pyrite alteration, but transformation of pyrite into clay minerals has also been described by Charpentier et al., (2011) in other conditions. The clay mineral product was an iron-rich smectite and is explained by immediate buffering of acidity. In our case, acidity may immediately be neutralised by the strong buffering effect of calcite (Tabelin et al., 2012), which allow iron rich chlorites growth in neutral to basic or alkaline required conditions (Andrieux and Petit, 2010; Turner and Fishman, 1991).

Total muscovite content slightly increases in the fault zone. During diagenesis and low grade metamorphism, transformation of K-feldspar to illite/muscovite is common; this reaction requires fluid-rock interaction which can be enhanced in fault zone (e.g. Leclère et al., 2012). Haines and van der Pluijm (2012) showed the precipitation of $1M_d$ illite in fault gouges at low temperature. According to these authors, $1M_d$ illite occurrence may be indicative of fault activity at temperature <180°C whereas $2M_1$ illite has a detrital origin. In the studied area, burial and fault activity yield to the formation of $2M_1$ illite polytype because temperature reached 240°C (Buatier et al., 2012; Lacroix et al., 2011). Indeed the sequence $1M_d$ → 1M → 2M is well known as indicator in increasing grade of diagenesis and low grade metamorphism (e.g. Hunziker et al., 1986; Maxwell and Hower, 1967; Yoder and Eugster, 1955).

K-feldspar, a common illite/muscovite precursor, is absent the Millaris marl. Illitization of Na-feldspar under diagenetic conditions was shown in experiments and simulations with albite (Hellmann et al., 2010; Huang, 1992). Huang et al., (1986) succeeded in synthesising illite from albite, using KCl rich fluids.

In Millaris marls, the slight increase of muscovite in the fault zone could be linked to the transformation of detrital muscovite, associated with albite dissolution. Such reaction does not imply significant chemical transfer (only a little K gain which may be from the fluid or from muscovite recrystallisation). Unfortunately, albite concentration is too low to reliably determine concentration variations by Rietveld method and the variation in quartz is within the uncertainty of the method.

These data show that in the Millaris fault zone, clay minerals do not behaved as passive and insoluble minerals but underwent reactions and recrystallisation processes. Such reactions did not imply significant chemical transfer, suggesting local chemical changes. However, calcite dissolution and clay minerals precipitation and reorganisation induced modifications of the rock properties, as shown in Figure I-16. The dissolution of calcite during deformation led to a relative increase in quartz

and phyllosilicates (Figure I-16B) and a higher rock porosity. With increasing deformation, there was a reorientation and crystallisation of clay minerals (Figure I-16C) as shown in the Torla fault (Buatier et al., 2012). As described by many authors in low-grade metamorphic rocks (e.g. Cavailhes et al., 2013; Faulkner and Rutter, 1998; Leclère et al., 2012), an increase of phyllosilicates concentration along the S-C structures yields an increase in permeability of the rock. Indeed, the preferential orientation of phyllosilicates results in a preferential fluid-flow direction along the (001) basal planes parallel to the shear surfaces. Furthermore, the abundance of clay in a fault zone can influence fault slip as shown in the case of the Torla fault (Buatier et al., 2012; Lacroix et al., 2013). Numelin et al., (2007) have demonstrated a relationship between the amount of clay in a natural fault gouge and the frictional strength. The friction coefficient is 0.6-0.7 for most rocks with low clay content (Byerlee, 1978), but may decrease to 0.2-0.4 when rocks contain more than 50 % of clays (Carpenter et al., 2011; Numelin et al., 2007), which is the case for most samples of the Millaris fault zone. This is due to the low friction coefficient of phyllosilicates (Behnsen and Faulkner, 2012).

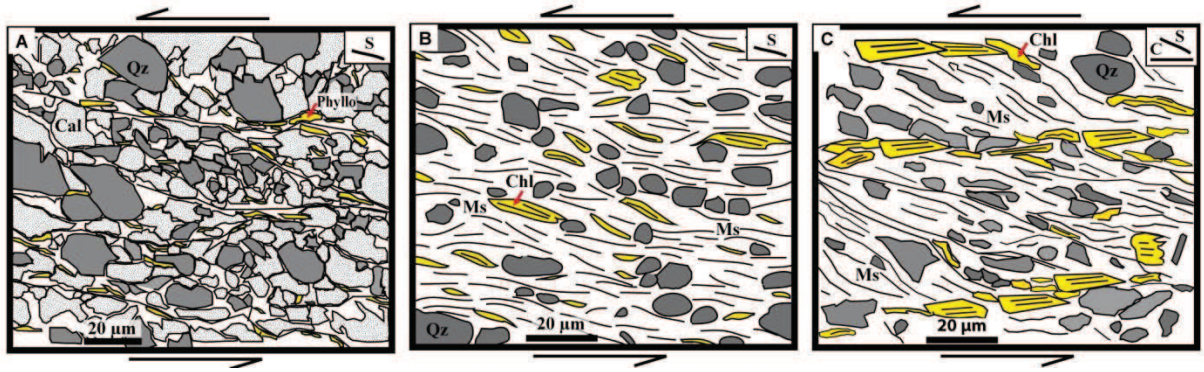


Figure I-16: Sketch of deformation from host rock to intensively deformed fault zone. (A) Slightly deformed marls (similar to the present host rock). (B) Intermediate stage of deformation. (C) Final stage of deformation. During deformation, transfer mechanisms occur: calcite is dissolved and phyllosilicates as muscovite and chlorite are reoriented and recrystallised to form veins. This evolution is associated with the progressive development of microstructures with S-C fabric, with S: cleavage surfaces and C: shear surfaces. Key: Cal: calcite; Chl: chlorite; Ms: muscovite; Phyllo: phyllosilicate; Qz: quartz.

4.6. Conclusions

Using a detailed mineralogical study combined with geochemical analyses, we have quantified and characterised the mass transfers and determined changes in the mineral assemblages in the studied fault zone during deformation. This study demonstrates that mass balance calculation can be an accurate method to investigate mass transfer and to quantify chemical and mineralogical changes related to deformation and fluid-rock interactions in a major thrust fault affecting sediments in diagenetic to low grade metamorphic conditions.

The studied fault zone is made of 10 m thick intensely deformed marls. The matrix presents an intense cleavage marked by phyllosilicates (muscovite and chlorite). Calcite is only present in veins or veinlets. Shear veins filled by chlorite are preferentially located at the proximity of calcite veins. The preferred orientation of chlorite particles suggests that they crystallised contemporaneously to the shear movement.

Considering the small size of minerals in these fine-grained sedimentary rocks, the Rietveld method is the method of choice to determine the mineral proportions. The results of Rietveld analysis were confirmed by normative mineralogy calculations combining XRF bulk chemical data with mineral microprobe analyses. We observed the same mineralogical assemblage: calcite, quartz, muscovite, chlorite and albite in various proportions between fault zone and host marl samples.

We used the isocon method based on the Gresens equation to characterise mass transfers, assuming that the initial state before fault deformation was close to the host marls present in the hanging wall and footwall.

The mass balance calculation, combined with the observation of the deformation structures of the fault zone, suggest that deformation induced a large volume loss by dissolution of micritic calcite. Calcite re-precipitated in veins. At the exception of calcium and dissolved CO_2, other elements were immobile during deformation in the fault zone. At the fault zone scale, we can suggest that the deformation occurred in a closed chemical system; i.e. the loss of calcite in the fault zone matrix could have been compensated by the formation of calcite veins which is compatible with the isotopic data from Lacroix et al., (2012).

The deformation inside the fault zone induced calcite dissolution but also dissolution and recrystallisation of phyllosilicates. Newly-formed chlorites are richer in iron than in host rock, and $2M_1$ muscovite polytype recrystallisation are characteristic of low grade metamorphism conditions. The passive increase of phyllosilicates concentration in the fault rock matrix, as well as the recrystallisation of synkinematic clay minerals can facilitated the weakening of the fault.

4.7. Acknowledgments

We address our thanks to Virginie Moutarlier, engineer in Femto laboratory of Besançon (France), for her help on the X-ray diffractometer and Rietveld refinement. This work was partly supported by the French RENATECH network. We extend our gratitude to Mr Dubacq and Mr Haines for the quality of the review and their precious advices.

5. Analyse critique et conclusions

Notre étude montre qu'il est possible d'obtenir la composition modale d'une roche sédimentaire argileuse par deux méthodes indépendantes (affinement Rietveld et quantification normative), méthodes parfaitement adaptées pour des roches riches en phyllosilicates de petites tailles. Cependant, lors de la quantification minérale par composition normative ou par affinement Rietveld, plusieurs biais peuvent être introduits en plus des erreurs analytiques des machines utilisées. Tout d'abord il faut déterminer correctement la liste des minéraux présents dans la roche. L'oubli d'un minéral modifierait indubitablement la concentration des autres. Ensuite il faut déterminer la formule chimique de chaque minéral, par exemple par analyse à la microsonde, et l'insérer dans le calcul normatif et dans les fiches Rietveld. En effet, même les minéraux les plus simples peuvent avoir des substitutions. Les solutions solides entre la calcite et la dolomite (Chave, 1952) ou entre la dolomite et l'ankérite (e.g., Reeder et Dollase, 1989) en sont deux bons exemples. De plus, plusieurs générations d'un même minéral peuvent coexister dans une roche, chaque génération ayant une formule chimique potentiellement différente. Par exemple on peut avoir une calcite primaire et une calcite magnésienne diagénétique secondaire au sein d'une même roche. C'est également les cas pour les phyllosilicates qui ne cristallisent que rarement selon leurs pôles purs et ont de nombreux polytypes (cf. Chapitre III). Les phyllosilicates peuvent être d'origine détritique ou néoformés lors du métamorphisme avec une composition chimique dépendante des conditions PTX de cristallisation. Avant de se lancer dans la quantification il faut donc bien caractériser pétrologiquement la roche et chimiquement ses minéraux. En raison de la multitude des paramètres ajustables lors de l'affinement Rietveld, il convient de garder un regard critique sur les données obtenues et de les vérifier avec une méthode indépendante comme nous l'avons fait.

L'estimation des transferts de matière à Millaris entre la zone déformée et son encaissant a nécessité une quantification des proportions chimiques et minéralogiques de la roche, du protolithe et des échantillons déformés. Les hétérogénéités minéralogiques dues à la sédimentation, à la diagénèse ou au métamorphisme ont dû être évaluées correctement et incluses dans l'incertitude des compositions chimiques et minéralogiques du protolithe. Pour cela nous avons dû réaliser un échantillonnage adapté et représentatif. Nous avons ainsi fait le choix d'éviter les veines de calcite visibles macroscopiquement lors de l'échantillonnage. Nous avons par conséquent une estimation à l'échelle de l'échantillon qui concerne uniquement les transferts matriciels. En effet, il est probable que la plupart de la calcite dissoute de cette matrice lors de la déformation migre à proximité dans des veines. Une quantification du volume de ces veines à l'échelle de l'affleurement couplée à des analyses détaillées des calcites (cathodo-luminescence, spectroscopie infra-rouge, isotopes stables) permettrait de déterminer si le système autorise des circulations de fluides à grande échelle (système

ouvert) ou si les migrations sont locales (système plutôt clos) tel que suggéré par les analyses isotopiques de Lacroix et al (2011).

Dans le décollement de Millaris nous avons donc montré une dissolution de la calcite matricielle associée à une réduction du volume de la roche de 20 à 40%. La dissolution de calcite entraine donc une concentration passive des autres minéraux tels que les phyllosilicates, ce qui va modifier les propriétés rhéologiques dans la zone déformée. Les données structurales, isotopiques et chimiques révèlent la présence d'un fluide de formation à environ 240°C et d'un gradient géothermique local de 34°C/km (Lacroix et al., 2011). Ce fluide sert de catalyseur pour les réactions minéralogiques qui sont principalement de type pression-dissolution. Les transferts observés ont probablement lieu sur de courtes distances, la calcite étant cristallisée dans des veines au sein même de la zone déformée. L'étude de la faille de Millaris permet donc de mieux contraindre les interactions fluide-roche sans grands transferts de matière dans les roches sédimentaires, dans des conditions de faible métamorphisme. D'autres chevauchements pyrénéens montrent des transferts de matière sur de plus grandes échelles qui sont associés à des circulations de fluides importantes. C'est notamment le cas pour le chevauchement de Gavarnie qui présente des circulations de fluides métamorphiques sur plusieurs dizaines de kilomètres (Lacroix et al., 2014).

Chapitre II : Interactions fluide-roche dans le chevauchement du Pic-de-Port-Vieux

Après avoir étudié les interactions fluide-roche et les transferts de matière dans la faille de Millaris, nous avons cherché un autre chevauchement qui présentait des circulations de fluides plus importantes dans l'espoir d'observer de nouvelles interactions fluide-roche et des transferts de matière plus conséquents. Nous avons donc ciblé nos recherches sur des chevauchements dans des roches sédimentaires dont les conditions PT restaient dans le domaine du faible métamorphisme. Nous avons ainsi étudié le chevauchement du Pic-de-Port-Vieux qui répondait à toutes nos requêtes.

1. Histoire tectonique du Pic-de-Port-Vieux et structures associées

Le Pic-de-Port-Vieux est un point culminant situé dans le cirque de Barroude, à la frontière entre la France et l'Espagne sur la commune d'Aragnouet. Les chevauchements du Pic-de-Port-Vieux et de Gavarnie affleurent très bien dans cette zone. La mise en place du chevauchement du Pic-de-Port-Vieux est associée à celle de Gavarnie, les deux chevauchements étant partiellement cogénétiques et probablement connectés en profondeur. De nombreuses études ont été réalisées sur le chevauchement de Gavarnie : études structurales, minéralogiques, chimiques, isotopiques, etc. (e.g., McCaig et al., 2000a, 2000c ; Travé et al., 2000 ; Metcalf et al., 2010 ; Rahl et al., 2011, Lacroix et al., 2014). Ces études ont révélé la circulation de fluides métamorphiques associée à des transferts de matière importants dans ce chevauchement, ce qui suggère des interactions fluide-roche dans des conditions de faible métamorphisme (environ 300°C dans la zone qui nous intéresse). Le chevauchement du Pic-de-Port-Vieux a quant à lui été moins étudié (e.g., Grant, 1992 ; McCaig et al., 2000b). Il présente toutefois les mêmes caractéristiques que le chevauchement de Gavarnie, c'est-à-dire une importante circulation de fluides ainsi que de nombreuses minéralisations syncinématiques témoignant de transferts de matière, ici aussi dans des conditions de faible métamorphisme. Cependant, le chevauchement du Pic-de-Port-Vieux présente un déplacement (rejet) plus faible que celui de Gavarnie, les roches affectées sont donc moins nombreuses ce qui permet une lecture des structures et des interactions fluide-roche plus aisée.

La mise en place structurale du Pic-de-Port-Vieux se décompose en plusieurs phases (Figure II-1) et génère trois générations de chevauchements (Grant, 1989, 1990, 1992). La première génération « *pre-emplacement* » correspond aux chevauchements mineurs générés lors du dédoublement de la couverture sédimentaire (Figure II-1 1-2). Ces chevauchements ont ensuite été recoupés par une seconde génération « *syn-emplacement* » mise en place lors du développement des chevauchements de

Gavarnie et du Pic-de-Port-Vieux (Figure II-1 3-4). Enfin, la troisième et dernière génération « *post-emplacement* » correspond à la mise en place du relief par un empilement d'écailles de socle ainsi que la formation d'un duplex dans les niveaux supérieurs (Figure II-1 5).

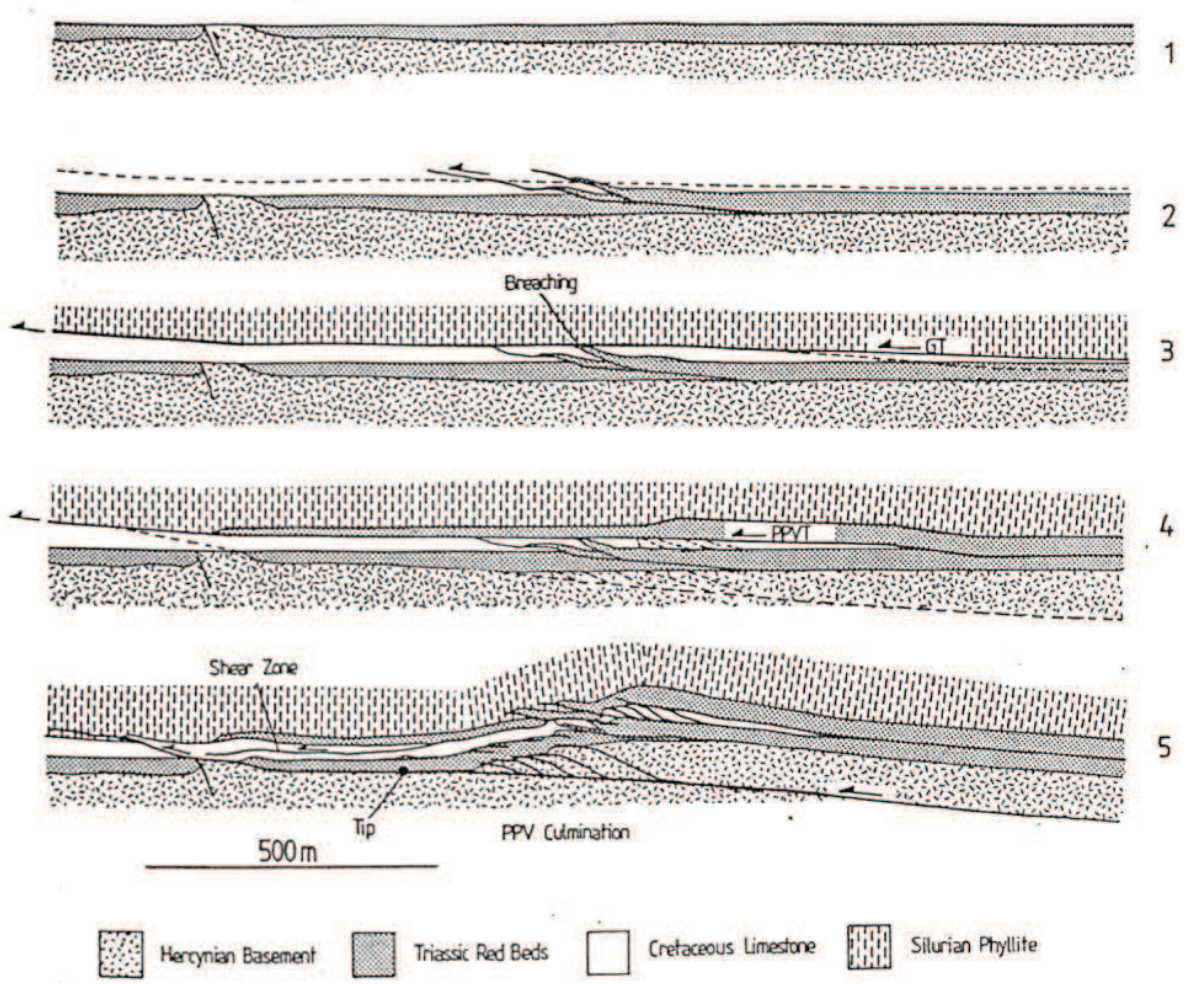


Figure II-1 : Modèle schématique illustrant la mise en place structurale du Pic-de-Port-Vieux, d'après Grant, 1990. 1. Configuration initiale. 2. Les chevauchements sont localement imbriqués sans la couverture sédimentaire. 3 et 4. Mise en place des chevauchements de Gavarnie et du Pic-de-Port-Vieux. 5. Mise en place du relief.

Les marqueurs de la déformation associés au chevauchement du Pic-de-Port-Vieux sont nombreux dans les roches triasiques de la nappe du Pic-de-Port-Vieux. Parmi eux, il y a plusieurs générations de veines et failles (Figure 0-17) qui ont été associées à 7 étapes de déformation (Figure II-2 ; Grant, 1992).

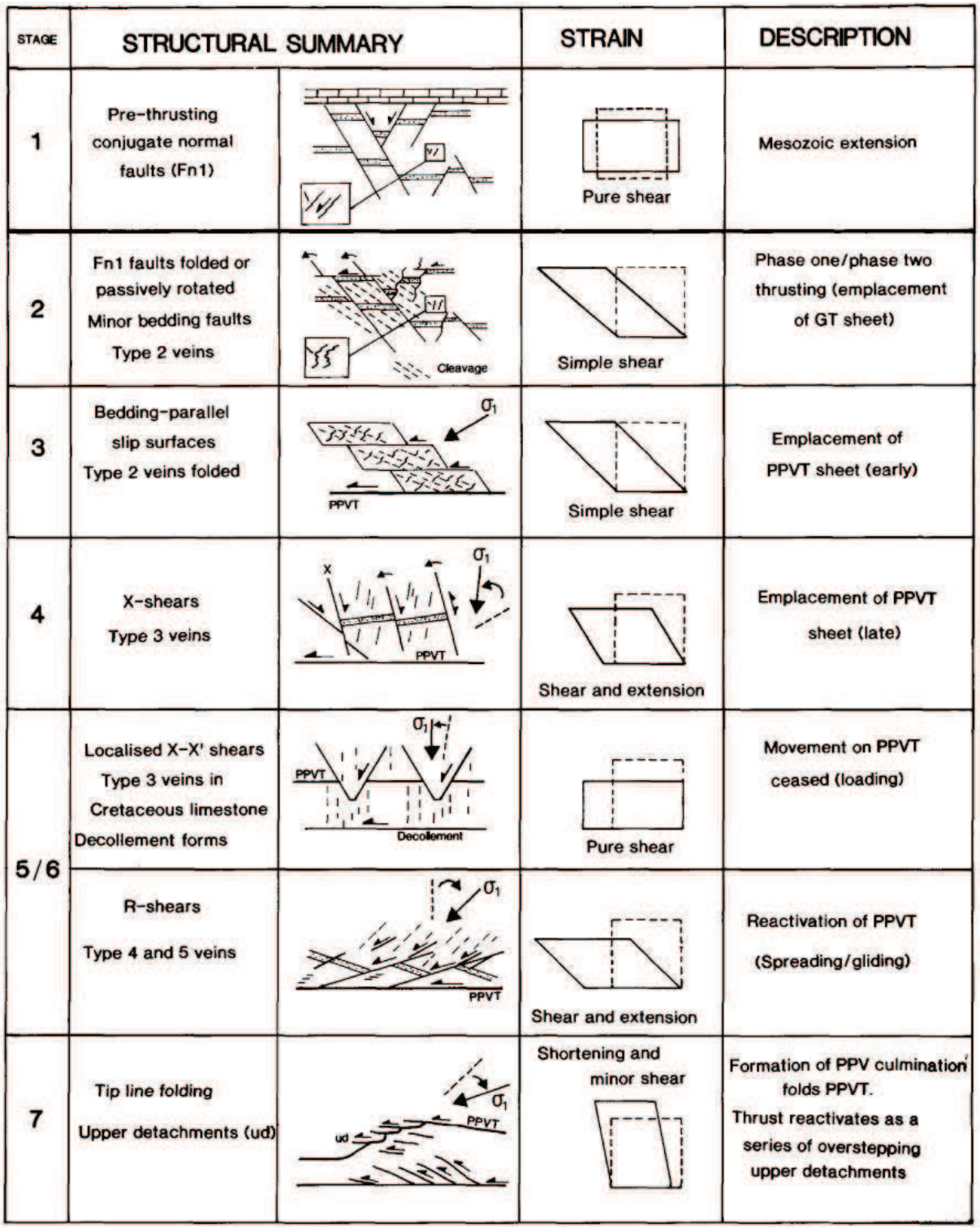


Figure II-2 : Modèle simplifié résumant l'histoire de la déformation associée au chevauchement du Pic-de-Port-Vieux, d'après Grant, 1992.

(1) Avant la mise en place du chevauchement, un épisode d'extension au Mésozoïque a généré des failles normales conjuguées Fn1 qui sont associées avec des veines cisaillantes à quartz-chlorite V1. Il est difficile d'interpréter les structures de cette étape de déformation car la plupart ont été déformées ou réactivées pendant la mise en place du chevauchement du PPV.

(2) Lors de la mise en place du chevauchement de Gavarnie (début de l'épisode « *syn-emplacement* »), on assiste au développement d'une foliation qui se traduit par des cisaillements, une rotation passive ou un plissement des failles Fn1 et des veines V1. De plus, des veines de quartz V2 apparaissent, elles se développent dans les niveaux argileux perpendiculairement à la foliation selon une ouverture en crack-seal.

(3) Le début de la mise en place du chevauchement du Pic-de-Port-Vieux entraine la formation de petites surfaces cisaillantes (SS) parallèlement au litage qui déforment les veines V2. Par analogie ces structures sont comparables aux mouvements entre les cartes d'un paquet que l'on déforme.

(4-5) Durant la mise en place du chevauchement, une contrainte extensive va réactiver certaines failles Fn1 et former de nouvelles failles Fn2. Ces dernières ont un angle important (antithétiques) correspondant à des failles normales cisaillantes d'orientation X dans le modèle de Riedel (Figure II-3). Elles sont associées au développement de veines extensives à quartz V3, veines planes à fort pendage (sub-verticales) formées par un mécanisme de crack-seal.

(6) Associé à l'épisode de déformation « *post-emplacement* », la réactivation du chevauchement du Pic-de-Port-Vieux par déformation/glissement (« *spreading/gliding* ») produit des failles normales Fn3 de faible angle (synthétiques), au cisaillement de type R dans le modèle de Riedel (Figure II-3). Elle produit également deux catégories de fentes de tension ou veines à quartz-chlorite-calcite, il s'agit des veines V4 subhorizontales et des veines V5 planes et sigmoïdales à pendage sud. V4 apparaissent comme un réseau de veines en échelons ou sigmoïdales alors que V5 forment des « plumes » associées aux failles Fn3 ou aux zones de cisaillement et présentent souvent des structures en cavité avec le développement de cristaux de quartz automorphes.

(7) Plus tardivement, la formation du massif va déformer le chevauchement principal et légèrement affecter l'ensemble des autres structures. Enfin, un dernier épisode d'extension va générer les failles Fn4.

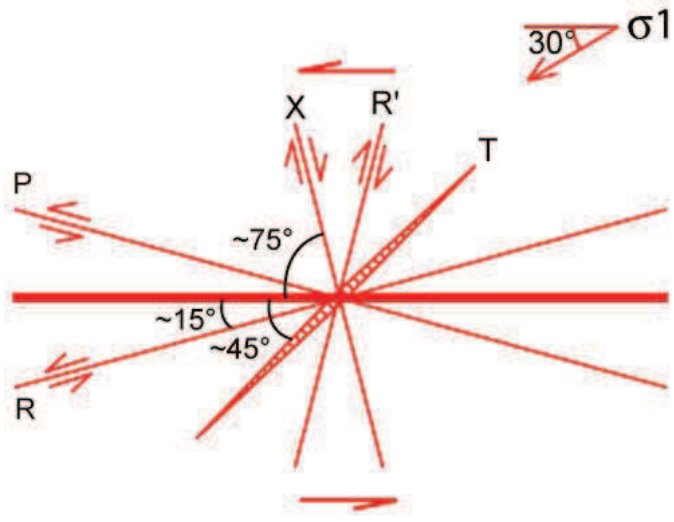
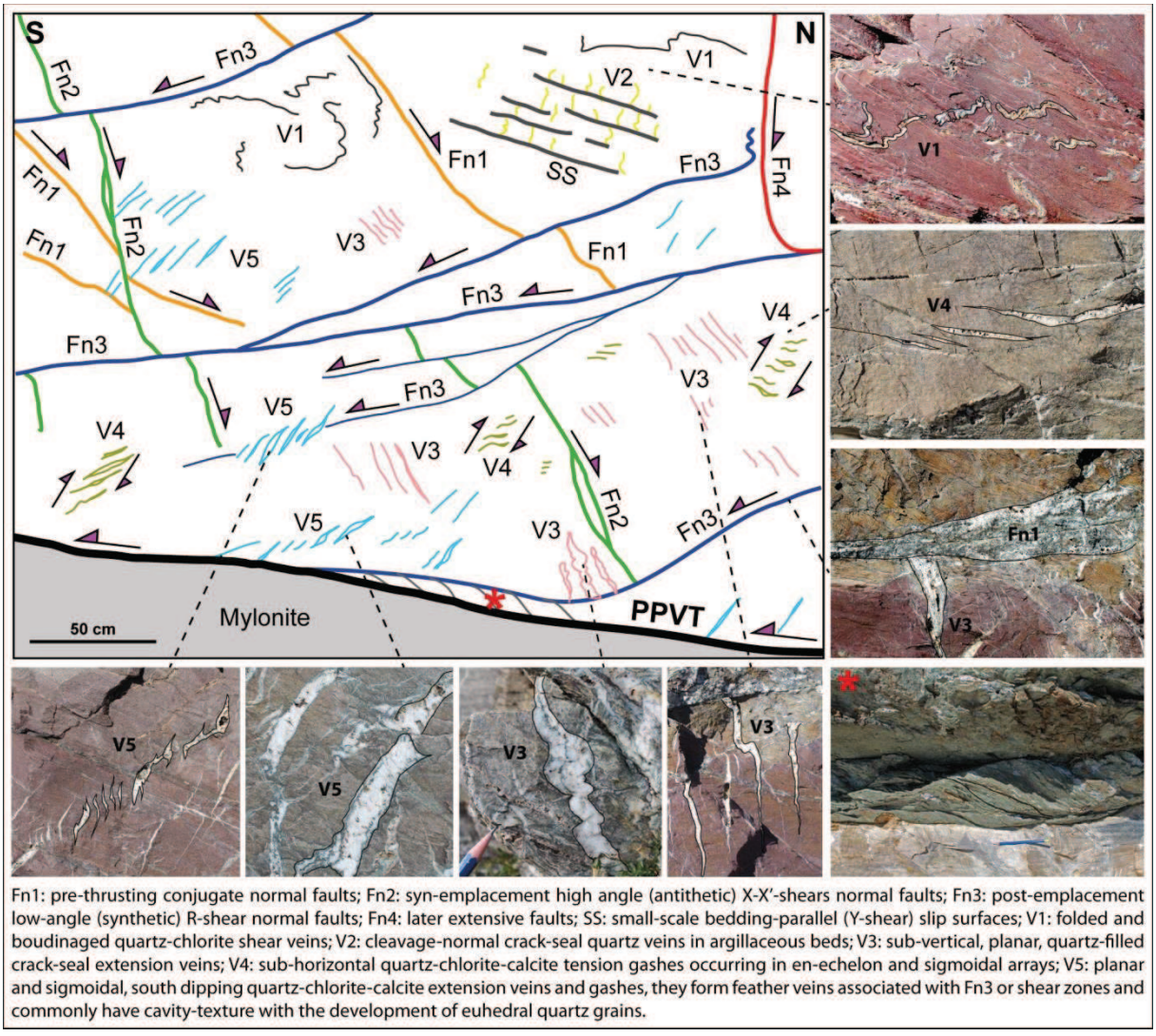


Figure II-3 : Modèle de Riedel. σ1 : contrainte cisaillante maximale ; R, R', P et X : failles de deuxième ordre ; T : fracture d'extension.

Toutes ces générations de veines et failles ont été représentées sur une figure de synthèse (Figure II-4). Les structures les plus précoces sont parfois déformées et difficilement identifiables. Aussi, dans notre étude nous nous sommes principalement intéressés aux structures associées à l'épisode de déformation « post-emplacement », elles correspondent aux Fn3, V4 et V5 formées lors de la réactivation du chevauchement (Grant, 1992).



Fn1: pre-thrusting conjugate normal faults; Fn2: syn-emplacement high angle (antithetic) X-X'-shears normal faults; Fn3: post-emplacement low-angle (synthetic) R-shear normal faults; Fn4: later extensive faults; SS: small-scale bedding-parallel (Y-shear) slip surfaces; V1: folded and boudinaged quartz-chlorite shear veins; V2: cleavage-normal crack-seal quartz veins in argillaceous beds; V3: sub-vertical, planar, quartz-filled crack-seal extension veins; V4: sub-horizontal quartz-chlorite-calcite tension gashes occurring in en-echelon and sigmoidal arrays; V5: planar and sigmoidal, south dipping quartz-chlorite-calcite extension veins and gashes, they form feather veins associated with Fn3 or shear zones and commonly have cavity-texture with the development of euhedral quartz grains.

Figure II-4 : Schéma représentant les différentes générations de failles et veines associées au chevauchement du Pic-de-Port-Vieux, d'après Grant (1992).

2. Interactions fluide-sédiment et transferts chimiques dans le chevauchement du Pic-de-Port-Vieux

La mise en place du chevauchement du Pic-de-Port-Vieux juxtapose des grès et pélites rouges du Trias inférieur sur des calcaires dolomitiques du Crétacé. Son emplacement a généré un important réseau de failles et fractures minéralisées dans les pélites ainsi que la mylonitisation des calcaires, tout cela témoignent de mécanismes de déformation associés à des interactions fluide-roche. Dans le but d'étudier les variations minéralogiques, géochimiques et isotopiques induites par la déformation et les circulations de fluides associées, un échantillonnage a été réalisé le long d'un profil traversant les roches de part et d'autre de la faille ainsi que dans les veines à quartz-chlorite syncinématiques. Les pélites étant riches en fer (e.g., hématite et chlorite), des analyses par spectroscopie Mössbauer ont été réalisées afin de mettre en évidence des transferts du fer ou des variations de l'état redox des roches et des fluides lors du chevauchement. Les résultats sont présentés sous la forme d'un article scientifique.

Fluid-sediment interactions and chemical transfers in a thrust fault zone: Pic-de-Port-Vieux thrust (Pyrenees, Spain)

Vincent Trincal[1*], Martine Buatier[1], Brice Lacroix[2], Delphine Charpentier[1], Pierre Labaume[3], Pierre Lanari[4] and Abdeltif Lahfid[5] (ordre à définir)

[1] UMR Chrono-Environnement, Université de Franche-Comté, 16 Route de Gray, 25030 Besançon, France.
[2] Department of Earth and Environmental Sciences, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan, USA.
[3] Géosciences Montpellier, UMR 5243, Université de Montpellier-CNRS, 34095 Montpellier, France.
[4] Institute of Geological Sciences, University of Bern, Baltzestrasse 1+3, CH-3012 Bern, Switzerland.
[5] BRGM, 3 Avenue Claude Guillemin, BP 36009, 45060 Orléans Cedex 2, France

To be submitted to Contribution to Mineralogy and Petrology

Abstract

The present study focuses on the Pic-de-Port-Vieux (PPV) thrust, a second-order thrust related to major Gavarnie thrust in the Axial Zone of the Pyrenees. The fault juxtaposes lower Triassic red pelites and sandstones in the hanging-wall and Upper Cretaceous dolomitic limestone in the footwall. A dense network of synkinematic quartz-chlorite veins is present in outcrop and allows to unravel the nature of the fluid that circulated in the fault zone.

The fault hanging wall comprises a core zone of intensely foliated green pelites; the color is related to the presence of abundant newly-formed chlorite. Above, the damage zone consists of red

pelites and sandstones. Both domains feature kinematic markers like S-C type shear structures associated with shear and extension quartz-chlorite veins and indicate a top to the south displacement. In the footwall, the limestone display increasing mylonitization when getting close to the contact.
In order to investigate the mineralogical and geochemical changes induced by deformation and subsequent fluid flow, sampling was conducted along a complete transect of the fault zone, from the footwall dolomitic limestone to the red pelites of the hanging wall.

In the footwall limestone, stable isotope and Raman spectroscopy analyses were performed. The strain gradient is strongly correlated with a high decrease in $\delta^{18}O_{PDB}$ values (from -5.5 to -14‰) when approaching the thrust (i.e. passing from dolomitic limestone to mylonite) while the deformation temperatures estimated with Raman spectroscopy of carbonaceous material remain constant around 300°C. These results suggest that deformation is associated to a dynamic calcite recrystallization of carbonate in a fluid-open system.

In the hanging wall, SEM observations, bulk chemical XRF analyses and mineral quantification from XRD analyses were conducted in order to compare the green pelites from the fault core zone with the red pelites from the damage zone. Quartz, muscovite $2M_1$, chlorite (clinochlore), calcite and rutile are present in all samples. Hematite occurs in the damage zone but is absent in the core zone.

Synkinematic chlorites are abundant in the core and damage zones and are mainly located in veins, sometimes in association with quartz. The temperature of formation of these newly-formed chlorites is 270-360°C according to Vidal et al. (2005, 2006) geothermometer.

Mössbauer spectroscopic analyses were performed on bulk rock samples. In the damage zone, Fe^{3+}/Fe_{total} vary between 0.7 and 0.8, whereas in the core zone Fe^{3+}/Fe_{total} is about 0.35. This decrease in Fe^{3+} from the damage zone to the core zone can be related to the dissolution of hematite and to the change from an oxidant to a reductive rock. In contrast, Fe^{3+}/Fe_{total} in phyllosilicates is not affected, however it is clearly related to the chlorite fraction relative to mica, as Fe^{2+} increases with chlorite fraction.

2.1. Introduction

In fold-and-thrust belts, shortening is accommodated by thrust faults. These major structures are preferential pathways for fluid circulation; therefore these structures recorded fluid-rock interactions associated to mineralogical transformations. Numerous studies based on fluid inclusion

and isotopic analyses allowed a reconstruction of the fluid pathways and an estimation of the scale of fluid flow in foreland basins i.e. in Alps (Badertscher et al., 2002), in Pyrenees (Lacroix et al., 2011 and 2014; McCaig et al., 2000; Travé et al., 2000 and 2007) or in others places in the world (Ferket et al., 2003; Fitz-Diaz et al., 2011; Evans and Fischer, 2012; Huang et al., 2012; Vandeginste et al., 2012).

In the Pyrenean orogenic wedge, fluids of various origins circulated along major faults of the thrust and fold belt depending on their structural location. According McCaig et al. (2000a,b,c) the fluid history in the axial zone implies mixing of fluids, different stages of migration and large scale fluid flow. On the other hand, Lacroix et al. (2014) found a closed hydrological fluid system involving formation water in the Monte Perdido thrust but implication of meteoric or marine water in thrusts located in the upper part of the wedge. According these authors fluid flow is governed by a compartmentalization of the south-Pyrenean fold-and-thrust belt.

Located in the axial zone of the Pyrenean thrust and fold belt, the Pic-de-Port-Vieux thrust shows synkinematic phyllosilicate mineralizations which recorded fluid-rock interactions in low-grade metamorphism conditions (Grant, 1990). This thrust place on top of Cretaceous dolomitic limestone Triassic red pelites and sandstones. Structural investigations, isotopic and fluid inclusion analyses were performed on synkinematic veins from this thrust (e.g. Banks et al., 1991; Grant et al., 1989, McCaig et al., 1995, 2000a and 2000b). These authors demonstrated that fractures and quartz-chlorite veins network recorded different stages of deformation (Grant, 1992). Furthermore, fluid inclusion were trapped in quartz under 250-300°C and 1.5-2 kbar PT conditions (Grant, 1990; Grant et al., 1990). Sr and Pb isotopes analysed on quartz veins indicate that fluids could be have been buffered by host rock composition and would come from buried Triassic sediments (Banks et al., 1991). However, petrographical transformations observed in the Pic-de-Port-Vieux fault zone were not quantified. For example phyllosilicates, which are good proxies for fluid rock interaction and deformation conditions (e.g., Carpenter et al., 2011; Lacroix et al., 2011; Lockner et al., 2011; Cavailhes et al., 2013; Buatier et al., 2012; Trincal et al., 2014), have been poorly used. Although suggested by Grant (1989), pelite redox condition variations in contact to thrust have not been subject to further analysis. With the development of analytical methods it is now possible to quantify these variations, and also to clarify the fluid features and the fluid-rock interactions by the phyllosilicates study in synkinematic veins, such as chlorite which record the redox conditions during growth (e.g., Vidal et al., 2005).

The present study focuses on mineralogical transformations and on conditions of fluid-rock interactions (temperature and redox conditions) recorded by phyllosilicates in the PPV thrust. Mineralogical and geochemical characterization is made on a complete transect on either side of the thrust, from dolomitic limestone footwall to the pelitic hanging-wall matrix as well as in the veins

formed during the late stage of thrusting. Petrological investigations (optical, SEM and cathodo-luminescence microscopies) is completed by mineralogical characterization and quantification (bulk XRD coupled with Rietveld refinement and XRF analyses) in order to evaluated chemical and mineralogical mass transfers related to fluid rock interaction and deformation. Phyllosilicates are specifically characterized with microprobe to precise mass transfers estimations but also to define the temperature conditions during their crystallizations. Chlorite thermometry data have been confronted with temperatures obtained by Raman spectroscopy of carbonaceous material in the footwall. The nature and the origin of fluid were determined by $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ isotopic analyses on limestones to evaluated fluid flows. Finally, redox conditions have been determined by Mössbauer spectroscopy to better constrain the fluid-rock interactions.

2.2. Geological setting

Formed during the collision of the Iberian and European plates, the Pyrenean belt is a doubly-vergent orogenic wedge dated to the Late Cretaceous to the early Miocene (e.g. Muñoz, 1992; Roure et al., 1989; Teixell, 1998). The south-vergent thrust system comprises imbricated basement thrusts, which form the anticlinal stack of the Axial Zone and pass southwards to detachment levels below the cover thrust units of the South-Pyrenean Zone (Figure II-5A). The studied area is located on the border between France and Spain, in the south of the Pyrenean Axial Zone, in the northwest of Bielsa, in the Cirque de Barroude (Figure II-5B). The Pic-de-Port-Vieux thrust is related to the Gavarnie thrust which is a major thrust often studied (e.g., Parish, 1984; Soler et al., 1998) involving a sliding of minimum of 11.5 km (Grant, 1989) of Upper Paleozoic strata on Hercynian to Lower Palaeozoic basement covered with Permo-Triassic and Upper Cretaceous strata (Figure II-5C).

In the Pic-de-Port-Vieux, and more generally in the Cirque de Barroude, it is easy to observe several lithologies (Figure II-6). The Hercynian basement consists of crystalline metamorphic rocks (foliation between migmatized psammites and schists containing quartz and biotite (Grant, 1990)). It is locally intruded by Hercynian granodiorites. This basement has undergone a significant alteration to give a rock containing quartz- pyrophyllite and phengite minerals (Grant, 1989). Sedimentation started during the Trias by the deposition of conglomerates related to the Hercynian mountain range dismantling, then by bedded-continental red sandstones and pelites. On top of clastic sediments, Cretaceous limestones suggest a change of the sedimentation conditions with a marine transgression. Two thrusts interfere in the stratigraphy: the Pic-de-Port-Vieux thrust (PPVT) and the Gavarnie thrust (GT) (Figure II-6C). The PPVT creates a discordance between the Cretaceous limestone and a flake of Triassic pelites and sandstones (Figure II-6; Figure II-7A). The GT is of larger extension: the Silurian graphitic and pyritic black shales overlap Cretaceous limestones.

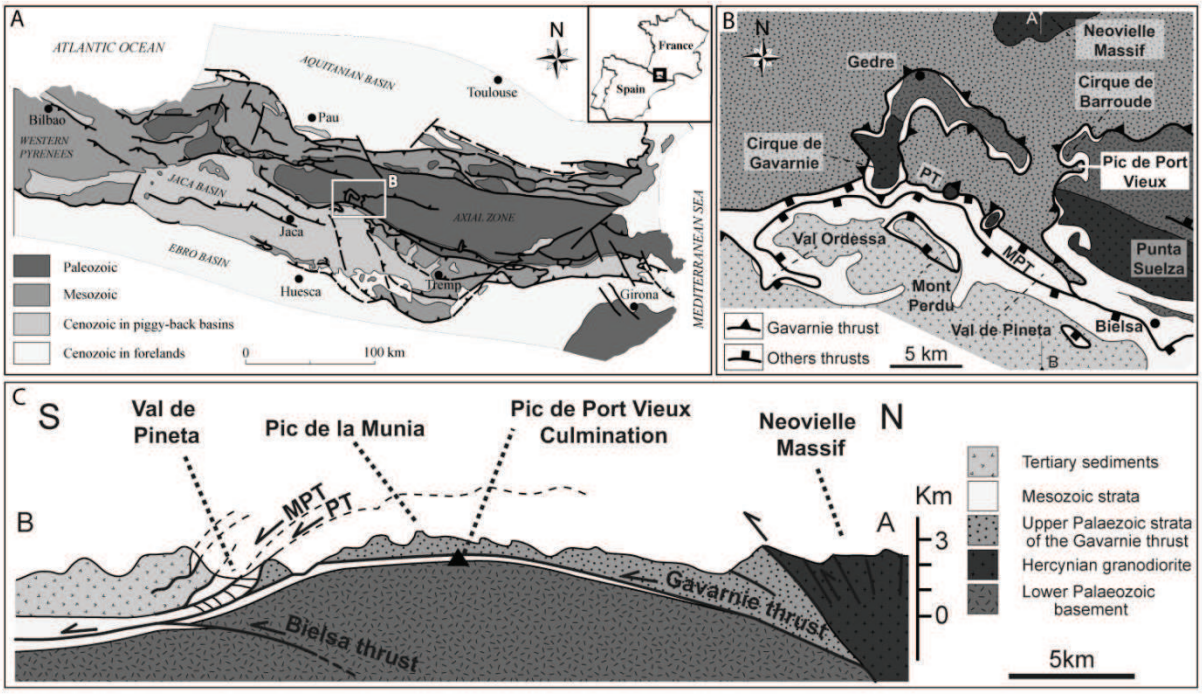


Figure II-5: *A. Structural map of the Pyrenees with the location of study area (modified from* Teixell, 2000*). Geological map (B) of the central Pyrenees and (C) cross section AB through the Gavarnie thrust sheet showing the location of the study area (Pic-de-Port-Vieux) modified from* Grant (1992) *and* Jolivet et al. (2007)*. MPT: Monte Perdido thrust; PT: Pineta thrust.*

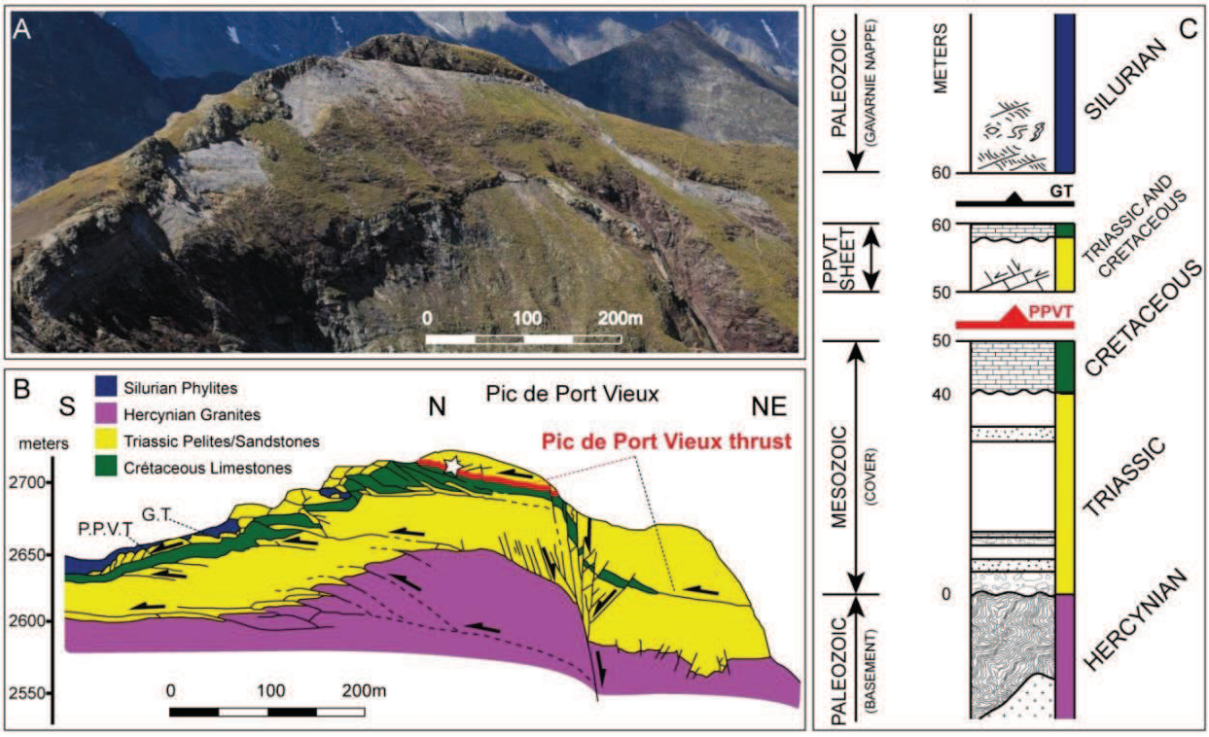


Figure II-6: A: View and B: sketch of the Pic-de-Port-Vieux culmination, modified from Grant (1989). C: schematic stratigraphic log through the Pic-de-Port-Vieux culmination, modified from Grant (1990). GT: Gavarnie Thrust; PPVT: Pic-de-Port-Vieux Thrust; star: study area.

The displacement along these thrusts under lithostatic conditions of 1.5 to 2 kbar (Grant, 1990), corresponding to a burial depth of 5-7.5 km, allows the formation of several brittle and ductile tectonic structures: the dolomitic limestone mylonitization and the development of many faults and fractures in contact with the PPVT. The Figure II-6 shows that the PPVT raises and deforms the Gavarnie thrust, so it is more recent. But this does not exclude the possibility that the age difference is small, i.e. that both thrusts participate in the same global tectonic history.

2.3. Sampling

Sampling was conducted in the summit klippe of the Pic-de-Port-Vieux culmination (Figure II-7A, B), in the hanging wall and footwall of the thrust. In order to study the deformation and mineralogical recrystallisation processes along the thrust, 14 bulk rock samples were carried out along two transects (Figure II-7A). The first transect is located in the footwall: in dolomitic limestone progressively mylonitized close to the thrust (Figure II-7C). The second transect is located in the hanging wall of the thrust: in red pelites which turn green near the thrust and secondary faults (Figure II-7D). Sandstones layers are locally visible in the outcrop (Figure II-7A), however this study focused exclusively on pelitic rocks which is the main lithology of the hanging-wall. The Figure II-7E represents a schematic log of the PPV thrust.

Structures and microstructures related to the Pic-de-Port-Vieux thrust (PPVT) have been extensively described by Grant (1989, 1992). With a minimum displacement of 0.85 km (Grant, 1990), the PPVT generated different types of secondary faults and veins in the hanging-wall Triassic strata synthetized in 6 deformation stages by Grant (1992). Sampling was also complemented by quartz-chlorite faults and veins associated to the PPVT reactivation by spreading/gliding (post-emplacement stage in Grant, 1992). Indeed, this stage is contemporaneous to pelite bleaching by fluids and development of synkinematic faults and veins (Fn3 and V5 in Grant, 1992). These low-angle (synthetic) R-shear normal faults are associated to the development of planar and sigmoidal, south dipping quartz-chlorite-calcite extension veins and gashes. These veins commonly have cavity-texture with the development of euhedral quartz grains. Furthermore, oscillatory zoned chlorites were locally described in few shear veins (Grant, 1989; Chapitre III).

The PPVT reactivation by spreading/gliding postdates footwall dolomitic limestone mylonitisation (Banks et al., 1991) but fluid-rock interactions can still occur in this rock. Indeed, the mylonite is very permeable (McCaig et al., 1995) and allows important fluid flow that can continue the mylonitisation during this stage of deformation.

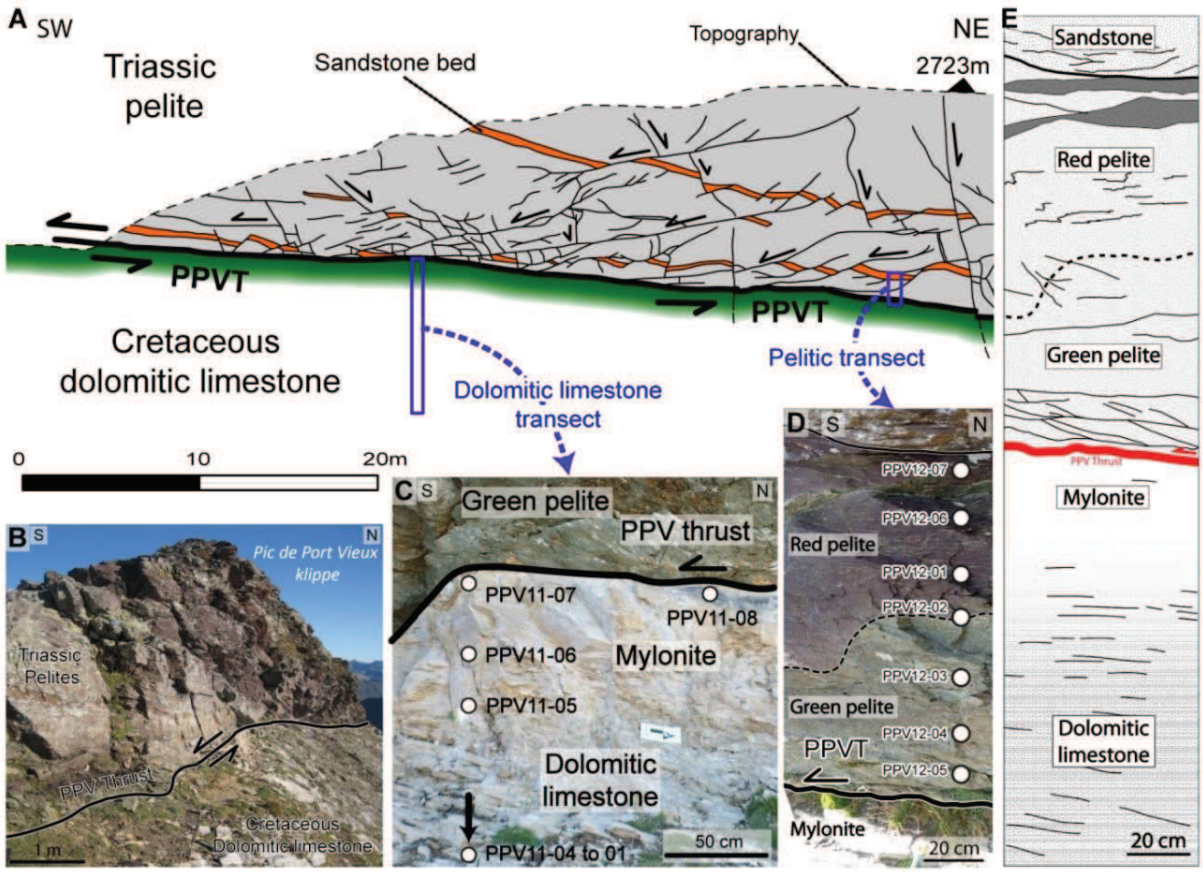


Figure II-7: A: Pic-de-Port-Vieux outcrop cross-section modified from Grant (1989) with location of studied transects. The hanging-wall is composed by pelitic rock intercalated with small sandstone beds; it is deformed by a complex array of faults and veins. B: View of the Pic-de-Port-Vieux outcrop. C: Limestone to mylonite transect and sample location in the footwall. D: Pelitic transect and sampling location in the hanging wall of the thrust. E: Stratigraphic log of the Pic-de-Port-Vieux thrust.

2.4. Methodological procedures

2.4.1. Petrographic characterization and minerals quantification

Petrographic observations were made with a JEOL JSM5600 scanning electron microscope coupled with a FONDIS energy dispersive analyzer (EDS) in the Renatech network Femto-st laboratory in Besançon and with an optical microscope coupled with cathodo-luminescence using a cold cathode equipment operating at 18.5 ± 1.5 keV and 250 ± 50 mA at the University of Franche-Comté (Besançon).

The minerals chemical compositions were determined on carbon coated thin sections using a CAMECA model SX100 electron microprobe equipped with five wave dispersive spectrometers at the University of Montpellier. For phyllosilicates, the microprobe was operated at 20 kV, with a beam current of 10 nA and a beam diameter of 3 µm. Standard deviations for all major elements are better than 1 %. The standards used for silicate analyses were albite (Na), Al_2O_3 (Al), Fe_2O_3 (Fe), forsterite

(Mg), orthoclase (K), TiO_2 (Ti) and wollastonite (Si, Ca) (for the choice of standards see Merlet and Bodinier, 1990).

For bulk XRD analyses, samples were grinded either by hand in an agate mortar or with a mechanical crusher. No significant differences in the results were observed between the two grinding modes. XRD analyses were recorded on selected powders at the University of Franche-Comté (Besançon) using a Bruker D8 Advance diffractometer system using Cu-Kα radiation equipped with a fast LynxEye linear detector. The diffractometer was operated at 40 kV and 40 mA; scans were run from 5° to 120°2θ, with a step interval of 0.02°2θ and a goniometry speed of 1 s per step.
The identification of all minerals was performed using Bruker-AXS's DiffracPlus EVA software and the ICDD Powder Diffraction File 2008 database (The International Centre for Diffraction Data). Mineral quantification was made by Rietveld refinement (Rietveld, 1969) using the fundamental parameters (FP) approach (Cheary and Coelho, 1992) of the DIFFRACplus TOPAS software, version 4.2 (2009, Bruker AXS). The Rietveld method consists in minimizing the difference between a diffractogram calculated for a given starting model and the experimental diffractogram. Rietveld parameters used are described in detail in Trincal et al. (2014). Mineral standard deviations were obtained by the multiplication the GOF and the standard deviation given by Topas software in order to have a real approximation (Taylor and Hinczak, 2003; Trincal et al., 2014, c.f. Chapter I).

2.4.2. Geochemical analyses

Major elements analyses of 7 samples were carried out by X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) at the Centre d'Analyse Minérale (CAM) from the University of Lausanne. Bulk rock analyses were performed using a Philips PW2400 spectrometer equipped with a rhodium anode. Measurements were performed on melted tablets 4 cm in diameter, requiring 10 to 15 grams of powdered rock. The detection limits are approximately 0.01 %.

The oxygen isotope compositions were measured in 8 limestone samples and 8 duplicates. The analyses were performed at the University of Lausanne, using a Finnigan MAT 253 isotope ratio mass spectrometer. An analytical method similar to that described by Sharp (1990), Rumble and Hoering (1994), Kasemann et al. (2001), Lacroix et al. (2012) and Leclère et al. (2014) was used to measure oxygen isotope compositions. Results are given with the standard δ-notation, expressed relatively to SMOW in permil (‰). The accuracy of $\delta^{18}O$ values is in the range of precision of the LS-1 quartz standards used with a $\delta^{18}O$ value of 18.1 ± 0.1 ‰.

Mössbauer data were carried out in the LCPME laboratory in Nancy, France. Mössbauer spectra were accumulated at RT, with a constant-acceleration spectrometer and a 512 multichannel analyzer, manufactured by Halder Elektronic GMBH, and a 50 mCi source of ^{57}Co in Rh matrix maintained at room temperature. The folding was performed to achieve a flat background. The velocity was calibrated with a 25 lm foil of a-Fe at room temperature and the isomer shifts will thus be given with respect to this reference. The samples were set in the sample holder and introduced in the cryostat (Advanced Research Systems). The amount of materials being optimized were 10 mg of Fe/cm^2, the spectra were fit with the lorentzian-shape line model fitting method of Rancourt and Ping (1991) for quadrupole splitting distributions (QSDs). The measurements were performed with a velocity range of ±11 mm/s or in on an expanded velocity range of ±4. The larger range allowed possible detection of magnetically split patterns from Fe oxides whereas the smaller range gave an optimal resolution for the sample.

2.4.3. Thermometry and redox conditions calculation

The degree of organization of the carbonaceous material in metasediments can be characterized and quantified by Raman microspectroscopy (Pasteris and Wopenka, 1991; Ferrari and Robertson, 2000; Beyssac et al., 2002, Lahfid et al., 2010; Aoya et al., 2010). In addition, linear or quadratic correlations between Raman parameters and peak metamorphic temperature were established by these authors. Consequently the geothermometer RSCM (Raman Spectroscopy of Carbonaceous Material) has been calibrated in the range 200-640 °C with an absolute accuracy of ± 25°C in the 200-350°C range temperature (Beyssac et al., 2002, Lahfid et al., 2010). Raman measurements were performed with a Renishaw InVIA Reflex microspectrometer coupled to a DMLM 2500 Leica Leica microscope equipped with 4 objectives x5, x20, x50 and x100 magnification (Manufacturer RENISHAW, Wotton-under-Edge, UK). The excitation laser was an argon laser ($\lambda 0$ = 514.5 nm, source power 50 or 20 mW). In this study our samples were analyzed using thin-sections observed with x100 objective (NA = 0.90) and exposed to a laser beam with power of around 1 mW at sample surface. The Raman spectrometer was operated using continuous scanning mode with a large spectral windows from 700 to 2000 cm^{-1}. Calibration was performed using the 520.4 cm^{-1} line of silicon Instrument control and Raman measurements were performed with the software packages Renishaw Wire. Acquisition times (generally over 10 seconds) and accumulations of spectra vary depending for instance on the carbonaceous material environment.

Chlorite is a very often used thermometer (Vidal et al., 2001; 2005; 2006; Inoue et al., 2009; Bourdelle et al., 2013; Lanari et al., 2014b). The chemical variations of chlorite are governed by three main substitutions: Tschermak, Fe-Mg and di-trioctahedral substitutions (e.g. Shata et Hesse, 1998;

Zane et al., 1998; Vidal et al., 2001). In addition, chlorite can incorporate ferric iron (DeGrave et al., 1987; Muñoz et al., 2006; 2013; Vidal et al., 2005; 2006; Lanari et al., 2014b). Indeed, the chlorite redox conditions (Fe^{3+}/Fe_{Tot}) must be taken into account for the temperature calculation. If XANES or Mössbauer XFe^{3+} data are available for the analyzed chlorite, a thermometer like Inoue et al. (2009) or Lanari et al. (2014b) should preferably use. However, without knowledge of the chlorite redox state, it is better to use a Vidal et al. (2005, 2006) approach that allows estimating it by an convergence of equilibria. Temperatures of chlorite crystallization were calculated in this paper from oxide wt.% using the Vidal et al. (2005, 2006) calibration with ChlMicaEqui software (Lanari, 2012; Lanari et al., 2012). This calibration, based on chlorite + quartz + water equilibrium, predicts correct temperatures and XFe^{3+} chlorite content in low-grade metamorphism context.

2.5. Results

2.5.1. Bulk mineralogical, chemical and isotopic compositions of the footwall

2.5.1.1. Petrography

Samples located at 10 to 15 meters away from the thrust fault in footwall are dolomitic limestones not affected by deformation. On thin sections, dolomitic limestones show mineralogical heterogeneities highlighted by alternating white areas in grey matrix (Figure II-8A). The grey matrix is mainly composed of calcites micro-grains with fossils and widespread dolomitic crystals (Figure II-8B). Dolomite crystals display chemical zonation in optical microscope and cathodo-luminescence images (Figure II-8B, C) suggesting a diagenetic origin. White areas are composed by calcite generally coarsely crystallized than in the grey matrix (Figure II-8B); they correspond to recrystallized bioclasts and diagenetic micro-veins. Framboïdal pyrites are locally found. They can be surrounded or partially replaced by ankerite (Figure II-8D). In samples located close to mylonite, euhedral dolomite display partial dissolution and small newly formed calcite crystals can be found along cleavages and in dolomite crystal ghosts (Figure II-8E).

Just below the thrust fault in the footwall, mylonite rocks are characterized by their lighter color. At the thin section scale, white and grey area are still visible but grey matrix described in the dolomitic limestone is less abundant (Figure II-9A). The white area is composed by calcite microcrystals (<10 µm). Grey areas are composed of calcite and dolomite. Dolomites are anhedral crystals commonly altered in calcite (Figure II-9B, C). Ankerite occurs locally on dolomite dissolution fronts or in calcite veins whereas pyrite is absent.

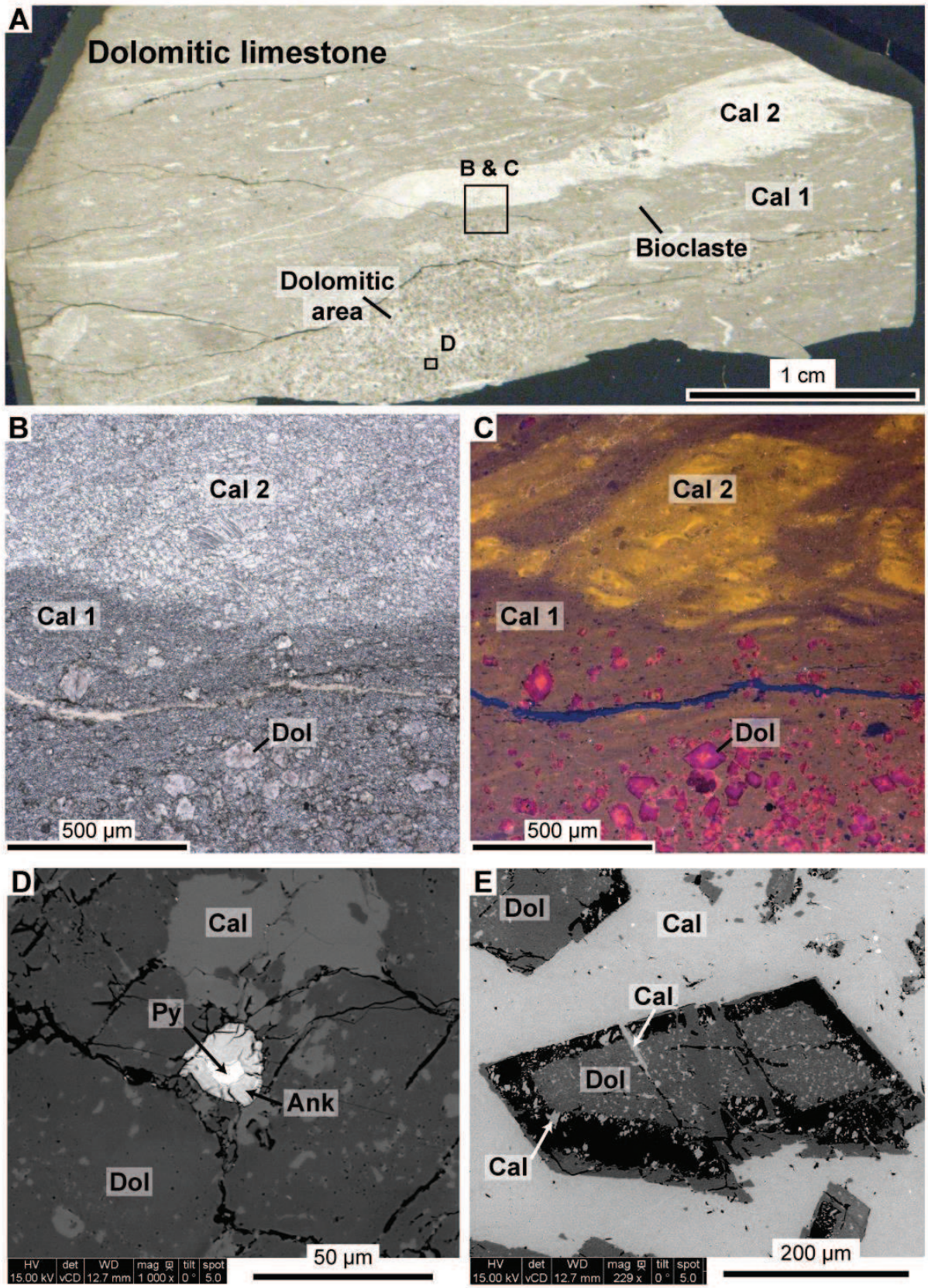


Figure II-8: Dolomitic limestone petrography. Scanned image of thin section of PPV11-01 dolomitic limestone (A) with location of pictures B, C, and D. Microscopic (B) and cathodo-luminescence (C) images of both calcite generations Cal 1 and Cal 2 and dolomitic area. SEM images of pyrite partially altered to ankerite (D) from PPV11-01. (E): dolomite dissolution with calcite precipitation in cleavages and dissolution ghost from PPV11-02 sample.

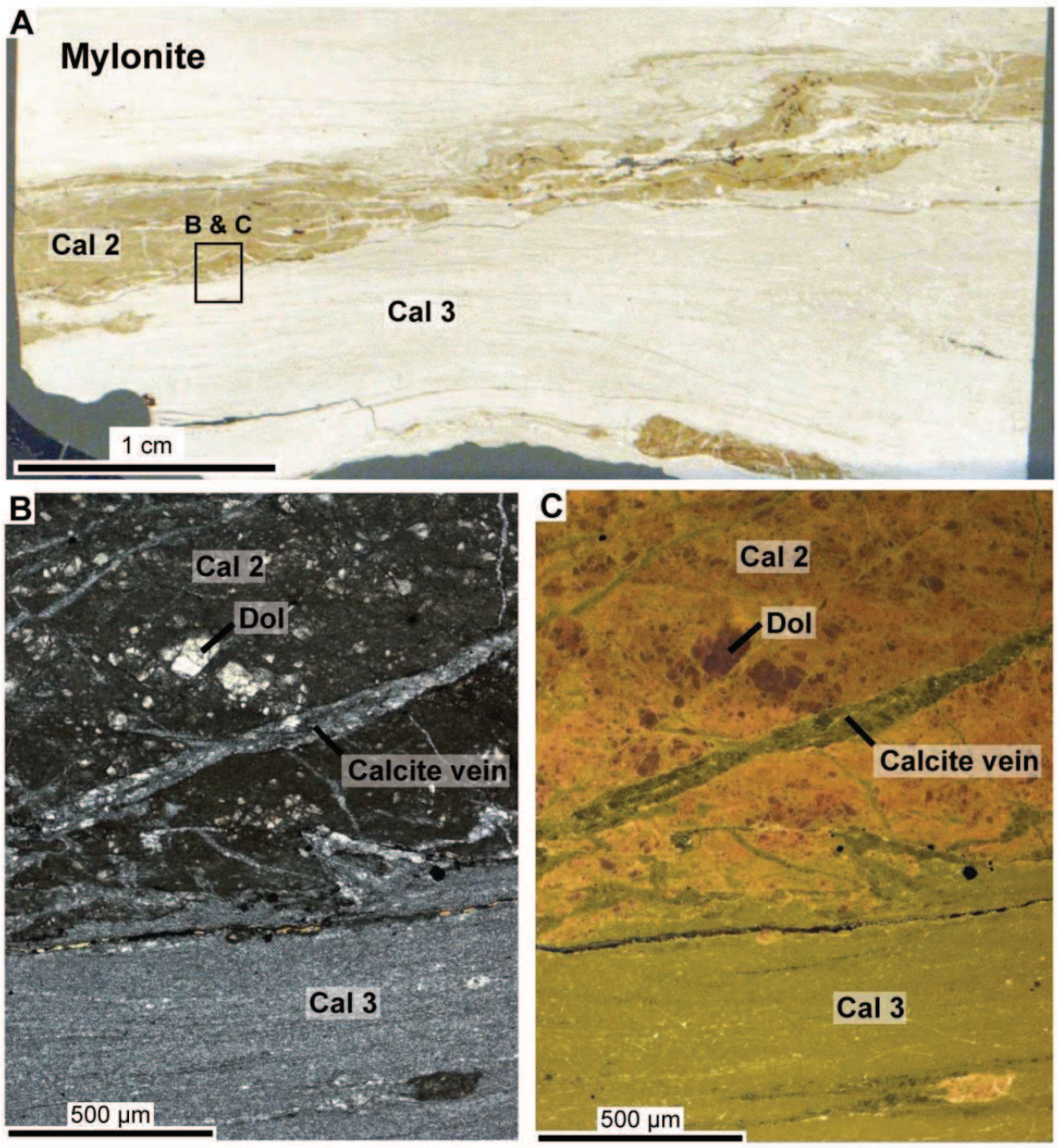


Figure II-9: Mylonite petrography. Scanned image of thin section of PPV11-07 mylonite (A) with location of pictures B and C. Microscopic (C) and cathodo-luminescence (D) images of the transition between both calcite generation Cal 2 and Cal 3 with dolomite remains.

Cathodo-luminescence observations in the footwall transect suggest three generations of calcite: the first has a sedimentary origin and is non luminescent grey color (Figure II-8C). The second generation is diagenetic and displays a yellow color in cathodo-luminescence images (Figure II-8C and Figure II-9C). This yellow calcite is commonly associated to euhedral dolomites. Finally, the third calcite generation has a greenish color (Figure II-9C) and is associated to partially dissolved dolomite. This third generation is only present in samples located just below the thrust fault.

2.5.1.2. Mineralogical and chemical compositions

Bulk XRD patterns were obtained for all footwall samples. Results suggest that dolomitic limestone and mylonite have the same mineralogical composition with calcite as the dominant phase, dolomite in various proportions and quartz in small amount (Figure II-10). Phyllosilicates were not detected. XRF analyses were performed on three samples: one in dolomitic limestone and two in mylonite (Table II-1). According to these analyses, calcium, magnesium and silicon oxides coupled with loss on ignition (LOI) fit almost 98 wt.% of the rock, they are incorporated in calcite, dolomite and quartz. Remaining 2 wt.% oxides could be attributed to pyrite, ankerite and phyllosilicates; but these minerals observed on SEM are too low in quantities to be detected by XRD. Moreover, iron and manganese oxides can also be incorporated as traces in dolomite (Land, 1980). XRF analyses on this three samples show that both dolomitic limestone and mylonite rocks have a similar chemistry.

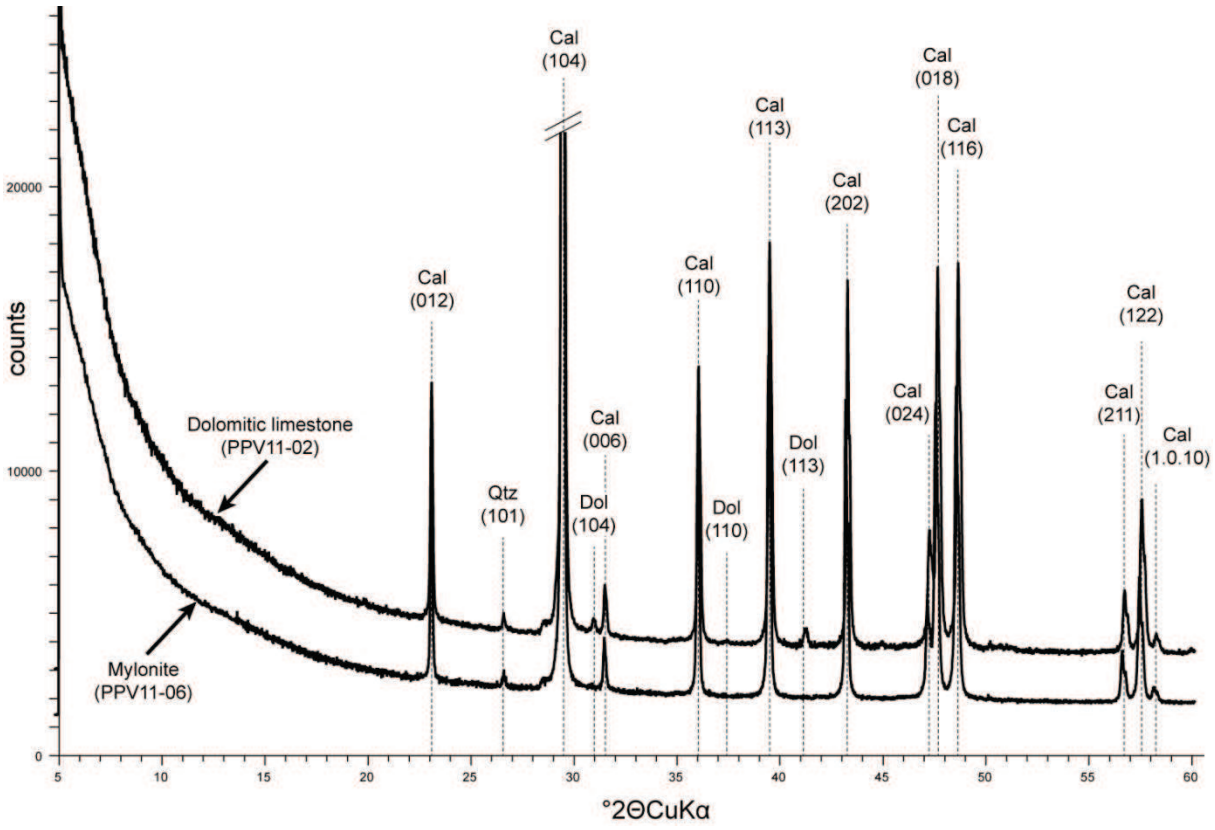


Figure II-10: Representative footwall dolomitic limestone and mylonite XRD spectra with calcite (Cal), dolomite (Dol), quartz (Qtz) and (hkl) Miller indices.

Samples	Rock	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	LOI	Sum
PPV11-01	Dolomitic limestone	1.67	0.05	0.73	0.32	0.02	1.94	51.40	0.06	0.07	0.02	42.92	99.18
PPV11-05	Mylonite	4.62	0.03	0.65	0.87	0.02	1.76	49.78	0.02	0.10	0.02	41.37	99.26
PPV11-07		0.25	0.01	0.15	0.42	0.11	1.23	53.17	0.01	0.00	0.02	43.70	99.07

Table II-1: Dolomitic limestone and mylonite bulk XRF data, in %wt.

Mineralogical quantifications were performed using Rietveld refinement method (Table II-2). Rietveld refinement quantifications were confirmed by normative calculation from XRF data on three samples, following the methodology of Trincal et al. (2014) (cf. Chapter I). Results suggest that calcite ranging 86 to 97 wt-% and dolomite ranging 2 to 9 wt-% in footwall sample, except for one sample which contains 73 wt-% of dolomite and 25 wt-% of calcite (Table II-2). These analyses confirm the mineralogical heterogeneity of the rock previously observed. Furthermore, quartz appears in small quantities, below 5 wt-% and is probably related to the occurrence of siliceous fossils or to small veins. Framboïdal pyrites observed in thin section are present in small quantity and cannot be detected during Rietveld refinement. Occurrence of dolomite, as observed in thin section, is highly variable; however, the mylonitic sample located just below the thrust fault has the lowest dolomite content.

Samples	Rock	Calcite	Dolomite	Quartz	Rwp	GOF
PPV11-01*	Dolomitic limestone	90.1 ± 1.9	7.1 ± 1.7	2.8 ± 0.8	15.57	5.29
PPV11-02		95.9 ± 1.7	3.8 ± 1.7	0.3 ± 0.5	14.87	4.89
PPV11-03		24.9 ± 1.2	73.4 ± 1.3	1.7 ± 0.7	13.88	4.83
PPV11-05*	Mylonite	86.2 ± 1.5	9.1 ± 1.5	4.7 ± 0.8	13.92	4.84
PPV11-06		97.3 ± 2.1	2.4 ± 2	0.3 ± 0.7	16.32	5.6
PPV11-07*		93.5 ± 1.7	6.4 ± 1.6	0.1 ± 0.5	14.46	4.79

*Table II-2: Dolomitic limestones and mylonites Rietveld refinements in wt.%. Rwp: weighted residual percent, GOF: goodness of fit in percent. Standard deviations given by Topas software were multiplied by GOF to have a real approximation. *quantification confirmed by normative composition performed with XRF data.*

2.5.1.3. Raman and isotopic analyses

Raman spectrometry of carbonaceous material was performed in PPV footwall: in dolomitic limestone (PPV11-01) and in mylonite (PPV11-08) (Table II-3). Carbonaceous minerals are few present in these rocks, only a few detrital grains were observed using reflection optical microscopy. Graphitization state based on Lahfid (2010) method indicates a temperature of 320 to 340 ±25°C for dolomitic limestone and mylonite.

Samples	RA1 parameter Mean	SD	Number of spectra	T (°C)
PPV11-01	0.6500	0.0079	10	338 (10)
PPV11-08	0.6379	0.0041	10	322 (6)

Table II-3: Raman spectroscopy of carbonaceous material. RA1 parameter in Lahfid et al. 2010; SD: RA1 standard deviation.

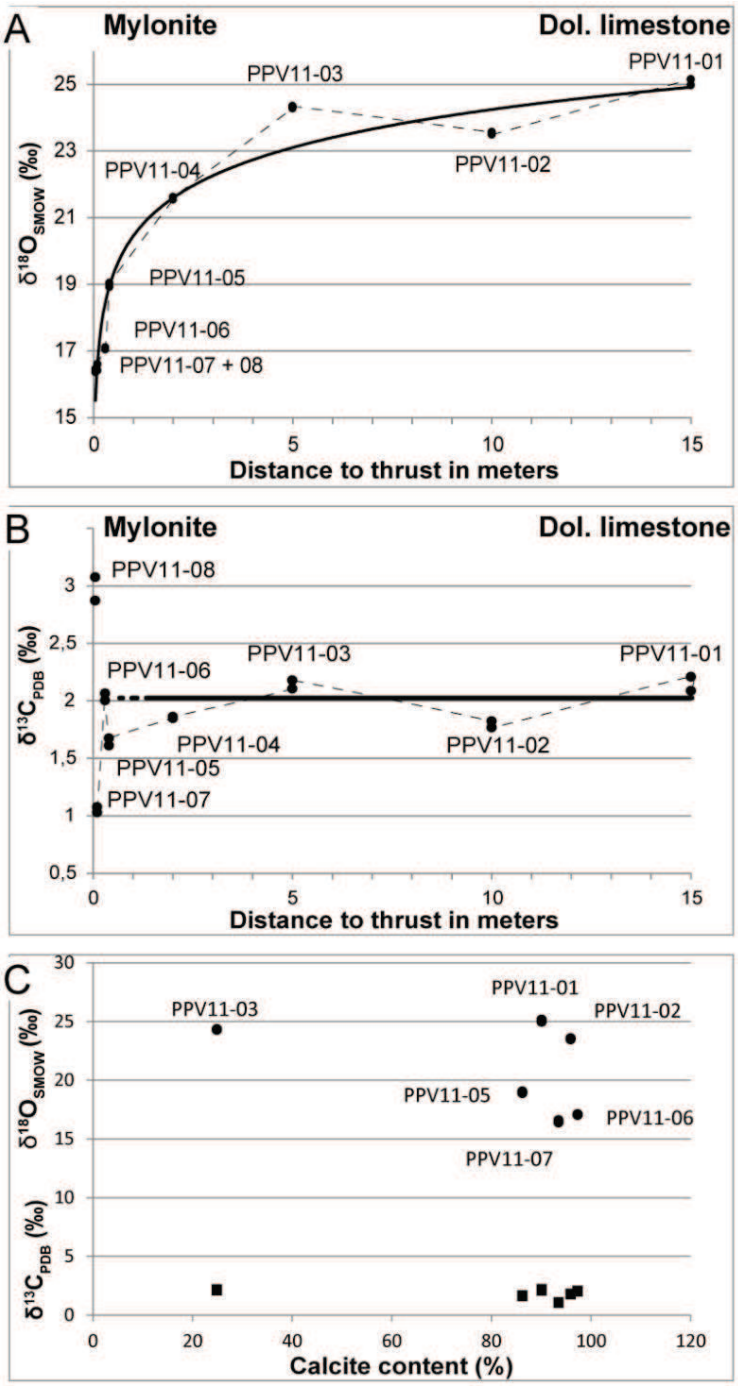


Figure II-11: Isotopic compositions versus distance to thrust for $\delta^{18}O$ in $‰_{SMOW}$ (A), $\delta^{13}C$ in $‰_{PDB}$ (B). Isotopic compositions versus calcite contents (from Table II-2).

Samples	$\delta^{13}C$ PDB	$\delta^{18}O$ SMOW
PPV11-01A	2.09	24.97
PPV11-01B	2.21	25.15
PPV11-02A	1.77	23.49
PPV11-02B	1.82	23.56
PPV11-03A	2.18	24.34
PPV11-03B	2.10	24.28
PPV11-04A	1.86	21.61
PPV11-04B	1.85	21.54
PPV11-05A	1.67	19.04
PPV11-05B	1.61	18.92
PPV11-06A	2.00	17.05
PPV11-06B	2.06	17.10
PPV11-07A	1.03	16.60
PPV11-07B	1.08	16.41
PPV11-08A	3.08	16.45
PPV11-08B	2.87	16.36

Table II-4: Limestone and mylonite carbon and oxygen isotopic data. Standard deviation of results is less than 0.1‰.

Oxygen and carbon isotopic analyses were performed, with a precision better than 0.1‰, on 8 bulk rocks limestone samples and 8 duplicates along a transect from dolomitic limestones to mylonites (Figure II-7D). $\delta^{18}O$ content is closed to 25‰$_{SMOW}$ in dolomitic limestone (e.g., sample PPV11-01) while it reaches 16‰$_{SMOW}$ in mylonite near the thrust (e.g., sample PPV11-08) (Table II-4, Figure II-11A). $\delta^{18}O$ values show a progressive decrease approaching to thrust which can be modeled by a logarithmic equation (Figure II-11A). 25‰$_{SMOW}$ content is characteristic to unaltered marine sediments $\delta^{18}O$ while 16‰$_{SMOW}$ content is related to metamorphic fluids (e.g., Veizer et al., 1999; Lacroix et al., 2014). $\delta^{13}C$ values are closed to 2‰$_{PDB}$ in dolomitic limestone (e.g., sample PPV11-01) and display high variations in the two meters interval closed to thrust in mylonite: from 1‰$_{PDB}$ (e.g., sample PPV11-07) to 3‰$_{PDB}$ (e.g., sample PPV11-08) (Table II-4, Figure II-11B). $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values do not seem correlate with calcite content (Figure II-11C).

2.5.2. Bulk mineralogical, chemical and redox state hanging-wall compositions

2.5.2.1. Petrography

In Triassic clastic rock, sampling was conducted along a transect (Figure II-7D) from red pelites (e.g. samples PPV11-06, 07) at about 2 meters above the thrust fault to green pelites (e.g. sample PPV12-05) sampled at few centimeters just above the thrust fault. The contact between red and green pelites can be observed in PPV12-02A sample (Figure II-12A). The red pelite is composed of abundant detrital quartz grains of few ten microns size, abundant phyllosilicates (chlorites and muscovites) and iron oxide micro-minerals (hematite). Calcite, titanium oxides (rutile) and phosphates (apatite) are also present in these samples (Figure II-12B). The green pelite presents the same mineralogy except that hematite is totally absent in these samples (Figure II-12C). Quartz are elongated crystals in green pelite with long axis parallel to cleavage. Muscovite and chlorite are larger crystals (several tens of microns) overlying well defined cleavage. Newly-formed chlorite occurs as shears veinlets or extension veinlets fillings (Figure II-12C).

2.5.2.2. Chemical and mineralogical compositions

According bulk XRD analyses and Rietveld refinement, red pelite and green pelite have similar mineralogical composition with an average of 48%wt of muscovite, 34%wt of quartz, 9%wt of chlorite, 6%wt of calcite (including PPV12-01 sample without calcite) and 1%wt of rutile in both pelites (Table II-5; Figure II-13). Hematite was detected only in red pelites with an average of 4%wt. Ankerite and apatite were not detected by XRD analyses. Quantitative mineralogy using Rietveld refinement was confirmed by XRF data (Table II-6). Bulk chemical compositions are similar for both pelites, with mainly 58% of SiO_2, 19% of Al_2O_3, 5% of K_20 and LOI. However, FeO display

variations from 8% in red pelite to 5% in green pelite (Table II-6). This decrease seems correlated to the lack of hematite in green pelite.

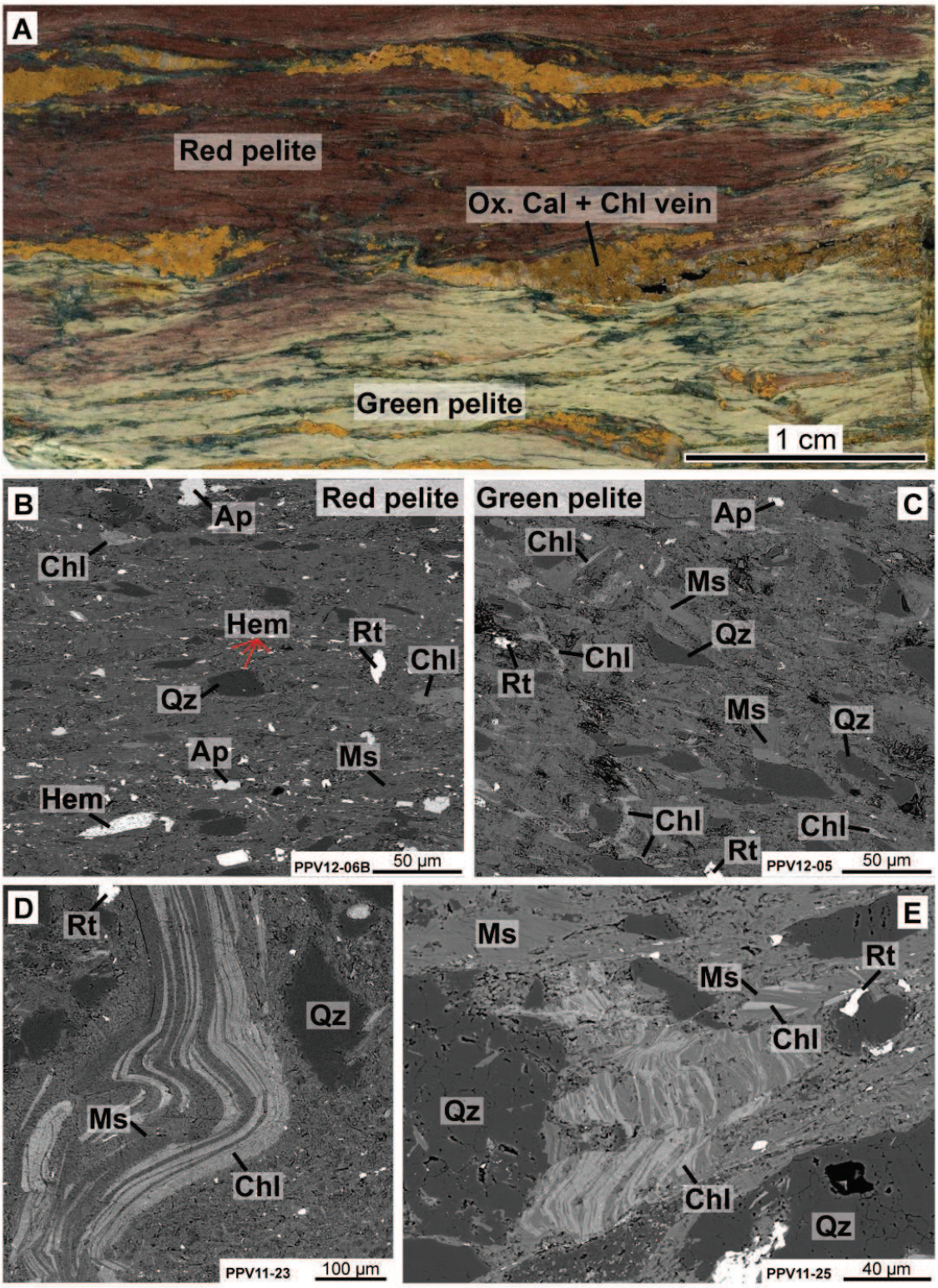


Figure II-12: Pelites petrography. A: scanned image of PPV12-02A sample showing contact between red and green pelites matrix and veins of oxidized calcite + chlorite. B: SEM image of red pelite PPV12-06B showing presence of hematite. C: SEM image of green pelite PPV12-05 showing presence of chlorite veinlets but without hematite in matrix. D and E: chlorite-muscovite stacks from both pelites matrix. Key: Ap: Apatite; Chl: Chlorite; Hem: Hematite; Ms: Muscovite; Rt: Rutile.

The calcite amount was calculated using LOI and CaO content and compared with that from Rietveld estimation. In the same way, using FeO from XRF and microprobe analyses on mica and chlorite, a quantification of the respective amounts of chlorite, mica and hematite was compared with Rietveld refinement. Both approaches give similar results for red pelite samples confirming mineralogical estimates. However, content of each mineral in green pelite samples differs with values up to 2% from Rietveld to normative calculation. The occurrence of poorly crystallized iron oxides not detected with XRD in green pelite could explain these differences.

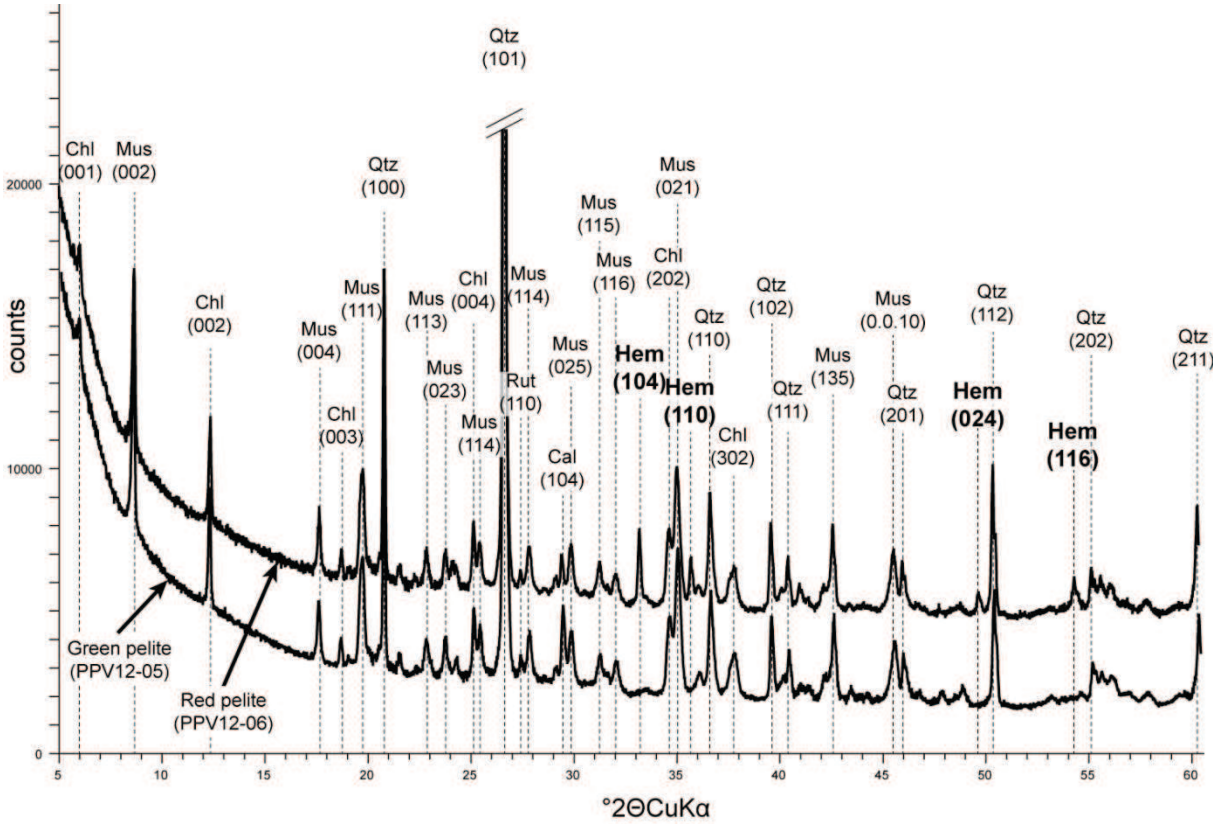


Figure II-13: Representative hanging-wall red and green pelites XRD spectra with quartz (Qtz), muscovite (Mus), chlorite (Chl), calcite (Cal), hematite (Hem), rutile (Rut) and (hkl) reflexions.

Samples	Rock	Calcite	Chlorite	Hematite	Muscovite	Quartz	Rutile	Rwp	GOF
PPV12-07	Red pelite	5.2 ± 0.9	7.4 ± 2.2	4.7 ± 0.6	46.8 ± 2.0	35.3 ± 1.5	0.7 ± 0.5	7.0	3.6
PPV12-06		9.7 ± 2.5	9.0 ± 1.9	3.7 ± 0.5	43.0 ± 2.1	33.9 ± 0.2	0.8 ± 0.4	6.7	3.6
PPV12-01		< 1	9.4 ± 2.3	3.5 ± 0.6	51.2 ± 2.0	35.0 ± 1.5	1.0 ± 0.6	7.3	3.7
PPV12-03	Green pelite	7.2 ± 0.9	9.7 ± 2.0	0	45.2 ± 2.0	37.0 ± 1.5	1.0 ± 0.5	8.1	3.9
PPV12-04		6.9 ± 0.9	9.2 ± 2.2	0	48.5 ± 2.1	34.3 ± 1.5	1.1 ± 0.6	8.2	4.0
PPV12-05		5.5 ± 1.0	9.1 ± 2.5	0	50.2 ± 2.2	34.0 ± 1.7	1.1 ± 0.6	8.6	4.2

Table II-5: Red and green pelites Rietveld refinements

Samples	Rock	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	LOI	Cr_2O_3	NiO	Sum
PPV12-07	Red pelite	57.43	0.82	18.48	7.74	0.05	1.81	2.23	0.20	5.33	0.21	4.98	0.02	0.01	99.31
PPV12-06		58.80	0.86	18.44	7.63	0.08	2.03	1.22	0.17	5.22	0.21	4.42	0.02	0.01	99.11
PPV12-01		58.76	0.93	19.67	7.33	0.03	2.05	0.69	0.18	5.64	0.21	3.92	0.02	0.01	99.44
PPV12-03	Green pelite	57.68	0.80	17.83	5.02	0.08	2.19	3.94	0.15	4.98	0.18	6.40	0.01	0.01	99.27
PPV12-04		57.46	0.82	18.30	4.96	0.08	2.09	3.68	0.16	5.08	0.21	6.18	0.02	0.01	99.04
PPV12-05		57.58	0.90	19.69	4.93	0.07	2.05	2.61	0.17	5.57	0.23	5.52	0.02	0.01	99.34

Table II-6: XRF data from red and green pelites, in %wt

Samples		CS (mm/s)	QS (mm/s)	H (kOe)	RA (%)	
PPV12-06	Fe^{2+}	1.1	2.9		9	Phyllosilicates
	Fe^{3+}	0.4	0.5		12	
	Fe^{2+}	1.0	2.1		7	
	Fe^{2+}	1.1	2.6		16	
	Fe^{3+}	0.4	1.0		7	
		0.4	-0.1	512	49	Hematite
PPV12-01	Fe^{2+}	1.1	2.6		38	Phyllosilicates
	Fe^{3+}	0.3	0.6		11	
	Fe^{3+}	0.6	0.8		5	
		0.4	-0.1	515	46	Hematite
PPV12-03	Fe^{2+}	1.1	2.6		55	Phyllosilicates
	Fe^{3+}	0.3	0.6		31	
	Fe^{3+}	0.5	1.4		7	
	Fe^{2+}	1.2	2.1		7	
PPV12-04	Fe^{2+}	1.1	2.6		62	Phyllosilicates
	Fe^{3+}	0.3	0.6		27	
	Fe^{3+}	0.4	1.1		7	
	Fe^{2+}	1.1	1.8		4	
PPV12-05	Fe^{2+}	1.1	2.6		58	Phyllosilicates
	Fe^{3+}	0.3	0.6		30	
	Fe^{3+}	0.5	1.3		5	
	Fe^{2+}	1.0	1.9		7	

Table II-7: Mössbauer hyperfine parameters with CS: Isomer shift; QS: Quadrupole splitting; H: Hyperfine field; RA: Relative abundance.

2.5.2.3. Iron oxidation state

Mössbauer analyses were performed on five samples of pelites without veins corresponding to the samples analyzed by XRD and XRF described above (Figure II-14, Table II-7). Mössbauer analyses allow to define the $XFe^{3+} = Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$ content of each iron bearing minerals of the sample. According to this method, in PPV pelite samples, iron is present in phyllosilicates (chlorite and muscovite) and in hematite. Ankerite and pyrite were not detected probably because of theirs very small amounts.

Hematite composed only of Fe^{3+} is easily identifiable by its characteristic hyperfine parameters: isomer shift CS = 0.4 mm/S, quadrupole splitting QS = -0.1 and hyperfine field H = 512 to 515 kOe. Results confirm that hematite occurs only in red pelite and correspond to 46 to 49 % of total iron (Table II-7).

According Mössbauer data, XFe^{3+} in the bulk rock correspond to 0.65 ± 0.05 in red pelite and 0.35 ± 0.05 in green pelite (Table II-8). XFe^{3+} contents in phyllosilicates can be calculated removing hematite content; it is equal in green and red pelites to 0.34 ± 0.04. Thus, XFe^{3+} rock values seems to be linked to hematite/phyllosilicates ratio, the XFe^{3+} decrease from red to green pelite would be related to hematite dissolution.

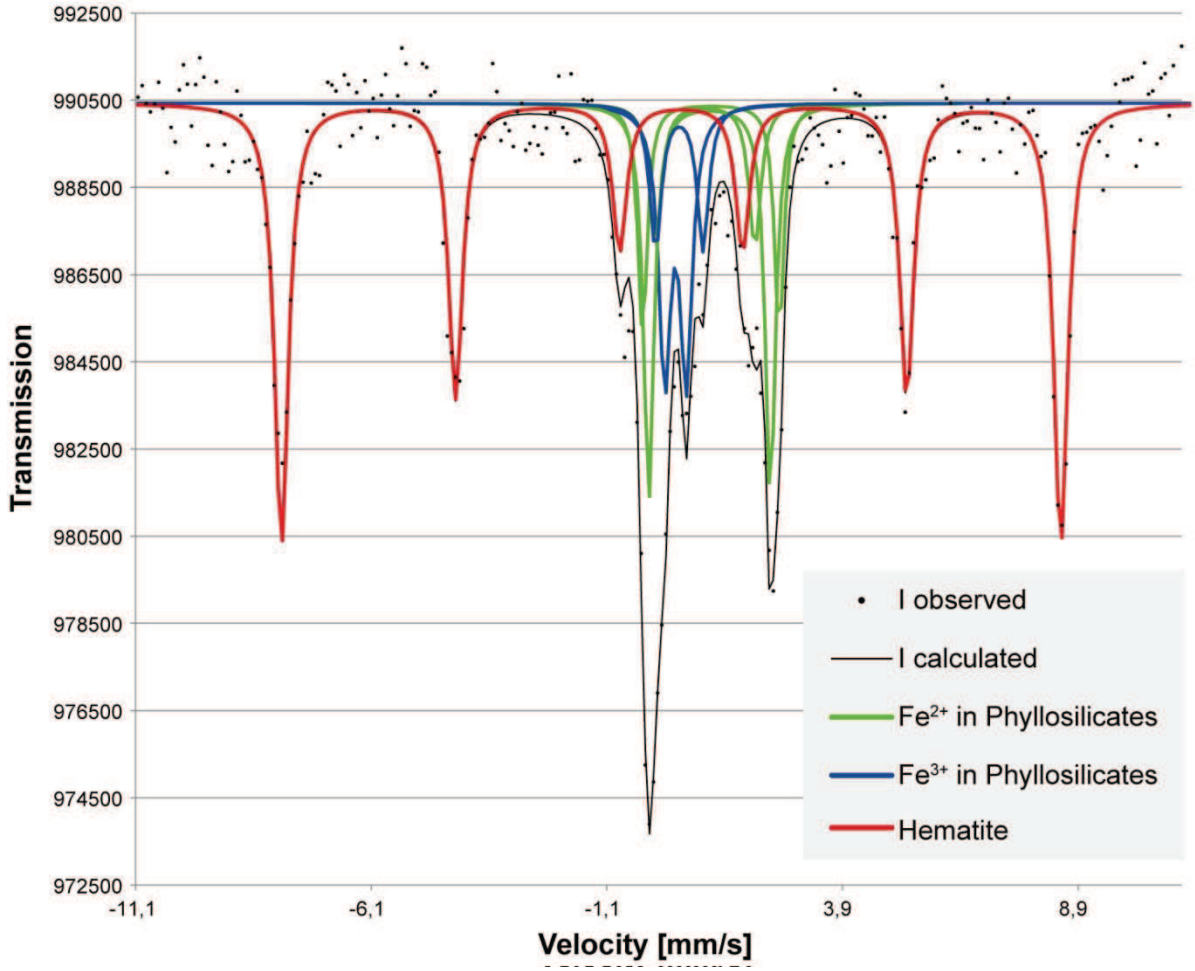


Figure II-14: Mössbauer spectrum from a red pelite sample (PPV12-06). The spectra were fit with the lorentzian-shape line model fitting method for quadrupole splitting distributions (QSDs) and its deconvolution allow estimation proportions of several mineral phases.

	Total rock			Phyllosilicates	
	Fe^{2+}	Fe^{3+}	XFe^{3+}	Fe^{3+}	XFe^{3+}
PPV12-06	32	68	0.7	19	0.37
PPV12-01	38	62	0.6	16	0.30
PPV12-03	62	38	0.4	38	0.38
PPV12-04	66	34	0.3	34	0.34
PPV12-05	65	35	0.4	35	0.35

Table II-8: Percentage of Fe^{2+}, Fe^{3+} and XFe^{3+} = $Fe^{3+}/(Fe^{2+}/Fe^{3+})$ in the rock samples, and percentage of Fe^{3+} and XFe^{3+} in phyllosilicates to the total rock, from Mössbauer data.

2.5.3. Phyllosilicates chemical composition

Red and green pelites are mainly composed of quartz and phyllosilicates (Figure II-12B, C; Figure II-13; Table II-5). These phyllosilicates are chlorites and muscovites; they occur in the pelite matrix as deformed flakes of few tens of micrometers overlying the foliation (Figure II-12A, B) or as non-oriented chlorite-mica stacks (Figure II-12D, E). These chlorite-muscovite stacks probably result from mica recrystallisation (Tarantola et al., 2009), are deformed or fractured during thrusting. Newly-formed chlorites fill veins and veinlets with sometime quartz and are related to thrusting deformation (cf. § 2.5.3.3.).

2.5.3.1. Micas from the matrix

126 microprobe analyses have been performed on large micas in matrix of height hanging-wall samples, four from red pelite (59 analyses) and four from greenish one (67 analyses). Structural formulas were calculated (Table II-9) and plotted in an Al_2O_3-K_2O-MgOFeO and an Al^{VI}-Mg-Fe ternary diagrams (Figure II-15A, B). Micas data from both pelitic matrixes are plotted closed to muscovite end-member, with a small trend to celadonite end-member involving a small Tschermak substitution component (Figure II-15). Red pelite micas display a relative dispersion with variable Fe/Mg/Al content whereas green pelite micas compositions display smaller standard deviation (Table II-9).

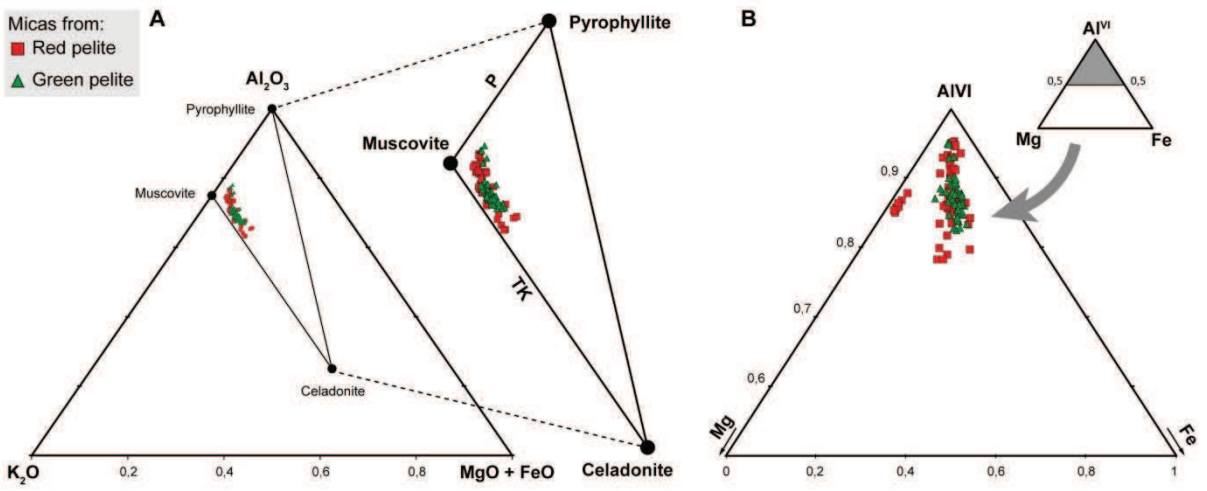


Figure II-15: Al_2O_3-K_2O-MgOFeO (A) and Al^{VI}-Mg-Fe (B) ternary plots of matrix micas with muscovite ($Si_3Al_3KO_{10}(OH)_2$); celadonite ($Si_4Al(Mg,Fe)KO_{10}(OH)_2$); pyrophyllite ($Si_4Al_2O_{10}(OH)_2$); TK: Tschermak substitution; P: pyrophyllitic substitution.

	Matrix Red pelite (n = 59)		Matrix Green pelite (n = 67)	
Wt%		st. dev.		st. dev.
SiO_2	47.47	1.19	47.10	0.82
TiO_2	0.28	0.17	0.34	0.43
Al_2O_3	33.13	2.05	33.00	1.46
FeO	1.80	1.08	2.62	0.74
MnO	0.00	0.01	0.00	0.31
MgO	1.26	0.70	1.15	0.27
CaO	0.01	0.02	0.04	0.03
Na_2O	0.29	0.25	0.21	0.35
K_2O	10.85	0.37	10.85	0.50
Total	95.78	0.70	95.70	16.75
11 oxygens				
Si	3.15	0.08	3.13	0.05
Al^{IV}	0.85	0.08	0.87	0.05
Al^{VI}	1.75	0.08	1.74	0.07
Fe	0.09	0.03	0.14	0.02
Mg	0.12	0.07	0.11	0.03
K	0.92	0.04	0.92	0.05
Na	0.04	0.03	0.03	0.04

Table II-9: Mica median structural formulas from pelitic samples; N: number of analyses X_{Mg} = Mg/(Fe+Mg).

2.5.3.2. Chlorites from the matrix

176 microprobe analyses have been performed on chlorites from the matrix of six hanging-wall samples, four from red pelite (113 analyses) and two from greenish one (63 analyses). Chemical compositions were plotted in both FeMg-Si-Al and Mg-Al^{VI}-Fe ternary diagrams (Figure II-16A, B). Chlorite compositions from red and green pelites matrix seems similar, they plot between Clinochlore-

Daphnite, Sudoite and Amesite end-members. No significant chemical variations were observed between red and green pelite chlorites. However, chemical data from red pelite chlorites display a larger dispersion than chlorites from green pelite especially for FeO and MgO (Table II-10). A small di-trioctahedral substitution coupled with an iron-magnesium substitution in octahedral layer appears in Figure II-16A, B.

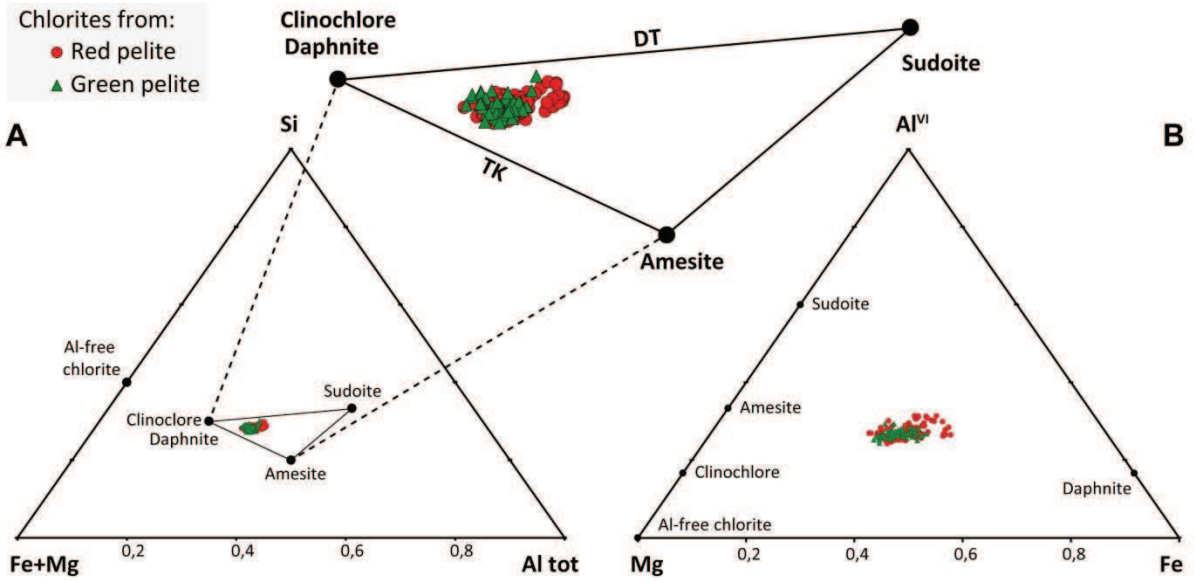


Figure II-16: FeMg-Si-Al (A) and Mg-Al^{VI}-Fe (B) ternary plots of chlorites from matrix with amesite ($(Si_2Al_2)[Al_2(Fe,Mg)_4]O_{10}(OH)_8$); clinochlore ($(Si_3Al)[AlMg_5]O_{10}(OH)_8$); daphnite ($(Si_3Al)[AlFe_5]O_{10}(OH)_8$); sudoite ($(Si_3Al)[Al_3\square(Fe,Mg)_2]O_{10}(OH)_8$); DT: di-trioctahedral substitution; TK: Tschermak substitution.

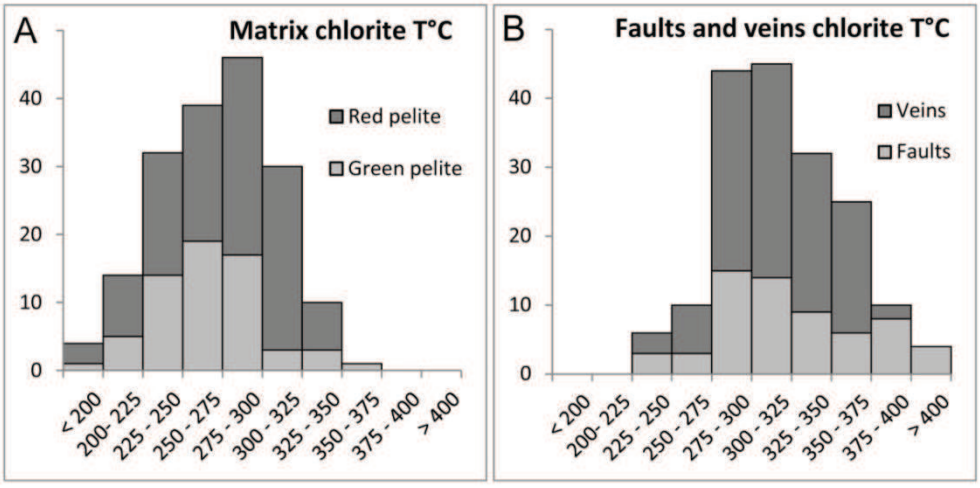


Figure II-17: chlorite temperatures estimations using Vidal et al. (2005, 2006) method from red and green pelite matrix (A); faults and veins (B).

A thermometric study was realized on chlorites from rock matrix, using Vidal et al. (2005, 2006) method with ChlMicaEqui software (Lanari, 2012; Lanari et al., 2012). 113 microprobe

analyses from red pelite and 63 analyses from green pelites were used. According to this thermometer, estimated crystallization temperatures of chlorite from red and green pelites are between 230°C and 315°C with a median value of 270 ± 50°C (Table II-10; Figure II-17A). Despite minor variations, no significant statistical difference has been observed between red and green pelites chlorite temperatures. Chlorite XFe^{3+} ($=Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$) was also calculated for each chlorite chemical analyses using the same method. In both matrix pelites XFe^{3+} values are very dispersed: from 5 to 36% in red pelite and from 5 to 46% in green pelite (Table II-10; Figure II-18). According to these results and the large dispersion of XFe^{3+} data, no significant redox state variation can be established between red and green pelite matrix chlorites.

	Matrix Red pelite (n = 113)		Matrix Green pelite (n = 63)		Faults Fn3 (n = 62)		Veins V5 (n = 114)	
Wt%		st. dev.		st. dev.	Fe-rich	Mg-rich		st. dev.
SiO_2	26.49	0.81	26.72	0.68	26.89	27.48	26.34	0.48
TiO_2	0.04	0.04	0.03	0.18	0.02	0.02	0.03	0.02
Al_2O_3	23.14	0.75	22.91	0.62	22.30	22.72	22.85	0.47
FeO	24.43	1.88	23.01	1.44	22.68	18.14	24.72	0.56
MnO	0.05	0.08	0.04	0.01	0.04	0.07	0.06	0.01
MgO	13.51	1.51	14.59	1.04	16.36	19.80	14.45	0.42
CaO	0.04	0.03	0.06	0.04	0.03	0.01	0.01	0.02
Na_2O	0.01	0.02	0.00	0.01	0.02	0.02	0.00	0.02
K_2O	0.07	0.19	0.03	0.12	0.01	0.00	0.01	0.06
Total	87.77	1.09	87.66	0.93	88.78	88.08	88.63	1.34
14 oxygens								
Si	2.74	0.04	2.76	0.04	2.75	2.75	2.72	0.02
Al^{IV}	1.26	0.04	1.24	0.04	1.25	1.25	1.28	0.02
Al^{VI}	1.56	0.08	1.56	0.05	1.44	1.43	1.50	0.03
Fe	2.10	0.19	1.99	0.14	1.94	1.52	2.14	0.05
Mg	2.10	0.22	2.25	0.15	2.51	2.95	2.23	0.05
T°C Vidal	277	38	265	36	299 ± 49	320 ± 41	312	33
XFe^{3+} (%)	14	8	18	9	20 ± 10	23 ± 10	10	5

Table II-10: Chlorite median structural formulas from red and green pelite matrix, veins V1 and V5 and faults Fn2 and Fn3. XFe^{3+} ($=Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$) and T are estimated by Vidal et al., (2005, 2006) method.

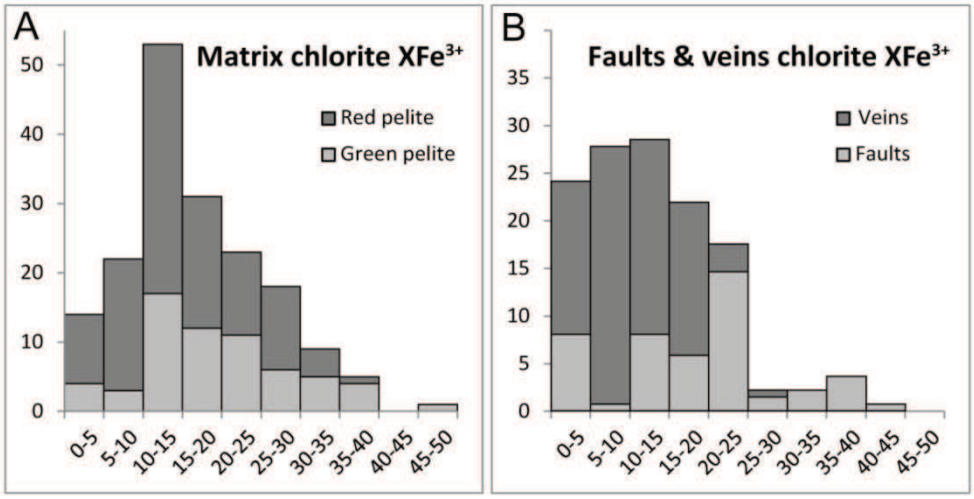


Figure II-18: chlorite XFe^{3+} estimations using Vidal et al. (2005, 2006) method from red and green pelites matrix (A); faults and veins (B).

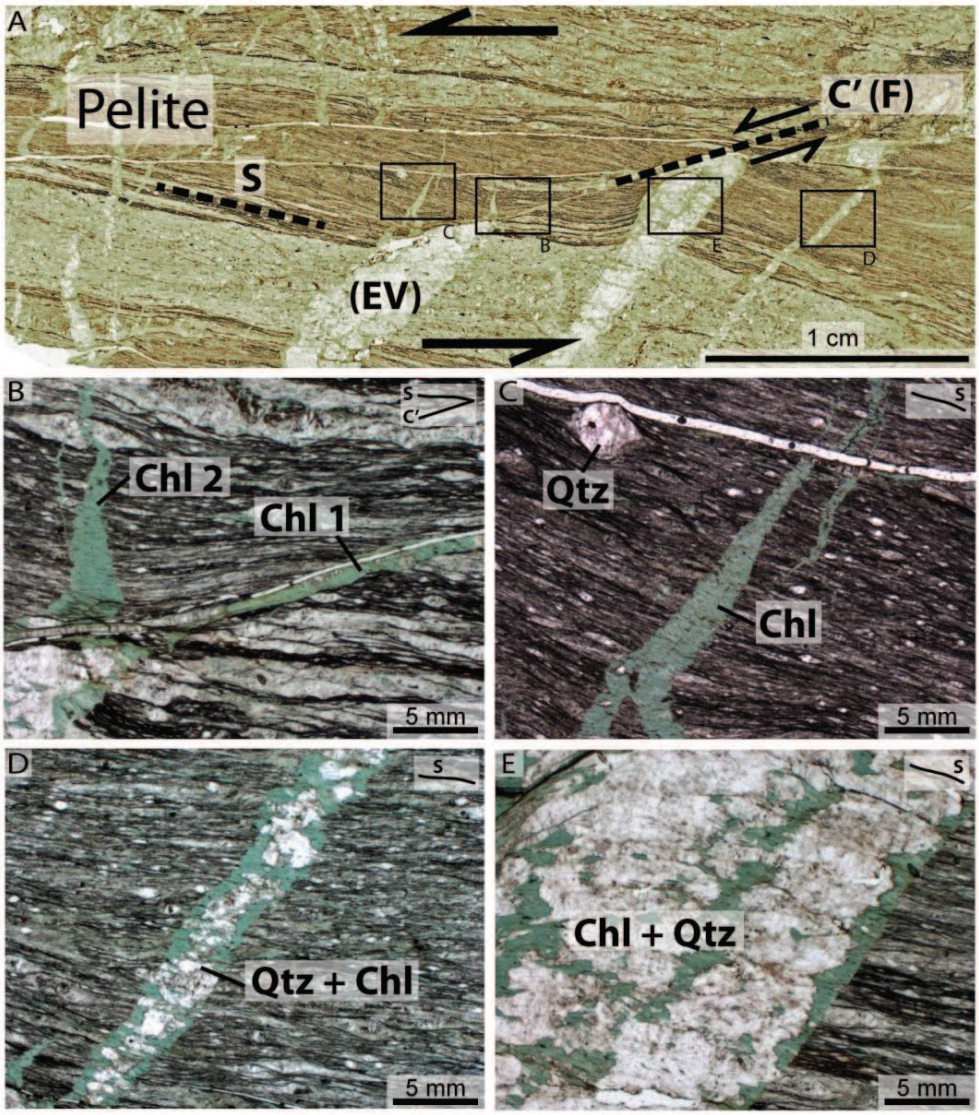


Figure II-19: (A) Scanned image of thin section of PPV11-11A pelite with location of microscopic pictures B to E. (B): Chlorites from synkinematic shear veins (Chl1) and extensive veins (Chl2). (C): Extensive vein EV filled by chlorite or by chlorite-quartz (D, E).

2.5.3.3. Chlorites from the faults and veins

Newly-formed chlorites filling faults, veins and veinlets associated to thrusting deformation were analyzed. Newly formed chlorites are commonly associated with quartz and sometimes calcite and occur as shear or extension veins (Figure II-19A-E). 176 microprobe analyses were performed on these chlorites, from Fn3 faults (62 analyses) and V5 veins (114 analyses). Chemical analyses are reported in Figure II-20A, B and in Table II-10. One can see (Figure II-20) that newly-formed chlorites from veins (in yellow) have chemical composition similar to chlorites from pelite matrix previously analyzed (in grey). On the other hand, newly-formed chlorites from faults (in red) display a chemical trend between Mg-rich and Fe-rich chlorite, part of this trend is outside the composition field of the chlorite matrix. Indeed, some of these chlorites have a higher content of magnesium than chlorite from matrix (Figure II-20B, Table II-10).

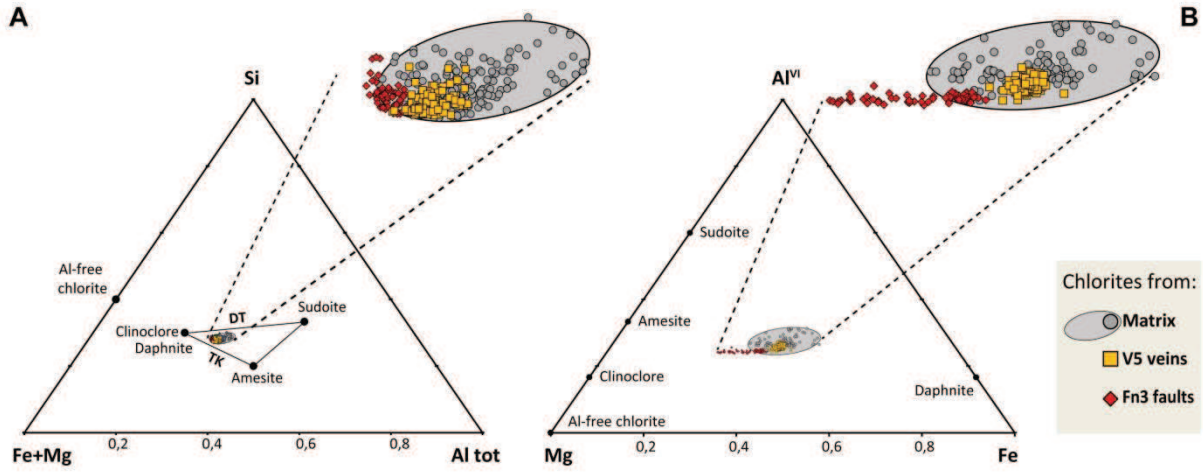


Figure II-20: FeMg-Si-Al (A) and Mg-Al^{VI}-Fe (B) ternary plots of newly-formed chlorites filling faults and veins superimposed on chlorites from matrix presented in Figure II-16.

Crystallization temperatures estimation for these newly-formed chlorites are slightly higher than chlorite from matrix, they are between 270°C and 360°C in Fn3 faults and between 280°C and 345°C in V5 veins (Figure II-17B). Specifically, the median temperature is almost 310 ± 50°C for veins and seem display two groups in faults: around 300 ± 50°C and 320 ± 50°C (Table II-10) but more analyses are required to confirm these tendencies.

XFe^{3+} was also calculated in newly-formed chlorites. As for matrix chlorites, results for chlorites are very dispersed from 5 to 42 % in faults and from 5 to 29 % in veins (Table II-10; Figure II-18). According these data, chlorites from the veins seem have similar XFe^{3+} values than chlorite from the matrix while chlorites from the faults, contemporaneous to veins (Grant, 1992), seem have a higher XFe^{3+}.

2.6. Discussion

Among several deformation stages of the PPV thrusting (Grant, 1992), we focalize in this study on the reactivation of the thrust by spreading/gliding. This stage postdate the establishment of mylonite in footwall (Grant, 1990, 1992), but corresponds to the bleaching in the hanging-wall and the development of numerous synkinematic Fn3 faults and V5 veins under lithostatic conditions of 1.5 to 2 kbar (Grant, 1990), corresponding to a burial depth of 5-7.5 km. In the following discussion we will focused on the fluid properties and the fluid-rock interactions conditions occurring during this major deformation stage of thrusting recorded within both calcareous and silicoclastic lithologies respectively in the footwall and in the hanging wall of the PPVT.

2.6.1. Water-rock interaction and deformation in the dolomitic limestone footwall

In the Pic-de-Port-Vieux thrust area, Triassic sandstone to pelite redbeds overlying Cenomanian to Santonian biomicrite (Grant, 1990). The footwall is mainly composed by Santonian dolomitic limestone dated by the presence of Hippurites, Spherulites and Lacazines foraminiferous (Mirouse and Barrère, 1993 and references therein). The lithological character of the main Santonian formations are clastic and zoogenic limestones, with predominance of generally broken sub-reef organisms suggesting than the Santonian sea is a transgressive warm epicontinental sea associated to epirogenic movements (Souquet, 1967). On the study area, Santonian sediments are dolomitic limestone formed in a shallow neritic environment and partially disturbed by terrigenous inputs (Souquet, 1967).

Three calcite generations were described in the Pic-de-Port-Vieux thrust footwall with optical and cathodo-luminescence microscopies. The first has a sedimentary origin, the second was associated to dolomitization during burial diagenesis and the third was produced during the thrusting activity and the formation of the mylonite. Partially altered dolomite crystals were replaced by newly-formed calcite. This dolomite dissolution suggests magnesium transfers, but mass balance calculation was not possible because the calcareous footwall displays diagenetic heterogeneities.

Mylonitization occurs only on 1-2 meters closed to the thrust and can be related to interaction with fluids. Carbonate mylonitization is a common process when temperature reaches 200 to 400°C, it can be associated to plastic deformation mechanism (mainly calcite twinning) (Burkhard, 1990; Bestmann et al., 2000; Ferrill et al., 2004; Schenk et al., 2005; Molli et al., 2011) and dynamic recrystallization with grain size reduction (e.g., Knipe, 1989; Busch and van der Pluijm, 1995; Bresser et al., 2001; Ferrill et al., 2004; Ebert et al., 2007; Molli et al., 2011). Mylonitisation context (e.g., rock type, metamorphic conditions) in the Pic-de-Port-Vieux thrust are very similar to those of the Glarus

thrust (Swiss Alps) (e.g., Pfiffner, 1982, 1985). Ebert et al. (2007) described calcite size reduction and twin density increases in Glarus mylonites within temperatures of about 300°C. These textures suggest that carbonate were deformed plastically by dislocation creep and dynamic recrystallization in the Glarus thrust. By analogy it is likely than mylonization in the Pic-de-Port-Vieux thrust was due to the same mechanisms.

Isotopic $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ analyses performed in dolomitic limestone from the Pic-de-Port-Vieux thrust samples are closed to 2‰$_{PDB}$ and 25‰$_{SMOW}$ respectively. These results are very consistent with data from cretaceous marine carbonates from the Cinca Valley near Bielsa (Rye and Bradbury, 1988), the Plan de Larri and Pic-de-Port-Vieux (McCaig et al., 1995) and in metacarbonates from Quérigut (Durand et al., 2006). In the present study, isotopic values from thrust distant samples, like PPV11-01, can thus be considered as unaltered marine sediments (Veizer et al., 1999). Isotopic analyses performed in mylonitic samples (e.g. PPV11-07) show depletion in $\delta^{13}C$ and in $\delta^{18}O$ up to 1‰$_{PDB}$ and 16‰$_{SMOW}$ respectively. These results are in agreement with McCaig et al. (1995) isotopic analyses on carbonates from the same area and also, for comparison, with Glarus thrust data (Abart et al., 2002). The $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ depletions could be explained by the contribution of deep metamorphic water. However it is very difficult to distinguish with certainty metamorphic fluids of hydrothermal fluids derived from meteoric water with carbon or oxygen isotopic data (Nesbitt et Muehlenbachs, 1995). On the other hand, the $\delta^{13}C$ value of 3‰$_{PDB}$ in PPV11-08 sample (darkest sample and closed to the thrust) suggests a contamination by an allochthonous organic matter and could be related to diagenetic fluids circulation (McCaig et al., 1995). These data suggest that fluid circulation is probably channelized in the thrust damage zone and fluid-rock interaction in the footwall is limited to a few meters (< 3m probably) above the decollement. There is no correlation between the isotopic data and the contents of calcite as observed in Figure II-11C. So, the $\delta^{18}O$ depletion near the thrust is not due to a decarbonation phenomenon but reveals that the system had been open with respect to fluids and induced minerals recrystallisations (Baumgartner and Valley, 2001). Finally, the formed mylonite has a higher permeability than limestone (McCaig et al., 1995) and will promote later fluid circulations.

2.6.2. Fluid-rock interaction and deformation in the Triassic red-beds

2.6.2.1. Origin and diagenetic evolution of pelite

The Pic-de-Port-Vieux Triassic pelite deposits are interpreted as the products of waning sheet floods or broad shallow channels that crossed a distal flood plain environment (Grant, 1989). This interpretation agrees with well-known redbeds examples usually interpreted as alluvial deposits related to weathering and erosion under warmtropical climates with frequent arid episodes, and deposited within rift-related extensional basins (Perri et al., 2013 and references therein). The precipitation of

hematite and iron-oxides occurs probably during early diagenesis (Grant, 1989). Two types of clastic mica grains can be recognized in PPV pelites: the large mica flakes and coarse grain aggregates (Grant, 1989). The first mica type is generally single deformed grains composed of muscovite or chlorite-muscovite stacks (Figure II-12). The second mica type probably results of feldspar weathering in the primary basement, during transport or during sediment diagenesis (e.g., Wibberley, 1999; Gueydan et al., 2003; Morad, 2003; Perri et al., 2013).

Many scenari and mineralogical reactions could explain the petrographic assemblage in PPV pelites. Phyllosilicates are very easily weathered in soils and during fluvial transport, so it is unusual to find abundant detrital chlorites and muscovites in sediments unless if they were deposited in close proximity to chlorite-rich or muscovite-rich parent material (Hillier, 2003). PPV mica and chlorite probably result from the diagenetic transformation of immature feldspathic clastic rocks composed by quartz, feldspar and in less proportion biotite. The absence of biotite in the PPV redbeds can be explained by its weathering in the rock source (e.g., Hemley and Jones, 1964; Veblen and Ferry, 1983; Parneix et al., 1985; Losh et al., 1989) or by its transformation after deposition during diagenesis (e.g., Jiang and Pearcor, 1994 and references therein). For example, the biotite chloritization mechanisms have been described in several studies (Veblen and Ferry, 1983; Eggleton and Banfield, 1985; Kogure, 2002b). The biotite transformation in chlorite-muscovite stacks associated to the feldspar illitization has been observed in redbeds from Alps in low grade metamorphism context (Tarantola et al., 2009). These mineralogical reactions will produce silica in solution and quartz vein formation (Losh, 1989) as we can observe in the Pic-de-Port-Vieux.

2.6.2.2. The iron behavior

The red color of pelite is due to the presence of small hematite grain in the Triassic sediments (e.g. Trimble and Doelling, 1978; Cullers, 1995). Along the thrust and secondary faults, dissolution of hematite due to fluid circulation induces a change of rock color, from red pelites to green pelites (Figure II-21). Hematite dissolution was described in the Entrada Sandstone (United States) and was explained by the interaction with circulating reducing brine and involves an iron reduction following the equation II.1 (Wigley et al., 2012; 2013).

$$\mathbf{Fe_2O_3\,(s) + 6H^+ + 2e^- = 2Fe^{2+}\,(aq) + 3H_2O} \qquad \mathbf{(II.1a)}$$

$$\mathbf{Fe_2O_3\,(s) + 2H_2O = 2Fe^{2+}\,(aq) + \frac{1}{2}O_2 + 4\,OH^-} \qquad \mathbf{(II.1b)}$$

Before hematite bleaching, the brine may be reduced by interaction with hydrocarbon, methane, organic acids, or hydrogen sulfide for example (Chan et al., 2000). Hematite contains about

50% of the iron from the PPV red pelite, remaining iron is distributed in chlorite (~35%) and muscovite (~15%) (Table II-5). Hematite dissolution implies a total decrease in iron oxide in bulk rock from 8% to 5% (Table II-6). This implies thus a bulk redox condition change, from a rusted red pelite to a reduced green pelite as suggested by McCaig et al. (1995).

Mössbauer analyses confirm this hypothesis: red pelite appears as a ferric rock (Fe^{3+} = 0.65 ± 0.05) while green pelite appears as a ferrous rock (Fe^{3+} = 0.35 ± 0.05) (Table II-8). These redox state variations are related only to the hematite dissolution; indeed the phyllosilicate XFe^{3+} is not affected (Table II-8). Fe^{2+} in phyllosilicates can be easily distinguished from Fe^{3+} by Mossbauer spectroscopy based on their QS and CS hyperfine parameters (e.g., Bowen et al., 1969; Heller-Kallai and Rozenson, 1981). CS values between 0.3 and 0.6 mm/s are attributed to Fe^{3+} while values between 1.0 and 1.2 mm/s are attributed to Fe^{2+} ions. However, chlorite and muscovite have very similar hyperfine parameters (e.g., Bowen et al., 1969; Coey, 1980; Heller-Kallai and Rozenson, 1981; Kodama et al., 1982; De Grave et al., 1987; Aja and Dyar, 2002). The similarity of the phyllosilicate hyperfine parameters does not permit the assignment of Fe^{2+} and Fe^{3+} to mica or chlorite. For example, a CS value of 1.1 mm/s coupled with a QS value of 2.6 mm/s (in all samples analyzed, Table II-7) can be attributed to a part of Fe^{2+} content of muscovite or chlorite indifferently. However chlorite contains much more iron than muscovite.

The amount of XFe^{3+} in chlorites has been estimated with Vidal et al. (2005, 2006) method based on microprobe analyses (Figure II-18; Table II-10). According to this method, the XFe^{3+} in chlorites from both red and green pelites matrixes do not show significant differences. In contrast, the XFe^{3+} in chlorites veins seems to be smaller than the one in cogenitic faults. This could implies a buffering of the reductive fluid by the host rock more intense in the veins than in fault; which is likely because fluid-rock interactions increase when specific surface increase (solid/solution ratio) (e.g., Bons et al., 2012; Evans and Fischer, 2012).

Coupling XFe^{3+} in chlorites data with Mössbauer analyses it is possible to calculate the XFe^{3+} in muscovite following equation II.2 with a, b and c contents of chlorite, muscovite and hematite respectively obtained by Rietveld refinement. The XFe^{3+} in matrix muscovites obtained by this method does not show significant difference between green and red pelites, such as for chlorites, suggesting a lack of recrystallization due to fluid flow. This may implies a transfer of iron produced by hematite dissolution out of the system, in veins for example, but not its incorporation into the matrix phyllosilicates.

$$\mathbf{XFe^{3+}_{rock} = a * XFe^{3+}_{chlorite} + b * XFe^{3+}_{muscovite} + c} \qquad \mathbf{(II.2)}$$

2.6.2.3. Chlorite thermometry

Chlorite occurs as detrital (or diagenetic) grains in pelite matrix or as newly-formed crystals in veins. In the matrix, no significant chemical difference was found between detrital chlorites from red and green pelites (Figure II-16; Table II-10) suggesting the absence of recrystallization during the fluid circulation in the green pelite. The chemistry of these minerals being similar, it makes sense to find similar temperatures also (i.e. ~270 ± 50°C), probably corresponding to diagenetic equilibrium under burial lithostatic conditions.

Newly-formed chlorites from Fn3 faults and V5 veins were studied, they are associated to the PPVT reactivation by spreading/gliding and are probably contemporaneous to the pelite bleaching. The study of chlorites allows to specify the fluid properties and in particular its temperature, in order to better constrains the fluid-rock interactions. According to our results, the median temperature for these newly-formed chlorites is closed to 310 ± 50°C (Figure II-17; Table II-10) so potentially 40°C hotter than matrix chlorites. However, the large dispersion of data and the large uncertainty requires caution. Using oxygen isotope fractionation between quartz and Fe-Mg-chlorite, Lacroix and Vennemann (2015) determined a temperature of 320 ± 30°C for the same quartz-chlorites veins. These authors therefore confirm our data with an independent method. Oscillatory zoning chlorites were identified in shear veins associated to Fn3 faults (Grant, 1989). These unusual crystallizations were studied in detail by Trincal et al. (2015) (cf. Chapter III) using µprobe chemical mapping and µ-XANES XFe^{3+} measurements. According to these authors, chlorites iron-magnesium oscillatory zoning pattern are probably due to a temperature variation during crystallization from 310 ± 50°C up to 400 ± 50°C. These temperature variations may due to hot fluid inputs and cooling events are related to a valve-seismic activity of the thrust. This temperature variation induces an Al-free di-trioctahedral substitutions ($2Fe^{3+} + \square = 3(Mg+Fe^{2+})$) without any change of the fluid redox condition; and thus induces a variation of iron and magnesium contents revealed in SEM images.

Microthermometry of fluid inclusions performed on quartz veins, associated to the same thrusting episode, reveals temperatures of 250 to 300°C (Grant et al. 1990; Banks et al. 1991, McCaig et al. 2000b). These data are consistent with ours, except for Fn3 Mg-rich chlorites that show higher temperatures (i.e. ~320 ± 50°C) (Table II-10). This can be explained by a cooling of the hot fluid inputs during the crystallization; the chlorite is located in the walls of the vein crystallize first and records upper temperatures than quartz who crystallize later (i.e. at the burial lithostatic conditions). This model is discussed in Trincal et al. (2015) publication (cf. Chapter III).

2.6.3. Fluid flows in the PPV thrust

While the establishment of the mylonite predates the formation of quartz-chlorite veins (e.g., Banks et al., 1991), it is likely that fluid-rock interactions still occurs during late thrusting episode. Indeed, the mylonite permeability is higher than the surrounding dolomitic limestone (McCaig et al., 1995) and has recorded the circulation of a metamorphic or hydrothermal fluid revelated by isotopic analyses. The temperature of this fluid was probably up to 340 ± 25°C as given by Raman spectroscopy of carbonaceous material (Table II-3). The fluid flow was probably channelized in the mylonite which explains that the dolomitic limestone distant to thrust has recorded lower temperatures (Table II-3). This circulation leads fluid-rock interactions, such as the observed dolomite dissolution (e.g., Figure II-8E) which releases magnesium into the fluid. In contact to thrust, the pelite bleaching has been interpreted as hematite dissolution releasing iron ions into the reductive fluid. The Fe and Mg ions liberated in the fluid precipitate as chlorite in veins and faults zone, at temperatures of 300-320 ± 50°C (Table II-10; Figure II-21). Chlorite preferentially crystallize along pelite rather than silt (Figure II-19), suggesting an Al ions release by muscovite. Temperatures estimated from footwall and hanging-wall are consistent, they imply a circulation of a fluid hotter that the lithostatic temperatures of 270 ± 50°C recorded by chlorites from matrix and by quartz fluid inclusions (Grant, 1990; Grant et al., 1990).

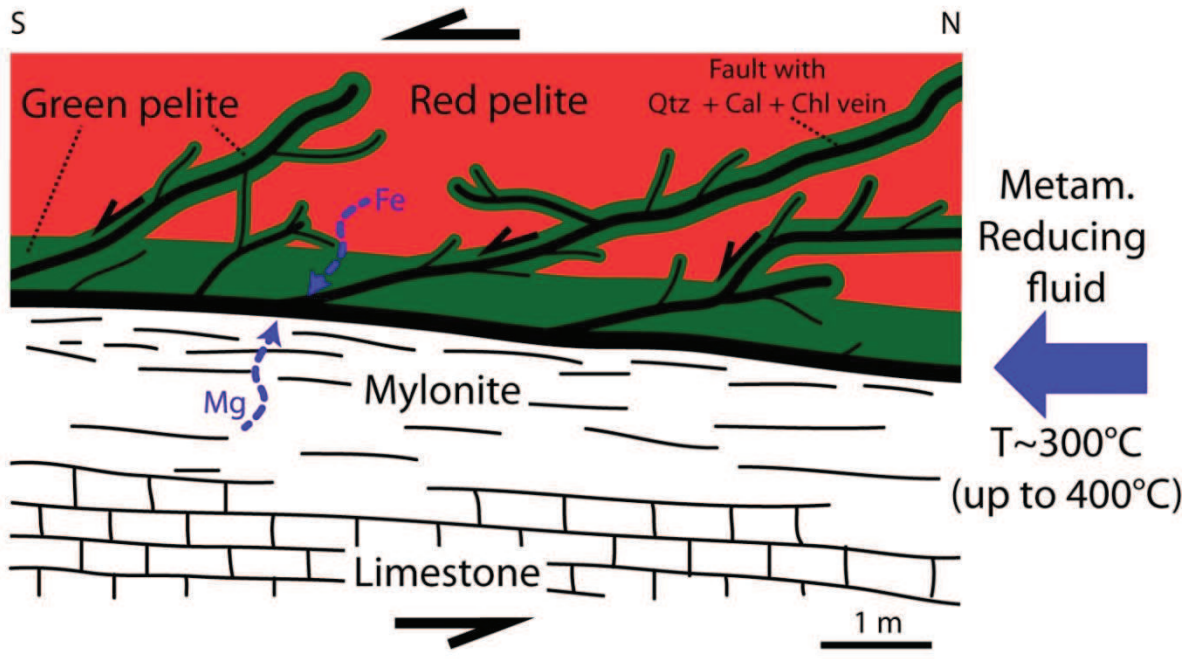


Figure II-21: Sketch of the Pic-de-Port-Vieux thrust.

As previously mentioned, it is very difficult to distinguish with certainty metamorphic fluids of hydrothermal fluids derived from meteoric water with carbon or oxygen isotopic data (Nesbitt et Muehlenbachs, 1995). In order to clarify the nature of the fluids, several studies have been performed on fluid inclusions. Quartz fluid inclusions from syntectonic veins in the hanging wall reveal two

populations of hypersaline Sr-rich brine (Banks et al., 1991). The high Br/Cl ratio in these fluid inclusions suggests an origin by evaporation of seawater with halite precipitation for both populations (Banks et al., 1994). According to Banks et al. (1991) and McCaig et al. (1995, 2000b), all the fluid trapped in the fluid inclusions have essentially the same origin (Ca/Na ratio similar) but their isotopic composition in Pb and Sr reflect the rock types in which they were stored. The brine could have been derived from the Upper Triassic evaporate and stored in the lower Triassic redbeds. Some of this formation water could have been stored in a second host-rock: in the Devonian basement or in the Silurian graphitic slates (McCaig et al., 2000b). The nature of this second host-rock has not been confirmed. Carbonate veins show a similar isotopic composition to deformed carbonates and Silurian graphitic schists, thus distinctly different fluid flow regime from the quartz that hosts the fluid inclusion (McCaig et al., 2000b). This suggests fluid interaction with deformed carbonates in the thrust footwall or Silurian graphitic schists before the precipitation in carbonate veins.

2.7. Conclusion

Fluid-rock interactions in low grade metamorphic context were studied in the Pic-de-Port-Vieux thrust, along a complet transect from pelite hanging-wall to dolomitic limestone footwall. In pelites of the hanging wall, a reductive fluid flow induced to hematite dissolution closed to thrust, implying a change of the iron oxidation state of the rock. However, chemical compositions and iron redox state in phyllosilicates does not appear to have been modified by the fluid flow, which suggests that there were not recrystallized. Iron mass transfers from dissolved hematites to newly-formed chlorites in veins was observed but not quantified due to protolithe heterogeneity. In synkinematic veins and faults, newly-formed chlorites recorded temperatures of crystallization up to 320 ± 50°C. These temperatures are slightly warmer than those measured in host rock corresponding to lithostatic conditions estimated at 270 ± 50°C. The mylonitisation of the footwall in contact to thurst predates the hematite dissolution in the hanging-wall. However, mylonite act as drain for hot metamorphic fluid as revealed by isotopic and Raman analyses. This circulation allows fluid-rock interactions, as dolomite dissolution in footwall, releasing magnesium in fluid then incorporated in newly-formed chlorites. All results of this study allow a revision of fluid circulation model and suggest inputs of deep metamorphic hot fluids due to fault-valve behavior of the PPV thrust.

Acknowledgements

This work was partly supported by the French RENATECH network and its FEMTO-ST technological facility. We address our thanks to E. Courgeon, guardian of Barroude refuge for his pictures and his hospitality

3. Conclusions

L'étude des interactions fluide-roche effectuée sur le chevauchement du Pic-de-Port-Vieux a permis de mieux caractériser les roches affectées par la déformation, de discuter l'origine et les propriétés des fluides qui ont circulé ainsi que de préciser les conditions métamorphiques du système.

Dans les calcaires dolomitiques du mur de la faille, on observe un gradient de déformation qui se traduit par une mylonitisation au contact du chevauchement. Les analyses isotopiques semblent corrélées à l'intensité de la déformation, elles montrent une forte diminution du $\delta^{18}O$ de 25 à 16 $‰_{SMOW}$ en approchant du chevauchement (i.e. du calcaire dolomitique à la mylonite). Les analyses par spectroscopie Raman indiquent des températures maximales similaires pour le calcaire et la mylonite (i.e., 320-340 ± 25°C). Ces températures traduisent la circulation d'un fluide plus chaud que les conditions lithostatiques, circulation favorisée par la forte perméabilité de la mylonite. Les quantifications minéralogiques réalisées par affinement Rietveld et compositions normatives n'ont pas permis de calculer des bilans de matière en raison de la forte hétérogénéité des carbonates, pourtant ces données montrent que la teneur en calcite des échantillons n'est pas corrélée à celle en $\delta^{18}O$. Ces résultats suggèrent que la déformation est associée à une recristallisation dynamique des carbonates dans un système ouvert aux fluides extérieurs. Cependant, les données isotopiques présentées dans ce chapitre pourraient être davantage exploitées, en calculant la composition du fluide minéralisateur connaissant la température de précipitation et en effectuant des calculs de diffusions par exemple.

Dans les pélites du toit du chevauchement, on observe un changement de couleur de la roche lié à la dissolution de l'hématite au niveau de la zone d'endommagement et au contact des failles secondaires. Cette dissolution implique la présence d'un fluide réducteur qui, d'après nos données chimiques et Mössbauer, n'interagit pas avec les phyllosilicates. Le fer libéré dans le fluide lors de la dissolution de l'hématite est probablement incorporé lors de la néoformation de chlorites dans les veines syncinématiques particulièrement abondantes au cœur de la zone de faille. Ces chlorites néoformées enregistrent des températures de cristallisation atteignant 320 ± 50°C, soit une quarantaine de degrés plus chaudes que celles matricielles suggérant une circulation d'un fluide chaud dans le chevauchement. Cependant, les analyses sur les inclusions fluides réalisées dans les quartz de veines similaires révèlent des températures plus faibles. La chlorite étant légèrement plus précoce que le quartz dans les veines à quartz-chlorite, cela pourrait impliquer que le fluide est en déséquilibre thermique avec la roche encaissante et a refroidit très rapidement. Le fer dans la chlorite se présente sous deux formes, Fe^{2+} et Fe^{3+}. La solubilité du fer étant liée aux propriétés du fluide, nous avons décidé d'étudier plus en détail les chlorites afin de préciser l'évolution des conditions redox au cours de la cristallisation en prenant le cas de grandes chlorites à zonations oscillatoires.

Chapitre III : Chlorites zonées dans le chevauchement du Pic-de-Port-Vieux

Les chlorites sont des phyllosilicates particulièrement étudié car ce sont des géothermomètres qui enregistrent également les conditions redox du fluide (e.g., Lanari, 2012). Après une introduction générale sur ces minéraux, nous nous intéresserons dans ce chapitre à une cristallisation particulière de chlorite que l'on retrouve dans le chevauchement du Pic-de-Port-Vieux, il s'agit de chlorites à zonations chimiques oscillatoires. Dans cette partie rédigée sous forme d'article scientifique, nous proposerons un modèle de cristallisation que nous replacerons dans le contexte géologique décrit précédemment.

1. Introduction générale sur les chlorites

Les chlorites sont des phyllosilicates composés d'un empilement de feuillets, de couches tétraédriques T et octaédriques O, selon l'agencement T-O-T:O noté 2 :1 :1. Les feuillets se caractérisent par une épaisseur de 14 Å (Figure III-1 ; e.g., Meunier, 2005). La couche tétraédrique est formée de tétraèdres tous constitués de 4 atomes d'oxygènes (dont trois mis en commun avec les tétraèdres voisins) et d'un cation tri- ou tétravalent au centre. Ce cation est généralement Si^{4+}, Al^{3+} ou plus rarement Ti^{4+}, Fe^{3+} et compense plus ou moins les charges négatives des oxygènes sommitaux. La couche octaédrique est formée d'octaèdres composés de 6 oxygènes ou hydroxyles (partagés avec les octaèdres voisins) et des cations di- ou trivalents, généralement Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+} et Fe^{3+}. La formule générale des chlorites est la suivante (e.g., Wiewiora and Weiss, 1990) :

$$\mathbf{R^{2+}_{6-x-3y}R^{3+}_{x+2y}\square_y\,(Si_{4-x}R^{3+}_x)\,O_{10}(OH)_8}$$

Avec R^{2+} cations divalents, R^{3+} cations trivalents et ☐ lacunes octaédriques.

Plusieurs polytypes de chlorites (Brown et Bailey, 1962 ; 1963 ; Shirozu et Bailey, 1965 ; Lister et Bailey, 1967 ; Hayes, 1970 ; Ďurovič et al., 1983 ; Weiss et Ďurovič, 1983 ; Bailey, 1984 ; 1988a ; 1988b ; Walker, 1989 ; 1993 ; Kogure et Bandfield, 1998 ; Kogure, 2002a) ont été définis sur la base de trois paramètres géométriques :

- L'orientation du feuillet octaédrique et la position de la couche brucitique interfoliaire par rapport à la structure T-O-T (talc). S'ils sont orientés dans la même direction la chlorite est de type I, si c'est opposé alors la chlorite est de type II.

- L'alignement de la couche brucitique interfoliaire par rapport à deux feuillets T-O-T consécutifs permet de définir les types a et b. Si le cation octaédrique de la couche brucitique est aligné avec les cations tétraédriques des deux feuillets T-O-T alors on est dans le type a, si ce n'est pas le cas on est dans le type b.
- L'angle β qui résulte du déplacement relatif entre deux couples T-O-T:O successifs, il peut être de 90° ou 97°.

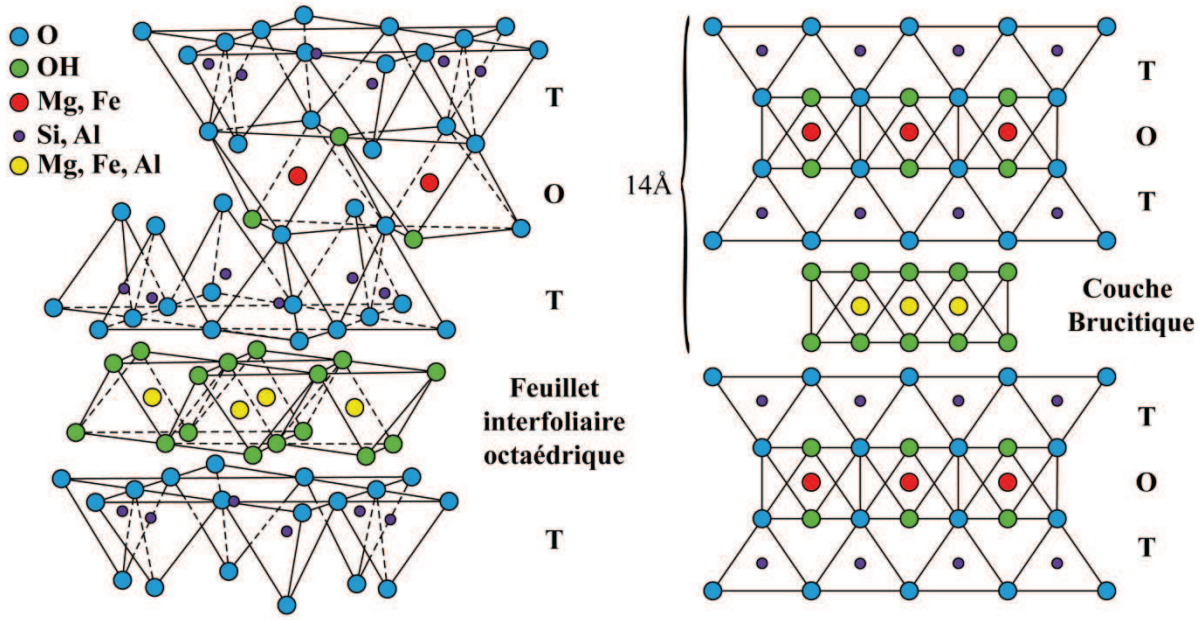


Figure III-1 : Structure générale des chlorites, en 3D modifiée d'après Grim (1962) et projetée dans le plan (001) modifiée d'après Alvarez-Silva et al., (2010)

Parmi toutes les combinaisons possibles, seuls 4 polytypes existent naturellement dans la nature (Figure III-2). Par ordre d'abondance il s'agit des chlorites II*b*, I*b* (β=90°), I*b* (β=97°) et I*a* (Walker, 1989). Ils peuvent être identifiés par diffraction aux rayons X (Hayes, 1970), ou par microscopie à transmission (Kogure and Banfield, 1998).

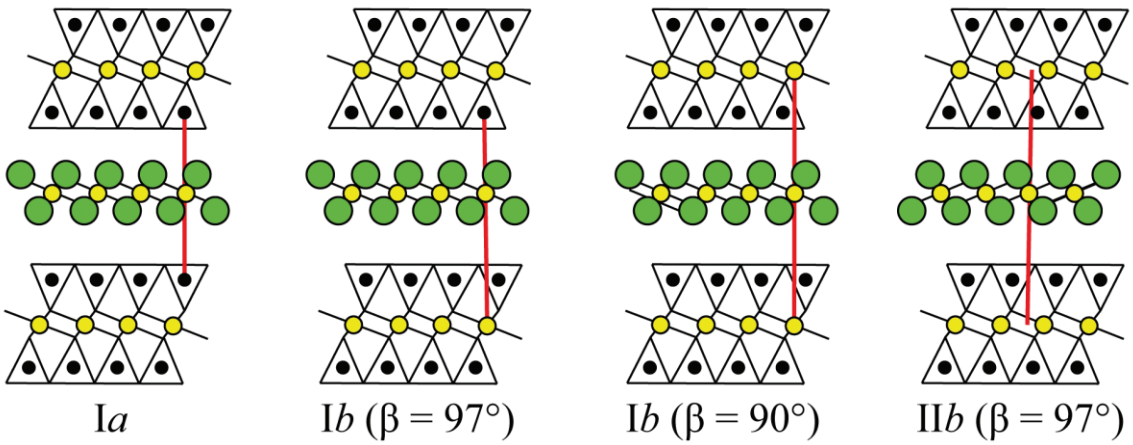


Figure III-2 : Polytypes de la chlorite, modifiée d'après Walker et al., 1993

Les chlorites présentent deux types de sites cristallographiques tétraédriques (notés T1 et T2) et deux sites cristallographiques octaédriques (notés M1, M2) (Bailey, 1988a). Deux autres sites octaédriques (M3 et M4) sont situés dans la couche brucitique interfoliaire. Les cations trivalents Al^{VI} ou Fe^{3+} sont préférentiellement situés sur le site M4 alors que les cations divalents occupent les autres sites (Bailey, 1988a).

Il existe dans la nature trois catégories de chlorites :

- les chlorites tri-trioctaédriques ont tous les sites octaédriques remplis par des cations divalents, dans la structure T-O-T et dans la couche brucitique interfoliaire. Le nombre de cations octaédriques est proche de 6 a.p.f.u..
- les chlorites di-trioctaédriques ont seulement 2/3 des sites octaédriques occupés dans le feuillet T-O-T, et tous les sites occupés dans la couche brucitique interfoliaire. Il y a donc des cations divalents et des cations trivalents dans ces chlorites. Le nombre de cations octaédriques est proche de 5 a.p.f.u..
- les chlorites di-dioctaédriques ont les deux couches d'octaèdres remplies aux 2/3 ce qui donne un nombre de cations octaédriques de 4 a.p.f.u.. Ces chlorites sont composées de cations trivalents.

Dans les couches octaédriques, les trois types de substitutions possibles sont :

- substitutions homovalentes : $\mathbf{Al^{3+} \Leftrightarrow Fe^{3+}}$ ou $\mathbf{Mg^{2+} \Leftrightarrow Fe^{2+}}$ (FM), elles ne modifient ni la balance des charges ni l'occupation octaédrique.
- substitutions hétérovalentes : $\mathbf{Fe^{3+} \Leftrightarrow Fe^{2+}}$, elles modifient la balance des charges ou l'occupation des sites (création de lacunes).
- transition dioctaédrique-trioctaédrique : $\square \Leftrightarrow \mathbf{Fe^{3+}}$.

Dans les couches tétraédriques la substitution la plus fréquente est $\mathbf{Si^{4+} \Leftrightarrow Al^{3+}}$. En raison de la différence de valence, cette substitution fait apparaitre un déficit de charge positive et modifie la symétrie de la couche tétraédrique (Vedder, 1964 ; Hazen et Burnham, 1972). Deux tétraèdres Al ne peuvent pas être voisins directs (Herrero et al., 1985 ; 1987), cela limite le taux de substitutions Al/Si à 2/4 pour les phyllosilicates.

En couplant les couches octaédriques et tétraédriques, on obtient trois principales substitutions qui gouvernent les variations chimiques entre les différents pôles purs de chlorite (Figure III-3) :

- la substitution di/trioctaédrique (DT) entre trois cations divalents (Fe^{2+} et/ou Mg^{2+}) et deux aluminium octaédriques, provoquant une lacune dans la structure : $\mathbf{2Al^{3+}_{(VI)} + \square_{(VI)} = 3(Mg^{2+} + Fe^{2+})_{(VI)}}$
- la substitution de Tschermak (TK) entre un cation divalent (Fe^{2+} ou Mg^{2+}) et un Si^{4+} en échange de deux cations Al^{3+} (un octaédrique, l'autre tétraédrique) : $\mathbf{Si^{4+}_{(IV)} + (Fe^{2+}, Mg^{2+})_{(VI)} = Al^{3+}_{(IV)} + Al^{3+}_{(VI)}}$
- la substitution ferromagnésienne (FM) octaédrique, sans variation de charges : $\mathbf{Mg^{2+}_{(VI)} = Fe^{2+}_{(VI)}}$

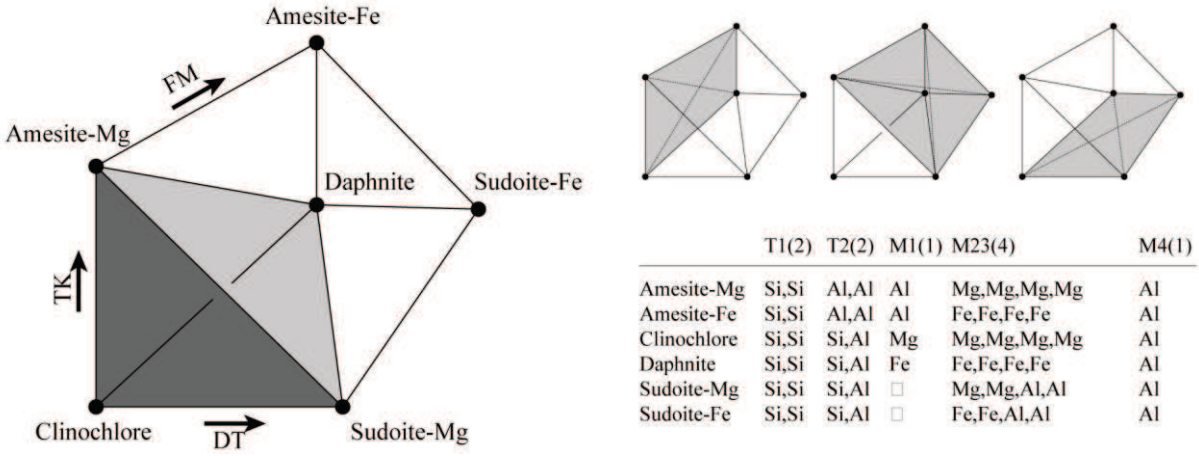
Deux modèles de remplissage des sites octaédriques s'opposent. Le premier modèle dit « désordonné », considère qu'il n'y a pas de configuration préférentielle pour la répartition des cations sur les sites octaédriques, c'est le modèle utilisé pour calibrer le thermomètre d'Inoue et al., (2009). Le deuxième modèle dit « ordonné » impose des règles de remplissage des sites (configuration préférentielle et équipartition du Fe et Mg), c'est le cas des thermomètres de Vidal et al., (2001 ; 2005 ; 2006) et Lanari et al., (2014b). Ces auteurs assument, selon la méthode d'Holland et al., (1998), l'Al^{IV} en T2, les lacunes en M1, Al^{VI} en M4 puis M1 et éventuellement M2-M3, Fe et Mg en M2-M3 puis M1. De plus, le ratio Fe/Mg est considéré égal dans les sites M1 et M2-M3 (équipartition). Nous avons suivi ces règles de répartition des atomes sur les sites cristallins (modèle ordonné) lors de l'établissement des formules structurales des chlorites.

2. Thermo-barométrie sur chlorites et estimations du XFe^{3+}

Les chlorites sont des minéraux ubiquistes dans un grand nombre de roches diagénétiques et métamorphiques. Leurs compositions chimiques dépendent de la composition de la roche mais aussi des conditions physiques subies (principalement la température) (e.g., Walshe, 1986 ; Shata et Hesse, 1998 ; Zane et al., 1998). Ces minéraux sont donc de très bons marqueurs de l'histoire de l'enfouissement et sont à la base de nombreuses méthodes empiriques ou thermodynamiques d'estimations des conditions P-T (voir Rigault (2010) et Bourdelle (2011) pour une review).

Historiquement, les thermomètres empiriques ont été développés en premier. Ils relient un changement de composition chimique avec une évolution de la température (e.g., Cathelineau, 1988 ; Hillier et Velde, 1991). Cathelineau (1988) met en évidence une corrélation entre le taux d'aluminium tétraédrique Al^{IV} et la température (mesurée indépendamment). Lorsque la température augmente, la proportion d'Al^{IV} augmente également (en substitution au Si). Cependant, cette relation dépend également du milieu et de la chimie de la roche, elle n'est donc pas applicable à des environnements de compositions différentes et il faudrait la calibrer pour chaque environnement spécifique (De Caritat et al., 1993 ; Zane et al., 1998). Cela a été fait par Hillier et Velde (1991) qui ont ajouté le X_{Mg} qui est dépendant de la chimie de la roche.

Les thermomètres avec des modèles d'activité (thermodynamique) permettent de relier la chimie des chlorites avec la température en considérant plusieurs variations de composition chimique entre différents pôles purs (Figure III-3). La composition chimique de la chlorite est donc définie comme un mélange de pôles purs, une solution solide cristalline. Les calculs thermodynamiques sont réalisés à partir d'équations d'équilibres entre ces pôles purs de chlorites avec le quartz et l'eau. La chimie d'une chlorite est donc exprimée en fonction de l'activité de pôles donc les propriétés thermodynamiques sont connues et permet d'estimer la température de cristallisation. La variation en silicium des différents pôles purs ne pouvant pas être compensée dans un simple équilibre entre chlorites, tous les modèles utilisés sont basés sur des équilibres chlorite-quartz. Le choix des pôles purs, la définition de leurs paramètres thermodynamiques et le formalisme utilisé sont à l'origine de plusieurs thermomètres applicables dans des gammes de températures complémentaires (e.g., Walshe, 1986 ; Vidal et al., 2001, 2005, 2006 ; Inoue et al., 2009 ; Bourdelle et al., 2013a ; Lanari et al., 2014b).



	T1(2)	T2(2)	M1(1)	M23(4)	M4(1)
Amesite-Mg	Si,Si	Al,Al	Al	Mg,Mg,Mg,Mg	Al
Amesite-Fe	Si,Si	Al,Al	Al	Fe,Fe,Fe,Fe	Al
Clinochlore	Si,Si	Si,Al	Mg	Mg,Mg,Mg,Mg	Al
Daphnite	Si,Si	Si,Al	Fe	Fe,Fe,Fe,Fe	Al
Sudoite-Mg	Si,Si	Si,Al	□	Mg,Mg,Al,Al	Al
Sudoite-Fe	Si,Si	Si,Al	□	Fe,Fe,Al,Al	Al

Figure III-3 : Compositions des pôles purs de chlorites utilisées pour le thermomètre Lanari et al., 2014b et visualisation dans le système FMASHO, modifiée d'après Lanari et al., 2014b

La présence de fer ferrique Fe^{3+} dans les chlorites peut influencer de manière significative les résultats obtenus par les modèles thermodynamiques (e.g., Laird, 1988 ; Vidal et al., 2006 ; Inoue et al, 2009 ; Bourdelle et al., 2013b ; Lanari et al., 2014b). En effet, l'incorporation de Fe^{3+} déplace l'aluminium de M4 sur M2M3, ce qui augmente la proportion de sudoite par rapport à clinochlore + daphnite. La quantité de cations divalents et de lacunes va également varier. Une variation du XFe^{3+} modifie donc les activités de chaque composante (pôle pur) et entraine par conséquent une modification de la température estimée. Pourtant, dans de nombreuses études récentes la teneur en Fe^{3+} est encore négligée. Cela vient du fait qu'elle a été longtemps considérée comme minoritaire (Foster, 1962) et n'est pas dissociable du fer ferreux Fe^{2+} lors des mesures traditionnelles à la microsonde électronique.

Pour estimer le ratio $XFe^{3+} = Fe^{3+}/Fe_{Tot}$ il faut recourir à des méthodes complémentaires aux analyses chimiques ordinaires. Fialin et al., (2001, 2004) ont développés une méthode pour faire des estimations à partir des mesures microsondes, mais cette méthode peu précise reste peu utilisée au vue des spectroscopies Mössbauer ou XANES (Rigault, 2010).

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, estimer la valence des phyllosilicates est possible par spectroscopie Mössbauer. Cette méthode d'analyses est applicable sur des poudres de roches, elle permet de différencier les oxydes des phyllosilicates (e.g., Tarantola et al., 2009), mais ne permet pas de dissocier les différentes générations d'un même minéral (chlorites détritiques et authigènes par exemple). De plus, les spectres Mössbauer des chlorites et des illites sont très proches, il n'a pas été possible de les séparer dans notre étude. Pour s'affranchir de l'illite, il aurait fallu isoler les chlorites du reste de la roche (e.g., Beaufort et al., 1992), par tri magnétique par exemple.

La spectroscopie XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) et plus particulièrement µXANES permet d'estimer le XFe^{3+} directement en lame mince sur des minéraux de quelques microns. Cette méthode a été calibrée pour les chlorites (Muñoz et al., 2006 ; 2008 ; 2013 ; Vidal et

al., 2006) mais reste encore peu utilisée malgré sa très bonne précision. Cela est dû à la difficulté d'accéder à un Synchrotron avec une ligne équipée et au coût de telles analyses.

Il est également possible de modéliser un taux de Fe^{3+} minimum dans les chlorites en utilisant une approche de type multi-équilibre. Vidal et al., (2005, 2006) utilisent la base de données inter-cohérentes de Berman (1988) et ont développé une approche pour estimer le XFe^{3+} à partir des compositions chimiques des chlorites basée sur la convergence des équilibres chlorite + quartz + eau à une pression donnée.

Le choix d'un thermomètre adapté dépend de notre système chimique et des analyses disponibles. Lorsqu'on ne connait pas le XFe^{3+} il est préférable d'utiliser un thermomètre peu sensible à la valence du fer, par exemple celui de Bourdelle et al. (2013a) ou de Vidal et al., (2005, 2006). La méthode de Vidal et al., (2005) permet également de calculer une estimation minimale du XFe^{3+} que l'on pourra ensuite utiliser dans les autres thermomètres empiriques ou semi empiriques par exemple. En effet, si on connait le XFe^{3+}, il est préférable d'utiliser un thermomètre qui intègre la valence du fer qui donnera une température plus homogène et plus précise, par exemple la calibration la plus récente de Lanari et al., (2014b).

3. Occurrence de chlorites zonées dans le chevauchement du Pic-de-Port-Vieux

Dans certaines veines cisaillantes formées lors de la mise en place du chevauchement du Pic-de-Port-Vieux, la chlorite apparait sous forme d'agrégats de rosettes et présente des zonations chimiques oscillatoires. De telles zonations dans les phyllosilicates sont très rare et n'ont jusqu'à présent jamais été étudiées dans les chlorites. L'objectif de cette partie est de déterminer quels sont les paramètres physico-chimiques à l'origine de ces zonations et comment ceux-ci s'inscrivent dans le contexte géologique local. Les résultats sont présentés sous la forme d'un article scientifique (Figure III-4).

American Mineralogist, Volume 100, pages 2468–2483, 2015

Temperature micro-mapping in oscillatory-zoned chlorite: Application to study of a green-schist facies fault zone in the Pyrenean Axial Zone (Spain)

VINCENT TRINCAL[1,*], PIERRE LANARI[2], MARTINE BUATIER[1], BRICE LACROIX[3], DELPHINE CHARPENTIER[1], PIERRE LABAUME[4] AND MANUEL MUÑOZ[5]

[1]UMR Chrono-Environnement, Université de Franche-Comté, 16 Route de Gray, 25030 Besançon, France
[2]Institute of Geological Sciences, University of Bern, Baltzestrasse 1+3, CH-3012 Bern, Switzerland
[3]Department of Earth and Environmental Sciences, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan 48109, U.S.A.
[4]Géosciences Montpellier, UMR 5243, Université de Montpellier-CNRS, 34095 Montpellier, France
[5]Institut des Sciences de la Terre, CNRS, Université Grenoble 1, 38041 Grenoble, France

ABSTRACT

Oscillatory compositional zoning in minerals has been observed in hydrothermal, magmatic, and metamorphic environments and is commonly attributed to chemical or physical cyclical changes during crystal growth. Chemical zoning is a common feature of solid solutions, which has been rarely reported in phyllosilicates. In this study, oscillatory zoning in chlorite is described in samples from the Pic-de-Port-Vieux thrust, a minor thrust fault associated to the major Gavarnie thrust fault zone (Central Pyrenees, Spain). The Pic-de-Port-Vieux thrust sheet comprises a 1–20 m thick layer of Triassic red pelite and sandstone thrust over mylonitized Cretaceous dolomitic limestone. The thrust fault zone deformation comprises secondary faults and cleavage affecting the Triassic pelite and sandstone. An important feature responsible to this deformation is a set of veins filled by quartz and chlorite. Chlorite is present in crack-seal extension veins and in shear veins; both structures opened under the same stress conditions. In some shear veins, chlorite occurs as pseudo-uniaxial plates arranged in rosette-shaped aggregates. These aggregates appear to have developed as a result of radial growth of the chlorite platelets. Oscillatory zoning has been imaged by backscattered scanning electron microscopy and by X-ray quantitative micro-mapping. These oscillations correspond to chemical zoning with alternating iron-rich and magnesium-rich bands. The chlorite composition ranges from a Fe-rich pole to a Mg-rich pole. $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ values were measured in chlorite using μ-XANES spot analyses and vary from 0.23 to 0.44. The highest values are in the Fe-rich area. Temperature maps, built from standardized microprobe X-ray images and redox state using the program XMapTools, indicate oscillatory variations from about 310 to 400 ± 50 °C during chlorite crystallization. These temperature variations are correlated with a $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ variation by $Al^{3+}Fe^{3+}_{-1}$ and di-trioctahedral substitutions highlighted by Mg and Fe_{Tot} contents (Fe-Mg zoning). Chemical variations could be then explained by alternation of cooling times and cyclical pulses of a fluid hotter than the host rock. It is however not excluded that kinetic effects influence the incorporation of Mg or Fe during chlorite crystallization.

Keywords: Oscillatory zoning, chlorite, $X_{Fe^{3+}}$, geothermometer, μ-XANES, X-ray mapping, XMapTools

Figure III-4 : Abstract de l'article « Temperature micro-mapping in oscillatory-zoned chlorite: Application to study of a green-schist facies fault zone in the Pyrenean Axial Zone (Spain) »

3.1. Introduction

In sedimentary basins petrophysical characterization of a fault zone and reconstruction of the pressure-temperature evolution during faulting activity are of major interest for both fundamental research and oil industry. Indeed, faults can serve as drains or barriers for crustal fluid flow, including hydrocarbons. They may also record fluid-rock interactions in syntectonic veins (e.g., Lacroix et al., 2014). The fault cores are often mineralized with, among other, clay rich zones (e.g., Buatier et al., 2012; Lacroix et al., 2012; Leclère et al., 2012; Cantarero et al., 2014; Trincal et al., 2014). The role of authigenic clay growth in clay-bearing fault zones is increasingly recognized as a key to understand the mechanics of brittle faulting and thrusting processes (e.g. Wintsch et al., 1995). This provides new insights into the ongoing debate about the frictional strength of brittle faults (e.g., Chester et al., 1993; Bos and Spiers, 2001; Holdsworth 2004; Haines and Van Der Pluijm, 2012; Leclère et al., 2014). In rare cases, oscillatory zoned minerals can be observed. These minerals witness fluid-rock interaction processes such as mineralogical reactions and mass transfer assisted by fluids (e.g. Beaufort et al., 2005). Their study allows a better understanding of processes such as pressure-solution, fluid-rock interaction and recrystallization occurring during thrust faulting.

With the development of electron imaging techniques, chemical zoning patterns in metamorphic, magmatic and hydrothermal minerals have been increasingly investigated (e.g., Jamtveit et al., 1993; de Andrade et al., 2006; Friel and Lyman, 2006; Vidal et al., 2006; Dziggel et al., 2009; Robyr et al., 2009, 2014; Pearce and Wheeler, 2010; Blanco-Quintero et al., 2011; Dare et al., 2011; Lanari et al., 2012, 2013, 2014b; Manzotti and Ballèvre, 2013; Martin et al., 2013; Zhai et al., 2014). Depending on the geological environments and the minerals involved, chemical zoning reflects time series of equilibrium conditions experienced by the rock. Several parameters such as pressure (P), temperature (T), oxygen fugacity (f_{O2}), water activity (a_{H2O}), redox conditions (XFe^{3+}) and bulk-rock (solid) or fluid chemical compositions can be involved. For example, the study of zoned minerals is critical to reconstruct detailed P-T paths of individual samples. In low-grade metamorphic rocks, the diffusion processes are slow enough to preserve successive stages of growth and continuous P-T conditions may be derived by analyzing preserved local equilibria (Lanari et al., 2013 and references therein). According to Kohn (2003) all minerals could show zoning for a particular element or isotope at a given scale, and it is simply a matter of time or analytical precision increase before that zonation is described. Chemical zoning patterns such as concentric zoning may result from successive stages of crystallization. From a macroscopic point of view, the variations in chemical composition from core to rim of minerals result of the variations in the relative proportions in a solid solution between two or more end-member minerals. The final rim may show a reversal trend due to late consumption or resorption during retrograde reactions (Schumacher et al., 1999; Kohn and Spear, 2000) and/or weathering, generating pellicular patterns (Delvigne, 1998).

Sector or hourglass zoning (Dowty, 1976; Kwak, 1981) and oscillatory zoning (see Shore and Fowler, 1996 for a review) are more complex patterns. Minerals showing oscillatory zoning patterns exhibit repetitious concentric compositional zones, i.e. quasi-cyclic alternation in the chemical compositions. Oscillatory mineral zoning has been reported from open-system environments (e.g., Jamtveit, 1991; Jamtveit and Andersen, 1992; Jamtveit et al., 1993; Holten et al., 2000) in magmatic, metamorphic and hydrothermal rocks. Occurrences have been found in at least 75 rock-forming and accessory minerals comprising most major chemical groups: silicates (hydrous and anhydrous), sulfides, oxides, halides, carbonates, phosphates and sulfates (Shore and Fowler, 1996). The study of magmatic minerals showing oscillatory zoning allows to deepen the understanding of magma evolution during the crystallization of the rock (Putirka and Tepley, 2008 and references therein). The best candidate is plagioclase because its composition is sensitive to T, P, and H_2O content of the melt (Shcherbakov et al., 2011). Recent studies interpreted the oscillatory zoning patterns in plagioclase as convection of crystals across distinct zones of the magmatic chamber before eruption (Nicotra and Viccaro, 2012), or by frequent replenishments of the magma chamber causing thermal and chemical interactions between melts and the growing crystals (Shcherbakov et al., 2011). Oscillatory zoning patterns in garnet have been extensively studied in order to track the metamorphic P-T-t path (e.g., Jamtveit and Andersen, 1992; Garcia-Gasco et al., 2002; Gaidies et al., 2008) or the hydrothermal fluid conditions evolution of skarn deposits (Gaspar et al., 2008). In faults located in low-grade metamorphic environment, minerals showing oscillatory zoning are common (Shore and Fowler, 1996). This zoning is due to the effect of large-scale processes (external dynamics) and/or to pattern formation caused by self-organization of the local growth processes (internal dynamic) (Meth and Carlson, 2005; Shore and Fowler, 1996; Gaspar et al., 2008; Zhai et al., 2014).

The previous studies on minerals showing oscillatory zoning allow a better understanding of their crystallization mechanisms in magmatic and metamorphic rocks, but are still insufficient to interpret those in phyllosilicates in hydrothermal environments. In most cases, external changes of the fluid compositions are invoked to explain oscillatory zoning patterns (e.g., Holten et al., 1997). In fluid-rich systems, complex zonings are commonly interpreted to reflect changes in fluid composition or varied degrees of fluid buffering (e.g., Yardley et al., 1991; Beaufort et al., 2005; Jourdan et al., 2009). However, recent experimental studies showed that rapid fluid-flow reactions and ultra-local kinetic effects could lead to fluids with locally extreme non-equilibrium compositions (Borg et al., 2014).

Phyllosilicate are highly sensitive to P-T-X conditions making them good candidates to geothermobarometry purposes (Vidal et al., 2001, 2005, 2006; Inoue et al., 2009; Bourdelle et al., 2013; Lanari et al., 2014a). For example, chlorite polytypes may crystallize at different temperature

conditions (Hayes, 1970; De Caritat et al., 1993; Walker, 1993) ranging from 40°C in diagenetic sandstones (Hiller and Velde, 1991) to 600°C in high-grade metapelites (Vidal et al., 2001). The chemical variations of chlorite are governed by three main substitutions; these substitutions are not related to pressure variations (e.g., Shata et Hesse, 1998; Zane et al., 1998; Vidal et al., 2001; Lanari et al. 2014b): (i) The Tschermak substitution (TS), which consists in the combined substitution of one divalent cation (Fe^{2+} or Mg^{2+}) and one Si^{4+} for two aluminum cations ($Al^{IV}Al^{VI}Si_{-1}(Mg,Fe)_{-1}$), (ii) The Fe^{2+}-Mg^{2+}_{-1} substitution (FM), (iii) The di-trioctahedral substitution which consists in the substitution of three Mg^{2+} and/or Fe^{2+} cations for two Al^{VI} cations leading to the formation of a vacant site ($(Mg^{2+},Fe^{2+})_3\square_{-1}Al_{-2}$). In addition, chlorite can incorporate ferric iron in its brucite-like layer by aluminum-iron substitution (De Grave et al., 1987; Vidal et al., 2005, 2006; Muñoz et al., 2006, 2013; Lanari et al., 2014a). A challenging issue is therefore to measure the $XFe^{3+} = (Fe^{3+}/\Sigma Fe)_{chl}$ of chlorite to calculate the correct structural formula.

In chlorite minerals, an important and unanswered question is to determine which mechanisms and parameters control the formation of oscillatory zoning. To address this question, we performed detailed X-ray EPMA (Electron Probe Micro-Analysis) mapping coupled with XFe^{3+} Fe K-edge XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) measurements on zoned chlorite crystals from the Pic-de-Port-Vieux thrust, in the Axial Zone of the Pyrenees (Spain).

3.2. Geological background and description of the samples

The Pyrenean belt is a double-vergence orogenic wedge formed during the collision of the Iberian and European plates between the Late Cretaceous and the early Miocene (e.g., Muñoz 1992; Roure et al., 1989; Teixell, 1998). The south-vergent thrust system comprises imbricated basement thrusts which form the anticlinal stack of the Axial Zone and pass southwards to detachment levels within the sedimentary cover thrust units of the South-Pyrenean Zone (Figure III-5a). The studied area is located in the Pyrenean Axial Zone, in the eastern slope of the Pic-de-Port-Vieux (Figure III-5b).

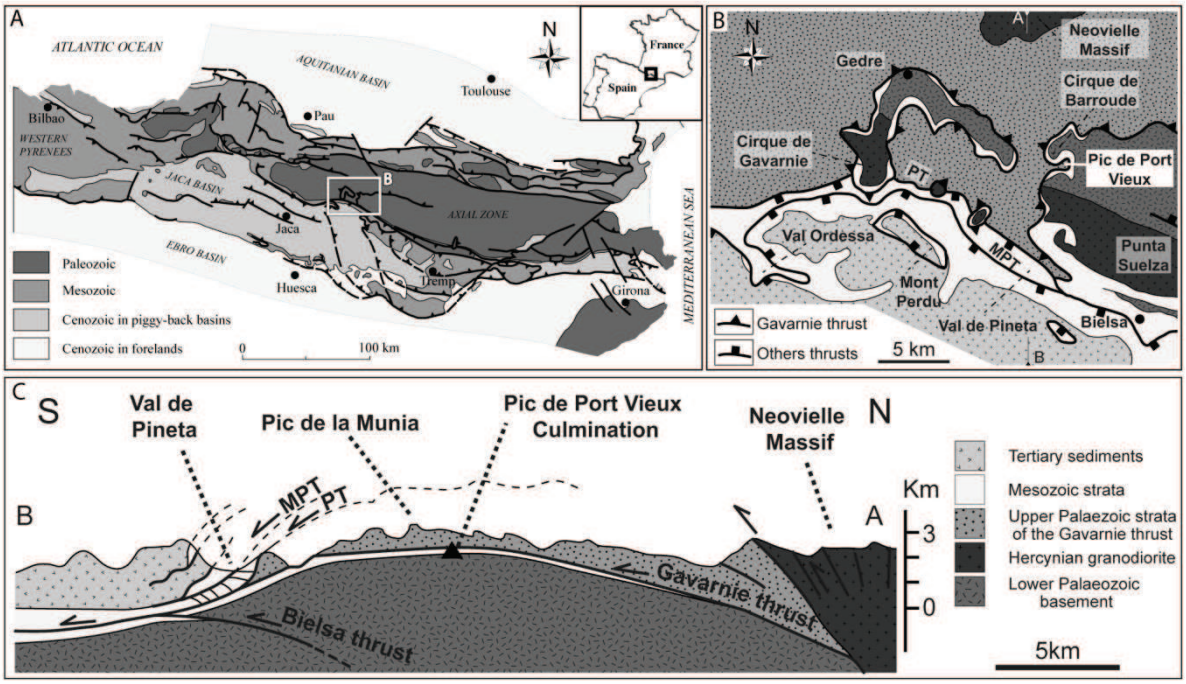


Figure III-5: (a) Structural map of the Pyrenees with the location of study area (modified from Teixell 2000). Geological map (b) and (c) cross section AB of the Gavarnie thrust sheet showing the location of the study area (Pic-de-Port-Vieux) modified from Grant (1992) and Jolivet et al. (2007). MPT: Monte Perdido thrust; PT: Pineta thrust.

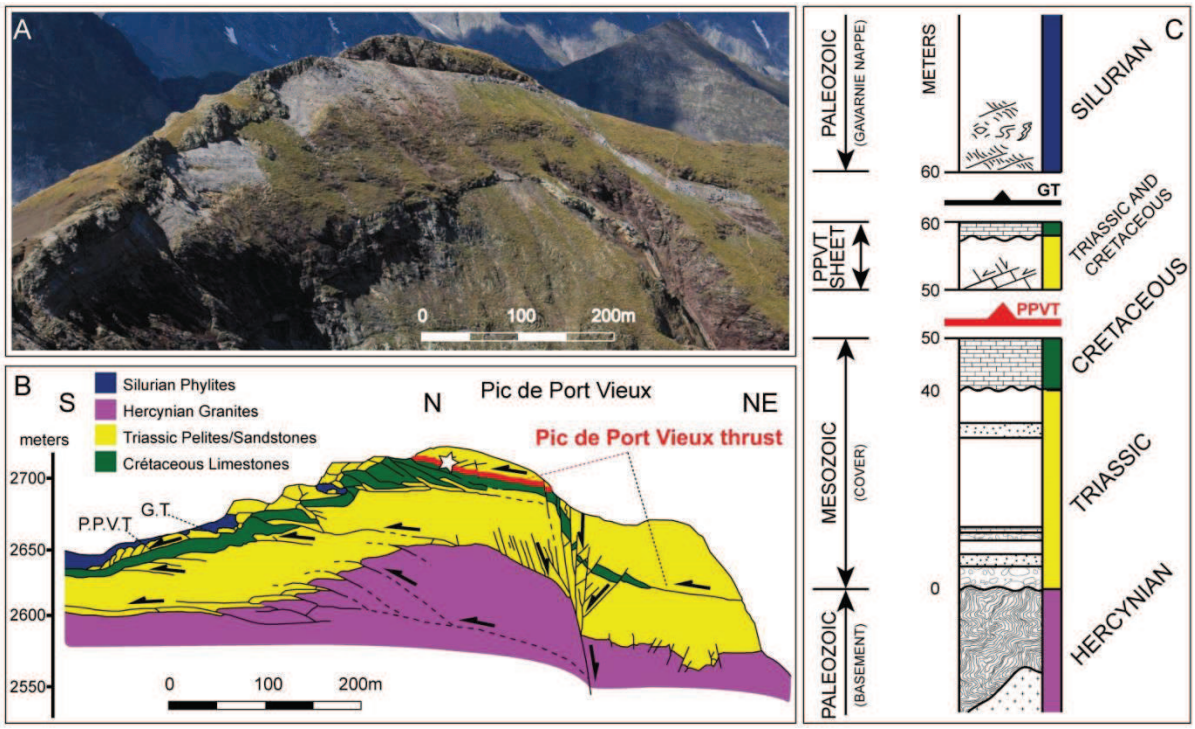


Figure III-6: (a) View of the Pic-de-Port-Vieux massif. (b) Pic-de-Port-Vieux thrust culmination showing the main study area, modified from Grant (1989). (c) Schematic stratigraphic log through the Pic-de-Port-Vieux culmination, modified from Grant (1990). GT: Gavarnie Thrust; PPVT: Pic-de-Port-Vieux Thrust.

The major structure in this area is the Gavarnie thrust (GT), involving a minimum southward displacement of 11.5 km (Grant, 1989) of Upper Paleozoic strata on Hercynian to Lower Paleozoic basement covered with Permo-Triassic and Upper Cretaceous strata (Figure III-5c). The Gavarnie thrust activity is dated from the Priabonian to Rupelian by stratigraphy in the South-Pyrenean foreland basin (Teixell, 1996) and to the Priabonian (36.5 ± 1.4 Ma) by ^{40}Ar-^{39}Ar isotopic dating on authigenic illite from the thrust fault zone (Rahl et al., 2011). The latter authors also report a Maastrichtian (circa 70 Ma) age but the Jaca basin stratigraphic organization make it difficult to relate this age to an early thrusting activity (i.e. the future Gavarnie thrust sheet area was tilting northward down to basinal depths at that time, e.g., Teixell, 1996). In the Pic-de-Port-Vieux culmination, a secondary thrust occurs in the footwall of the Gavarnie thrust: the Pic-de-Port-Vieux (PPV) thrust (Figure III-6). With a minimum southward displacement of 0.85 km (Grant, 1990), the PPV thrusting deformed, and is thus younger than, the Gavarnie thrust and emplaced Triassic pelites/sandstones above Upper Cretaceous dolomitic limestone (Figure III-6 and Figure III-7a).

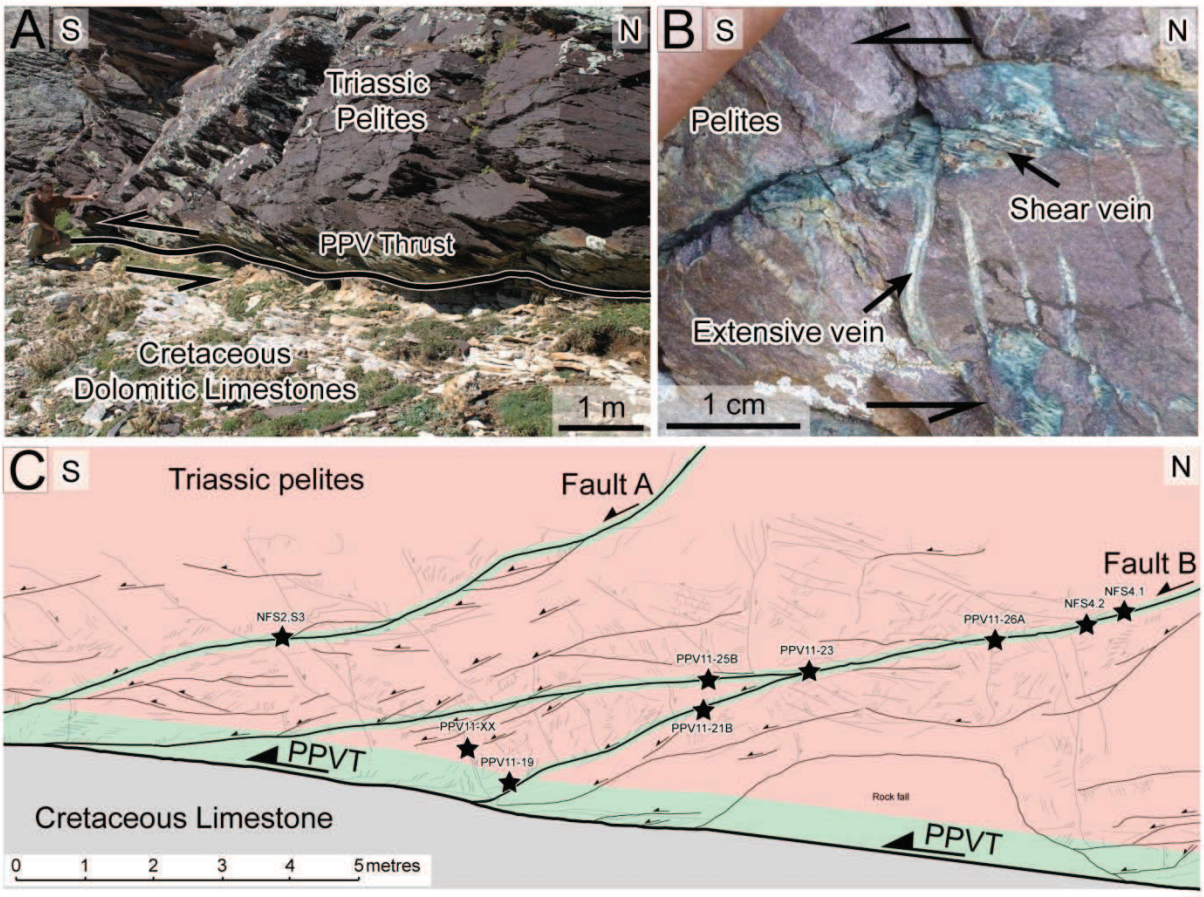


Figure III-7: (a) Pic-de-Port-Vieux outcrop showing hanging-wall Triassic pelites and footwall Cretaceous dolomitic limestone separated by the PPV thrust. (b) Outcrop view of shear and extension veins filled by quartz and chlorite in hanging wall Triassic pelites. (c) Detailed sketch of synthetic faults (faults A and B); others faults and veins are indicated in grey (modified from Grant, 1989). Stars: samples with oscillatory zoned chlorite, from Grant (1989) (NF) and from this study (PPV). Red and green colors correspond to red pelite and altered green pelite, respectively.

Structures and microstructures related to the PPV thrust emplacement have been extensively studied by Grant (1990, 1992). In the hanging-wall of the major thrust surface, a damage zone about 10 m-thick comprises four generations of extensional normal faults (Figure III-7c; see Grant, 1992 for details). The last generation corresponds to low-angle synthetic normal faults (Figure III-7c) related to the reactivation of the PPV thrust by spreading/gliding inducing shear and extension strain (Grant, 1992). During this tectonic episode, previously formed (pre-thrusting and syn-thrusting) high-angle faults were reactivated as conjugated normal faults. The formation of these normal faults records syn-kinematic fluid-rock interactions in chlorite ± quartz ± calcite extension veins and shear veins (Figure III-7b, Grant, 1992). Forty samples were collected, for most of them, in faults and veins in the hanging-wall of the PPV thrust. The stars in Figure III-7c indicate the positions of zoned chlorite crystals, systematically localized in the largest synthetic faults (labeled A and B in Figure III-7c).

3.3. Methodological procedures

3.3.1. Analytical techniques

Detailed investigation of textures, microstructures and related variations of chemistry in chlorite was conducted using optical microscopy and scanning electron microscope (SEM) coupled with energy dispersive spectrometer (EDS) analyses. Quantitative chemical analyses were performed by electron probe micro-analysis (EPMA).

SEM observations were performed with a JEOL JSM5600 microscope coupled with a FONDIS energy dispersive analyzer (EDS) at the Renatech network Femto laboratory (University of Franche-Comté). More detailed observations were made with a JEOL JSM 6400F at the Institut Carnot de Bourgogne (University of Bourgogne).

Quantitative chemical analyses of zoned chlorite minerals were performed using two JEOL 8200 EPMA at ISTE (University of Lausanne) and at the Institute of Geological Sciences (University of Bern). X-ray compositional maps were measured using wavelength dispersive spectrometers (WDS) and analytical conditions of 15 keV accelerating voltage, 100 nA speciment current, 300-450 ms dwell time and 1 µm spot size. Punctual analyses were acquired at the Institute of Geological Sciences (University of Bern), using common standards: albite (Si), phlogopite (K), ilmenite (Fe, Ti), orthoclase (Ca, Al), spinel (Mg), tephroite (Mn) and enstatite (Cr) with 15 keV accelerating voltage, 10 nA specimen current and 40 s dwell time.
Chemical analyses of unzoned chlorite crystals were performed using a CAMECA model SX100 electron microprobe equipped with five WDS at the University of Montpellier. The microprobe was

operated at 20 keV accelerating voltage, with a specimen current of 10 nA and a beam diameter of 3 µm. The used standards were albite (Na), Al_2O_3 (Al), Fe_2O_3 (Fe), forsterite (Mg), orthoclase (K), TiO_2 (Ti) and wollastonite (Si, Ca) (for the choice of the standards see Merlet and Bodinier, 1990).

In order to determine the speciation of iron in chlorite crystal, Fe K-edge XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) and XRF (X-ray Fluorescence) data were collected at the BM23 beam-line of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF; Grenoble, France) using the micro-focused experimental setup. The storage ring was operating in the 16-bunch mode with an average current of 75 mA. X-rays were generated using a bending magnet, and monochromatized with a double crystal fixed exit Si(111) monochromator. Micro-focusing KB mirrors were used to focus the beam down to 4 by 4 µm FWHM (Full Width Half Maximum). Data were collected in fluorescence mode using a Vortex silicon-drifted diode located at 85° of the incident X-ray beam. The samples were positioned perpendicular to the X-ray beam to minimize self-absorption (Pfalzer et al., 1999). µ-XRF maps were first recorded at 9 keV, with 10 µm spatial resolution and a dwell time of 0.5 s. Then, µ-XANES spectra were collected at the Fe *K*-edge for different locations of the XRF maps. Data normalization and pre-peak fits were performed with the XASMAP package, originally dedicated to the dispersive micro-XANES mapping applications (Muñoz et al., 2006, 2008). The Fe *K*-edges were fitted between 7108 and 7118 eV using three pseudo-Voigt functions, following the procedure of Muñoz et al., (2013). In order to derive the speciation of iron, pre-edge calibration was based on the following powdered standards: staurolite ($^{[IV]}Fe^{2+}$), siderite ($^{[VI]}Fe^{2+}$), andradite ($^{[VI]}Fe^{3+}$) and sanidine ($^{[IV]}Fe^{3+}$), according to Wilke et al., (2001). Chlorite crystals were oriented in the magic angle geometry to prevent polarization effects in the XANES and pre-edge regions (i.e. crystal orientation relative to the polarized X-ray beam), in agreement with Muñoz et al., (2013).

3.3.2. Data processing and thermometry calculation

X-ray images data were processed using the program XMAPTOOLS 1.6.5 (Lanari et al., 2014b). The allocation of each pixel to one mineral phase (e.g., chlorite or quartz) was done using all the elements analyzed by EPMA. Chlorite X-ray raw intensity of Si, Al, Ti, Fe, Mg, Mn, Ca, Na, Cr and K were converted into oxide wt-% compositions SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, FeO, MgO, MnO, CaO, Na_2O, Cr_2O_3 and K_2O using internal standards, i.e. transects of point analyses measured on the same area (de Andrade et al., 2006). Indeed, the reduction of acquisition time at 200 ms per pixel allows significant time saving in the map creation, but requires standardization with well localized spot analyses using a standard EPMA setup. The 'automatic median' approach available in XMAPTOOLS was used (Lanari et al., 2014b). The quality of the standardization was tested by comparing the composition of the internal standard and the composition of the corresponding pixel in the X-ray maps. Chlorite structural

formulas were then calculated for each pixel using the function available in XMAPTOOLS. This function allows calculating a structural formula on a 14 oxygen-basis by distributing elements on two tetrahedral (T1, T2) and three octahedral sites (M1, M2M3, M4) and assuming equipartition between Fe^{2+} and Mg^{2+} (constant $X_{Mg} = Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{2+})$ on M1, M2M3 and M4). The knowledge of the iron oxidation state ($XFe^{3+} = Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Fe^{2+})$) of chlorite is required to calculate the correct structural formula of chlorite without the hypothesis of $\sum Fe = Fe^{2+}$. It has been shown that incorporation of Fe^{3+} instead of Fe^{2+} may generate important changes of the calculated X_{Mg} and the amount of vacancy (□) in M1 (Vidal et al., 2005; Lacroix et al., 2012; Lanari et al., 2014a). End-member proportions of amesite, clinochlore, daphnite and sudoite were estimated from the abundance of Al, Mg, Fe^{2+} and □ in the M1 site respectively.

Maps of formation temperature can be calculated from the oxide wt-% maps using the different empirical and semi-empirical calibrations available in XMAPTOOLS (Lanari et al., 2014b). In this study, we used a calibration which allows the chlorite temperature calculation knowing XFe^{3+}. Among the two recent calibrations using XFe^{3+} adapted to low grade metamorphism context (Inoue et al., 2009 and Lanari et al., 2014a), we used the calibration Chl(1) from Lanari et al., (2014a) that was better constrained, in particular with an adjustment of the standard state thermodynamic properties of sudoite. The Lanari et al., (2014a) calibration is based on the following chlorite + quartz + water equilibrium:

2 clinochlore + 3 sudoite = 4 amesite + 4 H_2O + 7 quartz **(III-1)**

Ideal activities of amesite, clinochlore and sudoite are calculated using a site mixing model for chlorite end-members and $a_{H2O} = 1$ (Lanari et al., 2014a), which allows the determination of *ln(K)* using the following equation:

$$\mathbf{ln(K) = ln(a^4_{ames} / a^2_{clin} a^3_{sud})} \qquad \mathbf{(III\text{-}2)}$$

Chlorite temperatures are then calculated using:

$$\mathbf{T_{chlorite}\,(°C) = 172341 / (-Rln(K) + 315.149) - 273.15} \qquad \mathbf{(III\text{-}3)}$$

An average temperature was calculated from quadrat samples of 20*20 µm (corresponding to 400 pixels) using a Monte Carlo technique (1,000 permutations for each pixel corresponding to 400,000 calculations) to simulate the uncertainty of 5% on the XFe^{3+} determined by µ-XANES measurements. The center of the quadrat location was superimposed to the XANES-related point.

According to the number of data and the small heterogeneities of the sample, a 1 sigma standard deviation appears significant and was calculated for each quadrat.

3.4. Results

3.4.1 Host rock

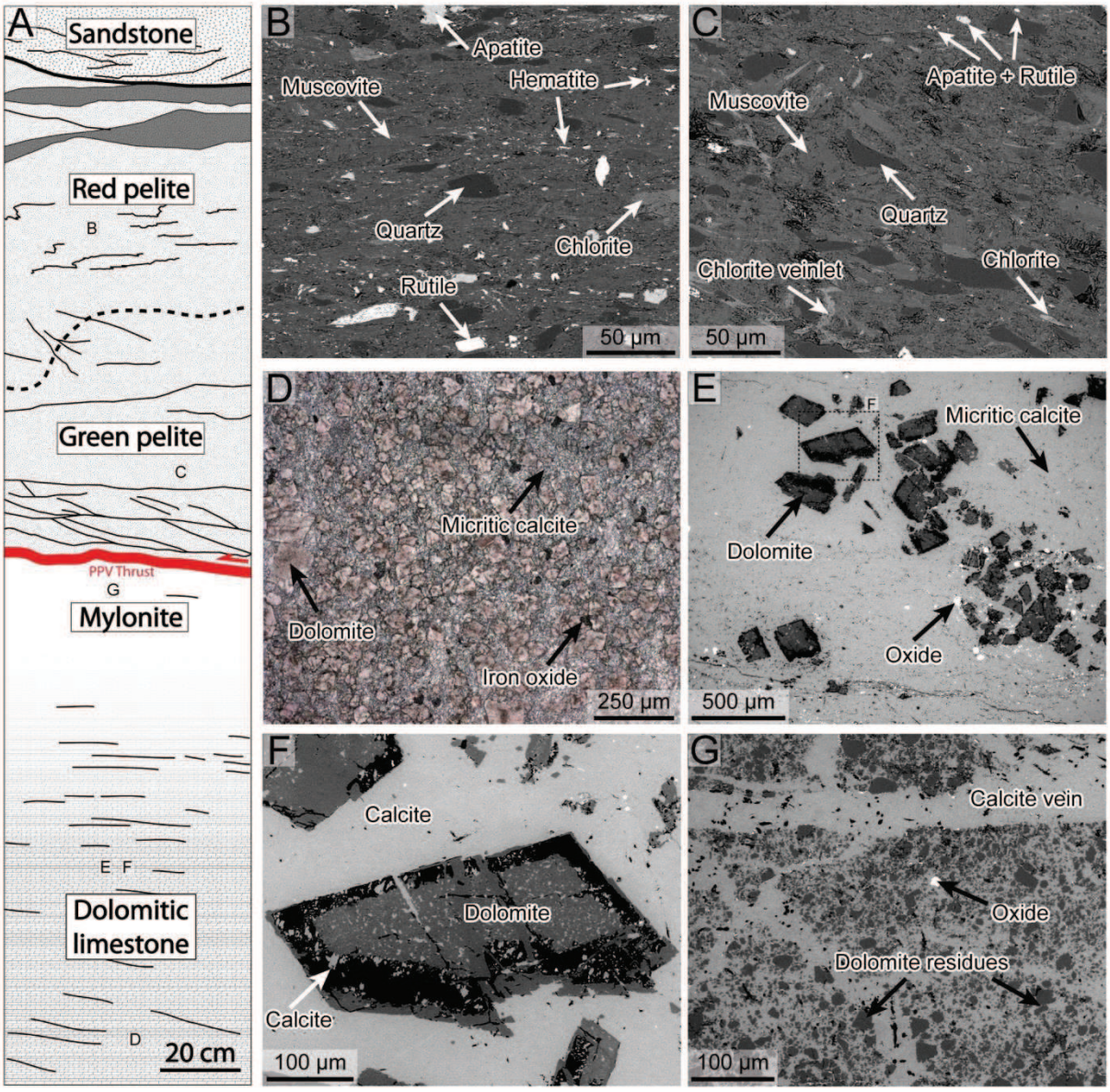


Figure III-8: (a) Schematic diagram of the structural organization of the studied fault zone outcrop. (b) SEM image of pelite showing quartz, muscovite, chlorite, hematite, rutile and apatite minerals; PPV12-06B sample. (c) SEM image of green pelite with almost the same mineralogy as B except for missing hematite; PPV12-05 sample. (d) Optical microscopic image from dolomitic limestone showing euhedral dolomite in micritic calcite matrix; PPV11-01 sample. (e) SEM image of euhedral dolomite and iron oxides in micritic calcite. (f) Zoom from (e) on a dolomite crystal partially dissolved in calcite matrix. Newly formed calcite precipitated inside dolomitic cracks and dissolution ghosts (in black). (g) SEM image of a fractured and microveined dolomitic limestone sampled closed to thrust in the footwall.

The Pic-de-Port-Vieux thrust fault zone comprises pelites in the hanging-wall and dolomitic limestone in the footwall (Figure III-8a). Pelite is constituted by phyllosilicates (mainly illite-muscovite, but also chlorite), quartz, and dispersed grains of hematite, apatite, and rutile (Figure III-8b); rare calcite is detected. Near the major thrust surface and along synthetic faults, the red pelite turns to a greenish color. The green pelite is characterized by the absence of hematite (Figure III-8c). Illite-muscovite is still abundant. Matrix quartz displays an elongated morphology with long axis parallel to schistosity. Chlorite crystallized commonly along extension veinlets and shear veinlets (Figure III-8c). In the footwall, the dolomitic limestone is composed of euhedral dolomite crystals in a microcrystalline calcite matrix with rare iron oxides (Figure III-8d). Approaching the thrust surface, dolomitic limestone is progressively mylonitized (Figure III-8a). Dolomite is progressively dissolved (Figure III-8e and Figure III-8g) and secondary calcite precipitated in dolomitic ghosts and cracks (Figure III-8f). Within the mylonite, dolomite occurs only as anhedral remains in calcite.

3.4.2. Chlorite description

Two types of chlorite minerals crystallized in the Pic-de-Port-Vieux veins related to synthetic fault activity. Figure III-9a, b shows a syntaxial extension vein filled by quartz + chlorite ± calcite. In these veins, chlorite crystals are preferentially developed along the vein-host rock interface and quartz crystals occur as elongated crystal with axis perpendicular to the vein boundaries. These textural observations suggest that chlorite nucleated first in contact to the host-pelite and grew toward the center of the vein with a growth direction parallel to the schistosity planes. When a vein crosses pelite and silt alternating layers, chlorite is preferentially present along the pelitic layers (Figure III-9a, b). In these extension veins, quartz shows parallel inclusion bands (dust or secondary minerals inclusions parallel to the vein wall) and serrated grain boundaries (called “radiator structure” within Bons et al., 2012) indicating a crack-seal mechanisms of vein formation (Ramsay, 1980). The second type of vein corresponds to shear vein filled by quartz, chlorite and locally calcite (Figure III-9c, d). The quartz exhibits blocky crystals without any preferential orientation. Moreover, chlorite occurs sometime in these shear veins as pseudo-uniaxial plates arranged in rosette-shaped aggregates. These structures suggest that chlorite is followed by quartz during precipitation of these minerals in open fractures. These two vein types are cogenetic and in accordance with the orientation of the principal axes of the local field stress (Figure III-9e).

SEM images show that rosette chlorite from shear veins displays oscillatory zoning pattern (Figure III-10a) while chlorite from extension veins is homogenous. The rosette-like morphology of chlorite can be seen on Figure III-10b, c. Both images show that the rosettes correspond to the aggregation of individual platelet crystals composed of stacks of layers 20-50 µm thick and 100-200

µm long. This morphology suggests that chlorite grew in an open space and that quartz crystallization postdates chlorite growth as discussed above. However, the contacts between quartz and chlorite grains are devoid of any corrosion texture (Figure III-10a, c).

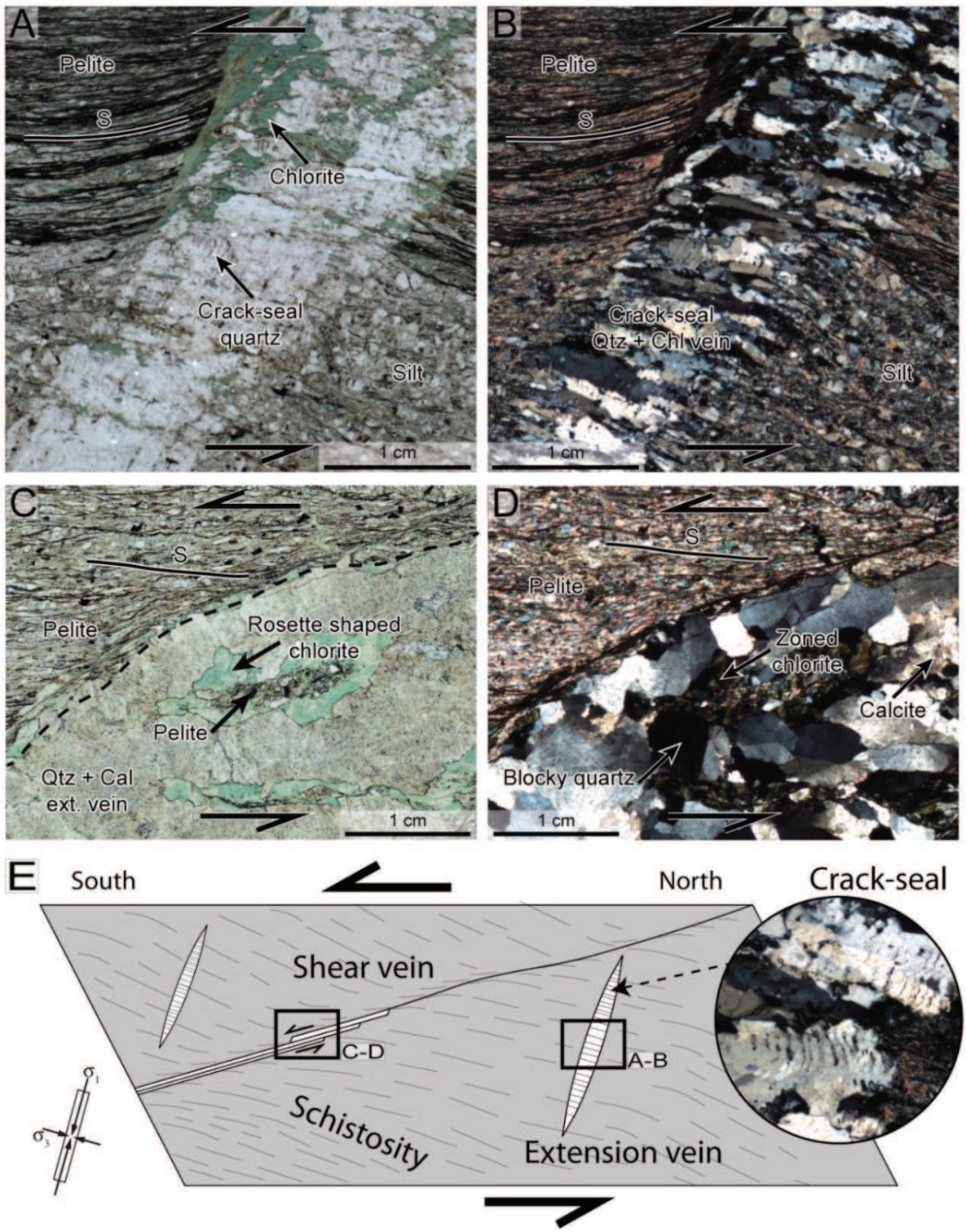


Figure III-9: Microscopic observation of thin sections from the studied fault zone. (a-b) quartz + chlorite ± calcite extension crack-seal syntaxial vein showing chlorite nucleation in contact with host-pelite preferentially to silt; in PPL and XPL respectively from sample PPV11-11B. (c-d) shear vein showing blocky quartz ± calcite crystal textures and rosette shaped zoned chlorite; in PPL and XPL respectively from sample PPV11-25B. (e) Representative sketch of veins cogenetic to synthetic fault. In extension veins, quartz crack-seal appears parallel to the vein wall. Key: S: schistosity plane; PPL: plane polarized light; XPL: cross polarized light.

Within a single vein, all chlorite aggregates exhibit similar zoning patterns with the same number of contrasted layers. However, the thickness of the layers can vary from one rosette to another (Figure III-10a). At higher magnifications, the zonation appears complex with heterogeneous contrasts at the micrometric scale (Figure III-10d). The contrast distribution appears as stair steps in section, seeming to follow the growth development of the chlorite crystals (layer by layer or by spiral growth) but with preferential growth directions perpendicular to c* (F face is (001)) (Figure III-10e).

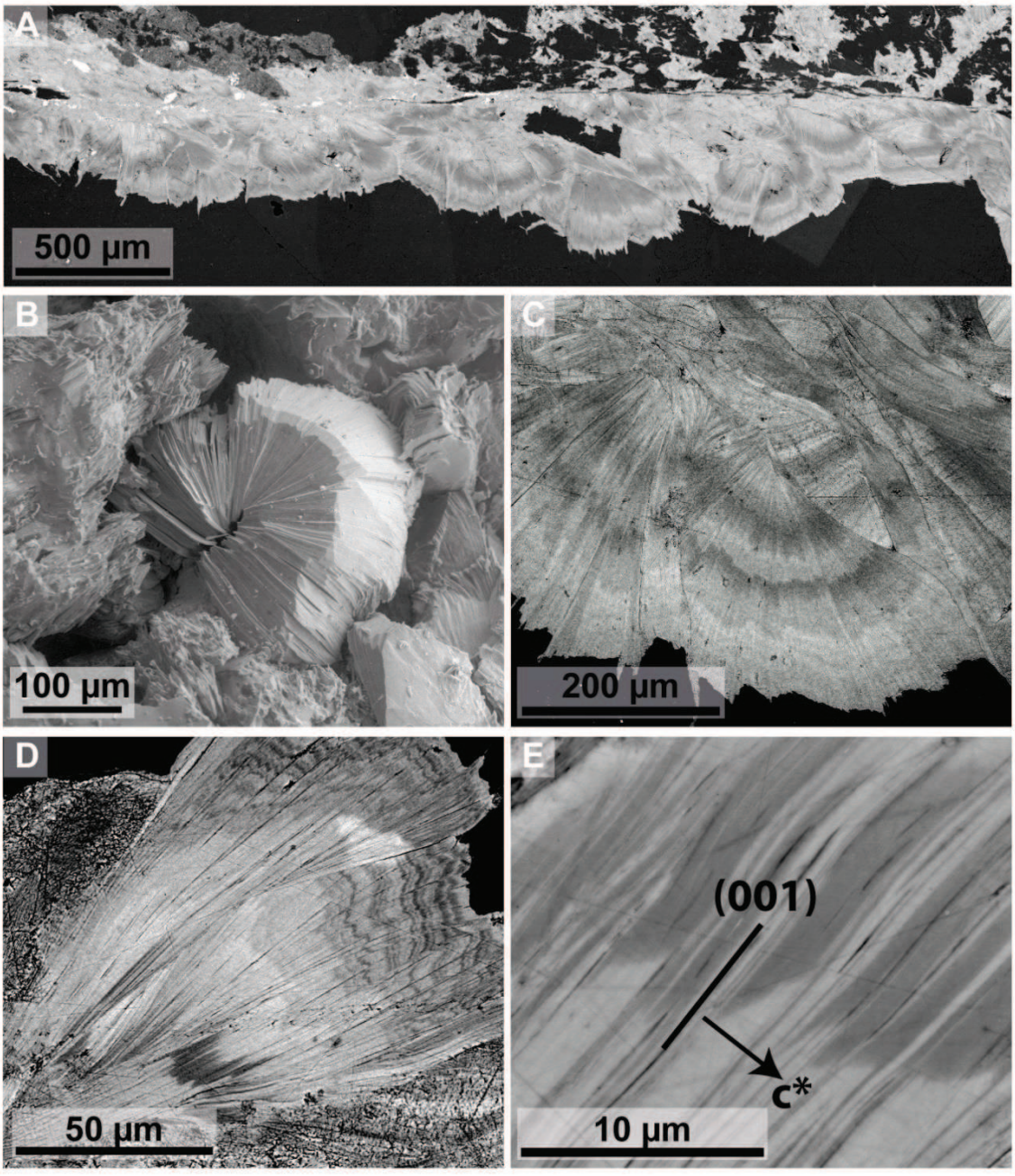


Figure III-10: (a) SEM images of oscillatory zoning pattern chlorite crystals from sample PPV11-XX. The rosette like morphology of the chlorite aggregates is imaged (b) in 3D on PPV11-16 sample and (c) in thin section on sample PPV11-19. (d) Contrasted layers can have different thickness from one rosette to another and zonation can be complex as imaged in sample PPV11-25B. (e) At a higher magnification, the contrast distribution seems to follow the growth development of the chlorite crystals but with preferential growth directions as highlighted in sample PPV11-25B.

3.4.3. Chlorite chemistry

Two X-ray images were performed on aggregates of oscillatory zoned chlorite from a shear vein using EPMA (maps A and B, Figure III-11). Five zones are distinguishable in the two aggregates. Zone 1 is located in the core of the aggregate and zone 5 in the external rim (Figure III-11b). Backscatering oscillatory contrasts are caused by FeO and MgO content variation (Figure III-11c, d). FeO and MgO contents display strong opposite behaviors with absolute variations up to 7 wt-%. FeO ranges from 16 to 23 wt-% and MgO from 21 to 13 wt-%. SiO_2 and Al_2O_3 contents show smaller variations (less than 2 wt-%). SiO_2 ranges from 25 to 27 wt-% and Al_2O_3 from 22 to 24 wt-% (Figure III-11e, f). There is a slight increase of Al_2O_3 from zone 1 (core) to zone 4, whereas the external rim (zone 5), like zone 1, displays lower Al_2O_3. SiO_2 content is almost constant in all zones, except in zone 2 where it is about 2 wt-% higher. X-ray image from chlorite extension veins was not performed due to the chemical homogeneity of these minerals.

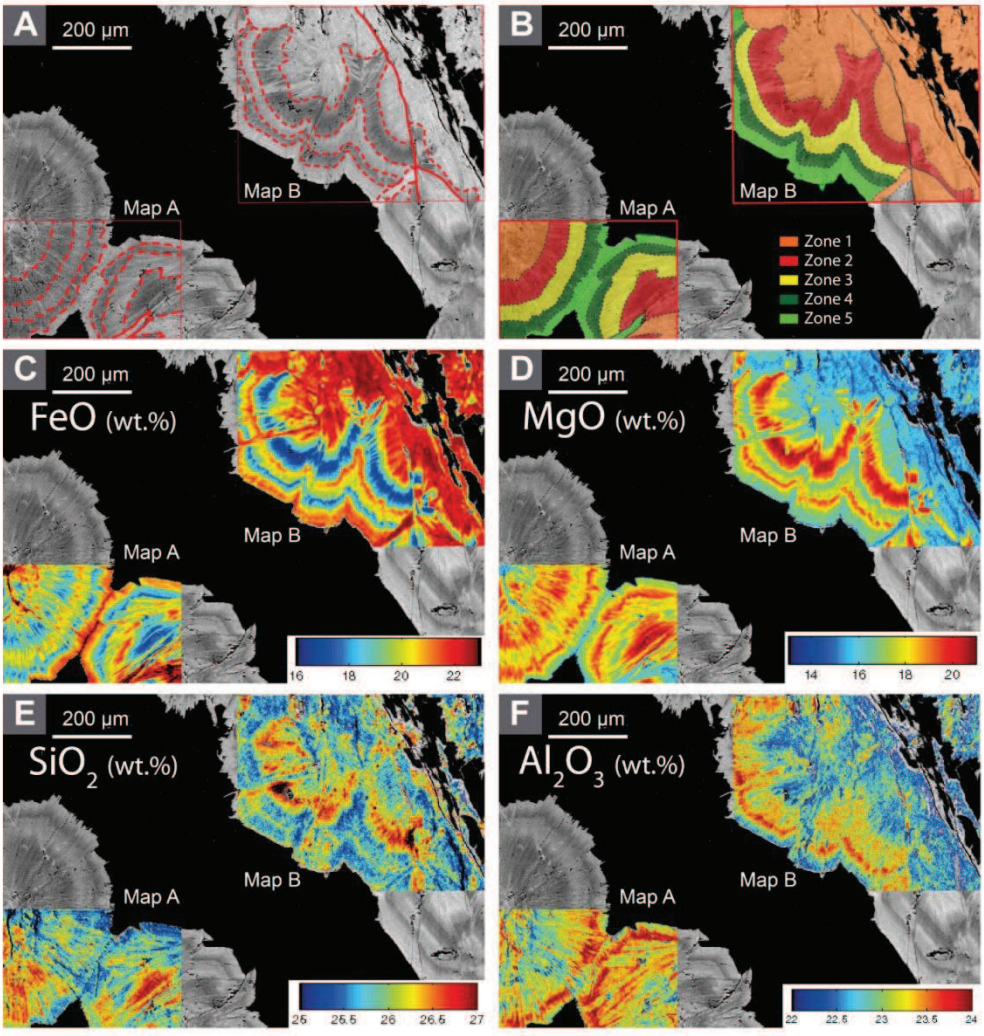


Figure III-11: Microprobe X-Ray (WDS) images from sample PPV11-XX. Values of each box are reported table 1. (a) SEM-BSE image of the analyzed area (b) Zone 1 to 5 defined from (a) based on electronic contrast. (c) FeO in wt-%. (d) MgO in wt-%. (e) SiO_2 in wt-%. (f) Al_2O_3 in wt-%.

Based on both µ-XRF and EPMA chemical maps, µ-XANES measurements were performed in five spots along a radius of zoned chlorite mineral that vas previously analyzed (Figure III-12a) after verification of the chemical zoning with Fe-Kα µ-XRF method. Normalized spectra are displayed in Figure III-12b. Spectral signatures are typical of clinochlore (e.g., Muñoz et al., 2013). Their similar shape suggests that similar crystal orientations are considered for these measurements. However the Xan1 spectrum shows a slightly different shape suggesting a small change in orientation, mostly because it is located in the center of the concentric crystal. According to the work of Muñoz et al., (2013), this shape might lead to a slight over-estimation of the XFe^{3+} (i.e. $Fe^{3+}/\sum Fe$) from the pre-edge data reduction. But according to the same authors, this over-estimation should not exceed 0.07, which is in the same range of the typical accuracy of the method (± 0.05).

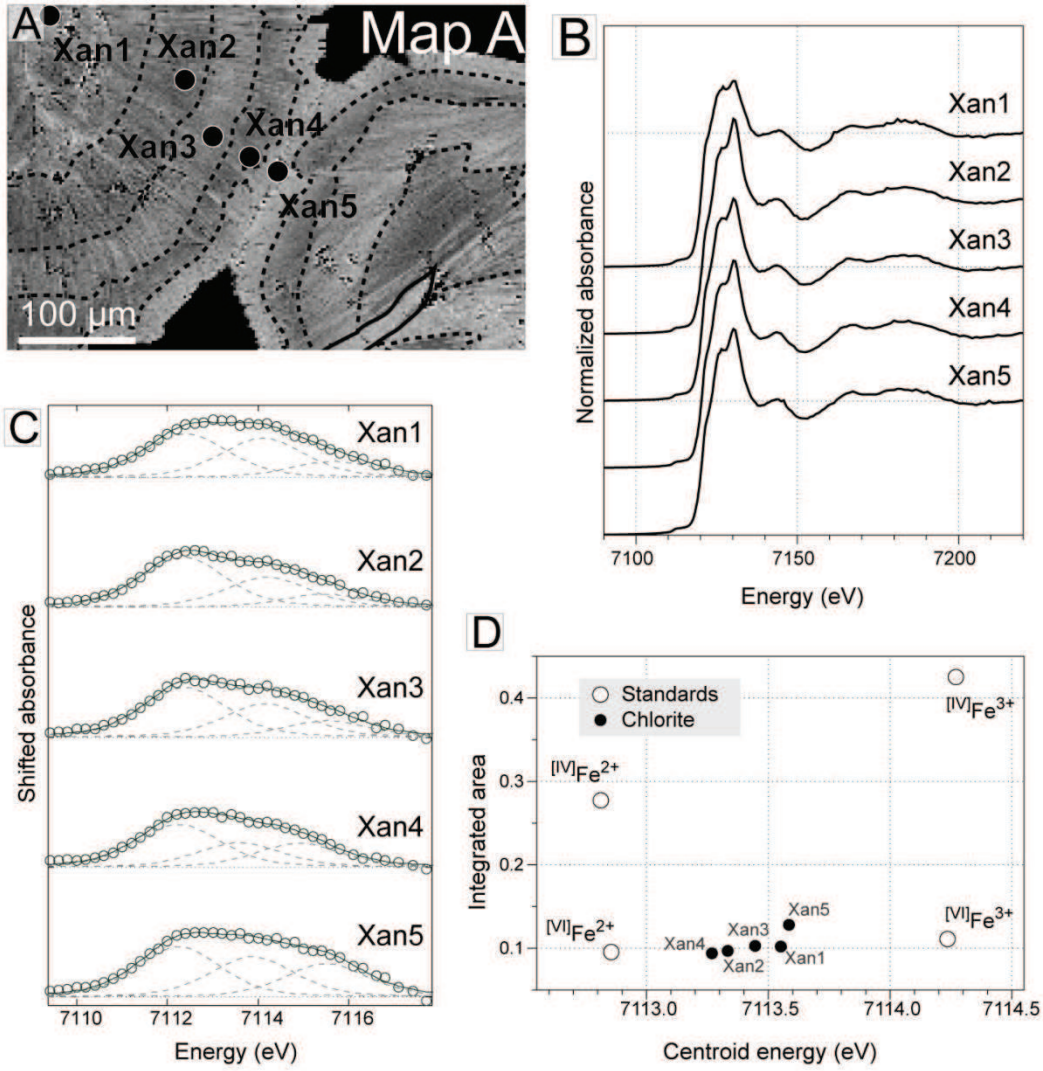


Figure III-12: (a) Scheme of the mapped area showing growth bands in clinochlore concentric crystal (sample PPV11-XX MapA), and the locations of µ-XANES measurements; (b) corresponding normalized XANES spectra; (c) baseline-subtracted pre-edge peaks (white circles), best fits (solid lines) and peaks used for deconvolution (dashed lines); (d) integrated area versus centroid position variogram showing the positions of standards together with the data from clinochlore crystal. Values are reported Table 1 and converted in XFe^{3+} based on the calibration curve of Wilke et al. (2001).

Figure III-12c shows the baseline-subtracted pre-edge peaks (white circles), together with their best fits (solid lines) and pseudo-voigt peaks used for deconvolution (dotted lines). Results in terms of integrated area and centroid energy positions are displayed in the variogram of Figure III-12d. The accuracy of the centroid value is ± 0.05 eV (Muñoz et al., 2013). This variogram also shows reference values obtained for the standard compounds (white circles) used for the calibration of the data (see Wilke et al., 2001 for details). Results obtained for the different locations along the radius of the crystal all plot in between the two octahedral Fe^{2+}–Fe^{3+} end-members, in agreement with the structure of clinochlore crystals (i.e. Fe located in octahedral sites). The conversion into XFe^{3+} show periodic variations ranging from 23 to 44% (± 5%). In addition to the integrated area and the centroid position values, Table 1 shows the XFe^{3+} values obtained from XANES normalization.

Spot	Integrated area	Centroid energy (eV)	XFe^{3+}
Xan1	0.1021	7113.55 ± 0.05	42 (7)
Xan2	0.0969	7113.33 ± 0.05	27 (5)
Xan3	0.1029	7113.45 ± 0.05	34 (5)
Xan4	0.0940	7113.27 ± 0.05	23 (5)
Xan5	0.1281	7113.59 ± 0.05	44 (5)

Table III-1 : Results from XANES and pre-edge spot analyses, showing the integrated area and centroid position of pre-edge peaks and XFe^{3+} values (in %) obtained from XANES normalization.

Assuming that each zone has homogeneous iron state oxidation, µ-XANES measurements (Table III-1) coupling with quantitative oxide wt-% composition maps (Figure III-11) were used to calculate structural formulas for each pixel of chlorite (from a shear vein) using *Chl-StructForm.m* function of XMAPTOOLS (Lanari et al., 2014b). XFe^{3+} values from chlorite Map A are assumed to be the same as for Map B. In each zone from chlorite maps A and B, representative structural formulas were given in Table III-2 and plotted in Figure III-13. The average composition in map A are:

$[Si_{2.58}Al_{1.42}O_{10}](Al_{1.33}Fe^{2+}_{1.04}Fe^{3+}_{0.68}Mg_{2.64}\square_{0.29})(OH)_8$ in zone 1,
$[Si_{2.63}Al_{1.37}O_{10}](Al_{1.35}Fe^{2+}_{1.13}Fe^{3+}_{0.38}Mg_{2.95}\square_{0.18})(OH)_8$ in zone 2,
$[Si_{2.60}Al_{1.40}O_{10}](Al_{1.37}Fe^{2+}_{1.14}Fe^{3+}_{0.53}Mg_{2.69}\square_{0.25})(OH)_8$ in zone 3,
$[Si_{2.62}Al_{1.38}O_{10}](Al_{1.42}Fe^{2+}_{1.19}Fe^{3+}_{0.32}Mg_{2.87}\square_{0.18})(OH)_8$ in zone 4,
$[Si_{2.59}Al_{1.41}O_{10}](Al_{1.37}Fe^{2+}_{1.04}Fe^{3+}_{0.74}Mg_{2.48}\square_{0.35})(OH)_8$ in zone 5.

	MapA					MapB					Un-
Zones	1A	2A	3A	4A	5A	1B	2B	3B	4B	5B	zoned
SiO_2	25.17 (49)	26.11 (36)	25.74 (33)	25.98 (43)	25.53 (44)	25.76 (33)	26.39 (37)	25.75 (34)	25.85 (39)	25.55 (33)	26.57 (71)
TiO_2	0.01 (0)	0.01 (0)	0.01 (0)	0.01 (0)	0.01 (0)	0.02 (0)	0.01 (0)	0.02 (0)	0.01 (1)	0.02 (0)	0.03 (8)
Al_2O_3	22.76 (52)	22.93 (29)	23.25 (32)	23.65 (56)	23.16 (46)	22.91 (42)	23.00 (41)	23.17 (39)	23.55 (43)	23.05 (41)	22.91 (66)
FeO	20.98 (88)	18.43 (76)	20.43 (62)	18.39 (91)	21.94 (81)	21.92 (42)	17.59 (48)	20.47 (45)	18.70 (77)	21.48 (42)	24.27 (176)
MgO	17.27 (76)	19.64 (63)	17.86 (54)	19.09 (75)	16.41 (65)	16.36 (43)	19.83 (54)	17.44 (45)	18.83 (70)	16.58 (42)	14.54 (136)
MnO	0.09 (3)	0.09 (3)	0.09 (3)	0.09 (3)	0.08 (3)	0.10 (2)	0.11 (2)	0.11 (2)	0.11 (2)	0.11 (2)	0.05 (5)
CaO	0.02 (1)	0.01 (0)	0.01 (0)	0.01 (0)	0.01 (0)	0.01 (0)	0.01 (0)	0.01 (0)	0.01 (0)	0.01 (0)	0.03 (4)
Na_2O	0.02 (0)	0.02 (0)	0.02 (0)	0.02 (0)	0.02 (0)	0.03 (1)	0.03 (1)	0.03 (1)	0.03 (1)	0.03 (1)	0.00 (2)
Cr_2O_3	0.05 (2)	0.05 (2)	0.05 (2)	0.05 (2)	0.04 (2)	0.05 (1)	0.05 (1)	0.05 (1)	0.05 (1)	0.05 (1)	
K_2O	0.01 (0)	0.01 (0)	0.01 (0)	0.01 (0)	0.01 (0)	0.01 (0)	0.01 (0)	0.01 (0)	0.01 (0)	0.01 (0)	0.03 (14)
Σ	86.37 (116)	87.29 (54)	87.47 (53)	87.30 (131)	87.23 (96)	87.17 (76)	87.02 (74)	87.04 (73)	87.15 (72)	86.87 (70)	82.20 (112)
Si	2.58 (3)	2.63 (2)	2.60 (3)	2.62 (3)	2.59 (3)	2.62 (3)	2.65 (3)	2.62 (3)	2.61 (3)	2.60 (3)	
Al^{IV}	1.42 (3)	1.37 (2)	1.40 (3)	1.38 (4)	1.41 (3)	1.38 (3)	1.35 (3)	1.38 (3)	1.39 (3)	1.40 (3)	
Al^{VI}	1.33 (4)	1.35 (3)	1.37 (3)	1.42 (5)	1.37 (4)	1.37 (3)	1.38 (4)	1.39 (3)	1.42 (4)	1.37 (3)	
Fe^{2+}	1.04 (5)	1.13 (5)	1.14 (4)	1.19 (6)	1.04 (4)	1.08 (2)	1.08 (3)	1.15 (3)	1.22 (5)	1.02 (2)	
Fe^{3+}	0.68 (3)	0.38 (2)	0.53 (2)	0.32 (2)	0.74 (3)	0.70 (1)	0.36 (1)	0.53 (1)	0.33 (1)	0.72 (2)	
Mg	2.64 (10)	2.95 (8)	2.69 (8)	2.87 (10)	2.48 (10)	2.48 (6)	2.97 (7)	2.64 (6)	2.84 (9)	2.52 (6)	
Fe^{3+}/Fe_{Tot}	**0.42**	**0.27**	**0.34**	**0.23**	**0.44**	**0.42**	**0.27**	**0.34**	**0.23**	**0.44**	
Al M1 = Xame	0.43 (3)	0.38 (2)	0.40 (3)	0.39 (3)	0.41 (3)	0.39 (3)	0.35 (3)	0.39 (3)	0.39 (3)	0.40 (3)	
Mg M1 = Xclin	0.20 (2)	0.32 (2)	0.24 (2)	0.31 (2)	0.17 (2)	0.19 (1)	0.33 (2)	0.24 (2)	0.30 (2)	0.18 (1)	
Fe M1 = Xdap	0.08 (1)	0.12 (0)	0.10 (0)	0.13 (1)	0.07 (1)	0.08 (1)	0.12 (1)	0.10 (1)	0.13 (1)	0.07 (1)	
Vac = Xsud	0.29 (3)	0.18 (2)	0.25 (2)	0.18 (3)	0.35 (3)	0.34 (2)	0.19 (3)	0.27 (2)	0.18 (3)	0.34 (2)	
X_{Mg}	0.72 (2)	0.72 (1)	0.70 (1)	0.71 (2)	0.70 (2)	0.70 (1)	0.73 (1)	0.70 (1)	0.70 (2)	0.71 (1)	
T (°C)	341 (26)	396 (29)	351 (22)	405 (56)	312 (21)	302 (18)	370 (36)	336 (24)	406 (41)	310 (19)	

*Table III-2: Chlorite structural formulas from sample PPV11-XX maps A and B. Unzoned chlorite medians and standard deviation oxides %wt were added for comparison. $X_{MG} = Mg^{2+}/(Fe^{2+}+Mg^{2+})$. Oxides in wt-%, atoms in a.p.f.u. Each data represent the average and standard deviation of 400 points corresponding to 20*20 µm2 in the map. XFe^{3+} standard deviation induce small variations in the structural formulas; they have not been reported in this table. Calculated with Monte-Carlo simulation points are reported on Figure I-13; Figure I-15.*

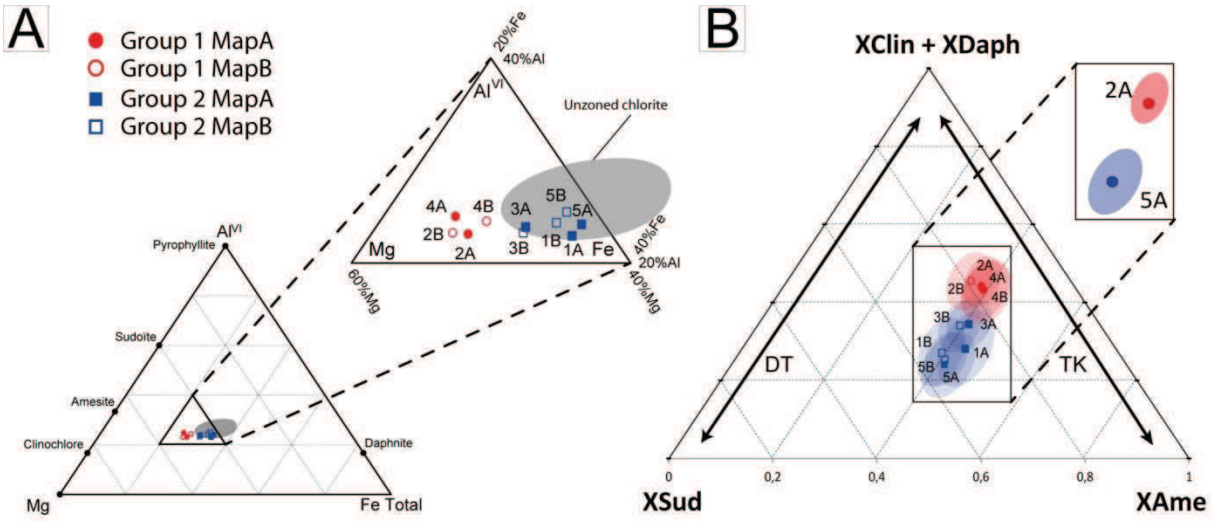


Figure III-13: Plot of the chlorite compositions from boxes samples in (a) chemical elements of the octahedron; (b) Amesite-(clinochlore + daphnite)-sudoite end-member ternary diagram including iron state oxidation data. TK = Tschermak substitution; DT = Ditrioctahedral substitution.

Two groups can be distinguished from these results. The first group includes structural formulas from zones 1, 3 and 5; they correspond to Fe-rich chlorite (Figure III-13a). Their compositions are closed to the unzoned chlorite (homogenous, without chemical variation) from synkinematic extension veins and correspond to 40% of clinochlore+daphnite, 40% of amesite and 20% of sudoite (Figure III-13b). The second group is enriched in Mg and corresponds to the analyses of the zones 2 and 4 (Figure III-13a). Their compositions are out of the field of unzoned chlorite and correspond to 20-30% of clinochlore+daphnite, 40% of amesite and 30-40% of sudoite (Figure III-13b). The differences between the two chlorite groups are the Mg-∑Fe substitution in octahedron (Figure III-13a) and also a di-trioctahedral substitution (Figure III-13b). No Tschermak substitution has to be invoked to explain the chemical variations.

Chlorite structural formulas are calculated from each pixel of the analyzed area, allow building of Fe^{2+}, Fe^{3+} maps (Figure III-14a, b). In zones 1 and 5, Fe^{2+} content is equal to 1 a.p.f.u. while it reaches 1.1 to 1.2 in zones 2, 3 and 4. Fe^{3+} is equal to 0.8 a.p.f.u. in zones 1 and 5; 0.7 a.p.f.u. in zone 3 and 0.6 a.p.f.u. in zones 2 and 4. Fe^{2+} content shows small variations probably due to edge effect (the XFe^{3+} between two successive zones probably gradually changing), it may be considered constant throughout the crystallization. In contrast, Fe^{3+} content displays strong variations. These results highlight an iron redox change during crystal growth, with a cyclic alternation between more ferrous and more ferric chlorite layers.

In order to test whether the FM substitution is at the origin of the zonation between Fe-rich and Mg-rich layers, an $X_{Mg}=Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{2+})$ map has been produced (Figure III-14c). In agreement

with structural formulas (Table III-2), X_{Mg} map (Figure III-14c) does show significant variation. X_{Mg} is constant around 0.72 ± 0.03.

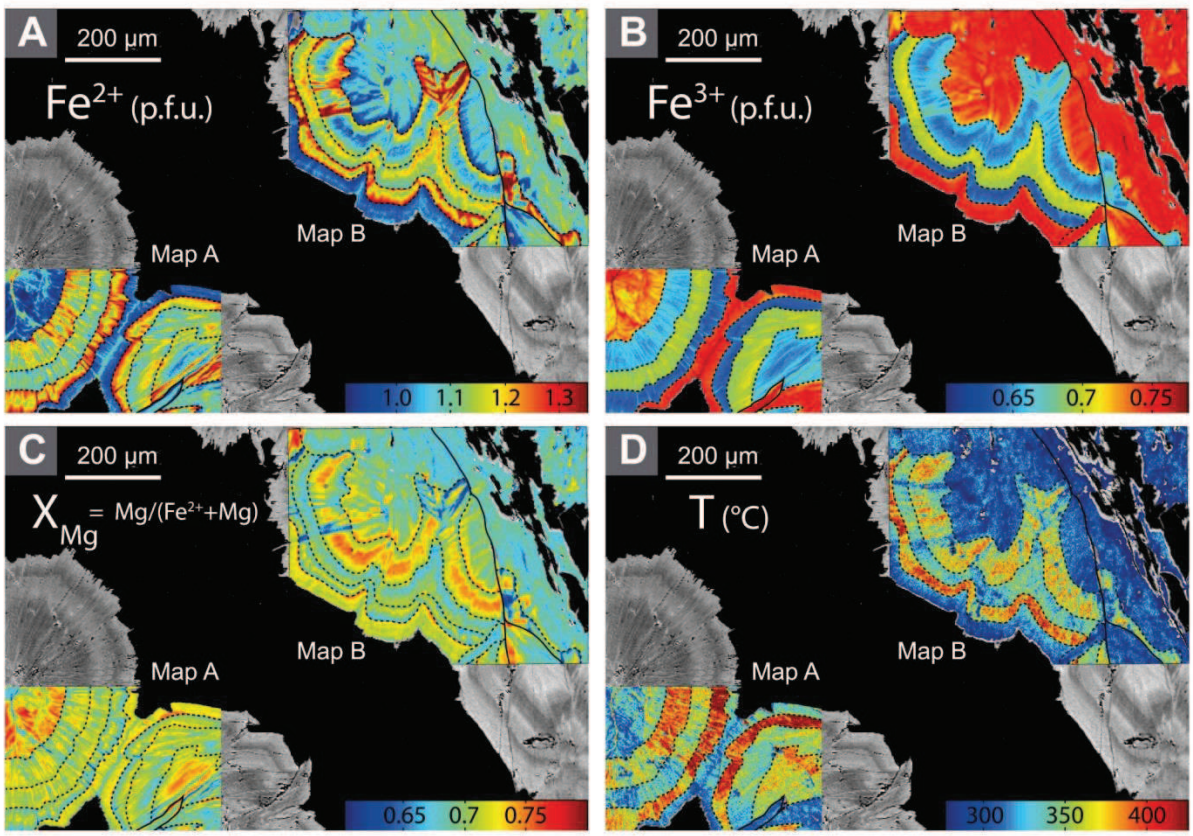


Figure III-14: Microprobe X-Ray images from sample PPV11-XX with Fe^{3+}/Fe_{Tot} specific for each chlorite band. Representative values of each zone are reported Table III-1. (a) Fe^{2+} in a.p.f.u.. (b) Fe^{3+} in a.p.f.u.. (c) X_{MG} = $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{2+})$ ratio. (d) Temperature map from Lanari et al. (2014a) model calculation.

3.4.4. Temperature map

Temperature map (Figure III-14d) is derived using the Eq. (3), which is the thermometer Chl(1) from Lanari et al., (2014a) in XMAPTOOLS using the XFe^{3+} measurements for each zone (Table III-1). In both maps A and B, average temperatures with associated uncertainty were estimated and are reported in Table III-2. For both aggregates, temperatures were estimated at 307°C ± 19°C to 347°C ± 27°C in zone 1, followed by 370°C ± 36°C to 396°C ± 29°C in zone 2, 338°C ± 24°C to 354°C ± 23°C in zone 3, 402°C ± 49°C to 405°C ± 41°C in zone 4 and 316°C ± 20°C to 320°C ± 22°C in zone 5. Chlorite crystals A and B display the same temperature evolution: they show a series of warming and cooling cycles during crystallization. The temperature oscillation (up to 100°C range) is correlated to the chemical zonation: Mg-rich layers correspond to hot areas while Fe-rich layers correspond to cold ones.

3.5. Discussion

Chlorite chemical zoning described above is characterized by Fe-Mg chemical variations and increase in Fe^{3+} in the Fe-rich layers. These chemical changes may reflect changes of local equilibrium conditions experienced during PPV thrust activity. Several parameters such as pressure (P), temperature (T), oxygen fugacity (f_{O2}), water activity (a_{H2O}), redox conditions (XFe^{3+}) and bulk system composition (including bulk-rock and fluid compositions) could be invoked to explain the zoning. In the section below, we discuss the effect of those parameters on the chlorite compositions in order to discriminate which can have played a critical role during the growth of these aggregates.

3.5.1. Significance of chemical and temperature oscillations registered by PPV thrust chlorite aggregates

Chlorite chemistry can be a very good indicator of temperature of crystallization (e.g., Cathelineau and Nieva, 1985; Cathelineau 1988; de Caritat et al., 1993; Vidal et al., 2001, 2005, 2006; Inoue et al., 2009; Bourdelle et al., 2013; Lanari et al., 2014a). In this study, the calibration *Chl(1)* of Lanari et al., (2014a) is used to calculate the formation temperature of chlorite for a known XFe^{3+} content (obtained by µ-XANES). Temperature oscillations between ~310°C and ~400°C) are found in correlation to chemical variations for the two studied chlorite aggregates. The core of the chlorite aggregates (zone 1) and the last rim (zone 5) with low Mg and high Fe^{3+} chemical composition recorded the lowest temperatures (~310°C). These two zones correspond to the first and last stages of crystallization, respectively. Between these two zones (i.e., zones 2, 3 and 4) the crystallization temperature oscillates between 350-400°C with the highest temperatures corresponding to the layers with the highest Mg and lowest Fe^{3+} contents, respectively.

The 1σ standard deviation on the average temperature of each growing zone is reported in Table III-2 and Figure III-15. Such large errors could indicate that all the zones crystallized around 350 ± 50°C if this standard deviation is considered to be representative of the analytical uncertainty. However, temperature differences are significant between the different zones as supported by the temperature map in Figure III-14d. The large 1σ deviations calculated in this study are caused by the ultra-local chemical variability occurring within each zone. As the standard deviation on the temperature is calculated from a local area (see § methods), grain boundaries or heterogeneities may cause a large dispersion of values. The temperature map in Figure III-14d supports that at the scale of each growth zone, the temperature variation is smaller than around ± 25°C. Thus, temperature differences highlighted in this study between the different growth zones 1-5, 3 and 2-4 are significant. Although the averages temperatures give values from 310 ± 50°C to 400 ± 50°C, it is more accurate to

consider a difference of at least 50°C between the two populations because of the absolute uncertainty of thermodynamic models and mineral compositions.

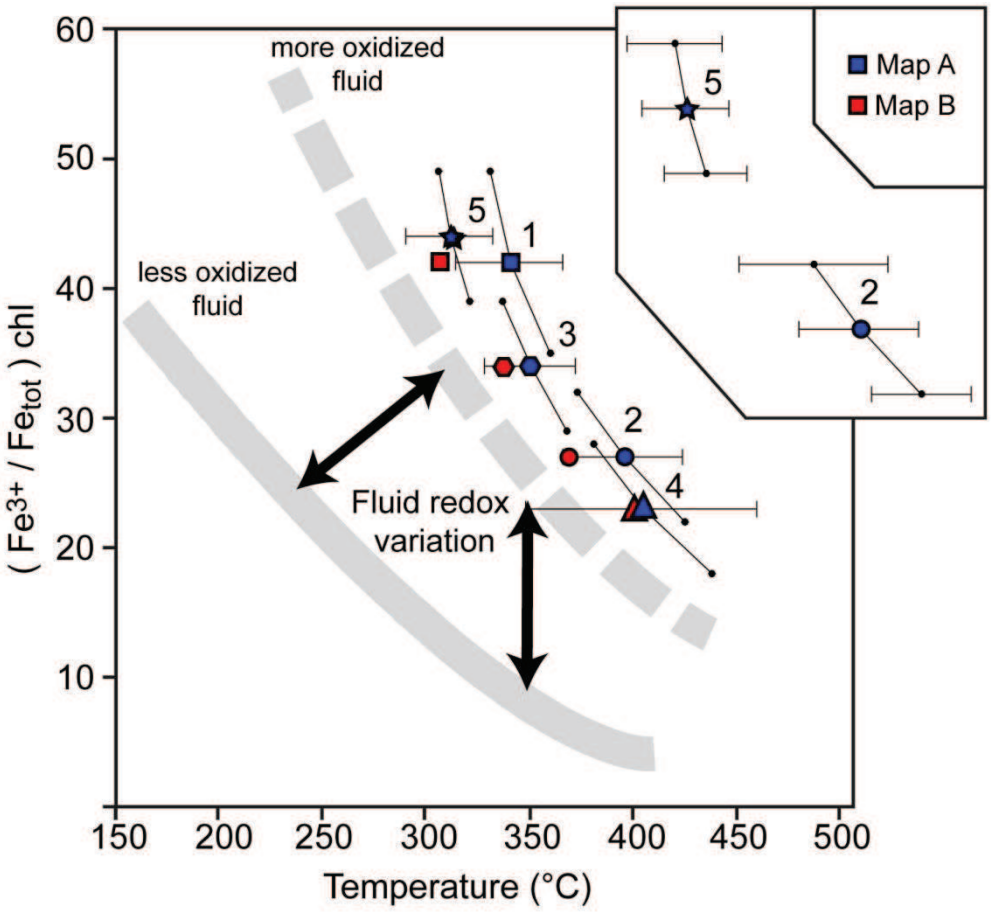


Figure III-15: Relationships between the $(Fe^{3+}/\sum Fe)_{chl}$ value in chlorite and the temperatures estimate from the Lanari et al. (2014a) geo-thermometer. Two main trends were reported from Lanari et al. (2014a) corresponding on two redox conditions of fluid, which are less oxidized (continuous line) and more oxidized (dashed line). Each sample number refers to its zone in MapA (in blue) or in MapB (in red); for example the blue star corresponds to the zone 5 in MapA.

The lowest temperatures (310 ± 50°C) recorded during the first and the fifth stages of chlorite growth are similar to those calculated for unzoned chlorite located in extension and shear veins from the same area (Figure III-13a). These temperatures are consistent with temperature estimation of 250-300°C based on fluid inclusion microthermometry on quartz from extension vein in the PPV thrust (Grant et al., 1990; Banks et al., 1991; McCaig et al., 2000b). They are also consistent with stable isotopic data on quartz and chlorite from the same area which indicate a temperature of 320°C ± 30°C (Lacroix and Vennemann, 2015) and with carbonate footwall temperature obtained with Raman spectroscopy of carbonaceous material (work in progress). In contrast, chlorite layers with higher Mg content are probably formed at higher temperature: 400 ± 50°C. The thermometry results suggest that the minimum ΔT between two successive layers is about 20-30°C while the likely ΔT in all the chlorite is about 50-80°C. Such temperature variation is discussed in detail in the following section.

3.5.2. External and internal factors for chemical zonation

Recent studies based on experimental fluid mineral reactions demonstrate that zoning of mineral compositions does not always reflect the evolution of fluid composition (Borg et al., 2014). These authors showed that during rapid fluid-rock reactions, ultra-local fluid composition variation can form complex mineral zoning patterns, even when the overall system is highly fluid-buffered. Wang and Merino (1992) proposed a dynamic model, autonomously able to produce oscillatory zoning of trace elements in calcite without changes in bulk water chemistry. In this model, the growth-induced H^+ buildup at the growth surface of calcite making the surface more positive, thus repelling inhibited cations (such as Mn^{2+}) and accelerating the growth rate. The increase in growth rate in turn further accelerates H^+ accumulation (positive feedback) until the Ca^{2+} concentration becomes depressed next to the surface and slows down the crystallization. Then, H^+ diffusion in fluid makes the surface less positive (or even negative) and allows restarting calcite crystallization with incorporation of inhibiting cations. Another growth cycle is triggered. Previous studies in the PPV thrust reveal a circulation of oilfield brines, highly concentrated in ions (Banks et al., 1991). As the growth of chlorite aggregate is probably very rapid, ultra-local fluid disequilibrium cannot be excluded to explain a part of the observed zonation. However, the chemical oscillation display similar patterns at the vein scale suggesting large crystallization volumes (e.g. Figure III-10a). The scale of zoning is very large and shows significant chemical contrasts. This suggests that oscillatory zoning patterns are not due to local kinetic effects in the PPV thrust faults but to an external parameter such as the variation of the oxygen fugacity.

Beaufort et al., (2005) described zoned chlorite spherules of hydrothermal origin in sandstones near the uranium deposits of the East Alligator Rivers field in Australia. They interpreted the chemical oscillatory zoning in Fe and Mg as the result of periodic changes in physico-chemical condition of the hydrothermal solution during the crystallization process. These authors have performed microprobe measurements to know the chlorite chemistry; they showed significant variations in Mg but were not able to estimate the XFe^{3+} which would have allowed a comparison with our data. In the present study, microprobe mapping of chlorite chemistry (atom per formula unit, Figure III-14b) shows significant variations in Fe^{3+} (from 0.6 to 0.75 a.p.f.u.) during the crystallization. Highest $Fe^{3+}/\sum Fe$ values correspond to lowest temperatures of chlorite formation. Several authors (Vidal et al., 2006; Tarantola et al., 2009; Grosch et al., 2012; Lanari et al., 2012; Cantarero et al., 2014) found similar correlation between $(Fe^{3+}/\sum Fe)_{chlorite}$ and temperature. In all these studies $(Fe^{3+}/\sum Fe)_{chlorite}$ was indirectly estimated using the Vidal et al., (2005, 2006) approach. In a review paper, Lanari et al., (2014a) found similar trend using both measured $(Fe^{3+}/\sum Fe)_{chlorite}$ and estimated $(Fe^{3+}/\sum Fe)_{chlorite}$ using the approach of Vidal et al., (2005, 2006). In a $Fe^{3+}/\sum Fe$ versus temperatures diagram (Figure III-15), Lanari et al., (2014a) identified two main trends using chlorite data reported in the literature and calculation from Vidal et

al., (2005, 2006). Both trends correspond to chlorite formed under different redox condition, i.e. various samples where chlorite crystallized under less oxidized or more oxidized conditions (see continuous and dashed curves in Figure III-15 respectively). According to these authors, for a given fO_2, chlorite formation temperature may control the amount of Fe^{3+} input in the structure. In other words, the amount of Fe^{3+} in chlorite cannot be considered alone without a formation temperature as a proxy for the redox conditions. Estimated T and measured $Fe^{3+}/\sum Fe$ from chlorite of PPV thrust have been reported in this diagram, they are located just above the more oxidized trend (Figure III-15). This result implies that the $Fe^{3+}/\sum Fe$ variations of chlorite during its crystallization are mainly caused by temperature variations. The redox conditions (fO_2) are the same during the chlorite crystallization history. Indeed, if the fO_2 in the fluid would have change during chlorite growth, the point analyses would be more scattered on both redox trends (e.g., arrows in Figure III-15).

3.5.3. Origin of oscillatory zoned chlorite aggregates in the PPV thrust veins

Previous data and model:

Chemistry, source, behavior and P-T conditions of fluids have been previously investigated from fluid inclusions performed in PPV thrust quartz veins (Grant et al., 1990; Banks et al., 1991; McCaig et al., 1995). Synthetized in McCaig et al., (2000b), these analyses reveal at least two distinct fluids. Both of them are hypersaline brines (Banks et al., 1991) with a high Br/Cl ratio indicating seawater evaporation with halite precipitation origin (Banks and Yardley, 1992). These brines could have been derived from the upper Triassic evaporites and stored in the lower Triassic redbeds (McCaig et al., 2000b). Part of this formation water could have been stored in another rock, such as the Devonian phyllites or the Silurian graphitic slates, inducing a change in the isotopic signature of the fluid (Banks et al., 1991). However, the latter interaction has not been certified because no local rock type has sufficiently elevated ratio of all the Pb isotopes to explain the fluid inclusions data (McCaig et al., 2000b). According to (Grant, 1989), chemical zonation in chlorite could be due to a mixing of two distinct fluids. Reducing fluid interactions with Triassic pelites would permit the release of Fe^{3+} by hematite dissolution along the PPV thrust and synthetic faults (Figure III-7c) (Beaufort et al., 1992, 2005). Furthermore, the fluid interaction with limestone allows the release of Mg by dolomite dissolution (e.g., Figure III-8f, g).

Fluid inclusion microthermometry indicates temperatures never exceeding 300°C during quartz vein formation (Grant et al., 1990; Banks et al., 1991) and fluid pressure comprised between 1.5 and 2 kbar (Grant, 1990), corresponding to a burial depth of 5-7.5 km. Furthermore, measured homogenization temperatures (Tm) define two fluid populations that have been interpreted as a

variation of the pressure of 600 bar due to fault valve mechanism (Grant et al., 1990; Banks et al., 1991, McCaig et al., 2000b). Indeed, fault-valve process may cause abrupt fluid pressure fluctuations during the thrust activity (Sibson, 1990) and have been highlighted by crack-seal structures, open-space filling textures of the quartz + chlorite ± calcite veins and distribution of inclusions in quartz.

New data and model:

According to the present study, oscillatory zoned chlorite from the PPV thrust records cyclic changes in temperature without any change of the fluid redox condition or kinetic disequilibrium. The composition map reported in Figure III-14c indicates that X_{Mg} ($Mg^{2+}/(Fe^{2+}+Mg^{2+})$) in chlorite does not vary significantly within analytical uncertainties (X_{Mg} = 0.70 ± 0.3) during the aggregate growth. These results suggest that the X_{Mg} of the system does not change during the crystallization of chlorite (Lanari et al. 2014a and references therein), i.e. the chemical composition of the mineralizing fluid remains constant. Indeed, chlorite is very sensitive to bulk composition changes and its X_{Mg} would be modified in case of alternation of two fluids chemistries during crystallization.

Thus, each vein containing oscillatory chlorite recorded distinct fluid flow history implying a variation of the number and intensity of pulses, but also a variation in the kinetics of cooling and crystallization. On the other hand, fluid inclusions from PPV thrust quartz veins reveal temperatures from 250 to 300°C, never higher than 325°C (Grant et al., 1990; Banks et al., 1991, McCaig et al., 2000b). Several hypotheses can be raised on these differences: (i) Quartz and zoned chlorite may not be strictly cogenetic. Indeed, in shear veins where zoned chlorites formed, chlorite rosettes are always located against the walls of the veins while quartz is in the center of the veins and fills the open spaces between the chlorite rosettes, suggesting that quartz precipitation postdated chlorite formation. In these conditions, quartz fluid inclusions do not represent the chlorite formation conditions. (ii) The two fluid populations recorded by the fluid inclusion study could be related to temperature variation instead of pressure variation, as evocated in Grant et al., (1990) (iii) Fluid inclusion and chlorite sampling was not performed in similar veins. Chlorite sampled in crack-seal extension veins and small shear veins gives similar to those obtained by fluid inclusions. In a crack-seal vein, the opening of the crack (before the seal) is very small (of the order of 50 microns or less), the opening mechanism is relatively slow and thus it is impossible to keep a thermal imbalance at this scale. Therefore, crack-seals would likely form during interseismic periods (build-up of stress in the seismic valve model). In contrast the large shear veins that are characterized by blocky texture would form during more dynamic rupture likely being the break seismic (as suggested by Boullier and Robert, 1992). Thus, crack-seal veins open progressively and slowly (opening speed almost equal to the speed of healing, if we integrate all the small increments "cracks" and "seal"). By contrast, large shear veins can be opened by large jolts

as suggested by the blocky quartz texture (Figure III-9c, d) allowing chlorite crystallization in thermal disequilibrium with host rock.

How to get hot fluid inputs?

The results discussed above suggest that oscillatory zoned chlorite recorded the temperature variation of one fluid, sometime hot (more than 350°C) probably episodic and minor; sometime colder reflecting a cooling down to lithostatic equilibrium around 300°C. The question is how to explain this fast input of hotter fluid? No igneous activity has been reported in this area at this time, so the uniqueness way to introduce a much hotter fluid into the vein would be to move fluid up from deeper fault portions. For a geothermal gradient close to 30°C/km as estimated in the Jaca basin (Lacroix et al., 2011), at least 2 km of vertical movement, representing 4 km of fluid transport along the Gavarnie thrust considering a dip about 30°, must be invoked. Such fluid transport scale implicates that the fluid had to ascend through a narrow channelway (1) with no loss of heat in contact to the surrounding rocks, implicating quasi-instantaneous emplacement (a 1cm thick vein will probably lose most of its excess heat by conduction in few minutes (e.g., Carslaw et al., 1959)); (2) with channelway heating and in this case the whole chlorite rosette and surrounding rocks for at least several meters will have experienced the peak temperatures estimated. Several investigations can be explored to try to resolve this paradox. It is possible that the geothermal gradient changed at greater depth, reducing the fluid migration distance. Fault-valve process increases the fracture permeability for fluid draining and related shear vein formation. Such process permits a high temperature fluid discharge in open veins followed by a cooling event in contact to host rock (pelite). This mechanism has been observed by several authors. For example Cantarero et al., (2014) describe high geothermal gradients (50°C/km minimum) along fractures. Temperature measurements in a fault after an earthquake indicate a slight positive anomaly that can be interpreted by viscous heating (e.g., Brodsky et al., 2009). Strain heating results from the conversion of mechanical energy into heat during progressive deformation and, for some models indicate that temperature rises of a few hundred degrees can be expected in major thrust sheets (Brun and Cobbold, 1980; Souche et al., 2013). Strain heating evidence is scanty, so the ΔT (>20-30°C) recorded by the chlorite rosettes is most likely related to an increase in the permeability of the fault rock for hot fluids flowing from deeper areas. Fluid flows associated to earthquakes reveal variations of flow rate and fluid sources (e.g., Toutain et al., 1997, 2006; Manga and Wang, 2007). For example, Mogi et al. (1989) show hot spring temperature variations related to earthquakes occurrences. These temperature variations can be explained by a model of earthquake-enhanced permeability due to the dislodging of obstacles from clogged fluid channels, such as pre-existing fractures. Unclogged fractures act to breach hydrologic barriers (such as aquitards) and connect otherwise isolated aquifers or other fluid sources, causing fluid source switching and/or mixing (Wang

and Manga, 2010). It is thus possible that the ΔT measured in zoned chlorite from the PPV thrust reflects the discharge of a deeper and hotter aquifer by stronger fluid flow during large earthquakes.

3.6. Implications

(1) This study shows how important is the measure of XFe^{3+} in low-grade metamorphism chlorite to study their chemistry, because the proportion of Fe^{3+} can locally reach up to 45% of the total amount of iron. To measure $Fe^{3+}/\sum Fe$ ratio XANES and Mössbauer techniques may be used, but microanalyses can only be performed using µ-XANES spectroscopy.

(2) With the development of chlorite thermometry, several models have recently emerged including XFe^{3+} estimation (e.g., Vidal et al., 2005, 2006) or requiring the knowledge of the XFe^{3+} (Inoue et al., 2009; Lanari et al., 2014a). These two semi-empirical geo-thermometers were calibrated with the idea that iron in chlorite must be expressed as $Fe_{tot} = Fe^{2+} + Fe^{3+}$. As demonstrated by Figure III-15 there is no general relation between Fe^{3+} and T except for given redox conditions (in this case, XFe^{3+} increases with decreasing T). The results of this study confirm the existence of a highly oxidized trend that was before only predicted by modeling and prove that XFe^{3+} in chlorite can reach 45%. This result demonstrates that chlorite may be used to investigate the redox conditions in low-grade metamorphic rocks and hydrothermal environments. Fe^{3+} end-members must be defined and should be used in the framework of thermodynamic modeling. This is an important domain for further research in chlorite geo-thermometry and the results reported in this study provide first importance data to adjust such models.

(3) The quantitative micro-mapping technique used in this study is fundamental to highlight variations of chemistry in 2D at the thin section scale. This method allows to measure the chemical heterogeneity of minerals and to calculate maps of formation temperature which are critical to see the relations between T and the geometry of the crystals. Here we demonstrate that this method may be coupled with single-spot µ-XANES analyses to generate maps of structural formulas (Figure III-14) with variable XFe^{3+}. This offers new opportunities to apply the same strategy using other high-precision instruments such as La-ICP-MS or SIMS.

(4) This paper demonstrates that the temperature of the fluid within a vein is an important parameter that controls the composition of the growing minerals. The zoned chlorite crystals record changes that are caused by hot fluids pulses intercalated with cooling periods. The process of fault-valve behavior is an important process to explain the crystallization of this chlorite in the PPV thrust veins. The detailed study of phyllosilicates can help to better understand fluid flows in a fault and to

investigate the relations of such flows with the seismic activity of the thrust. The future results obtained using the strategy detailed in this study may have large implications in geosciences.

Acknowledgements

This work was supported by the French RENATECH network and its FEMTO-ST technological facility. Micro-XANES measurements were supported by In-House research program of the BM23 beam-line of the ESRF. We particularly thank O. Mathon for his crucial help during data acquisition. We address our thanks to E. Courgeon, guardian of Barroude refuge for his pictures and his hospitality and to O. Fabbri for English proofreading. Authors warmly thank A.M. Boullier for discussions on the genetic model. We also thank the editor D. Dyar and detailed reviews by O. Tarantola and A. McCaig which allowed improving this manuscript, especially the discussion section.

4. Discussion

Dans la partie précédente nous avons vu des chlorites zonées qui présentent des alternances de bandes plus ou moins riches en magnésium. Le ratio Fe^{3+}/Fe_{Tot} mesuré dans ces bandes varie de 0.23 à 0.44. Des cartes de températures ont été calculées à partir de données chimiques obtenues à la microsonde et de mesures de l'état redox via µXANES en utilisant le programme XMAPTOOLS. D'après le géothermomètre utilisé, ces cartes indiquent une variation oscillatoire de la température au cours de la croissance de la chlorite, variation d'amplitude au moins égale à 50°C. Les variations de températures induisent une modification du XFe^{3+} dans le réseau cristallin par une substitution de type $\mathbf{2Fe^{3+} + \square = 3(Mg+Fe^{2+})}$ qui entraine une variation des teneurs en Mg et Fe_{Tot} (zonations fer-magnésium). Cette nouvelle substitution induit la formation d'un nouveau pôle-pur de chlorite : la **ferri-sudoïde** de formule $\mathbf{(Si_3Al)\ [Fe^{2+},Mg)_2\ Fe^{3+}{}_2Al\ O_8(OH)_{10}]}$. Ces variations chimiques pourraient être expliquées par des injections cycliques de fluides chauds dans les failles cisaillantes intercalées par des périodes de refroidissement du fluide. Cependant, des effets cinétiques sur l'incorporation du fer ou du magnésium durant la cristallisation des chlorites ne sont pas totalement exclus.

Le choix du thermomètre utilisé est primordial pour obtenir des températures de formations de chlorites fiables. Comme montré par de nombreux auteurs (e.g., De Caritat et al., 1993 ; Zane et al., 1998), les thermomètres empiriques du type Cathelineau (1998) ou Hillier et Velde (1991) nécessitent une calibration spécifique à l'environnement géologique étudié. Pour parer à cette phase de calibration laborieuse et source d'erreurs, nous avons privilégié dans notre étude l'usage de thermomètres basés sur des modèles d'activités entre pôles-purs. La gamme de pressions-températures couverte par chaque thermomètre est limitée. Dans le cas du Pic-de-Port-Vieux, la température mesurée dans des veines par inclusions fluides est de 250-300°C (Grant et al., 1990), on va donc exclure le thermomètre de Bourdelle et al., (2013a) adapté à des températures diagénétiques plus basses.

Connaissant le XFe^{3+} des différentes bandes des chlorites zonées, nous avons choisi le thermomètre de Lanari et al., (2014b), qui est le plus récent et parfaitement adapté pour des domaines de faible métamorphisme. Nous aurions pu présenter les données calculées avec le thermomètre d'Inoue et al., (2009) qui intègre également la valence du fer ; cependant nous avons choisis celui de Lanari et al., (2014b) qui a été calibré à partir de mesures de Fe^{3+} plus nombreuses et qui a appliqué une correction des paramètres thermodynamiques de la sudoïte. De plus, ce modèle utilise un remplissage ordonné des cations lors du calcul de la formule structurale des chlorites, ce qui n'est pas le cas avec le thermomètre de Inoue et al. (2009). Les résultats obtenus donnent des températures de cristallisation oscillant entre 300 ± 50°C et 400 ± 50°C (c'est également le cas lorsqu'on utilise le thermomètre d'Inoue et al., 2009). Ces températures n'ont pas pu être vérifiées avec le modèle de Vidal et al., (2005, 2006) car elles correspondent à un domaine de HT-BP (<5kbar) non adapté à ce thermomètre (Lanari et al., 2012b).

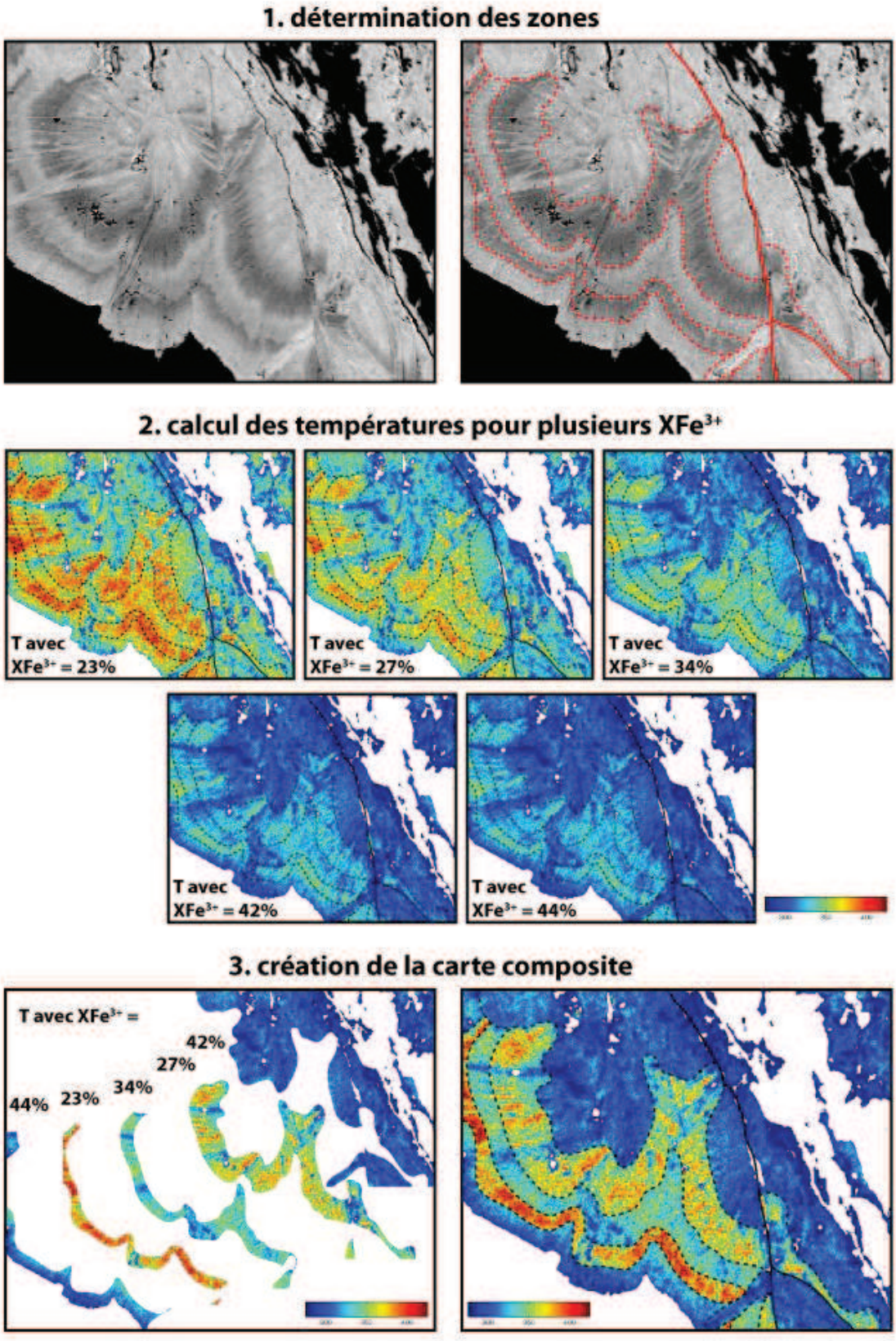


Figure III-16: Création d'une carte de températures "composite" avec le thermomètre Lanari et al., (2014b)

Disposant uniquement d'analyses ponctuelles µ-XANES et non de cartes, il a fallu découper la chlorite zonée selon des domaines chimiques homogènes (Figure III-16). Pour cela nous nous sommes basés sur les contrastes observés sur les images MEB, contrastes qui correspondent à des variations chimiques fer-magnésium confirmées par les cartes élémentaires effectuées à la microsonde. Le tracé des zones a été effectué manuellement, il a pu générer des erreurs. Ensuite, une valeur de XFe^{3+} a été mesurée par µ-XANES dans chaque zone et utilisée pour les calculs de formules structurales et de températures. Pour cela nous avons réalisé plusieurs cartes de températures correspondant aux différentes valeurs de XFe^{3+} que nous avons ensuite découpées selon les limites définies précédemment et fusionnées entre elles (Figure III-16). Il est probable qu'au sein d'une même zone on ait une variation du XFe^{3+}, l'attribution d'une valeur pour toute une zone entrainerait alors des erreurs dans les températures estimées. Enfin, l'évolution du XFe^{3+} entre deux zones consécutives peut être progressive ou abrupte. Si celle-ci est progressive, ce qui est probable puisqu'on suppose un refroidissement du fluide, alors on génère une erreur lors de l'estimation des températures sur les bordures des zones. Afin de s'affranchir de ces erreurs il faudrait mesurer davantage de points sur cette chlorite en réalisant un profil µ-XANES continu, ou même mieux réaliser une carte µXANES (Vidal et al., 2006).

Nos données indiquent une oscillation des températures de cristallisation. Or, le calcul des températures est basé sur un équilibre thermodynamique entre le fluide, la chlorite et le quartz. Dans le cas de croissances très rapides il arrive que le minéral qui cristallise ne soit pas en équilibre thermodynamique avec son fluide. Cela a été montré par exemple sur les concentrations en éléments traces dans les quartz hydrothermaux (e.g., Ihinger et Zink, 2000 ; Jourdan et al., 2009a ; Huang et Audétat, 2012) ou encore dans les calcites hydrothermales (e.g., Dromgoole et Walter, 1990 ; Paquette et Reeder, 1995). Dans ces cas-là deux scénarios sont proposés. Le premier lie la vitesse de cristallisation avec le nombre de défauts cristallins qui piègent les éléments traces sous forme d'inclusions (Martin et Armington, 1983). Le deuxième évoque des processus de diffusion qui supprimeraient les défauts par une réorganisation au cours de la croissance (Watson et Liang, 1995 ; Watson, 2004). La vitesse de cristallisation des chlorites reste encore très peu étudiée (e.g., Merriman et al., 1995 ; Becker et al., ; 2011), il est donc difficile de prouver un déséquilibre thermodynamique dans ces minéraux. Cependant, la structure vermiculaire des chlorites dans des veines géodiques suggère un refroidissement lent du fluide (Beaufort, com. perso.), et compte tenu de la taille des zonations, de leurs régularités et des contrastes chimiques important, le déséquilibre thermodynamique parait peu probable. De plus, les bandes des chlorites zonées ne sont pas toutes en contact avec du quartz, uniquement la première et la dernière. Nous avons assumé un équilibre thermodynamique entre le fluide, la chlorite et le quartz tout au long de la croissance de ces chlorites, mais si cela n'était pas le cas nous aurions pu faire des erreurs, en particulier pour les bandes les plus riches en magnésium qui

donnent les températures les plus élevées. Aussi, si l'assomption d'équilibre n'est plus respectée, cela remettrait en cause tout notre modèle.

Lors de son refroidissement, un fluide hydrothermal va générer une quantité importante de quartz (e.g., Newton et Manning, 2000). Dans le cas de fluctuations de chaleur, on devrait donc retrouver plusieurs épisodes de précipitation de quartz. Les observations en cathodo-luminescence MEB réalisées sur les quartz provenant des failles cisaillantes où l'on retrouve des chlorites zonées montrent qu'ils présentent également des zonations (Figure III-17). Dans le cadre de cette thèse nous n'avons pas eu le temps d'étudier quartz, nous aurions par exemple pu faire des analyses thermobarométriques sur inclusions fluides ou bien ICP-MS à ablation laser afin de déterminer s'il y avait des variations de chimie et de température du fluide au cours de la cristallisation. Cela reste une perspective de recherche pour ce chevauchement.

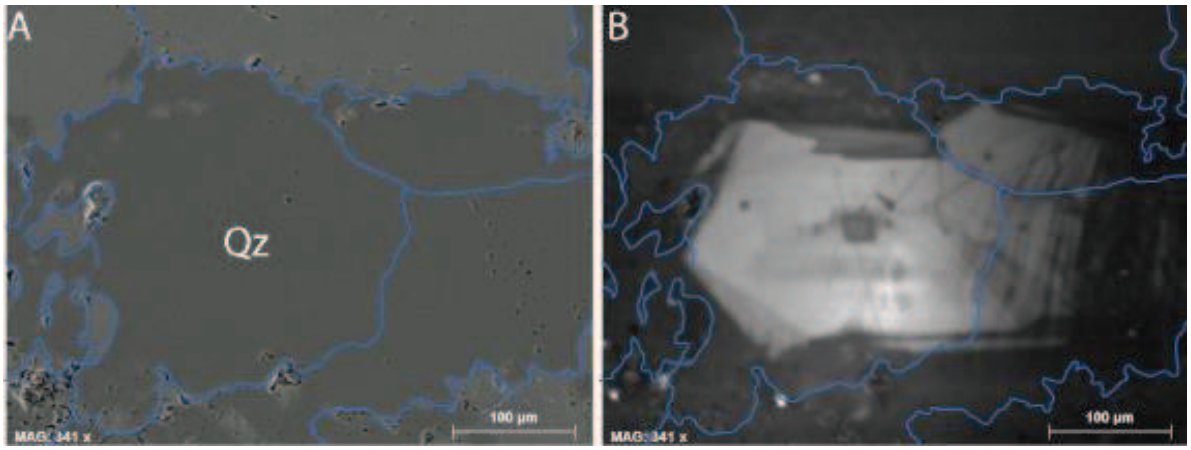


Figure III-17 : Quartz provenant de la veine à chlorites zonées de l'échantillon PPV12-25. A. Image MEB B. Image MEB en cathodo-luminescence

5. Conclusion

Les chlorites du Pic-de-Port-Vieux montrent parfois des zonations oscillatoires entre des bandes plus ou moins riches en magnésium. Les cartographies chimiques réalisées à la microsonde couplées à des mesures de l'état redox par µ-XANES nous ont permis de calculer des cartes de températures qui montrent que les variations de chimies pourraient être corrélées avec des variations de la température du fluide lors de la cristallisation des chlorites (en assumant un équilibre thermodynamique avec le fluide). Ce processus peut être relié à un mécanisme de valves sismiques où on aurait des injections d'un fluide chaud plus profond intercalées de phases de refroidissement du fluide. Les zonations chimiques intra-cristallines peuvent être à l'origine de nombreuses erreurs dans les estimations PT. L'étude réalisée sur les chlorites zonées, non homogènes, démontre une nouvelle fois la nécessité d'étudier les variations chimiques d'un minéral dans son ensemble et de ne pas se contenter de quelques analyses ponctuelles. L'état redox du fluide et la température de cristallisation sont deux paramètres qui gouvernent la chimie des chlorites. Afin de contraindre la température d'un fluide il faut connaitre la chimie et l'état d'oxydation du fer des chlorites. Certaines méthodes permettent de calculer cet état redox (e.g., Vidal et al., 2005, 2006), cependant ce sont des calculs théoriques qui manquent encore de mesures expérimentales pour être applicables dans tous les domaine PT. La plupart des études récentes portant sur les températures de cristallisation des chlorites incluent des mesures ou des estimations du XFe^{3+}, cependant lorsque cela n'est pas le cas l'interprétation des résultats peut être biaisée. Sans mesure des conditions redox du fer l'interprétation des zonations oscillatoires des chlorites du PPV aurait été complètement différente et le modèle de circulation de fluides également. Pour confirmer les variations de températures de notre modèle une étude chimique et micro-thermométrique détaillée des inclusions fluides dans les quartz associés aux chlorites zonées pourrait être réalisée. De plus, rien n'a été fait sur la cristallographie de ces chlorites. Il serait donc intéressant de compléter nos données chimiques par des données microstructurales, par exemple en réalisant une étude de DRX poussée sur les chlorites zonées. Enfin, la nouvelle substitution mise en évidence ainsi que le pôle ferri-sudoïde créé mériteraient d'être contraint par des données thermodynamiques.

Conclusions et perspectives générales

L'objectif de ce travail de thèse visait à étudier les processus liés aux interactions fluide-roche associés à la déformation dans des zones de failles en milieux sédimentaires, dans des contextes de métamorphisme de faible grade. Pour cela nous nous sommes focalisés sur deux structures tectoniques Pyrénéennes structuralement bien contraintes : la faille de Millaris associée au chevauchement du Mont Perdu et le chevauchement du Pic-de-Port-Vieux associé à celui de Gavarnie. Ces deux affleurements complémentaires ont été étudiés dans le but de déterminer s'il est possible de quantifier les transferts de matière en contexte sédimentaire, d'évaluer les réactions minéralogiques et de préciser les conditions thermométriques syncinématiques.

Dans le premier chapitre nous voulions répondre à la problématique : **comment quantifier les transferts de matière associés aux processus de déformation d'une roche sédimentaire argileuse dans une zone de faille ?** Pour répondre à cette question nous avons choisi la faille de Millaris dont le cadre structural était bien contraint. Il s'agit d'une zone de faille de faible puissance (~10 m) et de faible déplacement (rejet de quelques dizaines de mètres) qui se développe dans la formation sédimentaire des Marnes de Millaris. Les analyses chimiques effectuées dans notre étude montrent que cette roche est très homogène de part et d'autre de la zone de faille, ce qui suggère que le toit et le mur sont les protolithes de la zone déformée. Le premier défi a été de quantifier les phases minérales dans la roche déformée et son protolithe. En effet, ce sont des roches très riches en phyllosilicates de petites tailles, ce qui rend les comptages optiques quasi-impossible. Nous avons donc utilisé l'affinement Rietveld, c'est une méthode inverse basée sur la diffraction des rayons X qui permet de quantifier toutes les phases cristallisées d'une roche. Pour utiliser cette méthode plusieurs paramètres doivent être connus, notamment l'assemblage minéralogique et la composition chimique de chaque minéral. Nous avons obtenu ces données par imagerie MEB et analyses à la microsonde. Afin de confirmer nos affinements Rietveld, nous avons utilisé une seconde méthode de quantification, il s'agit des calculs de compositions normatives. Pour cela nous avons couplé les formules chimiques des minéraux (obtenues par microsonde) avec des données chimiques sur roche totale (XRF). Les résultats obtenus par ces deux méthodes indépendantes ont été comparés statistiquement, ils sont similaires et peuvent donc être utilisés pour les calculs des bilans de matière. Nous avons choisi l'approche de Grant (1986) qui simplifie l'équation de Gresens afin d'estimer les transferts de matière dans la zone déformée. Nos résultats indiquent une dissolution de la calcite pouvant atteindre 45% du volume de la roche lors de la déformation. Cela induit une augmentation passive des phyllosilicates dans la zone déformée sans qu'il n'y ait d'apports extérieurs. La faille agit donc comme une « mégastylolithe ». De plus, on assiste à une réorientation des phyllosilicates, représentés par les chlorites et les muscovites, mais également à des recrystallisations ou des néoformations de ces minéraux. Les compositions isotopiques et

chimiques des calcites mesurées par Lacroix et al. (2011) ne montrent pas de différences significatives entre la zone déformée et le protolithe. Ces auteurs suggèrent que les transferts de matière observés sont liés à des mécanismes locaux de pression-dissolution et n'impliquent pas de circulation de fluide à grande échelle.

Dans le deuxième chapitre, nous avons focalisé notre étude sur une faille où des circulations de fluides ont induit des transferts de matière importants et ont modifié l'état d'oxydation du fer dans les roches encaissantes afin de répondre à la question : **à partir de l'étude de minéralisations syncinématiques impliquant des phyllosilicates, peut-on déterminer la signature minérale des paléoconditions thermiques et redox des fluides ?** Nous avons ainsi étudié les interactions fluide-roche dans le chevauchement du Pic-de-Port-Vieux qui juxtapose deux roches à géochimie très contrastée : de la pélite sur du calcaire dolomitique. Ce calcaire a été mylonitisé sur un à deux mètres de puissance dans sa partie supérieure. D'importantes circulations de fluides ont été décrites dans ce chevauchement (McCaig et al. 2000b), elles ont été probablement canalisées dans le réseau de fractures ainsi que dans la mylonite plus perméable que le calcaire. Les analyses isotopiques réalisées dans cette étude confirment la circulation d'un fluide vraisemblablement métamorphique dans la mylonite. Les quantifications minéralogiques réalisées par affinement Rietveld (et confirmées par calculs normatifs) ont révélé une grande hétérogénéité sédimentaire et/ou diagénétique des deux protolithes. Ainsi, nous n'avons pas pu quantifier les transferts de matière associés au chevauchement du Pic-de-Port-Vieux. Toutefois, les circulations de fluides ont engendré une dissolution de l'hématite dans la pélite au niveau du chevauchement majeur et le long des failles secondaires. Cette dissolution se traduit par un changement de couleur de la roche. Les analyses Mössbauer confirment la dissolution de l'hématite et montrent que le changement d'état redox de la roche ne modifie pas l'état d'oxydation du fer des phyllosilicates. Les compositions chimiques des chlorites et des muscovites matricielles ne montrent pas de grandes différences entre le protolithe sain et la zone d'endommagement de la faille, ce qui permet de penser qu'elles n'ont majoritairement pas été recristallisées lors de la déformation. Des analyses complémentaires plus fines sont toutefois nécessaires. La dissolution de l'hématite implique la présence d'un fluide réducteur et permet la mise en solution du fer nécessaire à la formation des chlorites dans les veines syncinématiques. Les autres éléments nécessaires à la cristallisation des chlorites pourraient provenir de la dissolution de muscovite et de dolomite dans le fluide silicaté, ces deux minéraux étant présents dans les roches encaissantes. Les variations chimiques des chlorites néoformées observées entre les différentes générations de veines suggèrent une évolution du fluide minéralisateur au cours de la mise en place du chevauchement, une étude plus détaillée serait nécessaire pour appréhender cette évolution.

Dans le dernier chapitre nous avons focalisé notre étude sur les phyllosilicates, plus particulièrement sur les chlorites, qui sont des marqueurs thermométriques reconnus, afin d'essayer de

reconstituer l'histoire et le fonctionnement du chevauchement du Pic-de-Port-Vieux. Les chlorites nous ont ainsi permis de confirmer la température d'enfouissement de la roche déterminée par microthermométrie sur les inclusions fluides à 250-300°C (Grant, 1990), mais également de préciser les températures des fluides minéralisateurs dans différentes générations de veines. Certaines veines cisaillantes présentent des chlorites à zonations oscillatoires en fer et magnésium. Nous avons donc souhaité répondre aux questions : **quelles informations thermométriques nous apportent les chlorites à zonations oscillatoires échantillonées le long du chevauchement du Pic-de-Port-Vieux, dans les Pyrénées ? Comment interpréter ces cristallisations exceptionnelles en termes d'histoire géologique ?** A partir de cartes géochimiques réalisées à la microsonde ainsi que de données sur l'état d'oxydation du fer obtenues par µ-XANES, nous avons pu calculer des cartes de températures pour ces chlorites inhabituelles. Nous avons montré que les zonations n'étaient pas dues à la présence de deux fluides de conditions redox ou de chimies différentes, mais à une variation de température au cours de la cristallisation d'un unique fluide. Cette variation de température, entre 300 ± 50°C et 400 ± 50°C, induit une substitution de type $\mathbf{2Fe^{3+} + \square = 3(Mg+Fe^{2+})}$ impliquant la présence d'un nouveau pôle-pur ferri-sudoïte $\mathbf{(Si_3Al)\ [Fe^{2+},Mg)_2\ Fe^{3+}{}_2Al\ O_8(OH)_{10}]}$, et se traduit par des concentrations en fer total qui varient. Les zonations chimiques des chlorites semblent donc liées à une oscillation de la température du fluide au cours de la cristallisation, cela reflète des pulses de fluides chauds et des périodes de refroidissement caractéristiques d'un mécanisme de valves sismiques. Cependant notre modèle implique des remontées de fluides chauds sur plusieurs kilomètres, ce que nous n'avons pas encore pu prouver.

Les études structurales, géochimiques et minéralogiques réalisées sur la faille de Millaris ont permis de bien caractériser les transferts de matière associés aux processus de déformation d'une faille dans une roche argileuse. Des essais de friction ont été réalisés sur des échantillons provenant de cette faille, ils permettront de mieux contraindre les relations entre minéralogie et comportement mécanique dans les stades précoces de l'apparition d'une faille. Malgré toutes les études effectuées, la faille de Millaris reste encore peu contrainte temporellement. Une des perspectives intéressante serait de dater les phyllosilicates néoformés (muscovites) par la méthode Argon-Argon comme cela a déjà été fait dans plusieurs chevauchements Sud-Pyrénéen (Rahl et al., 2011). Les muscovites sont également de bon géobaromètres (Dubacq, 2008 ; Dubacq et al., 2010), estimer les pressions enregistrées par ces minéraux syncinématiques permettrait de préciser les conditions d'enfouissement ainsi que le comportement mécanique de cette faille.

L'étude du chevauchement du Pic-de-Port-Vieux peut être poursuivie sur plusieurs aspects, notamment en ce qui concerne les fluides. En effet, il serait intéressant de déterminer quelles sont les conditions requises pour qu'un fluide dissolve l'hématite (état redox, température, pH, etc.) ; ou encore pour précipiter des chlorites zonées (vitesse de circulation, cinétique de croissance, diffusion

thermique, etc.). Est-ce un seul et même fluide qui permet ces deux opérations ou une succession de plusieurs fluides aux propriétés différentes. Une analyse fine de la chimie et des isotopes stables dans les inclusions fluides par ICP-MS à ablation laser ou par spectroscopie Raman pourrait également être réalisée. Cela permettrait d'obtenir des données plus précises que celles précédemment obtenues par "crush-leach", et ainsi de préciser la nature, les propriétés, la répartition et la chronologie des différents fluides observés dans le chevauchement. Cela permettrait probablement de réviser le calendrier structural des différentes générations de veines. Les quartz associés aux chlorites zonées présentent également des zonations (révélées par cathodo-MEB, Figure III-17), une analyse détaillée des inclusions fluides dans ces minéraux permettrait de déterminer s'il y a eu circulation d'un ou de plusieurs fluides dans ces veines, peut être même par microthermométrie de précisier d'éventuelles variations de pression-température, et ainsi peut être de confirmer ou infirmer notre modèle. De plus, une analyse roche totale des éléments traces sensibles au rédox pourrait être réalisée et comparée aux données Mössbauer. Les muscovites mériteraient d'être davantage étudiées car elles semblent montrer de petites variations chimiques liées à la déformation. L'étude des relations pétrographiques entre les sites de nucléation/croissance des chlorites et le substratum pélitique permettrait peut être de préciser, entre autres, la provenance de l'aluminium et de mieux comprendre les mécanismes de transferts dans les failles syncinématiques. Enfin, les chlorites zonées étudiées dans cette thèse ont révélées une nouvelle substitution et un nouveau pôle-pur, elles mériteraient des analyses cristallographiques et thermodynamiques complémentaires. Cela permettrait probablement de développer de nouvelles calibrations pour les géothermomètres sur chlorite.

Références bibliographiques

A

Abart, R. et al., 2002. Oxygen, carbon and strontium isotope systematics in two profiles across the Glarus thrust: implications for fluid flow. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 143(2), p.192–208.

Agosta, F., 2008. Fluid flow properties of basin-bounding normal faults in platform carbonates, Fucino Basin, central Italy. *Geological Society, London, Special Publications*, 299(1), p.277-291.

Ague, J.J., 1991. Evidence for major mass transfer and volume strain during regional metamorphism of pelites. *Geology*, 19(8), p.855-858.

Ague, J.J., 1994. Mass transfer during Barrovian metamorphism of pelites, south-central Connecticut; I, Evidence for changes in composition and volume. *American Journal of Science*, 294(8), p.989-1057.

Ague, J.J., 2000. Release of CO2 from carbonate rocks during regional metamorphism of lithologically heterogeneous crust. *Geology*, 28(12), p.1123-1126.

Ague, J.J., 2003. Fluid Infiltration and Transport of Major, Minor, and Trace Elements During Regional Metamorphism of Carbonate Rocks, Wepawaug Schist, Connecticut, USA. *American Journal of Science*, 303(9), p.753-816.

Ague, J.J. & Haren, J.L.M. van, 1996. Assessing metasomatic mass and volume changes using the bootstrap, with application to deep crustal hydrothermal alteration of marble. *Economic Geology*, 91(7), p.1169-1182.

Ahn, J.H. & Peacor, D.R., 1985. Transmission electron microscopic study of diagenetic chlorite in Gulf Coast argillaceous sediments. *Clays and Clay Minerals*, 33(3), p.228–236.

Aja, S.U. & Dyar, D.M., 2002. The stability of Fe–Mg chlorites in hydrothermal solutions—I. Results of experimental investigations. *Applied Geochemistry*, 17(9), p.1219-1239.

Al-Aasm, I.S., Lonnee, J. & Clarke, J., 2002. Multiple fluid flow events and the formation of saddle dolomite: case studies from the Middle Devonian of the Western Canada Sedimentary Basin. *Marine and Petroleum Geology*, 19(3), p.209–217.

Allan, M.M. et al., 2005. Validation of LA-ICP-MS fluid inclusion analysis with synthetic fluid inclusions. *American Mineralogist*, 90(11-12), p.1767-1775.

Alvarez-Silva, M. et al., 2010. The point of zero charge of phyllosilicate minerals using the Mular–Roberts titration technique. *Minerals Engineering*, 23(5), p.383-389.

Anderson, E.M., 1951. The dynamics of faulting and dyke formation with applications to Britain. Hafner Pub. Co.

Andrieux, P. & Petit, S., 2010. Hydrothermal synthesis of dioctahedral smectites: The Al–Fe3+ chemical series: Part I: Influence of experimental conditions. *Applied Clay Science*, 48(1–2), p.5-17.

Aoya, M. et al., 2010. Extending the applicability of the Raman carbonaceous-material geothermometer using data from contact metamorphic rocks. *Journal of Metamorphic Geology*, 28(9), p.895-914.

Audétat, A., Günther, D. & Heinrich, C.A., 1998. Formation of a Magmatic-Hydrothermal Ore Deposit: Insights with LA-ICP-MS Analysis of Fluid Inclusions. *Science*, 279(5359), p.2091-2094.

B

Badertscher, N.P. et al., 2002. Glarus overthrust: A major pathway for the escape of fluids out of the Alpine orogen. *Geology*, 30(10), p.875-878.

Baietto, A. et al., 2008. Assessment of thermal circulations in strike-slip fault systems: the Terme di Valdieri case (Italian western Alps). *Geological Society, London, Special Publications*, 299(1), p.317-339.

Bailey, S.W., 1984. Review of cation ordering in micas. *Clays and Clay Minerals*, 32(2), p.81-92.

Bailey, S.W., 1988a. Hydrous phyllosilicates. *American Mineralogical Society, Washington, DC*.

Bailey, S.W., 1988b. X-ray diffraction identification of the polytypes of mica, serpentine, and chlorite. *Clays and Clay Minerals*, 36(3), p.193–213.

Bakker, R.J., 2004. Raman spectra of fluid and crystal mixtures in the systems H2O, H2O–NaCl and H2O–MgCl2 at low temperatures: applications to fluid-inclusion research. *The Canadian Mineralogist*, 42(5), p.1283–1314.

Banks, D.. et al., 1991. The chemistry of brines from an Alpine thrust system in the Central Pyrenees: An application of fluid inclusion analysis to the study of fluid behaviour in orogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(4), p.1021-1030.

Banks, D.A. & Yardley, B.W.D., 1992. Crush-leach analysis of fluid inclusions in small natural and synthetic samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(1), p.245–248.

Barker, S.L.L. et al., 2009. Sm–Nd, Sr, C and O isotope systematics in hydrothermal calcite–fluorite veins: Implications for fluid–rock reaction and geochronology. *Chemical Geology*, 268(1–2), p.58-66.

Barrier, L., 2002. Interactions déformation-sédimentation dans les systèmes compressifs supra-crustaux. Exemples naturels et modélisation analogique. Université Rennes 1.

Baumgartner, L.P. & Olsen, S.N., 1995. A least-squares approach to mass transport calculations using the isocon method. *Economic Geology*, 90(5), p.1261-1270.

Baumgartner, M. & Bakker, R.J., 2009. Raman spectroscopy of pure H2O and NaCl-H2O containing synthetic fluid inclusions in quartz—a study of polarization effects. *Mineralogy and Petrology*, 95(1-2), p.1-15.

Bear, J., 2013. *Dynamics of fluids in porous media*, Courier Dover Publications.

Beaudoin, N., 2012. *Circulations de fluides et déformation cassante au front des Rocheuses: étude intégrée du bassin du Bighorn, Wyoming, USA*. Thèse de doctorat. Paris, France: Université Pierre et Marie Curie.

Beaudoin, N. et al., 2015. Fluid systems and fracture development during syn-depositional fold growth: An example from the Pico del Aguila anticline, Sierras Exteriores, southern Pyrenees, Spain. *Journal of Structural Geology*, 70, p.23-38.

Beaufort, D. et al., 1992. Chemical variations in assemblages including epidote and/or chlorite in the fossil hydrothermal system of Saint Martin (Lesser Antilles). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 51(1–2), p.95-114.

Beaufort, D. et al., 2005. Clay Alteration Associated with Proterozoic Unconformity-Type Uranium Deposits in the East Alligator Rivers Uranium Field, Northern Territory, Australia. *Economic Geology*, 100(3), p.515-536.

Beaumont, C. et al., 2000. Factors controlling the Alpine evolution of the central Pyrenees inferred from a comparison of observations and geodynamical models. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 105(B4), p.8121-8145.

Becker, S. et al., 2011. Crack-seal microstructure evolution in bi-mineralic quartz-chlorite veins in shales and siltstones from the RWTH-1 well, Aachen, Germany. *Journal of Structural Geology*, 33(4), p.676-689.

Beckhoff, B. et al., 2007. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, Springer Science & Business Media.

Behnsen, J. & Faulkner, D.R., 2012. The effect of mineralogy and effective normal stress on frictional strength of sheet silicates. *Journal of Structural Geology*, 42, p.49-61.

Benedicto, A. et al., 2008. Fault and fluid interaction in a rifted margin: integrated study of calcite-sealed fault-related structures (southern Corinth margin). *Geological Society, London, Special Publications*, 299(1), p.257-275.

Berman, R.G., 1988. Internally-Consistent Thermodynamic Data for Minerals in the System Na2O-K2O-CaO-MgO-FeO-Fe2O3-Al2O3-SiO2-TiO2-H2O-CO2. *Journal of Petrology*, 29(2), p.445-522.

Bestmann, M., Kunze, K. & Matthews, A., 2000. Evolution of a calcite marble shear zone complex on Thassos Island, Greece: microstructural and textural fabrics and their kinematic significance. *Journal of Structural Geology*, 22(11–12), p.1789-1807.

Beyssac, O. et al., 2002. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. *Journal of Metamorphic Geology*, 20(9), p.859-871.

Biju-Duval, B., 1999. *Géologie sédimentaire: bassins, environnements de dépôts, formation du pétrole*, Paris: Ed. Technip.

Biteau, J.-J. et al., 2006. The Aquitaine Basin. *Petroleum Geoscience*, 12(3), p.247–273.

Bjorkum, P.A. & Gjelsvik, N., 1988. An Isochemical Model for Formation of Authigenic Kaolinite, K-Feldspar and Illite in Sediments. *Journal of Sedimentary Research*, 58(3).

Bjørlykke, K., 1983. Diagenetic Reactions in Sandstones. In A. Parker & B. W. Sellwood, éd. *Sediment Diagenesis*. NATO ASI Series. Springer Netherlands, p. 169-213.

Bjørlykke, K. & Jahren, J., 2012. Open or closed geochemical systems during diagenesis in sedimentary basins: Constraints on mass transfer during diagenesis and the prediction of porosity in sandstone and carbonate reservoirs. *AAPG Bulletin*, 96(12), p.2193-2214.

Blanco-Quintero, I.F., García-Casco, A. & Gerya, T.V., 2011. Tectonic blocks in serpentinite mélange (eastern Cuba) reveal large-scale convective flow of the subduction channel. *Geology*, 39(1), p.79-82.

Bodnar, R.J. & Vityk, M.O., 1994. Interpretation of microthermometric data for H2O-NaCl fluid inclusions. *Fluid inclusions in minerals: methods and applications*, p.117–130.

Boiron, M.C. et al., 2002. Fluid transfers at a basement/cover interface: Part II. Large-scale introduction of chlorine into the basement by Mesozoic basinal brines. *Chemical Geology*, 192(1–2), p.121-140.

Boles, J.R. et al., 2004. Evolution of a hydrocarbon migration pathway along basin-bounding faults: Evidence from fault cement. *AAPG Bulletin*, 88(7), p.947-970.

Bons, A.J., 1988. Intracrystalline deformation and slaty cleavage development in very low-grade slates from the central Pyrenees, Instituut voor Aardwetenschappen der Rijksuniversiteit Utrecht.

Bons, P.D., Elburg, M.A. & Gomez-Rivas, E., 2012. A review of the formation of tectonic veins and their microstructures. *Journal of Structural Geology*, 43, p.33-62.

Borg, S. et al., 2014. Complex mineral zoning patterns caused by ultra-local equilibrium at reaction interfaces. *Geology*, p.G35287.1.

Bos, B. & Spiers, C.J., 2001. Experimental investigation into the microstructural and mechanical evolution of phyllosilicate-bearing fault rock under conditions favouring pressure solution. *Journal of Structural Geology*, 23(8), p.1187-1202.

Boullier, A.-M. & Robert, F., 1992. Palaeoseismic events recorded in Archaean gold-quartz vein networks, Val d'Or, Abitibi, Quebec, Canada. *Journal of Structural Geology*, 14(2), p.161–179.

Bourdelle, F., 2011. *Thermobaromètrie des phylloscilicates dans les séries naturelles : conditions de la diagénèse et du métamorphisme de bas degré*. Paris-Sud 11.

Bourdelle, F., Parra, T., Chopin, C., et al., 2013a. A new chlorite geothermometer for diagenetic to low-grade metamorphic conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 165(4), p.723-735.

Bourdelle, F., Parra, T., Beyssac, O., et al., 2013b. Clay minerals as geo-thermometer: A comparative study based on high spatial resolution analyses of illite and chlorite in Gulf Coast sandstones (Texas, U.S.A.). *American Mineralogist*, 98(5-6), p.914-926.

Bourlange, S. et al., 2003. Fracture porosity in the décollement zone of Nankai accretionary wedge using Logging While Drilling resistivity data. *Earth and Planetary Science Letters*, 209(1–2), p.103-112.

Bowen, L.H., Weed, S.B. & Stevens, J.G., 1969. Mossbauer study of micas and their potassium-depleted products. *American Mineralogist*, 54(1-2), p.72.

Bredehoeft, J.D. & Papadopulos, I.S., 1965. Rates of vertical groundwater movement estimated from the Earth's thermal profile. *Water Resources Research*, 1(2), p.325–328.

Bresser, J.D., Heege, J.T. & Spiers, C., 2001. Grain size reduction by dynamic recrystallization: can it result in major rheological weakening? *International Journal of Earth Sciences*, 90(1), p.28-45.

Brewer, J.A. et al., 1981. COCORP seismic reflection profiling across thrust faults. Geological Society, London, Special Publications, 9(1), p.501‐511.

Brindley, G.W. & Brown, G., 1980. *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification*, Mineralogical Society.

Brodsky, E.E. et al., 2009. A geological fingerprint of low-viscosity fault fluids mobilized during an earthquake. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012)*, 114(B1).

Brown, B.E. & Bailey, S.W., 1962. Chlorite polytypism. 1. Regular and semi-random 1-layer structures. *American Mineralogist*, 47(7-8), p.819.

Brown, B.E. & Bailey, S.W., 1963. Chlorite polytypism: II. Crystal structure of a one-layer Cr-Chlorite. *The American mineralogist*, 48, p.42-61.

Brun, J.P. & Cobbold, P.R., 1980. Strain heating and thermal softening in continental shear zones: a review. Journal of Structural Geology, 2(1–2), p.149‐158.

Buatier, M.D. et al., 1997. Dickite related to fluid-sediment interaction and deformation in Pyrenean thrust fault zones. *European Journal of Mineralogy*, 9(4), p.875–888.

Buatier, M.D. et al., 2012. Microtextural investigation (SEM and TEM study) of phyllosilicates in a major thrust fault zone (Monte Perdido, southern Pyrenees): impact on fault reactivation. *Swiss Journal of Geosciences*, 105(2), p.313-324.

Burkhard, M., 1993. Calcite twins, their geometry, appearance and significance as stress-strain markers and indicators of tectonic regime: a review. *Journal of Structural Geology*, 15(3–5), p.351-368.

Burkhard, M. & Kerrich, R., 1990. Fluid-rock interactions during thrusting of the Glarus nappe—evidence from geochemical and stable isotope data. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 70(1), p.77–82.

Burton, J.H., Krinsley, D.H. & Pye, K., 1987. Authigenesis of kaolinite and chlorite in Texas Gulf Coast sediments. *Clays and Clay Minerals*, 35(4), p.291–6.

Busch, J.P. & van der Pluijm, B.A., 1995. Calcite textures, microstructures and rheological properties of marble mylonites in the Bancroft shear zone, Ontario, Canada. *Journal of Structural Geology*, 17(5), p.677-688.

Bussolotto, M. et al., 2007. Deformation features within an active normal fault zone in carbonate rocks: The Gubbio fault (Central Apennines, Italy). *Journal of Structural Geology*, 29(12), p.2017-2037.

Byerlee, J., 1978. Friction of rocks. *Pure and Applied Geophysics PAGEOPH*, 116(4-5), p.615-626.

C

Caine, J.S., Evans, J.P., Forster, C.B., 1996. Fault zone architecture and permeability structure. Geology 24, 1025–1028.

Caja, M.A. et al., 2006. Fluid flow record from fracture-fill calcite in the Eocene limestones from the South-Pyrenean Basin (NE Spain) and its relationship to oil shows. *Journal of Geochemical Exploration*, 89(1-3), p.27-32.

Cantarero, I. et al., 2014. Long-term fluid circulation in extensional faults in the central Catalan Coastal Ranges: P–T constraints from neoformed chlorite and K-white mica. *International Journal of Earth Sciences*, 103(1), p.165-188.

Carnevali, J.O., 1988. El Furrial oil field, northeastern Venezuela: First giant in foreland fold and thrust belts of western hemisphere. *AAPG Bulletin*, 72, p.68.

Carpenter, B.M., Marone, C. & Saffer, D.M., 2011. Weakness of the San Andreas Fault revealed by samples from the active fault zone. *Nature Geoscience*, 4(4), p.251-254.

Carslaw, H.S., Jaeger, J.C. & others, 1959. Conduction of heat in solids, Clarendon Press Oxford.

Cartwright & Buick, 1999. The flow of surface-derived fluids through Alice Springs age middle-crustal ductile shear zones, Reynolds Range, central Australia. *Journal of Metamorphic Geology*, 17(4), p.397-414.

Cathelineau, M., 1988. Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay Minerals*, 23(4), p.471 -485.

Cathelineau, M. & Nieva, D., 1985. A chlorite solid solution geothermometer the Los Azufres (Mexico) geothermal system. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 91(3), p.235-244.

Cathelineau, M. et al., 1999. Paléopercolations et paléointeractions fluides/roches dans les plutonites de Charroux-Civray. *Proceeding of the ANDRA Sci. Meeting Poitiers. EDP Sciences, Les Ulis, France*, p.159–179.

Cavailhes, T., Sizun, J.-P., et al., 2013. Influence of fault rock foliation on fault zone permeability: The case of deeply buried arkosic sandstones (Grès d'Annot, southeastern France). *AAPG Bulletin*, 97(9), p.1521-1543.

Chacko, T. et al., 1991. Oxygen and carbon isotope fractionations between CO2 and calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(10), p.2867-2882.

Chan, M.A., Parry, W.T. & Bowman, J.R., 2000. Diagenetic Hematite and Manganese Oxides and Fault-Related Fluid Flow in Jurassic Sandstones, Southeastern Utah. AAPG Bulletin, 84(9), p.1281‐1310.

Chapple, W.M., 1978. Mechanics of thin-skinned fold-and-thrust belts. Geological Society of America Bulletin, 89(8), p.1189‐1198.

Charpentier, D. et al., 2011. Conditions and mechanism for the formation of iron-rich Montmorillonite in deep sea sediments (Costa Rica margin): Coupling high resolution mineralogical characterization and geochemical modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(6), p.1397-1410.

Chave, K.E., 1952. A solid solution between calcite and dolomite. *The Journal of Geology*, p.190–192.

Cheary, R.W. & Coelho, A., 1992. A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. *Journal of Applied Crystallography*, 25(2), p.109-121.

Chester, F.M., Evans, J.P. & Biegel, R.L., 1993. Internal structure and weakening mechanisms of the San Andreas Fault. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 98(B1), p.771-786.

Choukroune, P., 1976. Strain Patterns in the Pyrenean Chain. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 283(1312), p.271-280.

Choukroune, P. et al., 1988. The ECORS deep reflection seismic survey across the Pyrenees. Nature, (331), p.508–511.

Choukroune, P. & ECORS Team, 1989. The ECORS Pyrerean deep seismic profile reflection data and the overall structure of an orogenic belt. *Tectonics*, 8(1), p.23-39.

Choukroune, P., Pinet, B., et al., 1990. Major Hercynian thrusts along the ECORS Pyrenees and Biscay lines. *Bulletin de la Société géologique de France*, 6(2), p.313–320.

Coey, J.M.D., 1980. Clay minerals and their transformations studied with nuclear techniques: the contribution of Mössbauer spectroscopy.

Collettini, C. et al., 2009. Fault zone fabric and fault weakness. *Nature*, 462(7275), p.907-910.

Connolly, J.A.D., 2005. Computation of phase equilibria by linear programming: A tool for geodynamic modeling and its application to subduction zone decarbonation. *Earth and Planetary Science Letters*, 236(1–2), p.524-541.

Conti, A. et al., 2001. The relationship between evolution of fluid chemistry and the style of brittle deformation: examples from the Northern Apennines (Italy). *Tectonophysics*, 330(1), p.103–117.

Cook, F.A. & Varsek, J.L., 1994. Orogen-scale decollements. Reviews of Geophysics, 32(1), p.37‐60.

Cross, J.E. et al., 1991. Modelling of Redox Front and Uranium Movement in a Uranium Mine at Pocos de Caldas. *Radiochimca Acta*, 52-53(2), p.445–452.

Cullers, R.L., 1995. The controls on the major- and trace-element evolution of shales, siltstones and sandstones of Ordovician to tertiary age in the Wet Mountains region, Colorado, U.S.A. Chemical Geology, 123(1–4), p.107 131.

Cuney, M., 2009. The extreme diversity of uranium deposits. *Mineralium Deposita*, 44(1), p.3-9.

D

Dahlen, F.A., 1984. Noncohesive critical Coulomb wedges: An exact solution. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 89(B12), p.10125-10133.

Dahlen, F.A., Suppe, J. & Davis, D., 1984. Mechanics of fold-and-thrust belts and accretionary wedges: Cohesive Coulomb theory. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012)*, 89(B12), p.10087–10101.

Dare, S.A.S. et al., 2011. Chalcophile and platinum-group element (PGE) concentrations in the sulfide minerals from the McCreedy East deposit, Sudbury, Canada, and the origin of PGE in pyrite. *Mineralium Deposita*, 46(4), p.381-407.

Davis, D., Suppe, J. & Dahlen, F.A., 1983. Mechanics of fold-and-thrust belts and accretionary wedges. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012)*, 88(B2), p.1153–1172.

Davy, P., 1986. Modélisation thermo-mécanique de la collision continentale. Theses. Université Rennes 1.

De Andrade, V. et al., 2006. Quantification of electron microprobe compositional maps of rock thin sections: an optimized method and examples RID C-2856-2009. *Journal of Metamorphic Geology*, 24(7), p.655-668.

De Caritat, P., Hutcheon, I. & Walshe, J., 1993. Chlorite geothermometry - a review. *Clays and Clay Minerals*, 41(2), p.219-239.

De Grave, E., Vandenbruwaene, J. & Bockstael, M.V., 1987. 57Fe Mössbauer spectroscopic analysis of chlorite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 15(2), p.173-180.

Delvigne, J.E., 1998. *Atlas of Micromorphology of Mineral Alteration and Weathering*, Mineralogical Association of Canada.

Demény, A., Sharp, Z.D. & Pfeifer, H.-R., 1997. Mg-metasomatism and formation conditions of Mg-chlorite-muscovite-quartzphyllites (leucophyllites) of the Eastern Alps (W. Hungary) and their relations to Alpine whiteschists. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 128(2-3), p.247-260.

De Ros, L.F., 1998. Heterogeneous generation and evolution of diagenetic quartzarenites in the Silurian-Devonian Furnas Formation of the Parana Basin, southern Brazil. *Sedimentary Geology*, 116(1), p.99-128.

Dewever, B., Swennen, R. & Breesch, L., 2013. Fluid flow compartmentalization in the Sicilian fold and thrust belt: Implications for the regional aqueous fluid flow and oil migration history. *Tectonophysics*, 591, p.194-209.

Dewey, J.F. et al., 1986. Shortening of continental lithosphere: the neotectonics of Eastern Anatolia — a young collision zone. Geological Society, London, Special Publications, 19(1), p.1‑36.

Dickin, A.P., 1988. Evidence for limited REE leaching from the Roffna Gneiss, Switzerland — a discussion of the paper by Vocke et al., (1987) (CMP95:145–154). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 99(2), p.273-275.

Dideriksen, K. et al., 2007. Fe-oxide fracture fillings as a palæo-redox indicator: Structure, crystal form and Fe isotope composition. *Chemical Geology*, 244(1-2), p.330-343.

Dietrich, D., McKenzie, J.A. & Song, H., 1983. Origin of calcite in syntectonic veins as determined from carbon-isotope ratios. *Geology*, 11(9), p.547-551.

Di Leo, P. et al., 2000. Chemistry and mineralogy of early Mesozoic pelite layers from continental red beds « Verrucano », Peloritani Mountains, Sicily, Italy. *Periodico di Mineralogia*, 69, p.19-34.

Di Toro, G. et al., 2011. Fault lubrication during earthquakes. *Nature*, 471(7339), p.494-498.

Douglas, T.A. et al., 2003. Fluid flow and the Heart Mountain fault: a stable isotopic, fluid inclusion, and geochronologic study. *Geofluids*, 3(1), p.13-32.

Dowty, E., 1976. Crystal structure and crystal growth; II, Sector zoning in minerals. *American Mineralogist*, 61(5-6), p.460–469.

Dromgoole, E.L. & Walter, L.M., 1990. Iron and manganese incorporation into calcite: Effects of growth kinetics, temperature and solution chemistry. *Chemical Geology*, 81(4), p.311-336.

Dubacq, B., 2008. *Thermodynamique des phyllosilicates de basse température: de l'approche macroscopique à la simulation atomistique*. Université Joseph-Fourier - Grenoble I.

Dubacq, B., Vidal, O. & Andrade, V.D., 2010. Dehydration of dioctahedral aluminous phyllosilicates: thermodynamic modelling and implications for thermobarometric estimates. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 159(2), p.159-174.

Dubessy, J. et al., 2002. Determination of chlorinity in aqueous fluids using Raman spectroscopy of the stretching band of water at room temperature: application to fluid inclusions. *Applied Spectroscopy*, 56(1), p.99–106.

Dunn, J.F., Hartshorn, K.G. & Hartshorn, P.W., 1995. Structural Styles and Hydrocarbon Potential of the Sub-Andean Thrust Belt of Southern Bolivia. , p.523‑543.

Durand, C. et al., 2006. Stable isotope transfer in open and closed system across chemically contrasted boundaries: metacarbonate–granitoid contacts in the Quérigut magmatic complex (Eastern Pyrenees, France). *Journal of the Geological Society*, 163(5), p.827-836.

Durand, C. et al., 2009. Large calcite and bulk-rock volume loss in metacarbonate xenoliths from the Quérigut massif (French Pyrenees). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 157(6), p.749-763.

Ďurovič, S., Dornberger-Schiff, K. & Weiss, Z., 1983. Chlorite polytypism. I. OD interpretation and polytype symbolism of chlorite structures. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 39(5), p.547-552.

Dziggel, A. et al., 2009. Significance of oscillatory and bell-shaped growth zoning in hydrothermal garnet: Evidence from the Navachab gold deposit, Namibia. *Chemical Geology*, 262(3–4), p.262-276.

E

Eberl, D.D., 1993. Three zones for illite formation during burial diagenesis and metamorphism. *Clays and Clay Minerals*, 41(1), p.26-37.

Ebert, A., Herwegh, M. & Pfiffner, A., 2007. Cooling induced strain localization in carbonate mylonites within a large-scale shear zone (Glarus thrust, Switzerland). *Journal of Structural Geology*, 29(7), p.1164-1184.

ECORS-CROP Deep Seismic Sounding Group, 1989. A new picture of the Moho under the western Alps. Nature, 337(6204), p.249‐251.

Eggleton, R.A. & Banfield, J.F., 1985. The alteration of granitic biotite to chlorite. *American Mineralogist*, 70(9-10), p.902-910.

Engelder, T., 1984. The role of pore water circulation during the deformation of foreland fold and thrust belts. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 89(B6), p.4319-4325.

Ernst, W.G., 1988. Tectonic history of subduction zones inferred from retrograde blueschist P-T paths. *Geology*, 16(12), p.1081-1084.

Etheridge, M.A., Wall, V.J. & Vernon, R.H., 1983. The role of the fluid phase during regional metamorphism and deformation. *Journal of Metamorphic Geology*, 1(3), p.205-226.

Etheridge, M.A. et al., 1984. High fluid pressures during regional metamorphism and deformation: Implications for mass transport and deformation mechanisms. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 89(B6), p.4344-4358.

Evans, M.A., 2010. Temporal and spatial changes in deformation conditions during the formation of the Central Appalachian fold-and-thrust belt: Evidence from joints, vein mineral paragenesis, and fluid inclusions. *Geological Society of America Memoirs*, 206, p.477-552.

Evans, M.A. & Fischer, M.P., 2012. On the distribution of fluids in folds: A review of controlling factors and processes. *Journal of Structural Geology*, 44(0), p.2-24.

Evans, M.A., Bebout, G.E. & Brown, C.H., 2012. Changing fluid conditions during folding: An example from the central Appalachians. *Tectonophysics*, 576–577(0), p.99-115.

F

Faulkner, D.R. & Rutter, E.H., 1998. The gas permeability of clay-bearing fault gouge at 20°C. *Geological Society, London, Special Publications*, 147(1), p.147-156.

Faulkner, D.R. et al., 2010. A review of recent developments concerning the structure, mechanics and fluid flow properties of fault zones. *Journal of Structural Geology*, 32(11), p.1557-1575.

Ferket, H. et al., 2003. Reconstruction of the fluid flow history during Laramide forelandfold and thrust belt development in eastern Mexico: cathodoluminescence and δ18O-δ13C isotope trends of calcite-cemented fractures. *Journal of Geochemical Exploration*, 78–79(0), p.163-167.

Ferrari, A.C. & Robertson, J., 2000. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20), p.14095-14107.

Ferrill, D.A. et al., 2004. Calcite twin morphology: a low-temperature deformation geothermometer. Journal of Structural Geology, 26(8), p.1521–1529.

Ferry, J.M., 1983. Mineral reactions and element migration during metamorphism of calcareous sediments from the Vassalboro Formation, south-central Maine. *American Mineralogist*, 68(3-4), p.334-354.

Ferry, J.M., 1994. A historical review of metamorphic fluid flow. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 99(B8), p.15487-15498.

Fialin, M. et al., 2001. Fe3+/Sigma Fe vs. FeL alpha peak energy for minerals and glasses: Recent advances with the electron microprobe. *American Mineralogist*, 86(4), p.456-465.

Fialin, M. et al., 2004. Quantitative electron microprobe analysis of Fe(3+)/Sigma Fe: Basic concepts and experimental protocol for glasses. *American Mineralogist*, 89(4), p.654-662.

Fisher, A.T. & Hounslow, M.W., 1990. Transient fluid flow through the toe of the Barbados Accretionary Complex: Constraints from ocean Drilling Program Leg 110 heat row studies and simple models. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012)*, 95(B6), p.8845–8858.

Fischer, M.P. et al., 2009. Fracture-controlled paleohydrology in a map-scale detachment fold: Insights from the analysis of fluid inclusions in calcite and quartz veins. *Journal of Structural Geology*, 31(12), p.1490–1510.

Fitz-Diaz, E. et al., 2011. Insights into fluid flow and water-rock interaction during deformation of carbonate sequences in the Mexican fold-thrust belt. *Journal of Structural Geology*, 33(8), p.1237-1253.

Fossen, H., 2010. Structural geology. Cambridge University Press.

Fossen, H., Schultz, R.A., Shipton, Z.K., Mair, K., 2007. Deformation bands in sandstone: a review. Journal of the Geological Society 164, 755–769.

Foster, M.D., 1962. Interpretation of the composition and a classification of the chlorites. *US Geological Survey professional paper*, (414-A), p.33.

Fourcade, S. et al., 2002. Fluid transfers at the basement/cover interface: Part I. Subsurface recycling of trace carbonate from granitoid basement rocks (France). *Chemical Geology*, 192(1–2), p.99-119.

Friel, J.J. & Lyman, C.E., 2006. Tutorial Review: X-ray Mapping in Electron-Beam Instruments. *Microscopy and Microanalysis*, 12(01), p.2-25.

G

Gaidies, F. et al., 2008. Prograde garnet growth along complex P–T–t paths: results from numerical experiments on polyphase garnet from the Wölz Complex (Austroalpine basement). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 155(6), p.673-688.

García-Casco, A. et al., 2002. Oscillatory zoning in eclogitic garnet and amphibole, Northern Serpentinite Melange, Cuba: a record of tectonic instability during subduction? *Journal of Metamorphic Geology*, 20(6), p.581–598.

Garven, G. et al., 1993. Genesis of stratabound ore deposits in the Midcontinent basins of North America; 1, The role of regional groundwater flow. *American Journal of Science*, 293(6), p.497-568.

Gaspar, M. et al., 2008. REE in skarn systems: A LA-ICP-MS study of garnets from the Crown Jewel gold deposit. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(1), p.185-205.

Gibbs, J.W., 1878. On the equilibrium of heterogeneous substances. *American Journal of Science*, s3-16(96), p.441-458.

Golberg, J.-M., 1987. *Le métamorphisme mésozoïque dans la partie orientale des Pyrénées : relations avec l'évolution de la chaîne au Crétacé*. Montpellier 2.

Goldstein, R.H. & Reynolds, T.J., 1994. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals: SEPM Short Course 31. *Society for Sedimentary Geology*, p.199.

Goncalves, P., 2014. Rôle du métamorphisme et des interactions fluide-roche sur les processus de localisation de la déformation et les transferts de l'uranium dans la croûte continentale. Université de Franche-Comté.

Grant, J.A., 1986. The isocon diagram; a simple solution to Gresens' equation for metasomatic alteration. *Economic Geology*, 81(8), p.1976-1982.

Grant, J.A., 2005. Isocon analysis: A brief review of the method and applications. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 30(17–18), p.997-1004.

Grant, N.T., 1989. *Deformation and fluid processes in thrust sheets from the central Pyrenees*. University of London.

Grant, N.T., 1990. Episodic discrete and distributed deformation: consequences and controls in a thrust culmination from the central Pyrenees. *Journal of Structural Geology*, 12, p.835-850.

Grant, N.T., 1992. Post-emplacement extension within a thrust sheet from the central Pyrenees. *Journal of the Geological Society*, 149, p.775-792.

Grant, N.T. et al., 1990. Chemistry, Source, and Behavior of Fluids Involved in Alpine Thrusting of the Central Pyrenees. *Journal of Geophysical Research*, 95, p.9123-9131.

Gratier, J.-P. et al., 2013. Geological control of the partitioning between seismic and aseismic sliding behaviours in active faults: Evidence from the Western Alps, France. *Tectonophysics*, 600, p.226-242.

Graveleau, F., Malavieille, J. & Dominguez, S., 2012. Experimental modelling of orogenic wedges: A review. Tectonophysics, 538–540(0), p.1 66.

Gresens, R.L., 1967. Composition-volume relationships of metasomatism. *Chemical Geology*, 2(0), p.47-65.

Grim, R.E., 1962. *Applied clay mineralogy*, McGraw-Hill New York.

Grosch, E.G. et al., 2012. P-T Constraints on the Metamorphic Evolution of the Paleoarchean Kromberg Type-Section, Barberton Greenstone Belt, South Africa. *Journal of Petrology*, 53(3), p.513-545.

Gueydan, F. et al., 2003. Analysis of continental midcrustal strain localization induced by microfracturing and reaction-softening. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 108(B2), p.2064.

H

Haines, S.H. & van der Pluijm, B.A., 2012. Patterns of mineral transformations in clay gouge, with examples from low-angle normal fault rocks in the western USA. *Journal of Structural Geology*, 43, p.2-32.

Hayes, J.B., 1970. Polytypism of Chlorite in Sedimentary Rocks. *Clays and Clay Minerals*, 18(5), p.285-306.

Hazen, R.M. & Burnham, C.W., 1973. The crystal structures of one-layer phlogopite and annite. *American Mineralogist*, 58(9-10), p.889–900.

Heller-Kallai, L. & Rozenson, I., 1981. The use of mössbauer spectroscopy of iron in clay mineralogy. *Physics and Chemistry of Minerals*, 7(5), p.223-238.

Hellmann, R., Daval, D. & Tisserand, D., 2010. The dependence of albite feldspar dissolution kinetics on fluid saturation state at acid and basic pH: Progress towards a universal relation. *Comptes Rendus Geoscience*, 342(7–8), p.676-684.

Hemley, J.J. & Jones, W.R., 1964. Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism. *Economic Geology*, 59(4), p.538-569.

Henares, S. et al., 2014. The role of diagenesis and depositional facies on pore system evolution in a Triassic outcrop analogue (SE Spain). *Marine and Petroleum Geology*, 51, p.136-151.

Herrero, C.P., Sanz, J. & Serratosa, J.M., 1985. Si, Al distribution in micas; analysis by high-resolution 29 Si NMR spectroscopy. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 18(1), p.13.

Herrero, C.P. et al., 1987. 29Si MAS-NMR spectroscopy of mica-type silicates: Observed and predicted distribution of tetrahedral Al-Si. *Physics and Chemistry of Minerals*, 15(1), p.84-90.

Hillier, S., 2003. Clay mineralogy. In *Encyclopedia of sediments and sedimentary rocks*. Encyclopedia of earth science series. Springer.

Hillier, S. & Velde, B., 1991. Octahedral occupancy and chemical composition of diagenetic (low-temperature) chlorites. *Clay Minerals*, 26(2), p.149-168.

Hill, R.J. & Howard, C.J., 1987. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*, 20(6), p.467-474.

Hippertt, J.F., 1998. Breakdown of feldspar, volume gain and lateral mass transfer during mylonitization of granitoid in a low metamorphic grade shear zone. *Journal of Structural Geology*, 20(2), p.175–193.

Hirn, A. et al., 1984. Lhasa block and bordering sutures— a continuation of a 500-km Moho traverse through Tibet. Nature, 307(5946), p.25‑27.

Hirono, T., Takahashi, M. & Nakashima, S., 2003. Direct imaging of fluid flow in fault-related rocks by X-ray CT. *Geological Society, London, Special Publications*, 215(1), p.107-115.

Hoeve, J. & Sibbald, T.I.I., 1978. On the genesis of Rabbit Lake and other unconformity-type uranium deposits in northern Saskatchewan, Canada. Economic Geology, 73(8), p.1450‑1473.

Hoeve, J. & Quirt, D., 1987. A stationary redox front as a critical factor in the formation of high-grade, unconformity-type uranium ores in the Athabasca basin, Saskatchewan, Canada.

Holdsworth, R.E. et al., 2011. Fault rocks from the SAFOD core samples: Implications for weakening at shallow depths along the San Andreas Fault, California. *Journal of Structural Geology*, 33(2), p.132-144.

Holdsworth, R.E., 2004. Weak Faults--Rotten Cores. *Science*, 303(5655), p.181-182.

Holland, H.D., 2002. Volcanic gases, black smokers, and the Great Oxidation Event. Geochimica et Cosmochimica Acta 66, 3811–3826.

Holland, T., Baker, J. & Powell, R., 1998. Mixing properties and activity-composition and relationships of chlorites in the system MgO-FeO-Al 2 O 3 -SiO 2 -H 2 O. *European Journal of Mineralogy*, 10(3), p.395-406.

Holl, J.E. & Anastasio, D.J., 1993. Paleomagnetically derived folding rates, southern Pyrenees, Spain. *Geology*, 21(3), p.271-274.

Holten, T. et al., 1997. Statistical characteristics and origin of oscillatory zoning in crystals. *American Mineralogist*, 82(5-6), p.596-606.

Holten, T., Jamtveit, B. & Meakin, P., 2000. Noise and oscillatory zoning of minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, p.1893-1904.

Hower, J. et al., 1976. Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: 1. Mineralogical and chemical evidence. *Geological Society of America Bulletin*, 87(5), p.725-737.

Huang, R. & Audétat, A., 2012. The titanium-in-quartz (TitaniQ) thermobarometer: a critical examination and re-calibration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84, p.75–89.

Huang, D.-Z. et al., 2012. The Relationships between Tectonic Movements and the Fluid Flow in Dabashan Fold and Thrust Belt in China. *Procedia Environmental Sciences*, 12, Part A(0), p.672-686.

Huang, W.-L., 1992. Illitic-clay formation during experimental diagenesis of arkoses. *SEPM Special Publication*, 47, p.50–63.

Huang, W.L., Bishop, A.M. & Brown, R.W., 1986. The effect of fluid/rock ratio on feldspar dissolution and illite formation under reservoir conditions. *Clay Minerals*, 21(4), p.585-601.

Hubbert, M.K. & Rubey, W.W., 1959. Role of fluid pressure in mechanics of overthrust faulting I. Mechanics of fluid-filled porous solids and its application to overthrust faulting. *Geological Society of America Bulletin*, 70(2), p.115–166.

Hunziker, J.C. et al., 1986. The evolution of illite to muscovite: mineralogical and isotopic data from the Glarus Alps, Switzerland. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 92(2), p.157-180.

Husson, L. & Moretti, I., 2002. Thermal regime of fold and thrust belts—an application to the Bolivian sub Andean zone. *Tectonophysics*, 345(1–4), p.253-280.

I

Ienaga, M. et al., 2006. Borehole image analysis of the Nankai Accretionary Wedge, ODP Leg 196: Structural and stress studies. *Tectonophysics*, 426(1), p.207–220.

Ihinger, P.D. & Zink, S.I., 2000. Determination of relative growth rates of natural quartz crystals. *Nature*, 404(6780), p.865–869.

Inoue, A. et al., 2009. Application of chemical geothermometry to low-temperature trioctahedral chlorites. *Clays and Clay Minerals*, 57(3), p.371-382.

J

Jamtveit, B., 1991. Oscillatory zonation patterns in hydrothermal grossular-andradite garnet; nonlinear dynamics in regions of immiscibility. *American Mineralogist*, 76(7-8), p.1319-1327.

Jamtveit, B. & Andersen, T.B., 1992. Morphological instabilities during rapid growth of metamorphic garnets. *Physics and Chemistry of Minerals*, 19(3), p.176-184.

Jamtveit, B., Wogelius, R.A. & Fraser, D.G., 1993. Zonation patterns of skarn garnets: Records of hydrothermal system evolution. *Geology*, 21(2), p.113-116.

Jébrak, M., Marcoux, É., Laithier, M., 2008. Géologie des ressources minérales. Ministère des ressources naturelles et de la faune.

Jiang, W.-T. & Peacor, D.R., 1994. Formation of corrensite, chlorite and chlorite-mica stacks by replacement of detrital biotite in low-grade pelitic rocks. *Journal of Metamorphic Geology*, 12(6), p.867-884.

Jolivet, M. et al., 2007. Thermochronology constraints for the propagation sequence of the south Pyrenean basement thrust system (France-Spain). *Tectonics*, 26, p.17.

Jourdan, A.-L. et al., 2009a. Evidence of growth and sector zoning in hydrothermal quartz from Alpine veins. *European Journal of Mineralogy*, 21(1), p.219-231.

K

Kasemann, S. et al., 2001. Boron and Oxygen Isotope Composition of Certified Reference Materials NIST SRM 610/612 and Reference Materials JB-2 and JR-2. Geostandards Newsletter, 25(2-3), p.405 416.

Katz, D.A. et al., 2006. Tectonic-hydrothermal brecciation associated with calcite precipitation and permeability destruction in Mississippian carbonate reservoirs, Montana and Wyoming. *AAPG Bulletin*, 90(11), p.1803-1841.

Kirschner, D.L., Sharp, Z.D. & Masson, H., 1995. Oxygen isotope thermometry of quartz-calcite veins: Unraveling the thermal-tectonic history of the subgreenschist facies Morcles nappe (Swiss Alps). *Geological Society of America Bulletin*, 107(10), p.1145-1156.

Klimentos, T. & McCann, C., 1990. Relationships among compressional wave attenuation, porosity, clay content, and permeability in sandstones. *GEOPHYSICS*, 55(8), p.998-1014.

Knipe, R.J., 1989. Deformation mechanisms — recognition from natural tectonites. *Journal of Structural Geology*, 11(1–2), p.127-146.

Kodama, H., Longworth, G. & Townsend, M.G., 1982. Mössbauer investigation of some chlorites and their oxidation products. Canadian Mineralogist, 20(4), p.585–592.

Kogure, T., 2002a. Identification of polytypic groups in hydrous phyllosilicates using electron backscattering patterns. *American Mineralogist*, 87(11-12), p.1678-1685.

Kogure, T., 2002b. Investigations of micas using advanced transmission electron microscopy. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 46(1), p.281–312.

Kogure, T. & Banfield, J.F., 1998. Direct identification of the six polytypes of chlorite characterized by semi-random stacking. *American Mineralogist*, 83(7-8), p.925–930.

Kohn, M.J., 2003. Geochemical zoning in metamorphic minerals. *The Crust*, 3, p.229–261.

Kohn, M.J. & Spear, F., 2000. Retrograde net transfer reaction insurance for pressure-temperature estimates. *Geology*, 28(12), p.1127-1130.

Koukouzas, N. et al., 2009. Quantitative Evaluation of Minerals in Lignites and Intraseam Sediments from the Achlada Basin, Northern Greece. *Energy Fuels*, 23(4), p.2169-2175.

Kwak, T.A.P., 1981. Sector-zoned annite 85 phlogopite 15 micas from the Mt. Lindsay Sn-W-F(-Be) deposit, Tasmania, Australia. *The Canadian Mineralogist*, 19(4), p.643-650.

L

Labaume, P., Séguret, M. & Seyve, C., 1985. Evolution of a turbiditic foreland basin and analogy with an accretionary prism: Example of the Eocene South-Pyrenean Basin. *Tectonics*, 4(7), p.661.

Lacombe, O., Swennen, R. & Caracausi, A., 2014. An introduction to the Special Issue of Marine and Petroleum Geology: Fluid–rock–tectonics interactions in basins and orogens. *Marine and Petroleum Geology*, 55, p.1-5.

Lacroix, B., 2011. *Interaction fluide-roche et comportement des phyllosilicates à basses températures en contexte sédiementaire - exemple du prisme orogénique sud-pyrénéen*. Thèse de doctorat. Université de Franche-Comté.

Lacroix, B. & Vennemann, T., 2015. Empirical calibration of the oxygen isotope fractionation between quartz and Fe-Mg-chlorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

Lacroix, B. et al., 2011. Microtectonic and geochemical characterization of thrusting in a foreland basin: Example of the South-Pyrenean orogenic wedge (Spain). *Journal of Structural Geology*, 33(9), p.1359-1377.

Lacroix, B. et al., 2012. Formation of chlorite during thrust fault reactivation. Record of fluid origin and P-T conditions in the Monte Perdido thrust fault (southern Pyrenees). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 163(6), p.1083-1102.

Lacroix, B. et al., 2013. Weakening processes in thrust faults: insights from the Monte Perdido thrust fault (southern Pyrenees, Spain). *Geofluids*, 13(1), p.56–65.

Lacroix, B. et al., 2014. Syntectonic fluid-flow along thrust faults: Example of the South-Pyrenean fold-and-thrust belt. *Marine and Petroleum Geology*, 49, p.84-98.

Lacroix, B. et al., In press. Early weakening processes inside thrust fault. *Tectonophysics*.

Lahfid, A. et al., 2010. Evolution of the Raman spectrum of carbonaceous material in low-grade metasediments of the Glarus Alps (Switzerland). *Terra Nova*, 22(5), p.354-360.

Laird, J., 1988. Chlorites; metamorphic petrology. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 19(1), p.405-453.

Lamerson, P.R., 1982. The Fossil Basin and its Relationship to the Absaroka Thrust System, Wyoming and Utah.

Lanari, P., 2012. *Micro-cartographie P-T-' dans les roches métamorphiques. Applications aux Alpes et à l'Himalaya*. Université de Grenoble.

Lanari, P. et al., 2012. Diachronous evolution of the alpine continental subduction wedge: Evidence from P–T estimates in the Briançonnais Zone houillère (France – Western Alps). *Journal of Geodynamics*, 56–57(0), p.39-54.

Lanari, P. et al., 2013. Deciphering high-pressure metamorphism in collisional context using microprobe mapping methods: Application to the Stak eclogitic massif (northwest Himalaya). *Geology*, 41(2), p.111-114.

Lanari, P., Vidal, O., et al., 2014a. XMAPTOOLS: A MATLAB©-based program for electron microprobe X-ray image processing and geothermobarometry. *Computers & Geosciences*, 62, p.227-240.

Lanari, P., Wagner, T. & Vidal, O., 2014b. A thermodynamic model for di-trioctahedral chlorite from experimental and natural data in the system MgO–FeO–Al2O3–SiO2–H2O: applications to P–T sections and geothermometry. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 167(2), p.1-19.

Land, L.S., 1980. The Isotopic and Trace Element Geochemistry of Dolomite: The State of The Art.

Land, L.S. & Milliken, K.L., 1981. Feldspar diagenesis in the Frio Formation, Brazoria County, Texas Gulf Coast. *Geology*, 9(7), p.314-318.

Lanson, B. et al., 2002. Authigenic kaolin and illitic minerals during burial diagenesis of sandstones: a review. *Clay Minerals*, 37(1), p.1-22.

Leclère, H. et al., 2012. Formation of phyllosilicates in a fault zone affecting deeply buried arkosic sandstones: their influence on petrophysic properties (Annot sandstones, French external Alps). *Swiss Journal of Geosciences*, 105(2), p.299-312.

Leclère, H., Lacroix, B. & Fabbri, O., 2014. Fault mechanics at the base of the continental seismogenic zone: Insights from geochemical and mechanical analyses of a crustal-scale transpressional fault from the Argentera crystalline massif, French–Italian Alps. *Journal of Structural Geology*, 66, p.115-128.

Liang, J.-J. & Hawthorne, F.C., 1994. Characterization of fine-grained mixtures of rock-forming minerals by Rietveld structure refinement; olivine + pyroxene. *The Canadian Mineralogist*, 32(3), p.541-552.

Lichtner, P.C. & Waber, N., 1992. Redox front geochemistry and weathering: theory with application to the Osamu Utsumi uranium mine, Poços de Caldas, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, 45(1–3), p.521-564.

Lister, J.S. & Bailey, S.W., 1967. Chlorite polytypism: IV. Regular two-layer structures. *The American mineralogist*, 52, p.1614-1631.

Lockner, D.A. et al., 2011. Low strength of deep San Andreas fault gouge from SAFOD core. *Nature*, 472(7341), p.82-85.

Lonka, H., Schulmann, K. & Venera, Z., 1998. Ductile deformation of tonalite in the Suomusjärvi shear zone, south-western Finland. *Journal of structural geology*, 20(6), p.783–798.

Losh, S.L., 1989. Fluid-rock interaction in an evolving ductile shear zone and across the brittle-ductile transition, central Pyrenees, France. *American Journal of Science*, 289(5), p.600-648.

M

Macgregor, D.S., 1996. Factors controlling the destruction or preservation of giant light oilfields. *Petroleum Geoscience*, 2(3), p.197-217.

Machel, H.G. & Cavell, P.A., 1999. Low-Flux, Tectonically-Induced Squeegee Fluid Flow (Hot Flash) into the Rocky Mountain Foreland Basin. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 47(4), p.510-533.

MacKenzie, A.B. et al., 1992. Natural decay series studies of the redox front system in the Poços de Caldas uranium mineralization. *Journal of Geochemical Exploration*, 45(1–3), p.289-322.

Manga, M. & Wang, C.Y., 2007. Earthquake hydrology. *Treatise on geophysics*, 4(10), p.29.

Manzotti, P. & Ballèvre, M., 2013. Multistage garnet in high-pressure metasediments: Alpine overgrowths on Variscan detrital grains. *Geology*, 41(11), p.1151-1154.

Martin, C. et al., 2013. REE and Hf distribution among mineral phases in the CV–CK clan: A way to explain present-day Hf isotopic variations in chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 120, p.496-513.

Martin, J.J. & Armington, A.F., 1983. Effect of growth rate on quartz defects. *Journal of Crystal Growth*, 62(1), p.203-206.

Mattauer, M., 1990. Une autre interprétation du profil ECORS Pyrénées. Bulletin de la Société Géologique de France VI, 307–311.

Mattauer, M., 1983. Subduction de lithosphère continentale, décollement croûte-manteau et chevauchements d'échelle crustale dans la chaîne de collision himalayenne. CR Acad. Sci. Paris, 296, p.481–486.

Mattauer, M., 1973. Les déformations des matériaux de l'écorce terrestre. Hermann.

Maxwell, D.T. & Hower, J., 1967. High-grade diagenesis and low-grade metamorphism of illite in the Precambrian Belt Series. *American Mineralogist*, 52(5-6), p.843–857.

McCaig, A.M., 1988. Deep fluid circulation in fault zones. *Geology*, 16(10), p.867 -870.

McCaig, A.M. et al., 1995. Isotopic and fluid inclusion studies of fluid movement along the Gavarnie Thrust, central Pyrenees; reaction fronts in carbonate mylonites. *American Journal of Science*, 295(3), p.309-343.

McCaig, A.M., Tritlla, J. & Banks, D.., 2000a. Fluid flow patterns during Pyrenean thrusting. *Journal of Geochemical Exploration*, 69-70(0), p.539-543.

McCaig, A.M., Tritlla, J. & Banks, D.., 2000b. Fluid mixing and recycling during Pyrenean thrusting: evidence from fluid inclusion halogen ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(19), p.3395-3412.

McCaig, A.M., Wayne, D. & Rosenbaum, J., 2000c. Fluid expulsion and dilatancy pumping during thrusting in the Pyrenees: Pb and Sr isotope evidence. *Geological Society of America Bulletin*, 112(8), p.1199-1208.

McCrea, J.M., 1950. On the Isotopic Chemistry of Carbonates and a Paleotemperature Scale. *The Journal of Chemical Physics*, 18(6), p.849-857.

Meresse, F., 2010. *Dynamique d'un prisme orogénique intracontinental : évolution thermochronologique (traces de fission sur apatite) et tectonique de la Zone Axiale et des piémonts des Pyrénées centro-occidentales*. Thèse de doctorat. Géosciences (Montpellier).

Merlet, C. & Bodinier, J.-L., 1990. Electron microprobe determination of minor and trace transition elements in silicate minerals: A method and its application to mineral zoning in the peridotite nodule PHN 1611. *Chemical Geology*, 83(1), p.55–69.

Merriman, R.J. et al., 1995. Strain-related differences in the crystal growth of white mica and chlorite: a TEM and XRD study of the development of metapelitic microfabrics in the Southern Uplands thrust terrane, Scotland. *Journal of Metamorphic Geology*, 13(5), p.559-576.

Metcalf, J.R. et al., 2009. Thermochronology of a convergent orogen: Constraints on the timing of thrust faulting and subsequent exhumation of the Maladeta Pluton in the Central Pyrenean Axial Zone. *Earth and Planetary Science Letters*, 287(3–4), p.488-503.

Meth, C.E. & Carlson, W.D., 2005. Diffusion-Controlled Synkinematic Growth of Garnet from a Heterogeneous Precursor at Passo Del Sole, Switzerland. *The Canadian Mineralogist*, 43(1), p.157-182.

Meunier, A., 2005. *Clays*, Springer Science & Business Media.

Millán e Garrido, H., Oliva Urcia, B. & Pocoví Juan, A., 2006. La transversal de Gavarnie-Guara. Estructura y edad de los mantos de Gavarnie, Guara-Gèdre y Guarga (Pirineo centro-occidental). *Geogaceta*, (40), p.35-38.

Mirouse, R. & Barrère, P., 1993. Notice explicative, Carte géol. France (1/50000), feuille Vielle-Aure (1083). Orléans : BRGM, 107 p.

Mitra, G. & Sussman, A.J., 1997. Structural evolution of connecting splay duplexes and their implications for critical taper: an example based on geometry and kinematics of the Canyon Range culmination, Sevier Belt, Central Utah. *Journal of Structural Geology*, 19(3–4), p.503-521.

Mogi, K., Mochizuki, H. & Kurokawa, Y., 1989. Temperature changes in an artesian spring at Usami in the Izu Peninsula (Japan) and their relation to earthquakes. Tectonophysics, 159(1–2), p.95‑108.

Molli, G. et al., 2011. Low-temperature deformation of limestone, Isola Palmaria, northern Apennine, Italy – The role of primary textures, precursory veins and intracrystalline deformation in localization. *Journal of Structural Geology*, 33(3), p.255-270.

Monicard, R., 1975. *Cours de production: Caractérisation des roches réservoirs, analyse de carottes* Institut Français du Pétrole Publication., Paris, France: Editions Technip.

Montes, S., 1992. Sistemas deposicionales en el Eoceno medio-Oligoceno del Sinclinorio de Guarga (cuenca de Jaca, Pirineo central). In *II Congreso Geológico de España*. p. 150–160.

Moore, D.M. & Reynolds, R.C., 1997. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*, New York: Oxford University Press.

Morad, S., 1990. Mica alteration reactions in Jurassic reservoir sandstones from the Haltenbanken area, offshore Norway. *Clays and Clay Minerals*, 38(6), p.584–590.

Morad, S., 2003. Feldspars in Sedimentary Rocks. In Encyclopedia of sediments and sedimentary rocks. Encyclopedia of earth science series. Springer.

Morad, S. & Aldahan, A.A., 1986. Diagenetic alteration of detrital biotite in Proterozoic sedimentary rocks from Sweden. *Sedimentary Geology*, 47(1–2), p.95-107.

Morad, S. et al., 1990. Albitization of detrital plagioclase in Triassic reservoir sandstones from the Snorre Field, Norwegian North Sea. *Journal of Sedimentary Research*, 60(3).

Muñoz, J.A., 1992. Evolution of a continental collision belt: ECORS-Pyrenees crustal balanced cross-section. In K. R. McClay, éd. *Thrust Tectonics*. Dordrecht: Springer Netherlands, p. 235-246.

Muñoz, J.A., Martinez, A. & Verges, J., 1986. Thrust sequences in the eastern Spanish Pyrenees. *Journal of Structural Geology*, 8(3-4), p.399-405.

Muñoz, M. et al., 2006. Redox and speciation micromapping using dispersive X-ray absorption spectroscopy: Application to iron chlorite mineral of a metamorphic rock thin section. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 7(Q11020).

Muñoz, M. et al., 2008. Hyperspectral μ-XANES mapping in the diamond-anvil cell: analytical procedure applied to the decomposition of (Mg,Fe)-ringwoodite at the upper/lower mantle boundary. *High Pressure Research*, 28(4), p.665-673.

Muñoz, M. et al., 2013. Iron oxidation state in phyllosilicate single crystals using Fe-K pre-edge and XANES spectroscopy: Effects of the linear polarization of the synchrotron X-ray beam. *American Mineralogist*, 98(7), p.1187-1197.

Mutti, E., Séguret, M. & Sgavetti, M., 1988. *Sedimentation and deformation in the Tertiary sequences of the southern Pyrenees*, American Association of Petroleum Geologists.

N

Nelson, R., 2001. *Geologic analysis of naturally fractured reservoirs*, Gulf Professional Publishing.

Nemcok, M., Schamel, S. & Gayer, R., 2005. *Thrustbelts: Structural architecture, thermal regimes and petroleum systems*, Cambridge University Press.

Nesbitt, B.E. & Muehlenbachs, K., 1995. Geochemical studies of the origins and effects of synorogenic crustal fluids in the southern Omineca Belt of British Columbia, Canada. *Geological Society of America Bulletin*, 107(9), p.1033-1050.

Neumann, R. et al., 2011. The mineral phase quantification of vermiculite and interstratified clay minerals-containing ores by X-ray diffraction and Rietveld method after K cation exchange. *Minerals Engineering*, 24(12), p.1323-1334.

Newton, R.C., Manning, C.E., 2000. Quartz solubility in H 2 O-NaCl and H 2 O-CO 2 solutions at deep crust-upper mantle pressures and temperatures: 2–15 kbar and 500–900 C. Geochimica et Cosmochimica Acta 64, 2993–3005.

Nicolas, A. et al., 1990. ECORS-CROP traverse and deep structure of the western Alps: a synthesis. Mémoires de la Société géologique de France, 156, p.15–27.

Nicotra, E. & Viccaro, M., 2012. Unusual magma storage conditions at Mt. Etna (Southern Italy) as evidenced by plagioclase megacryst-bearing lavas: implications for the plumbing system geometry and summit caldera collapse. *Bulletin of Volcanology*, 74(4), p.795-815.

Numelin, T., Marone, C. & Kirby, E., 2007. Frictional properties of natural fault gouge from a low-angle normal fault, Panamint Valley, California. *Tectonics*, 26(2), p.TC2004.

O

O'Hara, K., 1988. Fluid flow and volume loss during mylonitization: an origin for phyllonite in an overthrust setting, North Carolina U.S.A. *Tectonophysics*, 156(1–2), p.21-36.

Oing, H. & Mountjoy, E., 1992. Large-scale fluid flow in the Middle Devonian Presqu'ile barrier, Western Canada Sedimentary Basin. *Geology*, 20(10), p.903–906.

Oliva-Urcia, B. et al., 2009. Disentangling magnetic subfabrics and their link to deformation processes in cleaved sedimentary rocks from the Internal Sierras (west central Pyrenees, Spain). *Journal of Structural Geology*, 31(2), p.163-176.

Oliver, J., 1986. Fluids expelled tectonically from orogenic belts: Their role in hydrocarbon migration and other geologic phenomena. *Geology*, 14(2), p.99-102.

Oliver, N.H.S. et al., 1993. The stable isotope signature of kilometre-scale fracturedominated metamorphic fluid pathways, Mary Kathleen, Australia. *Journal of Metamorphic Geology*, 11(5), p.705-720.

Oliver, N.H.S. & Bons, P.D., 2001. Mechanisms of fluid flow and fluid–rock interaction in fossil metamorphic hydrothermal systems inferred from vein–wallrock patterns, geometry and microstructure. *Geofluids*, 1(2), p.137-162.

P

Pagel, M. et al., 2005. Uranium deposits in the Arlit area (niger). In P. D. J. Mao & D. F. P. Bierlein, éd. *Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge*. Springer Berlin Heidelberg, p. 303-305.

Paquette, J. & Reeder, R.J., 1995. Relationship between surface structure, growth mechanism, and trace element incorporation in calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(4), p.735–749.

Parish, M., 1984. A structural interpretation of a section of the Gavarnie nappe and its implications for Pyrenean geology. Journal of Structural Geology, 6(3), p.247‑255.

Parneix, J.C. et al., 1985. Biotite chloritization process in hydrothermally altered granites. *Chemical Geology*, 51(1–2), p.89-101.

Pasteris, J.-D. & Wopenka, B., 1991. Raman spectra of graphite as indicators of degree of metamorphism. *The Canadian Mineralogist*, 29, p.1-9.

Pearce, M.A. & Wheeler, J., 2010. Modelling grain-recycling zoning during metamorphism. *Journal of Metamorphic Geology*, 28(4), p.423-437.

Peng, J.-T., Hu, R.-Z. & Burnard, P.G., 2003. Samarium–neodymium isotope systematics of hydrothermal calcites from the Xikuangshan antimony deposit (Hunan, China): the potential of calcite as a geochronometer. *Chemical Geology*, 200(1–2), p.129-136.

Perez, R.J. & Boles, J.R., 2005. An empirically derived kinetic model for albitization of detrital plagioclase. *American Journal of Science*, 305(4), p.312–343.

Perri, F. et al., 2013. Triassic redbeds in the Malaguide Complex (Betic Cordillera — Spain): Petrography, geochemistry and geodynamic implications. *Earth-Science Reviews*, 117, p.1-28.

Pfiffner, O.A., 1982. Deformation mechanisms and flow regimes in limestones from the Helvetic zone of the Swiss Alps. *Journal of Structural Geology*, 4(4), p.429-442.

Pfiffner, O.A., 1985. Displacements along thrust faults. *Eclogae Geologicae Helvetiae*, 78(2), p.313-333.

Post, J.E. & Bish, D.L., 1989. Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 20(1), p.277-308.

Potdevin, J.-L. & Hassouta, L., 1997. Bilan de matiere des processus d'illitisation et de surcroissance de quartz dans un reservoir petrolier du champ d'Ellon (zone Alwyn, mer du Nord). *Bulletin de la Societe Geologique de France*, 168(2), p.219-229.

Potdevin, J.L. & Marquer, D., 1987. Méthode de quantification des transferts de matière par les fluides dans les roches métamorphiques déformées. *Geodinamica Acta (Paris)*, 1(3), p.193-206.

Pret, D. et al., 2010. A new method for quantitative petrography based on image processing of chemical element maps: Part I. Mineral mapping applied to compacted bentonites. *American Mineralogist*, 95(10), p.1379-1388.

Price, R., 1981. The Cordilleran Forelarid Thrust and Fold Belt in the Southern Canadian Rocky Mountains.

Puigdefábregas, C., 1975. La sedimentación molásica en la cuenca de Jaca. *Monographias Instituto Estudios Pirenaicos*, 104(188).

Puigdefàbregas, C., Muñoz, J.A. & Vergés, J., 1992. Thrusting and foreland basin evolution in the southern Pyrenees. In *Thrust tectonics*. Springer, p. 247–254.

Purvis, K., 1994. Extensive albite dissolution in Triassic reservoir sandstones from the Gannet field, UK North Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 11(5), p.624-630.

Putirka, K.D. & Tepley, F.J., 2008. *Minerals, inclusions and volcanic processes*, Chantilly, VA: Mineralogical Society of America.

Q

Que, M. & Allen, A.R., 1996. Sericitization of Plagioclase in the Rosses Granite Complex, Co. Donegal, Ireland. *Mineralogical Magazine*, 60(403), p.927-936.

R

Raffensperger, J.P. & Garven, G., 1995. The formation of unconformity-type uranium ore deposits; 2, Coupled hydrochemical modeling. American Journal of Science, 295(6), p.639‑696.

Rahl, J.M., Haines, S.H. & van der Pluijm, B.A., 2011. Links between orogenic wedge deformation and erosional exhumation: Evidence from illite age analysis of fault rock and detrital thermochronology of syn-tectonic conglomerates in the Spanish Pyrenees. *Earth and Planetary Science Letters*, 307(1-2), p.180-190.

Ramsey, D.W. & Onasch, C.M., 1999. Fluid migration in a cratonic setting: the fluid histories of two fault zones in the eastern midcontinent. *Tectonophysics*, 305(1), p.307–323.

Ramsey, J.G., 1968. *Folding and fracturing of rock*.

Ramsay, J.G., 1980. The crack–seal mechanism of rock deformation. Nature, 284(5752), p.135‑139.

Rancourt, D.G. & Ping, J.Y., 1991. Voigt-based methods for arbitrary-shape static hyperfine parameter distributions in Mössbauer spectroscopy. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 58(1), p.85 97.

Raynaud, S. & Carrio-Schaffhauser, E., 1992. Rock matrix structures in a zone influenced by a stylolite. *Journal of Structural Geology*, 14(8–9), p.973-980.

Reeder, R.J. & Dollase, W.A., 1989. Structural variation in the dolomite-ankerite solid-solution series; an X-ray, Moessbauer, and TEM study. *American Mineralogist*, 74(9-10), p.1159-1167.

Remacha, E. & Fernández, L.P., 2003. High-resolution correlation patterns in the turbidite systems of the Hecho Group (South-Central Pyrenees, Spain). *Marine and Petroleum Geology*, 20(6–8), p.711-726.

Remacha, E., Fernández, L.P. & Maestro, E., 2005. The Transition Between Sheet-Like Lobe and Basin-Plain Turbidites in the Hecho Basin (South-Central Pyrenees, Spain). *Journal of Sedimentary Research*, 75(5), p.798-819.

Renard, F., 1997. *La déformation mécano-chimique dans la croûte supérieure terrestre . Exemples de processus couplés et de systèmes auto-organisés*. Université Joseph-Fourier - Grenoble I.

Renard, F., Ortoleva, P. & Gratier, J.P., 1997. Pressure solution in sandstones: influence of clays and dependence on temperature and stress. *Tectonophysics*, 280(3–4), p.257-266.

Rhodes, M.K. et al., 2002. Strontium isotope record of paleohydrology and continental weathering, Eocene Green River Formation, Wyoming. *Geology*, 30(2), p.167-170.

Richard, J. & Sizun, J.P., 2011. Pressure solution-fracturing interactions in weakly cohesive carbonate sediments and rocks: Example of the synsedimentary deformation of the Campanian chalk from the Mons Basin (Belgium). *Journal of Structural Geology*, 33(2), p.154-168.

Rietveld, H.M., 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2(2), p.65-71.

Rigault, C., 2010. *Cristallochimie du fer dans les chlorites de basse température : implications pour la géothermométrie et la détermination des paléoconditions redox dans les gisements d'uranium*. Thèse de doctorat. Université de Poitiers.

Robyr, M. et al., 2009. Microstructural, chemical and textural records during growth of snowball garnet. *Journal of Metamorphic Geology*, 27(6), p.423-437. Roeder, D., 1980. Geodynamics of the Alpine-Mediterranean system - a synthesis. Eclogae Geol. Helv, 73(2), p.353–377.

Roeder, D., 1980. Geodynamics of the Alpine-Mediterranean system - a synthesis. Eclogae Geol. Helv, 73(2), p.353–377.

Roeder, D. & Chamberlain, R.L., 1995. Structural Geology of Sub-Andean Fold and Thrust Belt in Northwestern Bolivia. , p.459‑479.

Roedder, E., 1962. Studies of fluid inclusions; Part 1, Low temperature application of a dual-purpose freezing and heating stage. *Economic Geology*, 57(7), p.1045–1061.

Roedder, E., 1963. Studies of fluid inclusions;[Part] 2, Freezing data and their interpretation. *Economic Geology*, 58(2), p.167–211.

Roedder, E., 1972. *Composition of Fluid Inclusions: Reviews of World Literature*, US Government Printing Office.

Roedder, E. & Bodnar, R.J., 1980. Geologic pressure determinations from fluid inclusion studies. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 8, p.263.

Roedder, E. & Ribbe, P.H., 1984. *Fluid inclusions*, Mineralogical Society of America Washington, DC.

Rolland, Y., Lardeaux, J.-M. & Jolivet, L., 2012. Deciphering orogenic evolution. *Journal of Geodynamics*, 56–57, p.1-6.

Rosen, O.M., Abbyasov, A.A. & Tipper, J.C., 2004. MINLITH - an experience-based algorithm, for estimating, the likely mineralogical compositions of sedimentary rocks from bulk chemical analyses. *Computers & Geosciences*, 30(6), p.647-661.

Roure, F. & Sassi, W., 1995. Kinematics of deformation and petroleum system appraisal in Neogene foreland fold-and-thrust belts. *Petroleum Geoscience*, 1(3), p.253-269.

Roure, F. et al., 1989. Ecors deep seismic data and balanced cross sections: Geometric constraints on the evolution of the Pyrenees. *Tectonics*, 8(1), p.41–50.

Roure, F. et al., 2005. Incidence and Importance of Tectonics and Natural Fluid Migration on Reservoir Evolution in Foreland Fold-And-Thrust Belts. *Oil & Gas Science and Technology*, 60(1), p.67-106.

Roure, F. et al., 2010. The use of palaeo-thermo-barometers and coupled thermal, fluid flow and pore-fluid pressure modelling for hydrocarbon and reservoir prediction in fold and thrust belts. *Geological Society, London, Special Publications*, 348(1), p.87-114.

Royden, L.H., 1993. The Steady State Thermal Structure of Eroding Orogenic Belts and Accretionary Prisms. *Journal of Geophysical Research*, 98(B3), p.4487-4507.

Rumble, D. & Hoering, T.C., 1994. Analysis for oxygen and sulfur isotope ratios in oxide and sulfide minerals by spot heating with a carbon dioxide laser in a fluorine atmosphere. Accounts of Chemical Research, 27(8), p.237–241.

Rye, D.M. & Bradbury, H.J., 1988. Fluid flow in the crust; an example from a Pyrenean thrust ramp. *American Journal of Science*, 288(3), p.197-235.

Rygel, A.C., Anastasio, D.J. & Bebout, G.E., 2006. Syntectonic infiltration by meteoric waters along the Sevier thrust front, southwest Montana. *Geofluids*, 6(4), p.288-301.

S

Saigal, G.C. et al., 1988. Diagenetic albitization of detrital K-feldspar in Jurassic, Lower Cretaceous, and Tertiary clastic reservoir rocks from offshore Norway, I. Textures and origin. *Journal of Sedimentary Research*, 58(6).

Schenk, O., Urai, J.L. & Evans, B., 2005. The effect of water on recrystallization behavior and grain boundary morphology in calcite–observations of natural marble mylonites. *Journal of Structural Geology*, 27(10), p.1856-1872.

Schepers, A. & Milsch, H., 2012. Dissolution–precipitation reactions in hydrothermal experiments with quartz–feldspar aggregates. *Contributions to Mineralogy and Petrology*.

Schulz-Rojahn, J., Ryan-Grigor, S. & Anderson, A., 1998. Structural Controls on Seismic-Scale Carbonate Cementation in Hydrocarbon-Bearing Jurassic Fluvial and Marine Sandstones from Australia: A Comparison. In S. Morad, éd. *Carbonate Cementation in Sandstones*. Blackwell Publishing Ltd., p. 327-362.

Schumacher, R., Roetzler, K. & Maresch, W.V., 1999. Subtle oscillatory zoning in garnet from regional metamorphic phyllites and mica schists, western Erzgebirge, Germany. *The Canadian Mineralogist*, 37(2), p.381-403.

Séguret, M., 1972. *Etude tectonique des nappes et séries décollées de la partie centrale du versant sud des Pyrénées: caractère synsédimentaire, rôle de la compression et de la gravité*, Montpellier, France: Laboratoire de géologie structurale-USTL.

Selverstone, J., Morteani, G. & Staude, J.-M., 1991. Fluid channelling during ductile shearing: transformation of granodiorite into aluminous schist in the Tauern Window, Eastern Alps. *Journal of Metamorphic Geology*, 9(4), p.419–431.

Sharp, Z.D., 1990. A laser-based microanalytical method for the in situ determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides. Geochimica et Cosmochimica Acta, 54(5), p.1353 1357.

Sharp, Z.. & Kirschner, D.., 1994. Quartz-calcite oxygen isotope thermometry: A calibration based on natural isotopic variations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(20), p.4491-4501.

Shata, S. & Hesse, R., 1998. A refined XRD method for the determination of chlorite composition and application to the McGerrigle Mountains anchizone in the Quebec Appalachians. *The Canadian Mineralogist*, 36(6), p.1525 -1546.

Shcherbakov, V.D. et al., 2011. Plagioclase zoning as an indicator of magma processes at Bezymianny Volcano, Kamchatka. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 162(1), p.83-99.

Shemesh, A. et al., 1992. Isotopic composition of vein calcite and its fluid inclusions: Implication to paleohydrological systems, tectonic events and vein formation processes. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, 94(4), p.307-314.

Shirozu, H. & Bailey, S.W., 1965. Chlorite polytypism: III. Crystal structure of an orthohexagonal iron chlorite. *The American mineralogist*, 50(868-885).

Shore, M. & Fowler, A.D., 1996. Oscillatory zoning in minerals; a common phenomenon. *The Canadian Mineralogist*, 34(6), p.1111-1126.

Sibson, R.H., 1990. Conditions for fault-valve behaviour. *Geological Society, London, Special Publications*, 54(1), p.15-28.

Sinclair, H.D. et al., 2005. Asymmetric growth of the Pyrenees revealed through measurement and modeling of orogenic fluxes. *American Journal of Science*, 305(5), p.369–406.

Soler, D., Teixell, A. & García-Sansegundo, J., 1998. Amortissement latéral du chevauchement de Gavarnie et sa relation avec les unités sud-pyrénéennes. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science, 327(10), p.699‑704.

Sommaruga, A., 1999. Décollement tectonics in the Jura forelandfold-and-thrust belt. Marine and Petroleum Geology, 16(2), p.111‑134.

Sorby, H.C., 1864. On the direct correlation of mechanical and chemical forces. *Journal of the Franklin Institute*, 77(2), p.97-106.

Souche, A. et al., 2013. Shear heating in extensional detachments: Implications for the thermal history of the Devonian basins of W Norway. Tectonophysics, 608, p.1073‑1085.

Souquet, P., 1967. *Le crétacé supérieur sud-pyrénéen en Catalogne, Aragon et Navarre*. Thèse d'Etat. France: Université de Toulouse.

Souquet, P. et al., 1977. La chaîne alpine des Pyrénées. *Géologie Alpine*, 53, p.193-216.

Spinks, S.C., Parnell, J. & Still, J.W., 2014. Redox-controlled selenide mineralization in the Upper Old Red Sandstone. Scottish Journal of Geology, 50(2), p.173‑182.

Środoń, J., 2003. Illite group clay minerals. In *Encyclopedia of sediments and sedimentary rocks*. Encyclopedia of earth science series. Springer.

Steyrer, H.P. & Sturm, R., 2002. Stability of zircon in a low-grade ultramylonite and its utility for chemical mass balancing: the shear zone at Miéville, Switzerland. *Chemical Geology*, 187(1), p.1–19.

T

Tabelin, C.B. et al., 2012. The roles of pyrite and calcite in the mobilization of arsenic and lead from hydrothermally altered rocks excavated in Hokkaido, Japan. *Journal of Geochemical Exploration*, 119, p.17-31.

Tarantola, A. et al., 2009. Oxidation of CH4 to CO2 and H2O by chloritization of detrital biotite at 270 +/- 5 degrees C in the external part of the Central Alps, Switzerland. *Lithos*, 112(3-4), p.497-510.

Tarantola, A. & Caumon, M.-C., 2015. Raman spectra of water in fluid inclusions: II. Effect of negative pressure on salinity measurement: Effect of negative pressure on salinity measured by Raman spectroscopy. Journal of Raman Spectroscopy, in press.

Tavani, S. et al., 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-Science Reviews*, 141, p.82-104.

Taylforth, J.E. et al., 2014. Middle Miocene (Langhian) sapropel formation in the easternmost Mediterranean deep-water basin: Evidence from northern Cyprus. *Marine and Petroleum Geology*, 57, p.521-536.

Taylor, J.C. & Hinczak, I., 2003. *Rietveld made easy: a practical guide to the understanding of the method and successful phase quantifications*, Canberra, Australia: Sietronics Pty Ltd.

Teichert, B.M.A. et al., 2005. Fluid sources, fluid pathways and diagenetic reactions across an accretionary prism revealed by Sr and B geochemistry. *Earth and Planetary Science Letters*, 239(1), p.106–121.

Teixell, A., 1996. The Anso transect of the southern Pyrenees: basement and cover thrust geometries. *Journal of the Geological Society*, 153(2), p.301-310.

Teixell, A., 1998. Crustal structure and orogenic material budget in the west central Pyrenees. *Tectonics*, 17(3), p.PP. 395–406.

Teixell, A., 2000. Geotectónica de los Pirineos. *Investigación y Ciencia*, 288, p.54-65.

Thompson, A., 1975. Calc-silicate diffusion zones between marble and pelitic schist. *Journal of Petrology*, 16(1), p.314–346.

Titschack, J., Goetz-Neunhoeffer, F. & Neubauer, J., 2011. Magnesium quantification in calcites [(Ca,Mg)CO3] by Rietveld-based XRD analysis: Revisiting a well-established method. *American Mineralogist*, 96(7), p.1028 -1038.

Toby, B.H., 2006. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffraction*, 21(01), p.67-70.

Toutain, J.P. et al., 1997. Springwater chloride ion anomaly prior to a ML= 5.2 Pyrenean earthquake. *Earth and planetary science letters*, 149(1), p.113–119.

Toutain, J.-P. et al., 2006. Modelling the mixing function to constrain coseismic hydrochemical effects: An example from the French Pyrénées. *pure and applied geophysics*, 163(4), p.723–744.

Tracy, R.J. et al., 1983. Petrologic and stable-isotopic studies of fluid-rock interactions, south-central Connecticut: I. The role of infiltration in producing reaction assemblages in impure marbles. *American Journal of Science*, 283, p.589–616.

Travé, A. et al., 1997. Sediment dewatering and pore fluid migration along thrust faults in a foreland basin inferred from isotopic and elemental geochemical analyses (Eocene southern Pyrenees, Spain). *Tectonophysics*, 282(1-4), p.375-398.

Travé, A. et al., 1998. Fluid migration during Eocene thrust emplacement in the south Pyrenean foreland basin (Spain): an integrated structural, mineralogical and geochemical approach. *Geological Society, London, Special Publications*, 134(1), p.163-188.

Travé, A. et al., 2000. Fluid history related to the Alpine compression at the margin of the south-Pyrenean Foreland basin: the El Guix anticline RID D-3070-2011. *Tectonophysics*, 321(1), p.73-102.

Travé, A., Labaume, P. & Vergés, J., 2007. Fluid Systems in Foreland Fold-and-Thrust Belts: An Overview from the Southern Pyrenees. In O. Lacombe et al., éd. *Thrust Belts and Foreland Basins*. Frontiers in Earth Sciences. Springer Berlin Heidelberg, p. 93-115.

Trimble, L.M. & Doelling, H.H., 1978. Geology and uranium-vanadium deposits of the San Rafael River mining area, Emery County, Utah, Utah Geological and Mineral Survey.

Trincal, V. et al., 2014. Quantification of mass transfers and mineralogical transformations in a thrust fault (Monte Perdido thrust unit, southern Pyrenees, Spain). Marine and Petroleum Geology, 55, p.160‑175.

Trincal, V. et al., 2015. Temperature micro-mapping in oscillatory zoned chlorite: Application to study of a green-schist facies fault zone in the Pyrenean Axial Zone (Spain). American Mineralogist, 100, p.2468-2483.

Turner, C.E. & Fishman, N.S., 1991. Jurassic Lake T'oo'dichi': A large alkaline, saline lake, Morrison Formation, eastern Colorado Plateau. *Geological Society of America Bulletin*, 103(4), p.538-558.

U

V

Vandeginste, V. et al., 2012. Challenges of structural diagenesis in foreland fold-and-thrust belts: A case study on paleofluid flow in the Canadian Rocky Mountains West of Calgary. *Marine and Petroleum Geology*, 35(1), p.235-251.

Veblen, D.R. & Ferry, J.M., 1983. A TEM study of the biotite-chlorite reaction and comparison with petrologic observations. *American Mineralogist*, 68(11-12), p.1160-1168.

Vedder, W., 1964. Correlations between infrared spectrum and chemical composition of mica. *American Mineralogist*, 49, p.736-768.

Veizer, J. et al., 1999. 87Sr/86Sr, δ13C and δ18O evolution of Phanerozoic seawater. Chemical Geology, 161(1–3), p.59 88.

Vergès, J., 1999. Estudi geològic del vessant sud del Pirineu oriental i central. Evolució cinemàtica en 3D, Barcelona: Generalitat de Catalunya.

Vergés, J. & Munoz, J.A., 1990. Thrust sequence in the southern central Pyrenees. *Bulletin de la Société géologique de France*, 6(2), p.265–271.

Vergés, J., Fernàndez, M. & Martínez, A., 2002. The Pyrenean orogen: pre-, syn-, and post-collisional evolution. Journal of the Virtual Explorer, 8, p.57–76.

Vidale, R., 1969. Metasomatism in a chemical gradient and the formation of calc-silicate bands. *American Journal of Science*, 267(8), p.857-874.

Vidal, O., Parra, T. & Trotet, F., 2001. A thermodynamic model for Fe-Mg aluminous chlorite using data from phase equilibrium experiments and natural pelitic assemblages in the 100 degrees to 600 degrees C, 1 to 25 kb range. *American Journal of Science*, 301(6), p.557-592.

Vidal, O., Parra, T. & Vieillard, P., 2005. Thermodynamic properties of the Tschermak solid solution in Fe-chlorite: Application to natural examples and possible role of oxidation. *American Mineralogist*, 90(2-3), p.347-358.

Vidal, O. et al., 2006. P-T-deformation-Fe3+/Fe2+ mapping at the thin section scale and comparison with XANES mapping: application to a garnet-bearing metapelite from the Sambagawa metamorphic belt (Japan). *Journal of Metamorphic Geology*, 24, p.669-683.

Vilasi, N. et al., 2009. From outcrop and petrographic studies to basin-scale fluid flow modelling: The use of the Albanian natural laboratory for carbonate reservoir characterisation. *Tectonophysics*, 474(1), p.367–392.

W

Walker, J.R., 1989. Polytypism of chlorite in very low grade metamorphic rocks. *American Mineralogist*, 74(7-8), p.738–743.

Walker, J.R., 1993. Chlorite polytype geothermometry. *Clays and Clay Minerals*, 41, p.260–260.

Walshe, J.L., 1986. A six-component chlorite solid solution model and the conditions of chlorite formation in hydrothermal and geothermal systems. *Economic Geology*, 81(3), p.681-703.

Wang, C. & Manga, M., 2010. Earthquakes and water, Springer Science & Business Media.

Warner, M.A., 1982. Source and Time of Generation of Hydrocarbons in the Fossil Basin, Western Wyoming Thrust Belt.

Watson, E.B., 2004. A conceptual model for near-surface kinetic controls on the trace-element and stable isotope composition of abiogenic calcite crystals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(7), p.1473–1488.

Watson, E.B. & Liang, Y., 1995. A simple model for sector zoning in slowly grown crystals: Implications for growth rate and lattice diffusion, with emphasis on accessory minerals in crustal rocks. *American Mineralogist*, 80(11), p.1179–1187.

Weiss, Z. & Ďurovič, S., 1983. Chlorite polytypism. II. Classification and X-ray identification of trioctahedral polytypes. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 39(5), p.552-557.

Wibberley, C., 1999. Are feldspar-to-mica reactions necessarily reaction-softening processes in fault zones? *Journal of Structural Geology*, 21(8–9), p.1219-1227.

Wibberley, C.A.J. & Shimamoto, T., 2003. Internal structure and permeability of major strike-slip fault zones: the Median Tectonic Line in Mie Prefecture, Southwest Japan. *Journal of Structural Geology*, 25(1), p.59-78.

Wiewiora, A. & Weiss, Z., 1990. Crystallochemical classifications of phyllosilicates based on the unified system of projection of chemical composition; II, The chlorite group. *Clay Minerals*, 25(1), p.83-92.

Wigley, M. et al., 2012. Fluid-mineral reactions and trace metal mobilization in an exhumed natural CO2 reservoir, Green River, Utah. *Geology*, 40(6), p.555-558.

Wigley, M. et al., 2013. Controls of sluggish, CO2-promoted, hematite and K-feldspar dissolution kinetics in sandstones. *Earth and Planetary Science Letters*, 362, p.76-87.

Wilke, M. et al., 2001. Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study. *American Mineralogist*, 86(5-6), p.714-730.

Wiltschko, D.V., Lambert, G.R. & Lamb, W., 2009. Conditions during syntectonic vein formation in the footwall of the Absaroka Thrust Fault, Idaho–Wyoming–Utah fold and thrust belt. *Journal of Structural Geology*, 31(9), p.1039-1057.

Wintsch, R.P., Christoffersen, R. & Kronenberg, A.K., 1995. Fluid-rock reaction weakening of fault zones. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 100(B7), p.13021-13032.

Whitman, D., Isacks, B.L. & Kay, S.M., 1996. Lithospheric structure and along-strike segmentation of the Central Andean Plateau: seismic Q, magmatism, flexure, topography and tectonics. Tectonophysics, 259(1–3), p.29‑40.

X

Y

Yamaguchi, A. et al., 2011. Dynamic changes in fluid redox state associated with episodic fault rupture along a megasplay fault in a subduction zone. Earth and Planetary Science Letters, 302(3–4), p.369‑377.

Yamano, M. et al., 1992. Heat flow and fluid flow regime in the western Nankai accretionary prism. *Earth and Planetary Science Letters*, 109(3–4), p.451-462.

Yardley, B.W.D. et al., 1991. Oscillatory zoning in metamorphic minerals: an indicator of infiltration metasomatism. *Mineralogical Magazine*, 55(380), p.357–365.

Yoder, H.S. & Eugster, H.P., 1955. Synthetic and natural muscovites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 8(5–6), p.225-280.

Yoo, B.C., Lee, H.K. & White, N.C., 2010. Mineralogical, fluid inclusion, and stable isotope constraints on mechanisms of ore deposition at the Samgwang mine (Republic of Korea)-a mesothermal, vein-hosted gold-silver deposit. *Mineralium Deposita*, 45(2), p.161-187.

Young, R.A., 1993. *The Rietveld Method*, Oxford University Press, USA.

Z

Zane, A., Sassi, R. & Guidotti, C.V., 1998. New data on metamorphic chlorite as a petrogenetic indicator mineral, with special regard to greenschist-facies rocks. *The Canadian Mineralogist*, 36(3), p.713-726.

Zhai, D.-G. et al., 2014. Origin of oscillatory zoned garnets from the Xieertala Fe–Zn skarn deposit, northern China: In situ LA–ICP-MS evidence. *Lithos*, 190–191, p.279-291.

Zinszner, B. & Pellerin, F.M., 2007. *A geoscientist's guide to petrophysics*, Paris: Editions Technip.

Annexes

1. Eléments traces dans les calcites de Millaris

Samples	Structures	Sr (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Mg (ppm)	Ca (ppm)	O
Mi06-02b-9	SV1	-	823	6196	2022	388271	153401
Mi06-02b-16	SV1	-	956	5687	1522	396765	160031
Mi06-02b-17	SV1	-	776	4532	930	381409	153194
Mi06-02b-18	SV1	-	870	4990	1298	385839	155108
Mi06-02b-20	SV1	-	818	5146	1143	382576	153813
Mi06-02b-21	SV1	-	725	4778	1126	384107	154216
Mi06-03-1	EV1	-	683	4097	842	386954	154632
Mi06-03-2	SV7	-	733	3977	875	388708	155311
Mi06-03-3	SV1	-	838	4539	1290	389269	155941
Mi06-03-4	SV1	-	873	4929	1357	383141	153623
Mi06-03-5	SV1	-	1081	7327	2528	385433	156038
Mi06-03-6	SV1	-	754	4715	1464	387274	155188
Mi06-03-7	SV1	-	798	4691	1190	389351	155872
Mi06-03-8	SV1	-	687	4872	1305	384087	153915
Mi06-03-9	SV1	-	755	4146	1040	389004	155545
Mi06-03-10	SV1	-	962	7255	2557	377801	153191
Mi06-03-11	SV1	-	769	6331	1963	380165	153556
Mi06-03-12	SV1	-	621	4943	1305	385018	154282
Mi06-03-13	SV1	-	889	5290	141	386081	154923
Mi06-03-14	SV1	-	1101	8374	2878	376995	153404
Mi06-03-15	SV1	-	1046	9040	3378	376927	154164
Mi06-03-21	SV1	-	606	1649	1199	389419	155675
Mi06-03-23	SV1	-	948	7097	2244	379007	153477
Mi06-03-25	SV1	-	1261	7845	1970	382387	154810
Mi06-03-26	SV1	-	1321	7874	2736	379115	153973
Mi06-03-27	SV1	-	971	6506	2225	383488	154975
Mi06-03-28	SV1	-	828	4941	1602	388403	156052
Mi06-03-29	SV1	-	971	8699	3008	378638	154213
Mi06-03-30	SV1	-	897	6851	2194	384703	155445
Mi06-03-31	SV1	-	843	6099	1938	384025	154962
Mi06-03-32	SV1	-	1027	7069	2257	378874	153503
Mi07-06-01	SV1	999	817	7721	3116	377674	155451
Mi07-06-03	SV1	-	858	5922	1674	382418	155685
Mi07-06-04	SV1	1018	1058	5920	2047	381519	155840
Mi07-06-08	SV1	1203	811	7713	2829	367880	154978
Mi07-06-11	SV1	384	1789	4852	1639	383086	155988
Mi07-06-14	SV1	2124	802	6100	2359	383256	156917
Mi07-06-15	SV1	1560	792	5538	1788	384580	156803
Mi07-06-16	SV1	1011	1015	3807	1546	389509	158080
Mi07-06-17	SV1	735	1267	648	1231	392454	158167

Samples	Structures	Sr (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Mg (ppm)	Ca (ppm)	O
Mi07-06-18	SV1	860	799	8422	3277	380036	156670
Mi07-06-19	SV1	71	941	8704	3919	379480	156849
Mi07-06-20	SV1	791	597	2938	1635	391723	158612
Mi07-06-23	SV1	373	776	5151	1916	387185	157595
Mi07-06-24	SV1	902	790	7578	2936	376106	154640
Mi07-06-25	SV1	764	818	5639	2401	382070	156096
Mi07-06-26	SV1	405	1351	4130	1101	392084	158896
Mi07-06-27	SV1	427	1391	5262	1660	382988	155972
Mi07-06-28	SV1	500	959	8425	3235	379036	156225
Mi07-06-30	SV1	406	745	6949	2337	384469	157300
Mi07-06-31	SV1	255	1250	5448	2270	381831	155893
Mi07-06-32	SV1	46	729	4976	1328	380633	154470
Mi07-06-33	SV1	742	742	6198	2032	387403	158116
Mi07-06-34	SV1	99	849	7131	2513	384110	157299
Mi07-06-35	SV1	1909	830	7289	3116	382819	157551
Mi07-06-36	SV1	356	777	4529	2077	380328	154783
Mi07-06-37	SV1	306	742	5752	1750	379866	154715
Mi07-06-39	SV1	145	678	5181	1631	387417	157439
Mi07-06-40	SV1	451	738	4384	1463	387420	157174
Mi07-06-41	SV1	-	767	3633	834	393177	158671
Mi07-06-43	SV1	178	823	4635	1348	388374	157526
Mi07-06-44	SV1	1197	738	6546	2669	384419	157526
Mi07-06-45	SV1	287	859	5757	1925	388200	158188
Mi07-06-46	SV1	1311	773	5856	2059	385413	157354
Mi07-06-47	SV1	507	730	5790	2148	380127	155125
Mi07-06-48	SV1	241	751	3906	1238	386226	156379
Mi07-06-49	SV1	267	729	5709	2766	385383	157563
Mi07-06-50	SV1	254	620	3862	1067	382351	154671
Mi07-06-51	SV1	-	853	5552	1904	387382	157694
Mi07-06-52	SV1	791	696	5214	1729	386011	157075
Mi07-06-54	SV1	280	847	8593	2710	376221	154732
Mi07-06-56	SV1	589	880	6001	2415	381197	155847
Mi07-06-57	SV1	-	635	3361	926	389534	157233
Mi07-06-58	SV1	623	842	6804	2545	381837	156413
Mi07-06-59	SV1	141	741	3831	1179	392226	158692

2. Analyses microsonde des chlorites de Millaris

Comment	Al2O3	SiO2	TiO2	Na2O	MgO	MnO	FeO	K2O	CaO	Total
Mi04_01	22,51	25,40	0,01	0,06	11,59	0,02	27,10	0,05	0,31	87,05
Mi04_03	22,50	25,55	0,02	0,07	11,76	0,02	26,55	0,03	0,22	86,72
Mi04_04	22,96	25,53	0,03	0,02	11,51	0,03	26,98	0,12	0,13	87,29
Mi04_05	23,34	25,97	0,07	0,04	11,63	0,03	27,08	0,15	0,17	88,48
Mi04_07	22,74	25,51	0,00	0,04	11,61	0,00	27,01	0,05	0,28	87,25
Mi04_08	23,47	26,61	0,02	0,08	10,83	0,02	26,48	0,34	0,20	88,06
Mi04_14	22,72	25,62	0,03	0,05	12,12	0,04	26,04	0,05	0,49	87,15
Mi04_16	22,81	26,31	0,02	0,04	10,69	0,04	26,65	0,22	0,25	87,02
Mi04_17	23,24	26,67	0,00	0,07	10,91	0,04	26,33	0,29	0,44	87,98
Mi04_18	22,02	26,41	0,01	0,07	11,28	0,04	26,59	0,17	0,66	87,26
Mi04_19	23,09	26,34	0,08	0,44	9,32	0,11	23,65	0,09	0,49	83,61
Mi04_21	22,58	25,37	0,00	0,01	10,90	0,03	27,12	0,09	0,35	86,44
Mi04_22	22,11	25,47	0,00	0,07	10,83	0,05	26,38	0,03	0,31	85,25
Mi04_23	22,04	25,78	0,02	0,09	10,94	0,14	25,90	0,16	0,57	85,63
Mi04_24	22,67	25,93	0,02	0,04	11,98	0,01	25,42	0,06	0,49	86,61
Mi04_26	23,15	26,22	0,01	0,00	11,52	0,02	26,73	0,06	0,12	87,82
Mi04_27	23,47	27,23	0,01	0,07	11,36	0,02	24,62	0,09	0,22	87,10
Mi07_05_01	22,56	27,58	0,05	0,08	10,52	0,02	25,45	0,43	0,44	87,12
Mi07_05_03	23,11	25,39	0,03	0,03	10,66	0,02	27,29	0,04	0,27	86,85
Mi07_05_04	22,99	26,22	0,02	0,03	11,47	0,01	26,23	0,03	0,26	87,27
Mi07_05_08	23,50	25,96	0,02	0,02	11,09	0,02	26,86	0,05	0,31	87,83
Mi07_05_09	23,36	25,94	0,01	0,03	11,21	0,02	25,58	0,03	0,50	86,68
Mi07_05_11	22,25	25,72	0,01	0,00	11,84	0,02	26,06	0,03	0,44	86,37
Mi07_05_12	22,24	25,00	0,03	0,03	11,47	0,01	26,11	0,06	0,40	85,33
Mi07_05_14	23,37	25,90	0,01	-0,01	10,97	0,02	26,19	0,28	0,60	87,34
Mi07_05_16	24,09	28,39	0,02	0,14	10,30	0,01	24,16	0,68	0,38	88,17
Mi07_05_17	23,98	27,30	0,03	0,03	9,75	0,00	24,97	0,30	0,35	86,71
Mi07_05_21	22,44	25,63	0,03	0,00	10,67	0,03	27,38	0,02	0,32	86,51
Mi07_05_22	22,18	28,48	0,04	0,00	10,59	0,01	27,21	0,01	0,28	88,81
Mi07_05_24	23,04	25,48	0,04	0,00	10,75	0,01	27,71	0,02	0,28	87,32
Mi07_05_25	23,26	26,21	0,11	0,02	10,96	0,02	26,67	0,14	0,51	87,89
Mi07_05_26	22,47	25,81	0,02	0,02	11,64	0,03	26,98	0,02	0,19	87,18
Mi07_05_27	22,82	25,87	0,05	0,02	10,93	0,02	27,14	0,02	0,24	87,11
Mi07_05_29	23,06	26,67	0,06	0,02	11,01	0,03	26,30	0,33	0,53	88,01
Mi07_05_31	22,19	25,29	0,01	0,03	10,02	0,03	26,30	0,04	0,25	84,15
Mi07_05_32	23,55	26,08	0,03	0,04	10,57	0,04	26,82	0,11	0,25	87,49
Mi07_05_34	23,92	26,59	0,02	-0,02	11,13	0,02	25,89	0,04	0,15	87,76
Mi07_05_35	23,59	26,43	0,01	-0,01	10,62	0,02	26,64	0,12	0,13	87,57
Mi07_05_36	23,90	28,07	0,02	0,04	10,68	0,00	25,31	0,20	0,16	88,38

3. Analyses microsonde des chlorites du Pic-de-Port-Vieux

Location	Comment	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	Total
Matrix R	PPV11-14A_5	27,63	0,06	24,23	22,32	0,04	14,81	0,03	-0,01	0,22	89,34
Matrix R	PPV11-14A_6	26,41	0,13	23,14	22,46	0,03	14,94	0,05	-0,01	0,05	87,21
Matrix R	PPV11-14A_7	26,40	0,14	23,22	22,27	0,05	14,94	0,06	0,00	0,03	87,11
Matrix R	PPV11-14A_8	26,56	0,15	23,20	22,33	0,06	15,15	0,05	-0,02	0,04	87,57
Matrix R	PPV11-14A_12	27,35	0,02	22,80	22,44	0,07	15,07	0,06	0,03	0,02	87,89
Matrix R	PPV11-14A_13	26,98	0,04	23,03	22,55	0,06	15,25	0,05	0,00	0,02	87,98
Matrix R	PPV11-14A_14	26,80	0,03	23,36	23,14	0,05	15,45	0,05	0,02	0,01	88,92
Matrix R	PPV11-14A_15	26,58	0,03	22,94	23,20	0,05	14,90	0,07	0,01	0,01	87,81
Matrix R	PPV11-14A_16	27,27	0,02	23,55	22,94	0,04	15,54	0,04	0,02	0,02	89,44
Matrix R	PPV11-14A_17	27,83	0,03	23,40	22,88	0,03	15,42	0,06	0,02	0,01	89,70
Matrix R	PPV11-14A_18	26,49	0,01	23,58	22,72	0,07	15,05	0,20	-0,02	0,02	88,15
Matrix R	PPV11-14A_19	26,49	0,01	23,32	23,05	0,06	14,94	0,04	-0,02	0,02	87,96
Matrix R	PPV11-14A_20	25,80	0,01	22,47	23,15	0,05	14,61	0,10	0,02	0,02	86,26
Matrix R	PPV12-01_6	26,42	0,05	23,35	24,16	0,06	13,66	0,06	0,00	0,19	87,94
Matrix R	PPV12-01_7	26,89	0,06	22,93	23,08	0,05	14,87	0,04	0,01	0,07	88,05
Matrix R	PPV12-01_8	26,67	0,04	23,28	24,03	0,03	13,51	0,06	0,01	0,41	88,04
Matrix R	PPV12-01_9	27,04	0,03	23,55	23,99	0,04	13,36	0,05	-0,01	0,45	88,52
Matrix R	PPV12-01_16	26,27	0,05	23,40	24,62	0,03	13,35	0,04	0,01	0,09	87,89
Matrix R	PPV12-01_2_3	25,67	0,05	23,23	26,43	0,15	12,13	0,03	0,00	0,36	88,06
Matrix R	PPV12-01_2_5	27,17	0,04	24,63	26,70	0,13	11,40	0,02	0,02	0,49	90,63
Matrix R	PPV12-01_2_6	25,20	0,05	22,84	28,59	0,21	11,02	0,02	-0,01	0,07	88,02
Matrix R	PPV12-01_2_7	25,08	0,04	22,66	28,29	0,22	11,12	0,02	-0,01	0,06	87,49
Matrix R	PPV12-01_2_8	25,09	0,04	22,74	28,44	0,21	11,24	0,02	0,00	0,06	87,87
Matrix R	PPV12-01_2_9	25,18	0,07	22,93	28,33	0,19	11,11	0,01	0,00	0,13	87,95
Matrix R	PPV12-01_2_17	26,51	0,03	23,14	24,79	0,05	13,52	0,07	-0,01	0,09	88,20
Matrix R	PPV12-01_2_18	26,73	0,02	23,23	25,38	0,03	13,44	0,05	0,01	0,03	88,94
Matrix R	PPV12-01_2_19	26,15	0,04	22,62	24,52	0,04	13,63	0,15	0,01	0,14	87,31
Matrix R	PPV12-01_2_20	27,65	0,03	23,91	23,66	0,03	13,21	0,06	0,01	0,64	89,22
Matrix R	PPV12-01_2_22	26,67	0,00	22,80	24,01	0,03	14,20	0,03	0,00	0,08	87,83
Matrix R	PPV12-01_2_23	26,38	0,02	22,43	24,34	0,05	14,18	0,05	0,02	0,03	87,52
Matrix R	PPV12-01_2_25	26,10	0,02	22,97	25,05	0,04	13,60	0,07	0,03	0,04	87,94
Matrix R	PPV12-01_2_37	28,82	0,05	24,92	24,13	0,07	12,65	0,04	0,01	0,53	91,23
Matrix R	PPV12-01_2_42	25,98	0,07	23,32	24,93	0,05	13,57	0,03	0,02	0,17	88,17
Matrix R	PPV12-01_2_43	26,30	0,05	23,25	25,27	0,04	13,22	0,02	0,02	0,06	88,28
Matrix R	PPV12-01_2_47	27,40	0,04	23,04	21,41	0,04	14,93	0,03	0,01	0,54	87,44
Matrix R	PPV12-01_2_49	26,44	0,06	23,48	24,56	0,04	13,31	0,03	-0,02	0,27	88,19
Matrix R	PPV12-01_2_50	26,11	0,02	23,18	24,68	0,05	13,22	0,04	-0,01	0,24	87,56
Matrix R	PPV12-01_2_51	27,37	0,04	23,48	24,43	0,05	13,26	0,04	0,02	0,24	88,95
Matrix R	PPV12-01_2_53	28,62	0,07	24,26	24,08	0,05	12,56	0,05	0,02	0,60	90,38
Matrix R	PPV12-01_2_54	26,46	0,13	24,54	25,85	0,11	11,34	0,04	0,01	0,41	88,91
Matrix R	PPV12-01_2_55	26,94	0,08	24,58	24,71	0,09	11,46	0,03	0,00	0,46	88,35
Matrix R	PPV12-01_2_56	26,69	0,07	24,65	25,09	0,10	11,51	0,05	0,05	0,40	88,62
Matrix R	PPV12-01_2_59	27,79	0,08	24,92	24,01	0,04	12,53	0,03	0,01	0,64	90,09
Matrix R	PPV12-01_2_60	27,57	0,06	24,86	24,38	0,05	12,59	0,02	0,03	0,56	90,14
Matrix R	PPV12-01_2_61	26,51	0,06	23,88	24,55	0,05	13,45	0,03	0,00	0,26	88,80
Matrix R	PPV12-01_2_63	25,89	0,02	23,02	25,49	0,05	13,19	0,02	-0,01	0,03	87,74
Matrix R	PPV12-01_2_64	25,62	0,02	23,15	26,06	0,06	12,95	0,01	0,01	0,02	87,95
Matrix R	PPV12-01_2_65	25,61	0,06	22,71	26,09	0,05	12,76	0,02	0,01	0,03	87,36
Matrix R	PPV12-01_2_66	25,57	0,03	22,82	26,08	0,04	12,61	0,02	0,00	0,02	87,19
Matrix R	PPV12-01_2_67	25,41	0,05	22,64	25,69	0,05	12,93	0,03	-0,01	0,01	86,82
Matrix R	PPV12-01_2_68	26,17	0,03	23,03	24,65	0,03	13,70	0,03	-0,02	0,03	87,67
Matrix R	PPV12-01_2_69	25,68	0,04	22,76	24,71	0,05	13,54	0,03	0,01	0,03	86,86
Matrix R	PPV12-01_2_70	25,96	0,01	22,80	25,52	0,04	12,98	0,02	-0,01	0,03	87,35
Matrix R	PPV12-01_2_71	26,29	0,03	23,63	24,61	0,04	13,36	0,03	0,02	0,17	88,20

Location	Comment	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	Total
Matrix R	PPV12-01_2_72	25,48	0,02	22,41	25,29	0,04	12,79	0,02	0,01	0,03	86,14
Matrix R	PPV12-01_2_73	25,65	0,04	22,94	25,53	0,05	13,11	0,02	-0,02	0,04	87,41
Matrix R	PPV12-01_2_74	25,82	0,01	22,78	25,46	0,04	13,11	0,02	-0,01	0,03	87,26
Matrix R	PPV12-01_2_75	25,85	0,04	22,57	25,09	0,04	13,38	0,02	-0,01	0,03	87,03
Matrix R	PPV12-01_2_76	25,89	0,03	22,70	25,42	0,04	13,40	0,03	0,02	0,03	87,56
Matrix R	PPV12-01_2_77	26,00	0,03	22,73	25,69	0,03	12,93	0,03	0,00	0,04	87,48
Matrix R	PPV12-01_2_78	25,87	0,03	22,82	25,99	0,05	13,16	0,01	0,01	0,03	87,96
Matrix R	PPV12-01_2_79	25,78	0,04	23,05	25,87	0,04	12,85	0,01	0,02	0,04	87,69
Matrix R	PPV12-01_2_81	25,79	0,03	22,99	25,35	0,05	13,19	0,04	0,01	0,06	87,52
Matrix R	PPV12-01_2_82	24,94	0,05	22,10	24,96	0,04	13,06	0,04	-0,01	0,03	85,28
Matrix R	PPV12-01_2_83	26,11	0,03	23,52	25,70	0,03	12,97	0,03	-0,01	0,04	88,45
Matrix R	PPV12-01_2_84	26,37	0,02	23,15	25,18	0,06	13,24	0,02	0,00	0,21	88,29
Matrix R	PPV12-01_2_85	25,28	0,05	22,61	26,23	0,05	12,96	0,03	0,03	0,02	87,27
Matrix R	PPV12-01_2_86	25,63	0,01	23,18	25,65	0,04	13,35	0,03	-0,01	0,02	87,94
Matrix R	PPV12-01_2_87	26,36	0,03	23,67	24,80	0,05	12,82	0,06	-0,01	0,05	87,87
Matrix R	PPV12-07_92	26,38	0,09	24,05	24,14	0,05	14,18	0,02	0,01	0,17	89,10
Matrix R	PPV12-07_93	26,59	0,08	23,81	24,01	0,07	14,03	0,01	0,03	0,14	88,81
Matrix R	PPV12-07_94	25,73	0,08	22,94	23,90	0,06	14,09	0,05	-0,02	0,09	86,94
Matrix R	PPV12-07_105	27,73	0,04	23,55	20,85	0,03	15,58	0,07	-0,02	0,42	88,27
Matrix R	PPV12-07_106	27,76	0,01	22,96	20,03	0,04	16,79	0,04	0,01	0,14	87,84
Matrix R	PPV12-07_107	28,11	0,02	22,72	20,25	0,03	16,65	0,04	-0,01	0,07	87,90
Matrix R	PPV12-07_116	26,98	0,11	22,52	24,06	0,19	14,44	0,02	-0,01	0,16	88,50
Matrix R	PPV12-07_143	27,66	0,01	25,53	24,67	0,38	12,44	0,02	0,02	0,44	91,18
Matrix R	PPV12-07_144	27,84	0,05	25,41	24,48	0,38	12,36	0,02	0,01	0,45	91,03
Matrix R	PPV12-07_145	28,47	0,05	24,37	21,27	0,14	14,73	0,03	-0,01	0,56	89,64
Matrix R	PPV12-07_146	26,30	0,03	23,13	22,45	0,18	15,48	0,04	0,00	0,07	87,69
Matrix R	PPV12-07_152	27,11	0,02	23,70	23,32	0,27	13,52	0,06	0,02	0,36	88,39
Matrix R	PPV12-07_153	26,47	0,02	24,63	25,49	0,38	12,14	0,04	0,00	0,33	89,52
Matrix R	PPV12-07_164	25,68	0,04	23,88	25,08	0,38	12,82	0,06	0,02	0,14	88,10
Matrix R	PPV12-07_169	26,99	0,04	23,53	25,62	0,08	12,16	0,03	0,02	0,36	88,83
Matrix R	PPV12-07_170	25,34	0,06	22,87	29,41	0,13	10,72	0,02	0,00	0,05	88,63
Matrix R	PPV12-07_171	25,99	0,11	23,49	28,43	0,13	10,89	0,03	0,01	0,25	89,34
Matrix R	PPV12-07_172	27,97	0,03	24,13	26,01	0,11	10,76	0,01	0,00	0,76	89,81
Matrix R	PPV12-07_175	26,52	0,02	23,36	21,19	0,04	16,34	0,04	0,01	0,21	87,77
Matrix R	PPV12-07_176	26,81	0,03	23,02	21,53	0,04	16,12	0,06	-0,01	0,06	87,69
Matrix R	PPV12-07_178	26,89	0,03	23,30	21,71	0,05	16,26	0,06	0,00	0,04	88,36
Matrix R	PPV12-07_179	27,49	0,05	23,12	21,03	0,04	16,15	0,08	0,04	0,05	88,04
Matrix R	PPV12-07_180	27,68	0,00	22,75	21,19	0,05	15,61	0,10	0,02	0,04	87,45
Matrix R	PPV12-07_181	27,69	0,01	22,98	21,30	0,03	15,60	0,10	0,03	0,04	87,79
Matrix R	PPV12-07_214	27,44	0,11	23,53	25,42	0,16	12,39	0,05	0,04	0,48	89,62
Matrix R	PPV12-07_215	27,67	0,14	23,50	25,53	0,18	12,27	0,05	0,03	0,54	89,92
Matrix R	PPV12-07_216	26,81	0,24	24,59	27,51	0,23	10,73	0,01	0,01	0,58	90,73
Matrix R	PPV12-07_222	27,05	0,07	23,94	21,73	0,05	16,16	0,04	0,03	0,20	89,28
Matrix R	PPV12-07_224	27,11	0,04	23,42	21,46	0,04	15,96	0,06	0,02	0,11	88,24
Matrix R	PPV12-07_226	26,93	0,03	23,34	21,24	0,04	16,08	0,02	0,00	0,08	87,77
Matrix R	PPV12-07_244	25,91	0,08	23,24	28,09	0,28	10,33	0,03	0,04	0,50	88,53
Matrix R	PPV12-06b_1	26,77	0,04	22,78	24,04	0,03	14,80	0,06	0,00	0,06	88,58
Matrix R	PPV12-06b_2	26,57	0,03	22,76	24,35	0,05	14,64	0,06	0,00	0,06	88,52
Matrix R	PPV12-06b_3	26,33	0,00	22,60	24,13	0,05	14,97	0,08	0,01	0,05	88,23
Matrix R	PPV12-06b_4	27,02	0,05	22,45	23,86	0,06	15,02	0,07	0,01	0,06	88,63
Matrix R	PPV12-06b_6	26,21	0,02	22,79	24,23	0,04	14,60	0,04	-0,01	0,03	87,98
Matrix R	PPV12-06b_7	26,40	0,04	22,56	24,37	0,16	14,78	0,10	0,01	0,08	88,51
Matrix R	PPV12-06b_8	27,00	0,04	22,45	23,86	0,10	14,89	0,09	0,01	0,06	88,51
Matrix R	PPV12-06b_9	26,25	0,05	22,43	25,01	0,08	14,44	0,08	0,02	0,04	88,42
Matrix R	PPV12-06b_10	26,70	0,01	21,57	22,33	0,05	15,51	0,11	0,02	0,04	86,37
Matrix R	PPV12-06b_11	26,92	0,01	21,72	23,09	0,03	15,98	0,07	0,02	0,03	87,89
Matrix R	PPV12-06b_12	25,43	0,01	21,67	22,69	0,05	15,06	0,19	0,05	0,05	85,20

Location	Comment	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	Total
Matrix R	PPV12-06b_13	27,23	0,02	22,15	22,54	0,06	15,95	0,11	0,04	0,10	88,19
Matrix R	PPV12-06b_14	26,17	0,02	21,59	23,03	0,06	14,77	0,16	-0,01	0,09	85,90
Matrix G	PPV12-05_9	26,87	0,05	23,60	25,49	0,06	12,84	0,06	0,01	0,27	89,24
Matrix G	PPV12-05_10	26,00	0,04	22,85	26,53	0,04	12,37	0,06	0,01	0,02	87,92
Matrix G	PPV12-05_14	27,20	0,02	23,51	24,75	0,04	13,25	0,06	0,01	0,08	88,92
Matrix G	PPV12-05_24	25,89	0,03	22,87	25,26	0,04	13,13	0,05	-0,02	0,09	87,37
Matrix G	PPV12-05_26	26,39	0,04	23,55	25,28	0,04	13,28	0,03	0,01	0,19	88,81
Matrix G	PPV12-05_29	25,73	0,03	23,33	24,62	0,04	13,42	0,03	0,02	0,04	87,28
Matrix G	PPV12-05_30	26,78	0,04	24,00	25,61	0,03	12,95	0,02	0,02	0,25	89,68
Matrix G	PPV12-05_32	27,92	0,04	23,02	22,15	0,03	15,01	0,08	0,02	0,21	88,47
Matrix G	PPV12-05_38	26,77	0,01	21,48	21,81	0,04	16,28	0,17	0,00	0,02	86,59
Matrix G	PPV12-05_64	25,83	0,02	23,30	26,46	0,06	13,22	0,03	0,00	0,02	88,96
Matrix G	PPV12-05_66	25,86	0,01	22,22	24,41	0,04	13,93	0,08	0,02	0,01	86,63
Matrix G	PPV12-05_67	25,35	0,03	22,26	25,94	0,05	13,34	0,12	-0,01	0,02	87,14
Matrix G	PPV12-03_131	26,48	0,04	23,37	23,62	0,04	13,98	0,02	0,00	0,06	87,65
Matrix G	PPV12-03_132	26,58	0,06	23,17	23,67	0,04	14,09	0,02	0,01	0,14	87,85
Matrix G	PPV12-03_133	26,56	0,03	23,36	23,24	0,04	14,59	0,04	0,02	0,13	88,08
Matrix G	PPV12-03_134	26,92	0,06	23,41	23,05	0,05	13,96	0,06	0,01	0,40	88,03
Matrix G	PPV12-03_139	26,79	0,04	23,70	23,70	0,05	14,13	0,04	0,00	0,05	88,50
Matrix G	PPV12-03_163	26,21	0,04	23,38	24,64	0,04	13,55	0,03	-0,02	0,02	87,92
Matrix G	PPV12-03_164	26,70	0,01	23,70	23,96	0,04	13,34	0,10	0,01	0,02	87,92
Matrix G	PPV12-03_165	26,46	0,02	23,25	23,91	0,04	14,07	0,02	0,03	0,03	87,86
Matrix G	PPV12-03_166	26,59	0,01	22,28	22,99	0,05	13,78	0,05	0,00	0,02	85,76
Matrix G	PPV12-03_167	25,92	0,03	22,77	25,29	0,04	13,64	0,02	0,02	0,03	87,75
Matrix G	PPV12-03_168	25,57	0,03	21,99	23,59	0,05	13,24	0,21	0,00	0,01	84,70
Matrix G	PPV12-03_169	26,33	0,06	22,16	23,17	0,03	14,38	0,05	0,00	0,01	86,23
Matrix G	PPV12-03_170	25,53	0,04	22,66	23,90	0,05	14,11	0,09	0,01	0,08	86,49
Matrix G	PPV12-03_171	26,19	0,03	22,73	24,02	0,04	14,24	0,03	-0,01	0,06	87,35
Matrix G	PPV12-03_172	26,47	0,02	23,45	23,59	0,04	14,16	0,03	0,02	0,04	87,83
Matrix G	PPV12-03_173	26,26	0,01	22,91	24,15	0,05	13,93	0,05	0,02	0,03	87,44
Matrix G	PPV12-03_174	26,95	0,02	23,57	23,60	0,05	14,00	0,04	0,01	0,14	88,41
Matrix G	PPV12-03_190	26,72	0,03	21,97	22,93	0,06	15,11	0,08	0,00	0,03	86,93
Matrix G	PPV12-03_191	26,66	0,03	22,20	22,60	0,06	15,46	0,09	0,00	0,03	87,15
Matrix G	PPV12-03_192	26,90	0,03	22,48	22,99	0,04	14,59	0,09	0,01	0,17	87,31
Matrix G	PPV12-03_194	27,12	0,04	23,27	22,23	0,05	14,75	0,06	0,01	0,22	87,74
Matrix G	PPV12-03_195	26,94	0,00	22,03	22,88	0,03	15,31	0,10	0,00	0,04	87,33
Matrix G	PPV12-03_199	27,00	0,01	22,12	21,43	0,05	16,09	0,04	0,02	0,04	86,80
Matrix G	PPV12-03_200	26,80	0,04	23,07	21,85	0,06	15,16	0,04	0,02	0,03	87,06
Matrix G	PPV12-03_201	26,81	0,03	22,78	23,01	0,05	14,57	0,09	0,00	0,03	87,37
Matrix G	PPV12-03_202	27,25	0,01	22,90	21,38	0,05	15,99	0,04	0,00	0,03	87,66
Matrix G	PPV12-03_203	26,96	0,03	23,08	21,53	0,07	15,62	0,02	0,00	0,04	87,35
Matrix G	PPV12-03_204	26,66	0,02	23,03	23,04	0,05	14,88	0,08	0,03	0,02	87,80
Matrix G	PPV12-03_205	27,16	0,01	23,21	22,98	0,04	14,34	0,11	0,00	0,03	87,88
Matrix G	PPV12-03_206	28,38	1,48	23,18	21,22	0,04	13,85	0,10	0,00	0,75	89,00
Matrix G	PPV12-03_207	28,03	0,06	23,84	20,88	0,04	14,98	0,10	0,01	0,43	88,38
Matrix G	PPV12-03_209	25,68	0,03	23,01	26,25	0,05	12,82	0,02	-0,01	0,03	87,91
Matrix G	PPV12-03_211	26,62	0,01	22,85	23,12	0,02	15,21	0,08	0,00	0,02	87,96
Matrix G	PPV12-03_212	27,12	0,02	23,28	23,25	0,02	14,60	0,12	0,02	0,02	88,46
Matrix G	PPV12-03_213	27,11	0,00	23,14	22,76	0,05	14,60	0,04	0,02	0,13	87,89
Matrix G	PPV12-03_214	26,47	0,02	23,22	22,41	0,03	15,19	0,04	-0,01	0,03	87,41
Matrix G	PPV12-03_215	26,43	0,02	23,11	22,50	0,02	15,10	0,03	0,02	0,03	87,30
Matrix G	PPV12-03_230	28,14	-0,01	22,45	21,77	0,05	15,77	0,06	0,01	0,03	88,29
Matrix G	PPV12-03_231	27,48	0,03	22,33	21,67	0,04	16,01	0,08	0,02	0,02	87,71
Matrix G	PPV12-03_232	27,21	0,01	22,03	21,92	0,04	15,66	0,10	-0,01	0,02	86,99
Matrix G	PPV12-03_233	27,09	0,02	21,35	21,39	0,04	16,02	0,08	0,00	0,02	86,01
Matrix G	PPV12-03_236	27,79	0,04	21,73	21,03	0,03	16,71	0,07	-0,04	0,02	87,42
Matrix G	PPV12-03_237	28,09	0,03	22,05	21,66	0,04	16,14	0,09	-0,01	0,02	88,12

Location	Comment	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	Total
Matrix G	PPV12-03_238	27,57	0,02	21,76	21,27	0,04	15,97	0,06	0,00	0,02	86,72
Matrix G	PPV12-03_239	27,76	0,01	22,50	21,36	0,04	16,44	0,04	0,00	0,01	88,15
Matrix G	PPV12-03_257	26,90	0,02	22,94	22,38	0,04	14,83	0,06	-0,01	0,04	87,21
Matrix G	PPV12-03_258	25,82	0,04	22,09	22,40	0,05	15,10	0,05	0,00	0,02	85,56
Matrix G	PPV12-03_259	26,73	0,04	23,25	21,95	0,04	15,85	0,02	-0,01	0,02	87,91
Matrix G	PPV12-03_260	26,33	0,00	22,46	23,16	0,04	14,40	0,11	0,00	0,03	86,52
Matrix G	PPV12-03_261	26,22	0,01	22,39	22,01	0,03	15,52	0,06	0,02	0,03	86,33
Matrix G	PPV12-03_262	25,77	0,00	22,48	22,54	0,04	14,75	0,09	0,01	0,02	85,71
Matrix S		26,96	0,05	23,28	21,52	0,30	15,26	0,05	0,00	0,30	87,72
Matrix S		23,78	0,06	20,15	23,17	0,04	13,20	0,07	0,02	0,23	80,72
Matrix S		25,47	0,06	21,65	23,71	0,05	12,85	0,07	0,00	0,19	84,08
Matrix S		23,30	0,08	21,36	21,92	0,02	10,78	0,07	0,01	0,26	77,83
Matrix S		26,88	0,06	21,78	23,67	0,05	13,93	0,05	0,02	0,18	86,61
V1	PPV12-02B_32	27,27	-0,02	22,50	24,56	0,05	15,03	0,06	0,00	0,03	89,50
V1	PPV12-02B_33	27,08	0,02	22,47	25,02	0,05	14,37	0,06	0,00	0,02	89,10
V1	PPV12-02B_34	26,57	0,01	21,83	24,28	0,05	14,97	0,08	0,02	0,03	87,86
V1	PPV12-02B_35	26,60	0,00	22,28	25,41	0,03	14,43	0,08	0,04	0,02	88,90
V1	PPV12-02B_36	27,04	0,03	20,60	24,87	0,03	14,91	0,11	0,02	0,04	87,64
V1	PPV12-02B_37	27,95	0,01	21,36	23,89	0,05	14,92	0,11	0,03	0,05	88,36
V1	PPV12-02B_38	26,81	0,02	22,02	24,27	0,04	14,86	0,07	0,00	0,03	88,11
V1	PPV12-02B_39	26,68	0,02	22,57	25,11	0,06	14,07	0,07	0,02	0,03	88,63
V1	PPV12-02B_40	27,03	0,01	21,93	24,49	0,05	14,52	0,07	-0,01	0,02	88,13
V1	PPV12-02B_41	26,74	0,02	22,56	24,35	0,06	14,53	0,07	0,03	0,02	88,37
V1	PPV12-02B_42	27,45	0,03	22,11	24,10	0,06	14,77	0,06	0,01	0,03	88,60
V1	PPV12-02B_43	27,07	0,04	22,19	24,47	0,04	14,64	0,06	-0,02	0,01	88,53
V1	PPV12-02B_44	27,35	0,03	21,29	24,04	0,04	14,81	0,08	0,00	0,03	87,70
V1	PPV12-02B_45	27,99	0,03	22,74	24,06	0,06	14,85	0,08	-0,01	0,03	89,84
V1	PPV12-02B_46	26,90	0,03	21,80	24,18	0,04	14,95	0,06	0,01	0,02	87,99
V1	PPV12-02B_47	27,33	0,03	22,05	24,12	0,05	14,87	0,08	0,02	0,05	88,60
V1	PPV12-02B_48	27,53	0,01	22,18	24,02	0,04	14,80	0,09	0,01	0,04	88,72
V1	PPV12-02B_49	26,63	0,01	22,02	24,50	0,05	14,42	0,13	0,01	0,04	87,80
V1	PPV12-02B_53	27,40	0,03	21,92	24,24	0,03	14,62	0,11	0,00	0,06	88,40
V1	PPV12-02B_54	27,73	0,03	22,23	24,26	0,03	13,90	0,13	0,00	0,07	88,38
V1	PPV12-02B_55	28,32	0,02	22,07	23,70	0,04	15,05	0,10	0,02	0,04	89,36
V1	PPV12-02B_59	27,80	0,02	21,96	24,04	0,05	14,11	0,12	0,02	0,10	88,21
V1	PPV12-02B_60	28,59	0,01	22,39	24,33	0,04	13,55	0,11	0,00	0,07	89,11
V1	PPV12-02B_61	27,67	0,04	21,95	24,35	0,04	14,36	0,09	0,02	0,06	88,60
SS	PPV11-16_33	27,62	0,02	22,51	19,59	0,05	18,26	0,02	0,02	0,06	88,14
SS	PPV11-16_34	27,65	0,08	22,98	22,62	0,06	14,70	0,03	0,04	0,48	88,67
SS	PPV11-16_41	26,97	0,01	23,09	20,73	0,03	16,81	0,01	0,02	0,17	87,84
SS	PPV11-16_44	27,54	0,08	23,52	20,98	0,04	15,46	0,01	0,04	0,67	88,34
SS	PPV11-16_51	27,36	0,03	22,94	21,59	0,05	16,29	0,01	-0,01	0,09	88,34
SS	PPV11-16_56	26,77	0,01	22,62	22,08	0,04	15,96	0,00	-0,02	0,21	87,69
SS	PPV11-16_57	27,12	0,06	23,36	21,10	0,05	15,21	0,00	0,00	0,36	87,27
SS	PPV11-16_61	26,41	0,03	22,05	23,95	0,05	15,05	0,01	0,00	0,06	87,62
SS	PPV11-16_62	26,68	0,02	22,50	23,23	0,06	15,77	0,00	0,01	0,03	88,29
SS	PPV11-16_63	26,53	0,04	22,49	23,04	0,07	15,56	0,01	0,03	0,04	87,80
SS	PPV11-16_64	26,21	0,02	23,21	23,01	0,06	15,67	0,00	-0,01	0,04	88,23
SS	PPV11-16_65	27,34	0,00	22,89	21,55	0,03	16,27	0,02	-0,01	0,02	88,12
SS	PPV11-18_66	27,14	0,02	22,57	22,06	0,04	16,64	0,03	0,03	0,01	88,56
SS	PPV11-18_67	27,08	0,00	22,50	21,95	0,06	16,51	0,03	-0,01	0,00	88,14
SS	PPV11-18_68	26,98	0,02	22,24	21,03	0,06	14,87	0,05	-0,01	0,01	85,25
SS	PPV11-18_69	27,53	0,02	22,96	21,85	0,05	16,24	0,05	0,03	0,01	88,76
SS	PPV11-18_70	27,71	0,02	23,04	21,93	0,05	16,30	0,02	0,03	0,00	89,11
SS	PPV11-18_71	27,18	0,02	23,06	20,12	0,08	17,36	0,02	0,02	0,00	87,87
SS	PPV11-18_72	26,83	0,00	23,27	21,75	0,06	16,23	0,03	-0,02	0,01	88,18
SS	PPV11-18_73	27,26	0,03	22,79	21,48	0,07	16,87	0,02	0,00	0,01	88,53

Location	Comment	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	Total
SS	PPV11-18_81	26,93	0,01	22,54	20,93	0,05	16,77	0,08	0,01	0,02	87,35
SS	PPV11-18_82	26,72	-0,03	22,40	21,17	0,06	16,67	0,07	-0,01	0,01	87,10
SS	PPV11-18_83	27,01	0,03	22,57	21,11	0,05	16,41	0,05	0,02	0,02	87,25
SS	PPV11-18_84	27,38	0,03	22,89	21,87	0,08	15,05	0,08	0,01	0,01	87,41
SS	PPV11-18_85	27,89	0,04	23,03	18,93	0,15	18,59	0,04	-0,02	0,01	88,69
SS	PPV11-18_86	27,23	0,03	22,14	19,81	0,09	17,70	0,03	0,01	0,01	87,04
SS	PPV11-18_87	27,91	0,03	23,30	18,80	0,16	18,54	0,05	0,01	0,02	88,82
SS	PPV11-18_88	27,57	0,03	22,30	19,32	0,09	18,23	0,04	0,00	0,01	87,60
SS	PPV11-18_92	27,71	0,03	22,49	19,83	0,08	17,72	0,06	-0,02	0,01	87,93
Fn2	PPV11-18_93	27,26	0,01	23,46	20,74	0,07	17,31	0,02	0,02	0,04	88,96
Fn2	PPV11-18_94	27,26	0,03	23,68	20,80	0,03	16,84	0,06	0,03	0,15	88,86
Fn2	PPV11-18_95	26,73	0,03	22,95	20,68	0,05	15,80	0,06	0,00	0,04	86,36
Fn2	PPV11-18_96	27,10	0,05	23,34	21,04	0,07	15,31	0,07	0,00	0,07	87,06
Fn2	PPV11-18_97	26,90	0,05	22,99	20,41	0,06	16,77	0,07	0,02	0,07	87,36
Fn2	PPV11-18_98	27,10	0,06	22,58	20,26	0,07	17,29	0,04	-0,01	0,08	87,48
Fn2	PPV11-18_99	26,28	0,01	23,03	23,51	0,07	14,84	0,03	0,03	0,02	87,83
Fn2	PPV11-18_100	26,64	0,01	22,70	22,52	0,06	15,27	0,03	0,01	0,02	87,28
Fn2	PPV11-18_101	26,69	0,03	23,30	21,81	0,07	16,09	0,01	0,01	0,03	88,05
Fn2	PPV11-18_102	26,74	0,04	23,20	21,09	0,06	17,21	0,01	0,00	0,01	88,37
Fn2	PPV11-18_103	27,33	0,02	23,37	20,24	0,09	17,32	0,03	0,01	0,02	88,44
Fn2	PPV11-18_104	27,13	0,02	23,11	20,78	0,07	17,34	0,01	-0,01	0,03	88,50
Fn2	PPV11-18_105	27,30	0,03	23,05	19,97	0,11	17,89	0,02	-0,01	0,03	88,41
Fn2	PPV11-18_106	26,83	0,01	22,25	20,49	0,05	17,36	0,03	-0,01	0,01	87,04
Fn2	PPV11-18_107	26,62	0,02	22,99	20,77	0,06	17,31	0,03	0,01	0,02	87,84
Fn2	PPV11-18_108	27,73	0,04	23,08	19,69	0,07	17,87	0,02	0,01	0,01	88,54
Fn2	PPV11-18_109	27,36	0,07	23,12	20,77	0,08	16,77	0,04	0,02	0,01	88,24
Fn2	PPV11-18_110	27,54	0,05	23,43	20,58	0,07	16,95	0,04	0,00	0,01	88,68
Fn3 Fe	PPV11-XX AB_14	26,51	0,02	22,73	23,85	0,02	16,14	0,04	0,01	0,00	89,33
Fn3 Fe	PPV11-XX AB_19	27,00	0,01	20,80	22,38	0,02	15,56	0,07	0,02	0,01	85,87
Fn3 Fe	PPV11-XX AB_27	26,67	0,02	22,60	23,11	0,06	16,32	0,01	0,02	0,01	88,83
Fn3 Fe	PPV11-XX AB_12	26,37	0,01	23,01	22,97	0,04	16,29	0,00	0,02	0,01	88,73
Fn3 Fe	PPV11-XX AB_26	28,22	0,02	21,76	23,00	0,06	16,37	0,02	0,01	0,01	89,48
Fn3 Fe	PPV11-XX AB_29	27,12	0,01	22,70	22,92	0,04	16,33	0,01	0,02	0,02	89,18
Fn3 Fe	PPV11-XX AB_32	25,44	0,01	21,43	22,15	0,04	15,81	0,03	0,01	0,02	84,97
Fn3 Fe	PPV11-XX AB_31	26,03	0,01	21,90	22,61	0,04	16,18	0,02	0,01	0,01	86,81
Fn3 Fe	PPV11-XX AB_20	26,80	0,01	22,10	22,74	0,04	16,38	0,04	0,04	0,02	88,18
Fn3 Fe	PPV11-XX AB_16	26,94	0,02	22,06	22,55	0,02	16,33	0,04	0,00	0,02	88,00
Fn3 Fe	PPV11-XX AB_28	26,45	0,01	22,34	22,74	0,03	16,50	0,02	0,02	0,01	88,12
Fn3 Fe	PPV11-XX AB_11	26,54	0,02	23,07	22,69	0,05	16,48	0,03	0,02	0,01	88,94
Fn3 Fe	PPV11-XX AB_3	26,42	0,03	22,64	22,34	0,07	16,24	0,02	0,03	0,01	87,80
Fn3 Fe	PPV11-XX AB_17	27,25	0,03	22,25	22,88	0,07	16,74	0,02	0,04	0,02	89,30
Fn3 Fe	PPV11-XX AB_15	27,82	0,01	21,57	22,28	0,03	16,35	0,05	0,02	0,03	88,18
Fn3 Fe	PPV11-XX CD_1	27,27	0,01	22,23	22,67	0,07	16,72	0,03	0,02	0,00	89,03
Fn3 Fe	PPV11-XX CD_53	27,10	0,02	22,59	22,70	0,06	16,92	0,01	0,01	0,01	89,46
Fn3 Fe	PPV11-XX AB_10	27,37	0,02	22,71	22,60	0,03	16,87	0,03	0,02	0,01	89,67
Fn3 Fe	PPV11-XX AB_8	26,84	0,01	22,05	22,01	0,04	16,61	0,03	0,00	0,02	87,62
Fn3 Fe	PPV11-XX CD_2	27,15	0,02	22,81	22,26	0,06	16,86	0,01	0,00	0,03	89,20
Fn3	PPV11-XX CD_5	27,15	0,02	22,62	22,24	0,04	17,02	0,02	0,02	0,01	89,20
Fn3	PPV11-XX CD_6	27,33	0,01	22,72	22,04	0,07	16,89	0,03	0,00	0,01	89,11
Fn3	PPV11-XX AB_9	27,08	0,01	22,92	22,32	0,07	17,18	0,02	0,00	0,00	89,63
Fn3	PPV11-XX CD_7	26,84	0,02	22,39	21,94	0,08	16,90	0,03	0,01	0,01	88,25
Fn3	PPV11-XX AB_30	26,83	0,02	22,63	21,93	0,04	16,91	0,05	0,03	0,01	88,46
Fn3	PPV11-XX CD_52	26,88	0,00	22,58	22,39	0,06	17,29	0,00	0,00	0,01	89,24
Fn3	PPV11-XX CD_4	27,26	0,02	22,69	22,01	0,04	17,06	0,02	0,01	0,00	89,11
Fn3	PPV11-XX CD_3	26,92	0,02	23,19	22,26	0,07	17,27	0,03	0,03	0,03	89,82
Fn3	PPV11-XX CD_49	26,60	0,02	22,94	21,97	0,06	17,20	0,01	0,00	0,00	88,80
Fn3	PPV11-XX AB_7	27,13	0,01	22,39	21,22	0,06	17,38	0,01	0,02	0,00	88,23

Location	Comment	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	Total
Fn3	PPV11-XX CD_32	26,44	0,02	22,75	21,29	0,06	17,46	0,00	0,00	0,00	88,02
Fn3	PPV11-XX CD_51	26,99	0,03	22,74	21,46	0,09	17,85	0,01	0,00	0,00	89,17
Fn3	PPV11-XX CD_8	27,12	0,01	22,13	21,16	0,06	17,88	0,01	0,00	0,01	88,39
Fn3	PPV11-XX AB_6	27,20	0,02	23,05	21,04	0,04	17,96	0,02	0,01	0,01	89,36
Fn3	PPV11-XX CD_9	27,28	0,02	22,27	20,98	0,04	17,91	0,01	0,00	0,01	88,55
Fn3	PPV11-XX CD_10	27,39	0,02	22,53	20,79	0,09	18,24	0,01	0,02	0,00	89,09
Fn3	PPV11-XX AB_5	27,22	0,01	22,31	20,49	0,06	18,28	0,02	0,02	0,01	88,43
Fn3	PPV11-XX CD_12	27,46	0,02	21,94	20,23	0,04	18,08	0,02	0,02	0,00	87,84
Fn3	PPV11-XX CD_11	27,21	0,03	22,46	20,36	0,08	18,20	0,02	0,00	0,01	88,38
Fn3	PPV11-XX AB_4	26,65	0,01	22,54	20,28	0,05	18,22	0,02	0,00	0,01	87,80
Fn3	PPV11-XX CD_35	26,61	0,00	23,03	20,06	0,08	18,14	0,00	0,00	0,01	87,94
Fn3	PPV11-XX CD_28	26,98	0,01	23,06	19,88	0,06	18,71	0,00	0,01	0,00	88,73
Fn3 Mg	PPV11-XX CD_13	27,64	0,01	21,99	19,35	0,07	18,51	0,01	0,01	0,01	87,61
Fn3 Mg	PPV11-XX AB_2	27,45	0,02	22,57	19,15	0,06	18,55	0,02	0,01	0,01	87,85
Fn3 Mg	PPV11-XX CD_14	27,48	0,03	22,03	19,33	0,06	18,97	0,01	0,01	0,01	87,92
Fn3 Mg	PPV11-XX CD_15	27,32	0,01	22,50	19,04	0,08	19,13	0,00	0,00	0,01	88,11
Fn3 Mg	PPV11-XX CD_16	27,42	0,00	22,49	19,13	0,06	19,24	0,02	0,00	0,00	88,39
Fn3 Mg	PPV11-XX CD_27	26,93	0,03	22,98	18,78	0,08	19,30	0,01	0,01	0,01	88,16
Fn3 Mg	PPV11-XX CD_42	26,93	0,02	23,65	18,34	0,11	18,99	0,00	0,00	0,00	88,04
Fn3 Mg	PPV11-XX CD_17	27,48	0,02	22,71	18,79	0,08	19,67	0,01	0,00	0,00	88,77
Fn3 Mg	PPV11-XX CD_26	27,12	0,03	22,99	18,40	0,08	19,39	0,01	0,00	0,00	88,05
Fn3 Mg	PPV11-XX CD_25	27,53	0,01	22,86	18,45	0,09	19,68	0,02	0,00	0,01	88,64
Fn3 Mg	PPV11-XX CD_24	27,53	0,01	22,72	17,91	0,08	20,00	0,00	0,00	0,00	88,26
Fn3 Mg	PPV11-XX CD_23	27,58	0,01	22,87	17,94	0,09	20,13	0,03	0,01	0,01	88,67
Fn3 Mg	PPV11-XX CD_39	27,12	0,02	22,97	17,68	0,04	19,91	0,00	0,01	0,00	87,75
Fn3 Mg	PPV11-XX CD_18	27,79	0,02	22,32	17,68	0,06	19,92	0,01	0,00	0,01	87,83
Fn3 Mg	PPV11-XX CD_40	27,19	0,03	23,29	17,59	0,07	19,92	0,00	0,01	0,00	88,10
Fn3 Mg	PPV11-XX CD_19	27,96	0,01	22,01	17,21	0,07	20,06	0,00	0,00	0,00	87,33
Fn3 Mg	PPV11-XX CD_22	27,78	0,02	23,13	17,68	0,07	20,79	0,00	0,00	0,00	89,52
Fn3 Mg	PPV11-XX CD_21	27,57	0,02	22,67	17,32	0,08	20,39	0,00	0,01	0,00	88,06
Fn3 Mg	PPV11-XX CD_20	27,98	0,01	22,35	17,04	0,08	20,49	0,01	0,01	0,00	87,96
Fn3 Mg	PPV11-XX AB_1	27,45	0,02	23,00	16,95	0,05	20,68	0,02	0,01	0,01	88,20
V5	PTV11-11B_001	25,92	0,05	23,28	24,93	0,04	14,11	0,03	0,04	0,04	88,45
V5	PTV11-11B_002	26,28	0,01	23,48	24,71	0,06	13,94	0,03	0,01	0,07	88,63
V5	PTV11-11B_003	26,37	0,07	23,38	24,58	0,06	14,12	0,04	-0,04	-0,23	88,62
V5	PTV11-11B_005	26,18	0,02	22,99	24,97	0,06	14,75	0,00	-0,01	0,01	89,00
V5	PTV11-11B_006	26,10	0,03	22,63	24,87	0,04	14,55	0,02	-0,01	-0,10	88,25
V5	PTV11-11B_007	26,22	0,02	22,53	25,15	0,06	14,73	0,01	-0,02	0,02	88,73
V5	PTV11-11B_008	26,40	0,04	23,12	25,18	0,04	14,71	0,01	0,04	-0,16	89,54
V5	PTV11-11B_009	26,42	0,02	22,97	24,93	0,05	14,77	0,01	-0,01	0,02	89,22
V5	PTV11-11B_010	25,88	0,03	22,80	24,68	0,06	14,32	0,19	0,02	0,02	88,00
V5	PTV11-11B_012	26,08	0,02	22,87	25,05	0,05	14,55	0,02	-0,01	0,01	88,65
V5	PTV11-11B_013	24,73	0,02	21,56	25,37	0,05	13,00	0,07	0,02	0,16	84,99
V5	PTV11-11B_014	26,01	0,01	22,62	25,00	0,07	14,45	0,02	0,01	0,03	88,22
V5	PTV11-11B_015	25,62	0,03	22,20	24,47	0,06	14,45	0,01	-0,01	0,01	86,84
V5	PTV11-11B_016	23,69	0,04	20,52	22,93	0,03	12,96	0,03	0,00	0,01	80,22
V5	PTV11-11B_017	26,18	-0,02	22,62	25,30	0,07	14,44	0,01	-0,02	0,01	88,65
V5	PTV11-11B_018	25,58	0,06	21,84	24,33	0,05	14,71	0,02	0,01	0,00	86,63
V5	PTV11-11B_019	26,17	0,04	22,64	24,90	0,03	14,66	0,01	0,04	0,02	88,50
V5	PTV11-11B_021	26,63	0,04	22,72	24,73	0,05	14,49	0,00	0,01	0,03	88,69
V5	PTV11-11B_023	25,89	0,01	22,47	24,49	0,04	14,55	0,01	0,00	0,01	87,48
V5	PTV11-11B_024	26,52	0,00	22,79	24,65	0,07	14,44	0,02	-0,01	0,01	88,55
V5	PTV11-11B_025	26,22	0,04	22,11	25,17	0,05	14,04	0,02	0,00	0,01	87,67
V5	PTV11-11B_026	26,00	0,02	22,93	25,05	0,06	14,10	0,01	0,00	0,00	88,17
V5	PTV11-11B_027	25,95	0,03	22,70	25,18	0,05	14,42	0,01	0,00	0,01	88,39
V5	PTV11-11B_028	26,42	-0,03	22,50	24,86	0,05	14,46	0,00	0,00	0,01	88,32
V5	PTV11-11B_029	25,46	0,06	21,89	24,35	0,05	13,80	0,02	0,02	0,09	85,73

Location	Comment	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	Total
V5	PTV11-11B_030	26,22	0,08	23,34	23,84	0,05	14,55	0,03	0,00	0,04	88,14
V5	PTV11-11B_031	26,08	0,02	22,78	25,55	0,05	14,47	0,02	-0,01	0,01	88,98
V5	PTV11-11B_032	26,20	0,03	22,62	25,25	0,07	14,39	0,00	-0,02	0,01	88,57
V5	PTV11-11B_033	26,46	0,00	23,18	25,13	0,07	14,47	0,02	0,02	0,01	89,34
V5	PTV11-11B_034	26,48	0,02	23,07	24,95	0,07	14,53	0,01	0,01	0,01	89,16
V5	PTV11-11B_035	26,07	0,03	23,08	23,83	0,05	14,38	0,03	-0,01	0,26	87,74
V5	PTV11-11B_036	26,82	0,04	23,31	24,29	0,06	14,16	0,04	0,00	0,04	88,75
V5	PTV11-11B_037	26,47	0,04	23,08	23,79	0,05	14,52	0,01	-0,01	0,03	87,99
V5	PTV11-11B_038-03	26,05	0,02	22,25	24,25	0,03	14,21	0,04	0,02	0,03	86,93
V5	PTV11-11B_038-04	26,76	0,03	22,78	24,39	0,06	14,89	0,02	0,00	0,02	88,94
V5	PTV11-11B_038-05	26,02	0,05	22,91	25,01	0,07	14,45	0,01	0,01	0,02	88,55
V5	PTV11-11B_038-06	25,81	0,04	22,76	25,20	0,08	14,16	0,01	0,00	0,00	88,06
V5	PTV11-11B_038-07	26,44	0,01	23,03	25,25	0,06	14,59	0,01	0,01	0,00	89,43
V5	PTV11-11B_038-08	26,24	0,06	23,07	25,53	0,05	14,25	0,01	0,01	0,01	89,24
V5	PTV11-11B_038-09	26,70	0,04	22,98	24,71	0,05	14,64	0,01	-0,03	0,00	89,13
V5	PTV11-11B_038-10	26,37	0,06	22,79	25,24	0,07	14,29	0,02	-0,01	-0,01	88,84
V5	PTV11-11B_038-11	26,61	0,01	22,71	24,32	0,07	13,95	0,01	-0,01	0,01	87,69
V5	PTV11-11B_038-12	26,84	0,02	22,89	24,49	0,05	14,74	0,00	-0,01	0,00	89,04
V5	PTV11-11B_038-13	26,63	0,04	22,47	24,39	0,08	14,57	0,01	0,02	0,01	88,24
V5	PTV11-11B_038-14	26,39	0,01	22,78	25,07	0,06	14,35	0,01	0,01	0,01	88,70
V5	PTV11-11B_038-15	26,53	0,03	23,11	24,70	0,07	14,71	0,01	-0,02	0,00	89,16
V5	PTV11-11B_038-16	26,28	0,00	23,26	25,20	0,10	14,30	0,01	-0,01	0,00	89,15
V5	PTV11-11B_038-19	26,57	0,02	23,19	25,26	0,08	13,94	0,04	0,03	0,07	89,21
V5	PTV11-11B_038-20	26,16	0,02	23,02	24,65	0,07	13,87	0,02	-0,01	0,00	87,82
V5	PTV11-11B_038-23	26,10	0,02	23,25	24,90	0,07	14,35	0,00	-0,02	0,02	88,70
V5	PTV11-11B_038-24	26,32	0,06	23,21	24,71	0,07	14,37	0,00	0,00	0,06	88,80
V5	PTV11-11B_038-25	26,64	0,02	22,87	24,65	0,07	14,20	0,02	0,03	0,00	88,50
V5	PTV11-11B_038-26	26,00	0,02	22,87	25,13	0,05	14,31	0,02	-0,01	0,00	88,41
V5	PTV11-11B_038-28	26,16	0,00	22,95	25,06	0,05	14,25	0,02	-0,01	-0,01	88,51
V5	PTV11-11B_038-29	26,04	0,05	23,08	25,52	0,05	14,16	0,00	0,03	0,00	88,92
V5	PTV11-11B_038-30	26,47	0,01	22,87	24,87	0,07	14,60	0,01	0,02	0,00	88,94
V5	PTV11-11B_038-31	26,54	0,04	22,64	24,49	0,06	14,72	0,00	-0,01	0,02	88,56
V5	PTV11-11B_038-32	26,59	0,03	22,95	24,80	0,05	14,54	0,03	-0,04	-0,09	88,99
V5	PTV11-11B_038-33	26,36	0,01	23,09	24,54	0,04	14,69	0,01	0,01	0,01	88,79
V5	PTV11-11B_038-34	25,91	0,03	22,17	24,72	0,06	13,98	0,06	0,02	0,01	86,98
V5	PTV11-11B_038-35	27,00	0,03	23,04	24,32	0,05	14,11	0,04	-0,01	0,18	88,78
V5	PTV11-11B_038-36	26,61	0,06	22,79	23,90	0,07	14,70	0,01	0,00	0,24	88,39
V5	PTV11-11B_039-04	27,04	0,02	23,12	24,02	0,07	15,01	0,01	-0,03	0,28	89,62
V5	PTV11-11B_039-05	25,92	0,01	22,20	24,13	0,06	14,71	0,02	0,01	0,01	87,08
V5	PTV11-11B_039-06	26,68	0,06	22,78	24,04	0,05	15,12	0,01	0,00	0,02	88,77
V5	PTV11-11B_039-07	27,06	0,00	22,88	24,19	0,05	14,81	0,01	-0,01	0,01	89,00
V5	PTV11-11B_039-08	26,70	0,02	22,68	24,55	0,07	14,75	0,01	0,01	0,01	88,81
V5	PTV11-11B_039-09	26,89	0,05	23,50	25,22	0,06	14,14	0,00	-0,01	-0,01	89,90
V5	PTV11-11B_039-10	27,00	0,03	22,93	24,56	0,05	14,82	0,01	0,00	0,00	89,43
V5	PTV11-11B_039-11	26,43	0,04	22,59	24,88	0,06	14,77	0,01	0,00	0,01	88,78
V5	PTV11-11B_039-12	26,08	0,03	22,74	25,26	0,07	14,28	0,01	0,01	0,01	88,50
V5	PTV11-11B_039-13	26,09	0,00	22,98	25,40	0,08	14,34	0,00	0,00	-0,01	88,90
V5	PTV11-11B_039-14	26,27	0,01	22,95	25,39	0,06	14,49	0,01	0,01	0,00	89,22
V5	PTV11-11B_039-15	26,63	0,01	23,05	24,77	0,07	14,76	0,01	0,00	0,00	89,34
V5	PTV11-11B_039-16	26,56	0,01	22,68	24,39	0,07	14,99	0,00	0,00	0,02	88,75
V5	PTV11-11B_039-17	26,48	0,02	22,99	25,09	0,08	14,38	0,01	-0,03	0,05	89,10
V5	PTV11-11B_039-18	26,44	0,04	23,04	25,19	0,05	14,60	0,01	-0,06	0,03	89,43
V5	PTV11-11B_039-19	26,42	0,02	22,61	24,98	0,08	14,45	0,02	-0,02	0,04	88,64
V5	PTV11-11B_039-20	24,66	0,03	20,51	22,02	0,03	12,70	0,03	0,00	0,00	79,98
V5	PTV11-11B_039-21	26,07	0,01	23,18	25,40	0,08	14,18	0,01	0,02	0,01	88,96
V5	PTV11-11B_039-22	26,23	0,02	23,27	25,49	0,08	14,41	0,00	0,01	0,00	89,54
V5	PTV11-11B_039-24	26,29	0,04	22,82	25,44	0,07	14,34	0,02	-0,03	0,00	89,02

Location	Comment	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	Total
V5	PTV11-11B_039-25	26,43	0,04	22,62	24,93	0,07	14,71	0,00	-0,01	0,00	88,81
V5	PTV11-11B_039-26	26,44	-0,01	23,48	24,95	0,05	14,07	0,01	0,00	-0,01	89,01
V5	PTV11-11B_039-27	26,18	0,00	22,72	25,10	0,06	14,28	0,01	-0,02	0,00	88,38
V5	PTV11-11B_039-28	26,79	0,03	22,73	24,51	0,08	14,81	0,00	-0,01	0,01	88,99
V5	PTV11-11B_039-29	26,84	0,03	23,11	24,65	0,07	14,72	0,01	-0,02	0,01	89,43
V5	PTV11-11B_039-30	26,26	0,05	23,45	24,66	0,04	14,07	0,02	0,01	0,01	88,55
V5	PTV11-11B_039-31	26,06	0,04	23,00	24,86	0,07	14,32	0,01	0,00	0,01	88,37
V5	PTV11-11B_039-32	26,41	0,01	22,85	24,96	0,07	14,44	0,01	-0,03	0,01	88,78
V5	PTV11-11B_039-33	26,48	0,02	22,75	24,54	0,06	14,37	0,01	-0,01	0,02	88,25
V5	PTV11-11B_040-08	26,42	0,06	22,38	24,05	0,06	14,95	0,02	-0,03	0,04	87,98
V5	PTV11-11B_040-09	26,08	0,05	22,63	24,38	0,05	14,63	0,02	0,01	0,03	87,87
V5	PTV11-11B_040-10	26,09	0,00	22,50	24,38	0,05	14,82	0,02	-0,01	0,02	87,88
V5	PTV11-11B_040-12	27,52	0,01	22,13	24,16	0,05	14,89	0,02	0,00	0,02	88,80
V5	PTV11-11B_041-06	26,46	0,00	23,41	25,24	0,07	13,90	0,00	-0,02	0,00	89,11
V5	PTV11-11B_041-07	26,01	0,05	22,85	25,46	0,06	13,91	0,01	-0,01	0,01	88,37
V5	PTV11-11B_041-08	26,15	0,02	23,04	25,31	0,05	13,97	0,00	-0,01	0,04	88,58
V5	PTV11-11B_041-09	26,17	0,07	22,91	24,84	0,04	14,06	0,01	-0,03	0,05	88,14
V5	PTV11-11B_041-10	26,35	0,02	22,97	24,83	0,05	14,48	0,00	-0,01	0,00	88,72
V5	PTV11-11B_041-11	26,40	0,04	22,86	24,54	0,05	14,65	0,00	-0,02	0,00	88,54
V5	PTV11-11B_041-12	26,33	0,01	22,77	24,44	0,04	14,42	0,01	0,00	0,01	88,06
V5	PTV11-11B_041-13	26,69	0,02	22,75	24,27	0,07	14,28	0,02	0,03	0,02	88,15
V5	PTV11-11B_041-14	26,66	0,02	22,88	24,75	0,06	14,36	0,00	-0,01	0,00	88,78
V5	PTV11-11B_041-15	26,56	0,07	22,70	24,08	0,08	14,64	0,00	0,00	0,01	88,13
V5	PTV11-11B_041-16	26,45	0,02	22,68	24,52	0,03	14,43	0,02	-0,01	0,01	88,20
V5	PTV11-11B_041-17	26,21	0,03	22,13	24,72	0,06	13,65	0,05	0,00	0,03	86,88
V5	PTV11-11B_041-18	27,41	0,04	23,12	23,85	0,05	14,24	0,02	0,03	0,26	89,05
V5	PPV12-06b_16	26,18	0,01	22,81	23,91	0,04	15,23	0,04	0,01	0,04	88,28
V5	PPV12-06b_17	26,58	0,03	22,89	24,00	0,05	14,99	0,06	0,02	0,04	88,67
V5	PPV12-06b_25	27,14	0,03	22,48	23,22	0,06	15,56	0,05	0,02	0,05	88,61
V5	PPV12-06b_26	25,85	0,02	22,32	24,44	0,07	14,78	0,04	0,00	0,02	87,54
V5	PPV12-06b_27	25,90	0,03	22,80	24,18	0,03	14,82	0,03	0,01	0,01	87,83
V5	PPV12-06b_28	25,96	0,02	22,17	24,08	0,06	15,34	0,04	0,00	0,01	87,68

4. Analyses microsonde des micas du Pic-de-Port-Vieux

Location	Label	Al2O3	SiO2	TiO2	Na2O	MgO	MnO	FeO	K2O	CaO	Cr2O3	Total
Matrix R	PPV12-07 test	32,27	48,06	0,11	0,15	1,26	0,00	3,01	10,91	0,02	0,01	95,80
Matrix R	PPV12-01_10	35,76	45,80	0,46	0,33	0,41	0,01	1,57	11,04	0,04	-0,02	95,41
Matrix R	PPV12-01_12	31,24	49,52	0,56	0,33	1,14	0,02	3,78	9,97	0,05	0,01	96,62
Matrix R	PPV12-01_13	32,68	46,89	0,28	0,15	1,30	0,00	2,90	11,02	0,05	0,04	95,31
Matrix R	PPV12-01_18	31,75	47,22	0,26	0,18	1,26	0,00	3,85	11,23	0,01	0,01	95,78
Matrix R	PPV12-01_21	30,16	51,81	0,19	0,15	1,26	0,01	2,32	10,26	0,02	-0,02	96,17
Matrix R	PPV12-01_22	32,37	47,63	0,35	0,06	1,48	0,00	2,55	11,59	0,01	0,01	96,05
Matrix R	PPV12-01_23	32,35	48,01	0,34	0,07	1,46	0,00	2,39	11,43	0,00	-0,02	96,05
Matrix R	PPV12-01_24	32,97	48,70	0,33	0,04	1,50	0,00	2,57	10,79	0,02	0,00	96,93
Matrix R	PPV12-01_2_26	33,35	47,83	0,05	0,16	0,99	0,02	1,80	10,86	0,02	0,01	95,09
Matrix R	PPV12-01_2_27	33,73	47,78	0,03	0,13	0,94	0,01	1,88	10,88	0,02	-0,02	95,40
Matrix R	PPV12-01_2_28	33,97	47,59	0,03	0,15	0,93	0,00	1,75	10,94	0,02	0,03	95,42
Matrix R	PPV12-01_2_29	33,56	47,47	0,02	0,16	0,92	0,01	1,86	10,88	0,03	0,03	94,95
Matrix R	PPV12-01_2_30	33,02	48,31	0,32	0,18	1,17	0,00	2,01	10,91	0,04	0,00	95,94
Matrix R	PPV12-07_97	29,66	49,36	0,38	0,18	2,24	0,04	3,29	11,11	0,01	0,00	96,27
Matrix R	PPV12-07_98	29,30	48,66	0,34	0,18	2,45	0,01	3,50	11,02	0,01	0,01	95,48
Matrix R	PPV12-07_100	29,14	48,53	0,34	0,19	2,13	0,04	3,74	11,12	0,00	0,03	95,26
Matrix R	PPV12-07_101	32,82	47,65	0,31	0,38	1,42	0,00	2,50	10,93	0,01	0,01	96,04
Matrix R	PPV12-07_102	30,60	48,30	0,29	0,18	1,88	0,01	3,27	11,29	0,01	-0,04	95,82
Matrix R	PPV12-07_120	36,38	46,47	0,43	1,15	0,46	-0,01	1,11	9,93	0,02	0,07	96,03
Matrix R	PPV12-07_124	37,51	46,17	0,52	1,13	0,39	0,01	0,99	10,07	0,01	0,06	96,85
Matrix R	PPV12-07_125	37,08	46,41	0,53	1,05	0,44	0,01	0,98	10,07	0,00	0,00	96,58
Matrix R	PPV12-07_130	35,75	45,29	0,25	0,50	0,81	0,00	1,44	10,65	0,02	0,00	94,73
Matrix R	PPV12-07_131	34,35	46,53	0,04	0,51	0,76	-0,01	1,39	10,53	0,10	0,00	94,21
Matrix R	PPV12-07_140	36,46	45,99	0,44	0,52	0,78	0,00	1,42	11,01	-0,01	-0,01	96,61
Matrix R	PPV12-07_142	31,80	47,59	0,30	0,37	1,63	0,01	4,74	10,32	0,08	0,02	96,86
Matrix R	PPV12-07_183	31,75	46,04	0,10	0,22	2,39	0,01	3,87	10,59	0,01	0,00	94,98
Matrix R	PPV12-07_184	32,29	47,45	0,08	0,16	1,56	0,00	2,86	11,08	0,02	-0,05	95,50
Matrix R	PPV12-07_185	32,49	47,69	0,07	0,17	1,65	0,01	3,19	11,06	0,03	-0,01	96,35
Matrix R	PPV12-07_190	32,35	47,81	0,52	0,29	2,38	0,01	0,39	10,86	0,00	0,01	94,62
Matrix R	PPV12-07_191	32,08	48,31	0,52	0,28	2,74	-0,01	0,45	10,75	0,00	-0,04	95,13
Matrix R	PPV12-07_192	32,10	48,50	0,46	0,35	2,62	0,00	0,37	10,76	0,00	0,00	95,15
Matrix R	PPV12-07_193	31,82	48,72	0,39	0,28	2,65	-0,02	0,38	10,81	0,00	0,00	95,05
Matrix R	PPV12-07_194	32,20	48,68	0,23	0,27	2,55	0,00	0,40	10,81	0,00	0,00	95,14
Matrix R	PPV12-07_195	32,06	49,42	0,15	0,22	2,61	0,00	0,46	10,27	-0,01	-0,01	95,20
Matrix R	PPV12-07_196	31,87	48,46	0,37	0,30	2,73	0,00	0,33	10,74	0,00	0,02	94,82
Matrix R	PPV12-07_197	32,71	48,08	0,60	0,28	2,53	-0,02	0,33	10,81	-0,01	0,00	95,35
Matrix R	PPV12-07_198	32,65	49,25	0,62	0,33	2,17	0,01	0,44	10,84	0,00	0,00	96,30
Matrix R	PPV12-07_219	31,50	47,97	0,29	0,13	1,90	0,01	2,64	10,58	0,02	0,04	95,08
Matrix R	PPV12-07_228	32,68	45,87	0,46	0,30	0,99	0,02	3,09	10,98	0,00	0,00	94,40
Matrix R	PPV12-07_237	34,51	46,98	0,16	0,40	0,99	0,00	1,89	11,06	0,01	0,00	96,01
Matrix R	PPV12-07_238	35,22	47,32	0,16	0,50	0,97	0,00	1,80	11,02	0,00	0,01	96,99
Matrix R	PPV12-07_239	35,03	46,82	0,23	0,61	0,91	0,00	1,67	10,88	0,01	0,02	96,18
Matrix R	PPV12-07_253	35,09	46,65	0,20	0,44	1,17	0,00	1,31	10,40	0,01	0,01	95,29
Matrix R	PPV12-07_254	33,13	45,93	0,16	0,31	1,55	0,01	2,32	10,86	0,00	0,01	94,28
Matrix R	PPV12-07_255	33,13	46,90	0,12	0,19	1,33	0,00	2,79	11,21	0,01	0,00	95,67
Matrix R	PPV12-07_257	33,69	47,02	0,11	0,19	1,19	0,01	2,69	11,43	0,01	0,02	96,34

Location	Label	Al2O3	SiO2	TiO2	Na2O	MgO	MnO	FeO	K2O	CaO	Cr2O3	Total
Matrix R	PPV12-07_258	36,64	47,19	0,26	0,59	0,90	-0,01	0,99	10,17	0,00	0,03	96,77
Matrix R	PPV12-07_259	34,63	46,95	0,19	0,35	1,37	0,01	2,34	10,56	0,02	0,02	96,44
Matrix R	PPV12-06b_19	35,62	46,82	0,17	0,73	0,80	0,01	1,74	10,26	0,00	-0,01	96,15
Matrix R	PPV12-06b_20	35,43	47,19	0,19	0,71	0,78	0,01	1,86	10,28	0,00	0,01	96,46
Matrix R	PPV12-06b_21	36,94	45,97	0,20	0,48	0,47	0,01	1,12	10,87	0,00	0,02	96,08
Matrix R	PPV12-06b_22	36,33	46,03	0,57	0,72	0,72	-0,01	1,10	10,64	0,00	0,02	96,14
Matrix R	PPV12-06b_23	36,23	46,34	0,50	0,92	0,69	0,01	1,30	10,11	0,00	0,03	96,13
Matrix R	PPV12-06b_24	34,13	46,25	0,17	0,37	1,27	0,00	2,34	11,02	0,00	0,01	95,56
Matrix R	PPV11-14A_22	35,42	45,57	0,45	0,38	0,67	0,01	1,29	10,80	0,03	0,00	94,63
Matrix R	PPV11-14A_23	35,01	47,61	0,31	0,26	0,67	0,01	1,33	10,52	0,03	-0,01	95,74
Matrix R	PPV11-14A_25	35,94	46,96	0,05	0,34	0,42	0,00	1,16	10,85	0,05	0,01	95,78
Matrix R	PPV11-14A_26	35,37	47,74	0,03	0,24	0,62	0,00	1,45	10,64	0,03	0,00	96,13
Matrix G	PPV12-02B_1	32,33	47,58	0,66	0,19	1,25	0,01	3,31	10,96	0,04	-0,02	96,33
Matrix G	PPV12-02B_2	31,79	47,02	1,57	0,18	1,19	-0,01	3,20	10,73	0,07	0,02	95,76
Matrix G	PPV12-02B_3	32,67	47,49	0,47	0,41	1,23	0,01	2,24	10,73	0,02	0,04	95,32
Matrix G	PPV12-02B_4	32,71	47,62	0,51	0,26	1,24	0,01	2,24	10,45	0,05	0,01	95,09
Matrix G	PPV12-05_15	33,29	48,47	0,21	0,20	1,01	0,06	2,31	11,11	0,04	0,04	96,74
Matrix G	PPV12-05_18	32,91	47,75	0,26	0,16	1,25	0,09	2,66	11,23	0,03	0,03	96,37
Matrix G	PPV12-05_19	32,88	46,79	0,49	0,36	1,31	2,57	1,78	10,65	0,15	0,01	96,99
Matrix G	PPV12-05_39	33,71	47,39	1,00	0,51	0,86	0,00	1,90	10,51	0,05	0,01	95,95
Matrix G	PPV12-05_46	34,16	47,71	0,28	0,40	1,10	0,00	2,01	10,59	0,01	0,04	96,31
Matrix G	PPV12-05_47	34,29	47,44	0,11	0,21	1,28	0,00	2,43	11,06	0,02	0,02	96,87
Matrix G	PPV12-05_48	34,28	47,23	0,20	0,22	1,15	-0,01	2,33	11,01	0,03	0,00	96,44
Matrix G	PPV12-05_49	33,16	47,78	0,11	0,22	1,25	-0,01	2,36	11,02	0,04	0,00	95,93
Matrix G	PPV12-05_50	34,26	46,86	0,29	0,37	1,07	0,00	2,12	10,62	0,05	0,03	95,67
Matrix G	PPV12-05_56	33,14	47,50	0,43	0,21	1,38	0,00	2,38	11,17	0,02	0,04	96,28
Matrix G	PPV12-05_57	35,55	45,79	0,31	1,04	0,73	0,00	1,22	9,90	0,03	0,02	94,60
Matrix G	PPV12-05_58	37,01	45,85	0,35	1,34	0,56	0,02	0,77	9,59	0,00	0,06	95,56
Matrix G	PPV12-05_59	37,66	46,46	0,33	1,11	0,55	-0,01	0,81	9,23	0,01	0,03	96,18
Matrix G	PPV12-05_60	36,92	46,13	0,36	1,29	0,55	0,01	0,79	9,58	0,01	0,04	95,68
Matrix G	PPV12-05_61	36,89	45,76	0,36	1,21	0,52	0,02	0,77	9,62	0,01	0,00	95,15
Matrix G	PPV12-05_62	37,21	45,99	0,30	1,27	0,57	-0,01	0,77	9,61	0,01	0,01	95,73
Matrix G	PPV12-05_63	37,25	46,76	0,31	1,22	0,57	0,01	0,84	9,61	0,00	0,03	96,59
Matrix G	PPV12-05_71	33,88	47,33	0,10	0,19	1,11	0,02	2,60	11,31	0,05	0,02	96,61
Matrix G	PPV12-05_74	33,21	47,62	0,19	0,19	1,29	-0,02	2,70	10,97	0,03	0,01	96,23
Matrix G	PPV12-05_75	33,85	47,55	0,12	0,22	1,15	-0,01	2,35	10,91	0,06	0,03	96,23
Matrix G	PPV12-05_76	32,44	47,51	0,33	0,16	1,68	-0,01	3,39	10,54	0,05	0,03	96,14
Matrix G	PPV12-05_78	33,63	47,73	0,21	0,32	1,26	0,01	2,53	10,84	0,04	0,01	96,59
Matrix G	PPV12-05_80	32,87	47,99	0,38	0,27	1,64	0,01	1,73	10,85	0,05	0,01	95,80
Matrix G	PPV12-03_147	32,09	48,79	0,17	0,22	1,57	0,01	2,80	10,89	0,05	0,03	96,63
Matrix G	PPV12-03_156	33,96	47,36	0,19	0,28	1,17	0,11	2,33	11,31	0,01	0,02	96,73
Matrix G	PPV12-03_157	33,96	46,59	0,20	0,29	1,07	0,08	2,47	11,15	0,01	0,03	95,85
Matrix G	PPV12-03_177	33,95	46,65	0,14	0,20	1,09	0,02	2,62	10,78	0,05	0,00	95,50
Matrix G	PPV12-03_179	32,52	48,07	0,19	0,30	1,29	0,00	1,99	10,47	0,07	0,01	94,90
Matrix G	PPV12-03_180	31,81	48,60	0,16	0,16	1,48	0,00	3,21	10,96	0,02	0,00	96,39
Matrix G	PPV12-03_181	33,90	46,17	0,32	0,24	0,94	0,01	2,21	11,11	0,04	-0,01	94,94
Matrix G	PPV12-03_182	33,78	46,32	0,50	0,19	0,94	0,00	2,12	11,06	0,02	0,03	94,96
Matrix G	PPV12-03_183	33,70	47,87	0,38	0,34	1,38	0,00	1,68	11,17	0,02	0,01	96,54
Matrix G	PPV12-03_185	34,40	46,65	0,11	0,23	0,89	0,00	2,08	11,14	0,03	0,04	95,57
Matrix G	PPV12-03_186	32,56	47,21	0,31	0,22	1,35	0,01	2,99	10,69	0,03	0,04	95,42

Location	Label	Al2O3	SiO2	TiO2	Na2O	MgO	MnO	FeO	K2O	CaO	Cr2O3	Total
Matrix G	PPV12-03_187	33,50	47,62	0,67	0,27	1,13	0,01	2,50	9,92	0,05	0,02	95,70
Matrix G	PPV12-03_198	32,13	47,10	0,16	0,18	1,63	-0,01	3,55	10,54	0,08	0,01	95,39
Matrix G	PPV12-03_217	32,56	47,57	0,18	0,19	1,33	-0,01	3,12	10,65	0,03	0,02	95,64
Matrix G	PPV12-03_218	32,49	47,25	0,24	0,14	1,46	0,00	3,42	10,47	0,05	0,01	95,52
Matrix G	PPV12-03_220	35,75	46,47	0,65	1,52	0,61	-0,01	1,36	9,40	0,02	0,05	95,83
Matrix G	PPV12-03_222	32,77	47,82	0,33	0,22	1,27	0,03	2,76	10,92	0,06	0,02	96,19
Matrix G	PPV12-03_224	33,90	46,80	0,34	0,24	1,02	0,00	1,72	11,00	0,04	0,02	95,08
Matrix G	PTV11-11B_038-38	31,64	46,72	0,59	0,15	1,05	0,00	3,04	10,96	0,02	0,01	94,17
Matrix G	PTV11-11B_039-02	32,95	47,60	1,38	0,20	1,20	-0,01	2,94	10,53	0,06	0,01	96,87
Matrix G	PTV11-11B_040-04	32,59	48,15	0,68	0,16	0,95	-0,01	2,67	10,69	0,02	-0,01	95,90
Matrix G	PTV11-11B_044-044	32,16	47,54	0,22	0,13	1,21	0,01	3,15	11,06	0,03	0,03	95,52
Matrix G	PTV11-11B_044-076	33,00	46,81	0,66	0,17	1,05	-0,01	2,78	11,26	0,02	0,04	95,79
Matrix G	PTV11-11B_044-077	32,75	46,38	0,59	0,18	1,12	0,01	2,95	10,92	0,06	0,04	95,01
Matrix G	PTV11-11B_044-078	33,41	45,92	0,20	0,18	1,01	-0,01	2,63	11,11	0,06	-0,02	94,52
Matrix G	PTV11-11B_044-082	32,80	45,19	1,76	0,21	1,07	0,01	2,91	10,77	0,09	0,00	94,80
Matrix G	PTV11-11B_044-083	32,91	46,33	0,64	0,18	0,99	-0,01	2,73	11,11	0,06	0,01	94,96
Matrix G	PTV11-11B_044-086	31,26	46,50	0,95	0,17	1,46	0,00	3,49	10,47	0,11	0,09	94,50
Matrix G	PTV11-11B_044-087	32,76	46,71	0,68	0,17	1,12	0,01	2,87	10,98	0,04	0,03	95,37
Matrix G	PTV11-11B_044-089	32,68	46,68	0,23	0,14	1,06	0,00	2,86	11,10	0,06	0,02	94,84
Matrix G	PTV11-11B_044-091	33,05	46,91	0,66	0,20	1,06	0,00	2,94	11,06	0,09	-0,01	95,98
Matrix G	PTV11-11B_044-093	32,75	44,94	1,26	0,19	1,26	0,00	3,66	10,84	0,06	-0,02	94,96
Matrix G	PTV11-11B_044-095	33,06	46,27	0,57	0,11	1,21	0,00	3,17	10,88	0,13	0,00	95,42
Matrix G	PTV11-11B_044-097	32,80	46,97	1,71	0,16	1,09	0,01	2,91	11,03	0,05	0,01	96,74
Matrix G	PTV11-11B_044-099	31,57	47,48	0,73	0,32	1,41	-0,01	3,22	10,57	0,07	0,02	95,38
Matrix G	PTV11-11B_044-103	33,03	45,87	1,93	0,20	0,95	-0,01	2,58	11,03	0,08	0,05	95,73
Matrix G	PTV11-11B_044-106	32,31	47,52	0,52	0,14	1,18	-0,01	2,88	10,63	0,05	0,02	95,25
Matrix G	PTV11-11B_044-115	32,51	45,49	1,47	0,14	0,93	0,01	2,63	11,00	0,15	0,02	94,33
Matrix G	PTV11-11B_044-116	31,16	47,95	0,12	0,12	1,27	0,00	2,95	10,71	0,06	-0,03	94,34
Matrix G	PTV11-11B_044-117	32,60	45,88	0,82	0,27	1,39	-0,02	3,14	10,68	0,03	0,03	94,83
Fn2	PPV11-14A_4	33,20	47,29	0,24	0,23	0,97	-0,01	2,89	11,04	0,07	0,01	95,93
Fn2	PPV11-14A_9	31,39	46,07	0,69	0,12	1,42	0,04	4,01	11,09	0,08	0,03	94,93
Fn2	PPV11-14A_10	31,67	46,38	0,55	0,18	1,36	0,01	3,17	10,99	0,08	-0,02	94,38
Fn2	PPV11-14A_27	32,51	47,01	0,25	0,24	1,08	0,21	3,01	10,80	0,08	0,00	95,19
Fn2	PPV11-14A_28	32,37	49,17	0,16	0,20	1,02	0,01	2,52	10,72	0,03	0,02	96,22
Fn2	PPV11-14A_29	32,93	48,50	0,13	0,20	1,04	0,01	2,60	10,51	0,04	0,01	95,96
Fn2	PPV11-14A_30	32,92	48,38	0,15	0,54	1,25	-0,01	2,14	10,18	0,04	0,01	95,61
Fn2	PPV11-14A_31	33,41	47,89	0,17	0,35	1,21	0,01	2,40	10,64	0,03	0,02	96,13
Fn2	PPV11-14A_32	32,52	46,42	0,41	0,29	1,00	0,01	2,74	10,73	0,04	0,02	94,17
SS	PPV11-16_38	34,39	46,82	0,75	0,41	0,88	0,00	2,03	10,92	0,01	0,01	96,23
SS	PPV11-16_40	35,14	45,82	0,87	0,62	0,93	0,01	2,04	10,67	0,01	0,01	96,11
SS	PPV11-16_48	37,04	45,88	0,61	0,71	0,63	0,01	1,43	10,65	0,02	-0,01	96,99
SS	PPV11-16_50	36,48	46,39	0,65	0,68	0,66	0,00	1,56	10,53	0,03	0,02	96,99
SS	PPV11-16_52	36,65	45,98	0,61	0,68	0,61	0,01	1,31	10,72	0,00	0,01	96,58
SS	PPV11-18_77	34,90	45,96	0,55	0,56	1,37	0,04	2,20	10,89	0,00	0,02	96,49
SS	PPV11-18_79	33,63	47,68	0,18	0,24	1,26	0,02	2,88	10,94	0,03	0,02	96,88
SS	PPV11-18_111	33,61	47,35	0,11	0,17	1,22	0,00	2,80	11,18	0,02	-0,01	96,46
SS	PPV11-18_113	33,52	47,83	0,11	0,19	1,12	0,02	2,65	11,19	0,02	0,04	96,69
Matrix Sandstone	PPV12-08_262	37,58	45,84	0,02	0,87	0,28	0,02	1,02	10,47	0,00	0,01	96,13
Matrix Sandstone	PPV12-08_263	37,10	45,39	0,05	0,83	0,26	0,00	1,09	10,43	0,01	0,00	95,15
Matrix Sandstone	PPV12-08_264	37,23	45,82	0,05	0,81	0,27	0,01	1,06	10,27	0,01	-0,01	95,52

Location	Label	Al2O3	SiO2	TiO2	Na2O	MgO	MnO	FeO	K2O	CaO	Cr2O3	Total
Matrix Sandstone	PPV12-08_266	36,59	45,79	0,01	0,81	0,35	0,00	1,11	10,33	0,01	-0,01	95,00
Matrix Sandstone	PPV12-08_267	36,99	45,14	0,08	0,87	0,25	0,01	1,00	10,33	-0,01	0,02	94,68
Matrix Sandstone	PPV12-08_268	36,75	45,24	0,06	0,87	0,25	0,02	1,02	10,31	0,01	-0,02	94,53
Matrix Sandstone	PPV12-08_269	36,85	45,71	0,05	0,88	0,30	0,01	1,05	10,40	0,00	0,00	95,25
Matrix Sandstone	PPV12-08_270	37,16	45,59	0,04	0,87	0,31	0,00	1,05	10,47	0,01	-0,01	95,50
Matrix Sandstone	PPV12-08_271	38,17	46,00	0,03	1,00	0,25	0,01	1,06	10,40	0,01	0,01	96,94
Matrix Sandstone	PPV12-08_272	38,08	45,96	0,03	0,93	0,26	0,00	1,04	10,43	0,01	-0,02	96,74
Matrix Sandstone	PPV12-08_274	36,64	45,19	0,04	0,90	0,68	-0,01	1,44	10,10	0,01	0,02	95,02
Matrix Sandstone	PPV12-08_276	37,70	46,07	0,05	0,89	0,27	0,01	1,15	10,33	0,00	-0,01	96,47
Matrix Sandstone	PPV12-08_279	37,61	46,19	0,05	0,84	0,29	-0,01	1,07	10,31	0,01	0,01	96,39
Matrix Sandstone	PPV12-08_282	37,75	45,50	0,05	0,95	0,25	0,00	0,94	10,32	0,03	-0,04	95,80
Matrix Sandstone	PPV12-08_283	37,62	45,95	0,04	0,97	0,26	0,00	1,02	10,20	0,04	0,00	96,10
Matrix Sandstone	PPV12-08_285	37,10	45,80	0,04	0,86	0,32	0,00	1,01	10,38	0,02	-0,01	95,54
Matrix Sandstone	PPV12-08_292	36,23	46,12	0,50	0,52	0,68	0,02	1,59	10,75	0,00	0,00	96,41
Matrix Sandstone	PPV12-08_299	35,92	46,27	0,48	0,48	0,67	0,03	1,65	10,73	0,02	-0,02	96,25
Matrix Sandstone	PPV12-08_309	31,47	48,09	0,21	0,26	1,51	-0,02	3,28	10,78	0,03	0,02	95,64
Matrix Sandstone	PPV12-08_310	32,03	48,60	0,11	0,23	1,42	0,00	2,79	10,83	0,02	0,00	96,04
Matrix Sandstone	PPV12-08_311	31,34	48,71	0,22	0,41	1,66	0,00	3,38	10,66	0,01	0,00	96,40
Matrix Sandstone	PPV12-08_312	32,97	48,04	0,11	0,26	1,33	0,00	2,59	11,02	0,02	0,01	96,34
Matrix Sandstone	PPV12-08_313	31,30	48,69	0,12	0,29	1,57	0,01	2,98	10,60	0,03	-0,01	95,58
Matrix Sandstone	PPV12-08_314	31,83	47,15	0,25	0,28	1,25	-0,02	3,31	11,16	0,01	0,01	95,25
Matrix Sandstone	PPV12-08_320	33,87	47,27	0,05	0,34	1,29	0,03	1,89	11,23	0,03	-0,01	96,00
Matrix Sandstone	PPV12-08_323	34,29	47,27	0,04	0,36	1,21	0,03	1,80	11,13	0,05	0,01	96,18
Sanstone	PPV12-09_84	32,75	47,30	0,15	0,11	1,16	0,40	2,65	11,03	0,09	0,02	95,66
Sanstone	PPV12-09_86	35,97	48,08	0,06	1,32	0,77	0,00	1,29	8,47	0,07	0,01	96,05
Sanstone	PPV12-09_88	36,36	47,61	0,07	1,97	0,57	0,01	0,98	7,48	0,08	0,01	95,15
Sanstone	PPV12-09_91	32,83	46,88	0,09	0,19	1,26	0,02	2,22	11,10	0,04	0,00	94,63
Sanstone	PPV12-09_96	34,36	48,22	0,75	0,23	1,04	-0,01	2,13	10,00	0,07	0,01	96,81
Sanstone	PPV12-09_97	34,71	46,38	1,37	0,24	0,77	0,02	1,33	11,23	0,01	0,00	96,07
Sanstone	PPV12-09_98	30,86	51,29	0,19	0,19	0,87	0,02	2,12	10,83	0,01	0,03	96,42
Sanstone	PPV12-09_100	31,20	48,52	0,82	0,15	1,41	0,01	3,03	10,60	0,05	0,02	95,82
Sanstone	PPV12-09_105	34,15	47,34	0,16	0,18	0,95	0,01	2,10	11,03	0,03	0,06	96,00
Sanstone	PPV12-09_112	29,18	49,06	0,13	0,19	1,41	2,23	2,90	9,96	0,11	-0,01	95,18
Sanstone	PPV12-09_114	34,23	47,52	0,11	0,21	1,13	0,00	1,70	11,41	0,02	0,02	96,35
Sanstone	PPV12-09_117	31,44	44,40	0,68	0,22	0,92	5,40	1,57	10,34	0,18	-0,03	95,16
Sanstone	PPV12-09_118	32,67	47,17	0,56	0,17	1,23	0,02	2,83	10,93	0,05	0,01	95,63
Sanstone	PPV12-09_120	33,23	46,04	1,84	0,43	0,98	0,05	1,82	10,98	0,02	-0,01	95,41
Sanstone	PPV12-09_122	33,28	46,93	0,99	0,42	1,09	0,10	1,93	11,04	0,00	0,03	95,81

INTERACTIONS FLUIDE-ROCHE, CONDITIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET TRANSFERTS DE MATIERE DANS DES ZONES DE FAILLES EN MILIEUX SEDIMENTAIRES EXEMPLE DE FAILLES CHEVAUCHANTES PYRENEENNES.

Ce travail a pour but d'étudier les paramètres physico-chimiques qui contrôlent les transferts de matière ainsi que la formation et l'évolution des argiles dans des failles chevauchantes en environnement sédimentaire. Deux failles chevauchantes pyrénéennes de faible grade métamorphique ont été étudiées : la faille de Millaris (cf. Mont Perdu) et le chevauchement du Pic-de-Port-Vieux (cf. Gavarnie). Dans la faille de Millaris, la déformation s'accompagne principalement d'une dissolution de la calcite matricielle par pression-solution induisant un changement de volume de la roche de 20 à 40%. Le chevauchement du Pic-de-Port-Vieux enregistre des modifications importantes au cœur de la faille mais aussi dans la zone d'endommagement. Dans les calcaires du mur du chevauchement, une mylonitisation est associée à une dissolution partielle des dolomites en présence de fluides ne dépassant pas 320-340°C. Dans les pélites du toit du chevauchement, la dissolution de l'hématite par un fluide réducteur entraine un changement de l'état redox de la roche (confirmé par spectroscopie Mössbauer) et la précipitation de chlorite dans des veines syncinématiques. Des chlorites à zonations chimiques oscillatoires présentes dans certaines veines révèlent, en combinant cartographie chimique à la microsonde, mesures de l'état redox par μXANES et thermométrie, des variations cycliques de température d'au moins 50°C au cours de la cristallisation. Un processus de valves sismiques pourrait donc être associé à la mise en place du chevauchement du Pic de Port Vieux.

Mot clefs : Interaction fluide-roche, Transfert de matière, Phyllosilicates, Etat Redox, Chlorite zonée, Chevauchement, Pyrénées, Réaction minéralogique

---

FLUID-ROCK INTERACTIONS, PHYSICO-CHEMICAL CONDITIONS AND MASS TRANSFERS IN SEDIMENTARY ENVIRONMENT FAULT ZONES PYRENEAN THRUST FAULTS EXAMPLE.

This work aims to study the physical and chemical parameters that control the mass-transfer and the clays formation and evolution in sedimentary environment thrust faults. Two Pyrenean thrust faults in low metamorphic grade were studied: the Millaris fault (related to Mont Perdu) and the Pic-de-Port-Vieux thrust (related to Gavarnie). In the Millaris fault, the deformation is accompanied mainly by dissolution of the matrix calcite by pressure-solution which induces a volume change of the rock from 20 to 40%. The Pic-de-Port-Vieux thrust records significant changes in the fault core-zone, but in the damaged zone also. In the footwall limestone, a mylonitisation is associated with a partial dissolution of dolomite in the presence of not exceeding 320-340°C fluids. In the hanging-wall pelites, the hematite dissolution by a reducing fluid causes a redox state change of the rock (confirmed by Mössbauer spectroscopy) and chlorite precipitation in synkinematic veins. Oscillatory zoning pattern chlorites located in some shearing veins revealed, by combining chemical mapping microprobe, redox state measurements with μ-XANES and thermometry, cyclic temperature variations of at least 50°C during the crystallization. A seismic valves process could be associated to Pic-de-Port-Vieux thrusting.

Keywords: Fluid-rock interaction, Mass transfer, Phyllosilicates, Redox state oxidation, Zoned chlorite, Thrust, Pyrenees, Mineralogical reaction.